

Условия для эффективной реализации механохимического синтеза карбида титана с использованием различных углеродных компонентов

Д. В. Онищенко

*Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия, e-mail: ondivl@mail.ru*

Показано, что основными условиями прохождения механохимического синтеза в системе «титан-углерод» являются структура модификаций углерода и степень их ароматичности. Отмечена перспективность применения для проведения механохимического синтеза карбида титана углеродной композиции «сажа + графит». Установлено, что карбид титана, синтезированный по данной технологии, обладает высокой сорбционной активностью.

Ключевые слова: карбид титана, механохимический синтез, микрообработка, возобновляемое растительное сырье, степень ароматичности, структура модификаций углерода, углеродные агенты, адсорбция, углеродная композиция, функциональные материалы.

УДК 621.762

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия приоритетными задачами мировых исследователей и инженеров в области тугоплавких соединений являются: разработка и исследование эффективных и энергосберегающих технологий их синтеза, применение альтернативного (дешевого) и экологически приемлемого исходного сырья. Весомую роль в решении поставленных задач играют современные механохимические технологии. По оценке некоторых авторов, механохимические методы обработки материалов по своей энергонапряженности сравнимы с электронно-лучевой обработкой, а по воздействию на фазовые превращения – с ударно-волновой. Отличительная особенность механохимических процессов – высокая доза энергии, подводимая к обрабатываемому материалу за короткий промежуток времени. В результате такой обработки вещества приобретают энергию нескольких сотен кДж/моль, что соизмеримо с энергией кристаллической решетки. При таких условиях скорости массопереноса значительно увеличиваются по сравнению с обычной диффузией и становятся соизмеримы со скоростями диффузии в жидкости. Благодаря ускоренному массопереносу удается реализовывать процессы механолегирования и синтеза различных металлических соединений без привлечения термических технологий. Также следует отметить, что механохимические технологии, в частности высокотемпературный механохимический синтез, позволят получать продукты высокой чистоты и со стабильным комплексом эксплуатационных характеристик [1–7].

Поиск новых подходов к механохимическому синтезированию тугоплавких соединений позволяет осуществлять новые технологические реше-

ния при создании данных соединений в качестве основы для получения твердых сплавов, конструкционной и инструментальной керамики, инновационных композитных материалов, антикоррозионных, износостойких и декоративных покрытий.

Поиск эффективных модификаций углерода со специфическим комплексом свойств, от которых зависит химический состав синтезируемого тугоплавкого соединения, с возможностью варьирования его стехиометрического состава, а также уменьшение времени прохождения синтеза, что приводит к снижению энергетических затрат, является перспективным направлением при формировании тугоплавких соединений.

Карбид титана, благодаря развитию и совершенствованию механохимической и других технологий, позволяющих синтезировать их в ультра- и нанодисперсном состоянии, привлекает самое пристальное внимание исследователей и инженеров-практиков в области порошковой металлургии, поскольку широко применяется при создании перспективных композитных систем различного назначения. Традиционным углеродсодержащим сырьем для получения TiC методами углетермии и механохимии служит сажа [1–8]. В связи с технологическими особенностями производства сажи из углеводородного сырья она имеет повышенное содержание вредных примесей, таких как сера, которая ухудшает рабочие характеристики карбида титана [9].

В работах [10, 11] было показано, что при пиролизе возобновляемого растительного сырья – отходов сельскохозяйственных культур – синтезируемые аморфные, смешанные или кристаллические модификации углерода имеют высокий выход чистого углерода

(~ 99,4–99,8%), и происходит значительное увеличение их электрохимических, физико-химических, механических и технологических свойств. Это позволяет применять углеродные модификации в качестве анодных материалов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов и как исходный компонент для проведения механохимического синтеза при создании тугоплавких соединений [2, 10, 11].

Исходя из вышесказанного, цель настоящей работы – исследование технологических особенностей реализации механохимического синтеза карбида титана, синтезированного с применением различных модификаций углерода: из возобновляемого растительного сырья, сажи, активированного угля и природного графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами служили различные виды возобновляемого растительного сырья (отходы сельхоз культур): лузга гречихи (сорт «Агидель»), шелуха овса (сорт «Алльюр») и пшеницы (сорт «Добрыня»). Растительное сырье предварительно просеивалось для удаления инородных включений, промывалось в дистиллированной воде, затем просушивалось при температурах 100–110°C и измельчалось на дезинтеграторе DESI-11 (Эстония) до дисперсности ~ 300 мкм. Модификации углерода с аморфной, аморфно-кристаллической, кристаллической структурами как компонентов для синтеза карбида титана получали с помощью разработанной энергосберегающей технологии при следующих температурах: 900, 1150, 1300 и 1500°C [10, 11].

Титан использовали в виде порошка марки ПТЭС-2 с дисперсностью 150–200 мкм и чистотой 99,8%.

Расчет компонентов для механохимического синтеза выполняли, исходя из стехиометрии карбида титана, равной 0,8.

Механохимический синтез осуществляли на вариопланетарной мельнице Pulverisette-4 фирмы «Fritsch» (Германия).

Размалывающими телами в вариопланетарной мельнице являлись шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 15 мм. Механореактор вариопланетарной мельницы представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали с вставкой из твердого сплава ВК-6 с внутренним диаметром 75 мм и высотой 70 мм.

Эксперименты по синтезу карбида титана на вариопланетарной мельнице проводили при следующем режиме: число оборотов главного

диска – 400 мин⁻¹, сателлитов – 800 мин⁻¹, атмосфера-воздух, интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:27; степень заполнения механореактора составляла 30% от его объема. В зависимости от вида используемых углеродсодержащих компонентов задержка механохимического синтеза составляла 22,5–135 мин. Контроль температуры и давления внутри механореактора при механохимическом синтезе осуществляли с помощью радиоуправляемой крышки системы GTM, входящей в комплект вариопланетарной мельницы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Фазовый состав синтезированных модификаций углерода и карбида титана определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в медном K_α-излучении по стандартной методике. Соединения, входящие в состав исследуемых образцов, идентифицировались в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2.

Распределение размера частиц, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» NanoТес/МикроТес/ХТ фирмы «Fritsch» (Германия).

Морфологию углеродсодержащего сырья исследовали, применяя инвертированный металлографический микроскоп МТ 8530 фирмы «Meiji Techno» (Япония), оснащенный программой Thixomet PRO (Россия).

Удельную поверхность изучали на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр-М, ЗАО «КАТАКОН» (Россия, г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции азота.

Структуру поверхности, форму и размер частиц модификаций углерода исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа EVO-60XVP фирмы «Carl Zeiss» (Германия). Содержание химических элементов в модификациях углерода определяли методом полуколичественного эмиссионного спектрального анализа на спектрографе PGS-2 (Германия). Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбида титана определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 фирмы «LECO» (США). Фрагментарный состав модификаций углерода исследовался с помощью ЯМР-спектрометра Mercury 300 plus фирмы «Varian» (США). Разрешающая способность – 0,5 Гц при использовании ампул диаметром 5 мм.

Извлечение и отбор проб синтезированных соединений осуществляли после охлаждения механореактора до комнатной температуры в боксе биологической безопасности третьего класса АС₃ сингапурской фирмы «Esco», оборудованном вакуумной сушкой и ультразвуковой ванной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены модификации углерода с аморфной, аморфно-кристаллической и кристаллической структурами из возобновляемого растительного сырья (отходы сельхоз культур) при температурах пиролиза 900, 1150 и 1300 и 1500°C. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) модификаций углерода, синтезированных из растительного сырья, составляла от 140 до 220 м²/г.

В табл. 1 представлены результаты полуколичественного эмиссионного спектрального анализа модификаций углерода, синтезированных при температуре пиролиза 900°C из различного растительного сырья.

Наличие комплекса химических элементов в модификациях углерода обусловлено индивидуальными природными особенностями используемого растительного сырья.

Углеродное сырье, сформированное в результате пиролиза при температуре 900°C, имеет аморфное строение и не идентифицируется с помощью РФА.

Продукты пиролиза, получаемые при этой температуре из всех применяемых в эксперименте растительных масс, имеют вид спёков и грубодисперсных порошков (рис. 1а). При температуре пиролиза 1150°C модификации углерода представлены в виде легко разрушаемых порошковых агломератов (рис. 1б) и имеют аморфно-кристаллическое строение. При температурах пиролиза 1300 и 1500°C модификации углерода представлены в виде порошка с дисперсностью менее 50 мкм (рис. 1в) и имеют кристаллическое строение. К тому же при температуре пиролиза 1500°C наблюдаются частицы размером до 100 нм.

Модификации углерода, полученные в результате пиролиза растительного сырья, использовались в качестве углеродсодержащего компонента для проведения механохимического синтеза карбида титана. Для выявления сравнительных характеристик применяли также сажу марки ПМ-15, рекомендуемую как оптимальный углеродсодержащий агент [12, 13].

Скачкообразного увеличения температуры внутри механореактора не наблюдается, что

обусловлено высокой инерционностью термопары радиоуправляемой крышки. Температура стенок механореактора, фиксируемая с помощью лазерного инфракрасного пирометра С-20.1 непосредственно после прохождения механохимического синтеза карбида титана, составляла 85–100°C.

Было установлено, что структура (аморфная, аморфно-кристаллическая, кристаллическая) модификаций углерода, полученных при различных температурах пиролиза растительного сырья, влияет на длительность задержки механохимического синтеза (рис. 2).

Также было установлено, что механохимический синтез карбида титана с использованием в качестве углеродного агента модификаций углерода, синтезированных при температуре пиролиза 900°C, не осуществлялся даже при механоактивации исходных компонентов в течение 180 мин. Исключение составляла только модификация углерода из шелухи овса (рис. 2).

С целью выявления лимитирующих факторов, влияющих на протекание механохимического синтеза карбида титана, были проведены исследования фрагментарного состава модификаций углерода, полученных при различных температурах пиролиза, с помощью ЯМР-спектрометра. В табл. 2–4 представлен фрагментарный состав углеродных модификаций при температуре пиролиза 900°C, препарированных в жидкой концентрированной фазе.

Как видно из представленных данных, наибольшее изменение, в зависимости от природы происхождения модификаций углерода, претерпевают показания степени ароматичности – от 59,4 (для модификации углерода из шелухи овса) до 85,1 (для модификации углерода из лузги гречихи). Установлено, что наименьшей степенью ароматичности при всех температурах пиролиза обладает модификация углерода, полученная из шелухи овса, а наибольшей – из лузги гречихи.

Влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от природы происхождения модификаций углерода при температуре пиролиза 1300°C представлено на рис. 3. Как видно, повышение температуры пиролиза растительного сырья приводит к значительному изменению степени ароматичности.

На рис. 4 представлено влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от температуры пиролиза углерода, полученного из шелухи овса. Как видно, увеличение температуры пиролиза раститель-

Таблица 1. Результаты полуколичественного эмиссионного спектрального анализа модификаций углерода *

№ п/п	Содержание элементов, % (масс.)												
	Fe	Cr	Al	Ca	Cu	Na	Ti	Mg	Mn	Ni	K	Si	P
1	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,001	0,001	0,3	0,01	0,1
2	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,01	0,1
3	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,001	0,1

* 1 – лузга гречихи; 2 – шелуха овса; 3 – шелуха пшеницы.

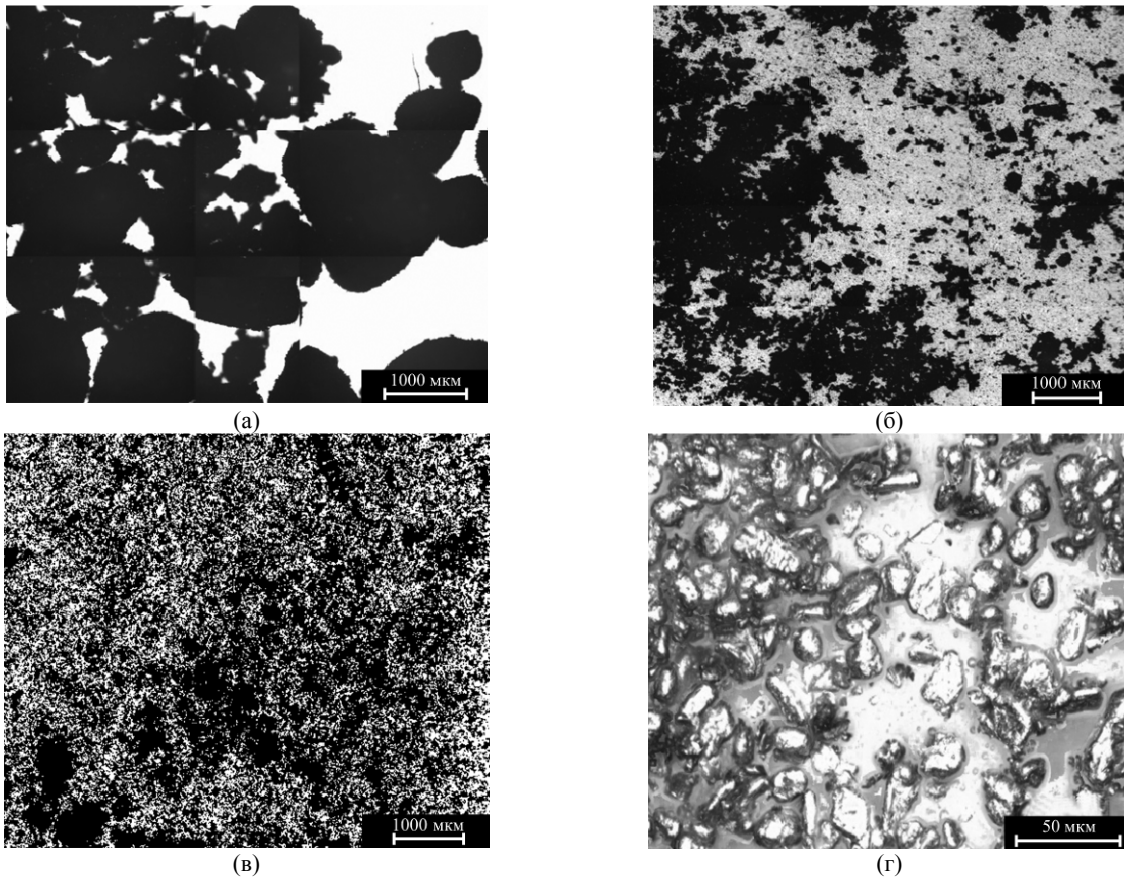


Рис. 1. Морфология продуктов пиролиза растительного сырья (шелуха овса).
Температура пиролиза, °С: (а) – 900; (б) – 1150; (в) – 1300; (г) – 1500.

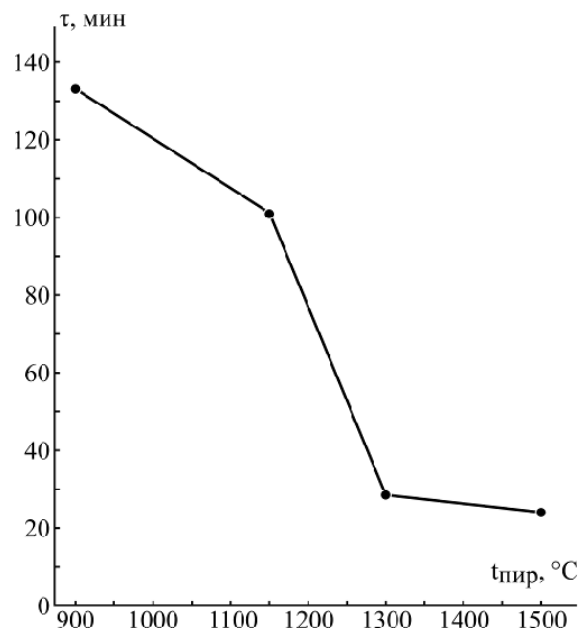


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза растительного сырья (шелуха овса) на время задержки механохимического синтеза.

Таблица 2. Фрагментарный состав углерода из шелухи овса (сорт «Аллюр»)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	5,2	220–187	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,8	187–180	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	14,4	180–163	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,2	163–141	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,9	141–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,1	103–92	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} - O-4	3,79	92–81	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,5	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,11	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	59,4	161–102	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

Таблица 3. Фрагментарный состав углерода из шелухи пшеницы (сорт «Добрыня»)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	4,7	221–185	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,4	185–178	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	14,3	178–164	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,91	164–141	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,1	141–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,4	103–95	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} - O-4	3,8	95–81	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,4	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–53	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,09	53–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	78,5	163–102	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

ного сырья приводит к снижению степени ароматичности и сокращению времени задержки механохимического синтеза карбида титана.

Таким образом, минимальной степенью ароматичности обладает модификация углерода, имеющая кристаллическую структуру, а максимальной – модификация углерода с аморфной структурой.

В результате механохимической активации порошка титана и модификаций углерода из растительного сырья был синтезирован карбид титана. На рис. 5 представлена морфология порошка карбида титана, синтезированного с использованием модификации углерода из

шелухи овса при различных температурах пиролиза.

Из рисунка видно, что наибольшей дисперсностью обладает порошок, синтезированный с применением углерода с графитизированной структурой, полученной пиролизом органического сырья при температуре 1300°C (рис. 5в). Анализ синтезированных порошков, проведенный на лазерном анализаторе, показал, что размер частиц карбида титана составляет 0,5–40 мкм, причем 80% из них имеет размер менее 10 мкм. Повышение температуры пиролиза до 1500°C приводит к частичной агломерации и укрупнению синтезированного порошка (рис. 5г).

Таблица 4. Фрагментарный состав углерода из лузги гречихи (сорт «Агидель»)

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	5,3	220–187	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,5	187–178	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	15,5	178–163	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,1	163–142	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,3	142–102	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,3	102–96	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} -O-4	3,7	96–81	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,2	81–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,1	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	85,1	162–103	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

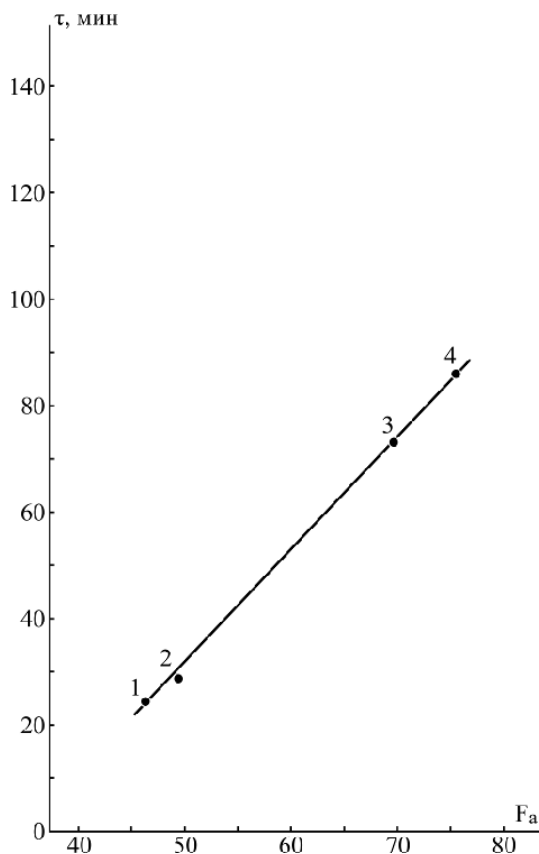
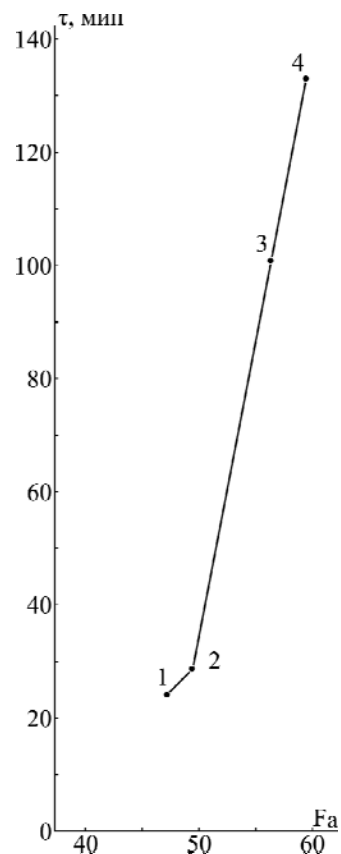
Рис. 3. Влияние степени ароматичности углеродного сырья на время задержки механохимического синтеза карбида титана в зависимости от природы происхождения модификаций углерода: 1 – сажа ПМ-15; 2 – шелуха овса; 3 – шелуха пшеницы; 4 – лузга гречихи. $T_{пир} = 1300^\circ\text{C}$.

Рис. 4. Влияние степени ароматичности на время задержки механохимического синтеза карбида титана. Температура пироллиза углерода, полученного из шелухи овса, °C: 1 – 1500; 2 – 1300; 3 – 1150; 4 – 900.

Таблица 5. Содержание серы в модификациях углерода из растительного сырья

Наименование	Сажа ПМ-15	Углеродная модификация		
		из шелухи овса	из шелухи пшеницы	из лузги гречихи
Содержание серы, % (масс.)	0,65	0,04* 0,024**	0,075* –	0,14* –

Температура пироллиза растительного сырья, °C: * 1300; ** 1500.

Таблица 6. Содержание серы и свободного углерода в карбиде титана

Карбид титана, синтезированный с использованием углеродной модификации	Содержание химических элементов, % (масс.)	
	C _{своб}	S
Из шелухи овса**	0,23	0,009
Из шелухи овса*	0,35	0,012
Из шелухи пшеницы*	0,47	0,075
Из лузги гречихи*	0,58	0,085
Сажа ПМ-15	0,50	0,19

Температура пиролиза растительного сырья, °C: * 1300; ** 1500.

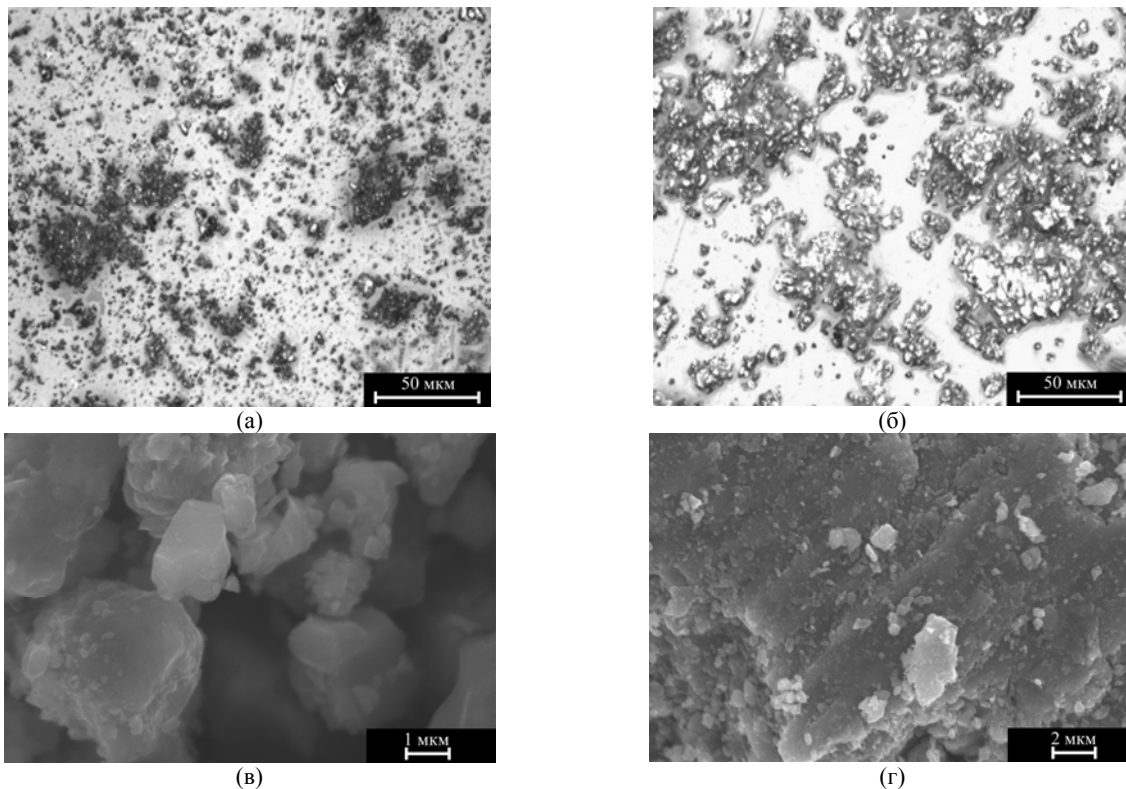


Рис. 5. Морфология порошка карбида титана. Температура пиролиза, °C: (а) – 900; (б) – 1150; (в) – 1300; (г) – 1500.

Таблица 7. Фрагментарный состав активированного угля

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах q_x , % отн.	Диапазон химических сдвигов (ХС) δ , м.д., отнесение сигналов	
C=O	4,7	218–186	Атомы углерода карбомильных групп
CO _{хин}	9,3	186–177	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	15,8	177–162	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C _{ар} – O	17,5	162–143	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C _{ар} C, H	38,2	143–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C ₁ углеводов	5,7	103–97	Аномерные атомы углерода углеводов
C _{α,β} - O-4	3,5	97–80	Атомы углерода в α -O-4 и β -O-4-связях «лигнинных» компонент
CHO, CH ₂ O	5,2	80–58	Атомы углерода -CH-O, -CH-N-фрагментов
CH ₃ O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C _{алк}	0,1	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности F_a	59,3	163–103	$F_a = I_{ар}/I_{общ}$

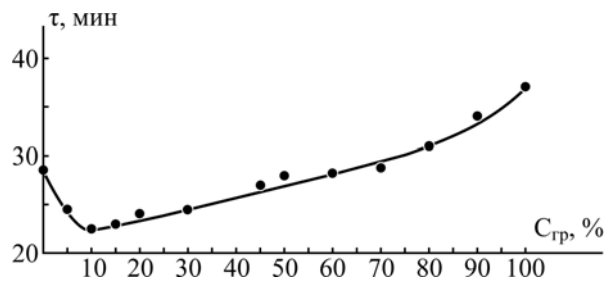


Рис. 6. Влияние содержания графита в углеродсодержащей композиции на время задержки механохимического синтеза.

Таблица 8. Химический состав карбида титана

Карбид титана, синтезированный с использованием углеродной композиции «сажа + графит» в соотношении, %:	Содержание химических элементов, % (масс.)		
	C _{своб}	Fe	S
100% сажа ПМ-15	0,50	0,040	0,187
95 + 5	0,51	0,052	0,055
90 + 10	0,51	0,053	0,060
50 + 50	0,57	0,055	0,070
100% графит	0,63	0,070	0,095

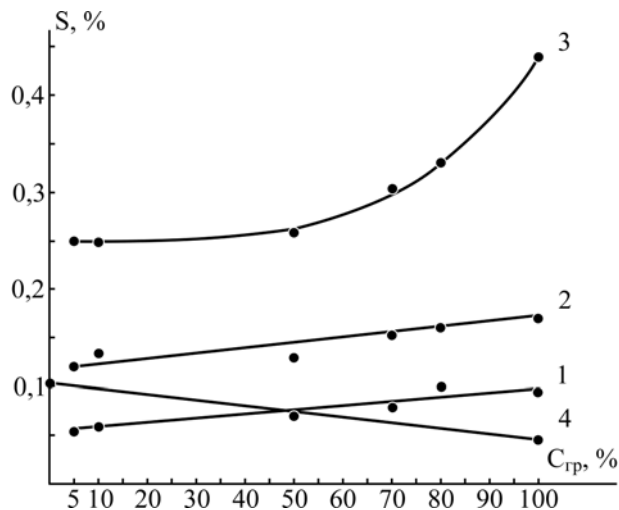


Рис. 7. Содержание серы в карбиде титана в зависимости от состава углеродного агента и условий хранения порошка: 1 – в герметичной таре; 2 – в негерметичной таре; 3 – в негерметичной таре в условиях контакта с серосодержащими газами; 4 – расчетное значение.

С целью выяснения влияния вида растительного сырья, используемого для получения модификаций углерода, на химический состав синтезированного карбида титана были проведены исследования по выявлению содержания серы и свободного углерода в нем.

В табл. 5 представлено влияние предыстории модификаций углерода на содержание серы в их составе.

По-видимому, содержание серы в саже ПМ-15, полученной из углеводородного сырья, превышает ее содержание в модификациях углерода из растительного сырья в 4–25 раз. Наилучшие результаты наблюдаются для модификации углерода, синтезированной при температуре 1500°C, из шелухи овса.

Влияние предыстории модификаций углерода на содержание серы и свободного углерода в синтезированном карбиде титана представлено в табл. 6.

Содержание серы в карбиде титана, синтезированном с использованием модификаций углерода, полученных пиролизом растительного сырья, меньше, чем в карбиде титана, синтезированном с применением сажи ПМ-15, в 2–20 раз. Наилучший результат наблюдается для модификации углерода из шелухи овса. Содержание свободного углерода в карбиде титана, синтезированном с использованием исследуемых модификаций углерода, также меньше, чем при применении сажи ПМ-15.

Выяснялась возможность осуществления механохимического синтеза карбида титана с использованием в качестве углеродсодержащих компонентов активированного угля и природного графита.

Использовался природный графит с зольностью не более 1% и степенью ароматичности $F_a = 60,2$, а также 4 марки активированного угля различных производителей. Графит и сажа

ПМ-15 предварительно просушивались при температуре 150°C в течение трех часов, после чего готовились углеродные композиции с содержанием графита от 5 до 90 масс.%. Активированный уголь использовался в состоянии поставки. Степень ароматичности активированного угля составляла от 58,9 (табл. 7) до 63,5.

Несмотря на сравнительно низкую степень ароматичности, механохимический синтез в системе «Ti + активированный уголь» при использованных режимах механоактивации исходных компонентов на вариопланетарной мельнице и длительности обработки до 180 мин не был реализован ни с одной из исследованных марок активированного угля. Следует отметить, что при обработке системы «Ti + активированный уголь» на энергонапряженной вибрационной мельнице [2] механохимический синтез карбида титана успешно реализуется в процессе механоактивации исходных компонентов в течение 14–25 мин [12].

На рис. 6 представлено влияние концентрации графита в углеродсодержащей композиции на время задержки механохимического синтеза карбида титана. Из рисунка видно, что замена до 70 масс.% сажи ПМ-15 на природный графит не сказывается на увеличении времени осуществления синтеза карбида титана. Наличие в углеродсодержащей композиции от 5 до 45 масс.% природного графита способствует интенсификации механохимического процесса, причем максимальный эффект наблюдается при содержании 10 масс.% графита. При содержании графита свыше 70 масс.% последний начинает выполнять роль смазки, что приводит к снижению эффективности механоактивации исходных компонентов и соответственно к увеличению времени задержки механохимического синтеза карбида титана.

Таким образом, добавка 10 масс.% графита к саже ПМ-15 способствует значительному снижению энергетических затрат по инициированию механохимического синтеза в системе «титан-углерод».

Химический состав карбида титана, полученного механохимическим синтезом, с использованием в качестве углеродного агента композиции «сажа + графит» приведен в табл. 8.

Как видно, увеличение концентрации графита приводит к незначительному повышению содержания свободного углерода и железа в синтезированном карбиде титана. В то же время содержание серы во всех синтезированных продуктах с участием природного графита меньше, чем в карбиде титана, полученном с использованием сажи, в 2–3,5 раза.

Результаты по измерению содержания серы в карбиде титана, полученном механохимическим синтезом, при использовании в качестве углеродного агента композиции «сажа + графит» в зависимости от условий хранения порошка представлены на рис. 7. Вероятно, хранение порошка карбида титана в таре, не предусматривающей ее строгую герметизацию, приводит к адсорбции серосодержащих газов и двукратному увеличению содержания серы в анализируемом порошке (рис. 7, кривая 2). Если исследуемые порошки хранились в помещении, загрязненном серосодержащими газами, то при одинаковом времени хранения (720 час) содержание серы дополнительно возрастало в 2–2,5 раза (рис. 7, кривая 3), что свидетельствует о высоких сорбционных свойствах синтезированных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структура модификаций углерода и степень их ароматичности являются определяющими критериями реализации механохимического синтеза в системе «титан + углерод из возобновляемого растительного сырья». Показана перспективность применения для проведения механохимического синтеза карбида титана углеродной композиции «сажа ПМ-15 + природный графит». При этом оптимальная концентрация графита для интенсификации процесса составляет 10 масс.%. Карбид, синтезированный с использованием модификаций углерода из растительного сырья, а также композиций «сажа + графит», обладает перспективным химическим составом для создания твердых сплавов и функциональных покрытий. Карбид титана, полученный по механохимической технологии с использованием углеродсодержащей композиции «сажа + графит», обладает высокой сорбционной активностью по отношению к серосодержащим газам, что необходимо учитывать в практике порошковой металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попович А.А. *Механохимический синтез тугоплавких соединений*. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003. 201 с.
2. Гордиенко П.С., Верхотуров А.Д., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Панин Е.С., Коневцов Л.А., Шабалин И.А. Эрозия электродов при электрическом пробое. *ЭОМ*. 2011, **47**(3), 15–27.
3. Verkhoturov A.D., Podchernyaeva I.A., Ivanov V.I., Konevtsov L.A. On the Problem of Creating a New Scientific School in the Field of Electric Erosion Machining: Electrode Material Science. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(5), 523–533.

4. Муха И.М., Верхотуров А.Д., Гнедова С.В. Материал легирующих электродов на основе твердых сплавов W-Co с микродобавками бора. *ЭОМ*. 1981, (4), 24–27.
5. Onishchenko D.V. Mechanochemical Treatment of Amorphous Carbon from Brown Sphagnum Moss for the Preparation of Carbon Nanotubes. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(6), 445–449.
6. Онищенко Д.В. Структурные аспекты механохимического синтеза карбида вольфрама с использованием углеродных агентов из растительного сырья. *ЭОМ*. 2014, **50**(3), 59–65.
7. Онищенко Д.В., Рева В.П. Получение нанопорошка карбида вольфрама методом механической активации. *Физика и химия обработки материалов*. 2011, (2), 71–77.
8. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. *Карбид титана: получение, свойства, применение*. М.: Металлургия, 1987. С. 216.
9. *Энциклопедия полимеров*. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2, 1030 с.
10. Онищенко Д.В., Цветников А.К., Попович А.А., Курявый В.Г. Получение анодных матриц из возобновляемого растительного сырья-отходов с/х культур. *Журнал прикладной химии*. 2008, **81**(5), 1050–1052.
11. Онищенко Д.В., Чаков В.В. Возобновляемое растительное сырье как основа для получения функциональных нанокompозитных материалов универсального назначения. *Журнал прикладной химии*. 2011, **84**(9), 1562–1566.
12. Попович А.А., Василенко В.Н., Авакумов Е.Г. *Особенности механохимического синтеза карбида титана*. Новосибирск: Наука, 1991. С. 176–183.
13. Онищенко Д.В., Попович А.А., Wang Qingsheng. Синтез наноразмерного порошка карбида вольфрама для создания функциональных нанокompозиционных материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011, (2), 9–15.

Поступила 21.01.13

После доработки 18.03.13

Summary

It is shown that the main conditions to carry out the mechanochemical synthesis in the titanium-carbon system are modifications of the carbon structure and the degree of aromaticity. The prospective application of the mechanochemical synthesis of the titanium-carbide-carbon composition "black + graphite" is proposed. The titanium carbide, obtained by this technique, is found to have a high sorption activity.

Keywords: titanium carbide, mechanochemical synthesis, microtreatment, renewable vegetable raw materials, degree of aromaticity, structure modifications of carbon, natural graphite, activated carbon adsorption, carbon composition, functional materials.

Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by Excimer Laser Ablation

P. M. Bota^a, D. Dorobantu^a, I. Boerasu^a, D. Bojin^a, M. Enachescu^b

^aCenter for Surface Science and Nanotechnology – University Politehnica of Bucharest, 313 Splaiul Independentei, Bucharest, Romania, e-mail: marius.enachescu@upb.ro

^bAcademy of Romanian Scientists, 125, Calea Victoriei, sector 1, RO – 010071, Bucharest, Romania

We report the KrF excimer laser ablation of carbonaceous targets in an innovative laser ablation chamber. The targets have been prepared using a new approach, without pressing or hot pressing of the composition. The Co/Ni doped target has yielded single-wall carbon nanotubes with a narrow diameter distribution. High-resolution transmission electron microscopy has been used along with the confocal Raman microscopy to characterize the products obtained. Thermogravimetric analysis confirms the presence of multiple carbonaceous species with different oxidation temperatures.

Keywords: single-wall carbon nanotubes, laser ablation, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

УДК 544.1:54.057:54.058

INTRODUCTION

Carbon nanotubes and in particular single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) have been the subject of intensive research since their discovery in the early 1990s [1, 2]. The techniques used for the SWCNTs synthesis include arc-discharge [1, 2], chemical vapor deposition (CVD) [3] and laser vaporization [4]. Pulsed Laser Vaporization (PLV) is considered to yield SWCNTs of high quality and high purity. The optimization of PLV technique for the SWCNTs synthesis has been studied in terms of the laser wavelength, ablation temperature, the working gas or the ablated target composition [4–6].

The influence of the wavelength on the graphite laser ablation has been studied via measuring the distribution of carbon clusters in the ablation plume by Gaumet *et al.* [7]. A shorter wavelength produces smaller and faster carbon clusters. The yield of ablation has been shown to increase with the decrease of the wavelength but to drop in the UV range [7]. This can be explained by taking into account the photoelectric effect when the photon energy is higher than the graphite work function.

In this work we report a successful preparation of SWCNTs with a narrow diameter distribution using laser ablation with a KrF, 248 nm wavelength, excimer laser. The ablation chamber implemented in our laboratory has a novel design and applies a new target preparation method that does not use pressing or hot pressing of the target.

EXPERIMENTAL

The ablation of the carbonaceous targets has been carried out in a custom-designed laser ablation chamber. Figure 1 presents a schematic design of this chamber. It consists of a 1260 mm long quartz tube, 60 mm in diameter, placed inside an electrical

oven. The 675 mm long oven can control the temperature in the 30–1200°C range.

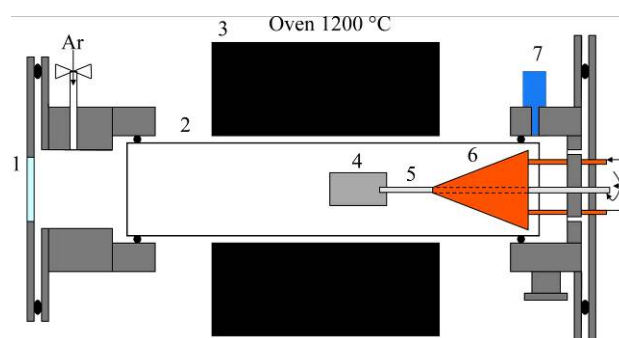


Fig. 1. Chamber schematics: 1 – Quartz laser window; 2 – Quartz tube; 3 – Electrical Oven; 4 – Target; 5 – Graphite transfer rod; 6 – Cold Finger; 7 – Vacuum gauge.

As the growth of the carbon nanotubes is influenced by the oven temperature [8], the quartz tube and the oven have been doubled compared to previous designs [4, 5] to ensure a more uniform temperature inside the ablation reactor.

The laser employed in these experiments has been a KrF excimer laser, working at 248 nm with a pulse length of 25 ns. The laser energy can be varied from 200 mJ to 700 mJ. The pulse frequency can also be varied from 1 to 50 Hz. The laser beam has been focused on a 20 mm² spot on the target.

The target, 20 mm in diameter, sits inside the quartz tube, mounted on a graphite rod through which a circular motion is imprinted ensuring a uniform ablation.

The pressure of the ablation carrying gas, Argon 99.96%, can be controlled by a vacuum pump between 10 and 760 Torr. The flow of the ablation carrying gas can also be varied between 0 and 300 L/h. The ablation gas flows from the inlet, just behind the quartz window, downstream to a copper,

water cooled collector. The collector has been elongated to 260 mm to ensure a large surface for the ablation products to condense. Figure 2 shows an image of an elongated cold finger in comparison with a shorter, previously used one. The longer cold finger also induces a smaller temperature gradient over its length.



Fig. 2. Photographs of new and previous designed cold fingers. The length ratio of the new cold finger vs. an older design is over 4.5:1.

The targets utilized were prepared by mixing graphite cement supplied by Metal Forming Lubricants Inc. with Cobalt and Nickel powders. The powders were supplied by Sigma Aldrich, with the particle sizes $<1\mu\text{m}$ for Ni and $\sim 2\mu\text{m}$ for Co. The compositions investigated were: 98.8 at% C, 0.6 at% Co and 0.6 at% Ni. The cement-catalyst mixture has been introduced in a Teflon mold and heated to 130°C for 4 hours. Then the target was heated to 800°C for 1 hour in an inert atmosphere to ensure the complete removal of any organic compound.

The ablation reactor was heated to 1100°C under the argon pressure and the flow controlled to 500 Torr and 200 L/h. The laser pulse energy was 700 mJ and the frequency 30 Hz.

The ablation products were collected from their deposit onto the water cooled collector and investigated as such by the High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), confocal Raman microscopy and Thermogravimetric Analysis (TGA).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Characterization by Transmission Electron Microscopy

Figure 3 shows typical Transmission Electron Microscopy (TEM) micrographs of the unprocessed products collected after ablation. The raw products were dispersed in ethanol in an ultrasonic bath for 15 minutes. The micrographs were obtained using a JEOL-ARM200F TEM with a 200 kV acceleration voltage. The SWCNTs are found in bundles or individually along with amorphous carbon and metal catalyst particles. The diameters of individual nanotubes have been estimated to be between

0.91 nm and 1.46 nm. Similar values have been reported by other authors for the SWCNTs obtained by laser ablation of targets with a similar composition [5]. The length of the SWCNTs can be of several μm , with the ends usually buried in the amorphous carbon.

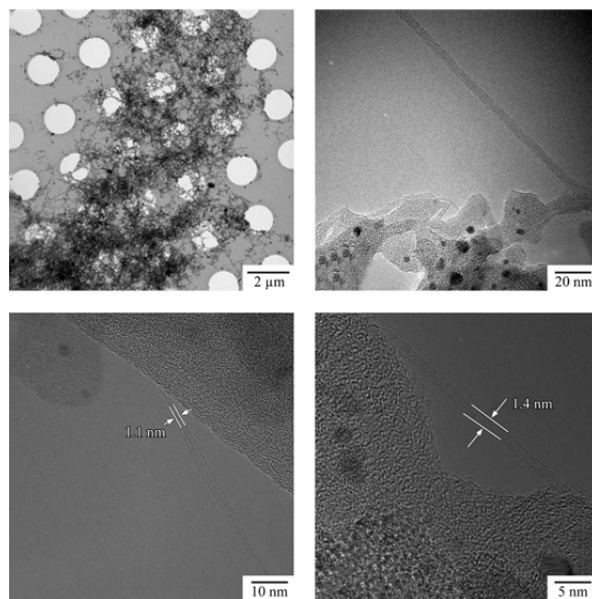


Fig. 3. HRTEM micrographs of ablation products.

The size of the catalyst particles has also been estimated using HRTEM micrographs. The diameters have been found to be between 2 and 15 nm, with a mean diameter of 3 nm. The HRTEM micrographs indicate that the catalyst particles are larger, confirming the sea-urchin-type structure of shorter SWCNTs [8].

CHARACTERIZATION BY CONFOCAL RAMAN MICROSCOPY

The products obtained have also been characterized by the confocal Raman microscopy with a Horiba Labram 800, using 532 nm and 633 nm excitation wavelengths. The spectra of the ablation products were recorded and compared to those of commercial SWCNTs from Sigma Aldrich. Three bands are present in the spectra: the first, in the 100 cm^{-1} to 300 cm^{-1} range, is called the Radial Breathing Mode (RBM), the second band, centered around 1340 cm^{-1} , is called the D band and the third, in the 1500 cm^{-1} to 1650 cm^{-1} region, is called the G band.

Figure 4 presents the spectra obtained in the 100 cm^{-1} to 300 cm^{-1} range at both wavelengths for the products synthesized and for commercial SWCNTs from Sigma Aldrich. The RBM is characteristic for vibrations in the radial direction; this frequency is strongly dependent on the diameter of the nanotubes [9]. The equation that describes the proportionality of the ω_{RBM} to the inverse of the diameter is:

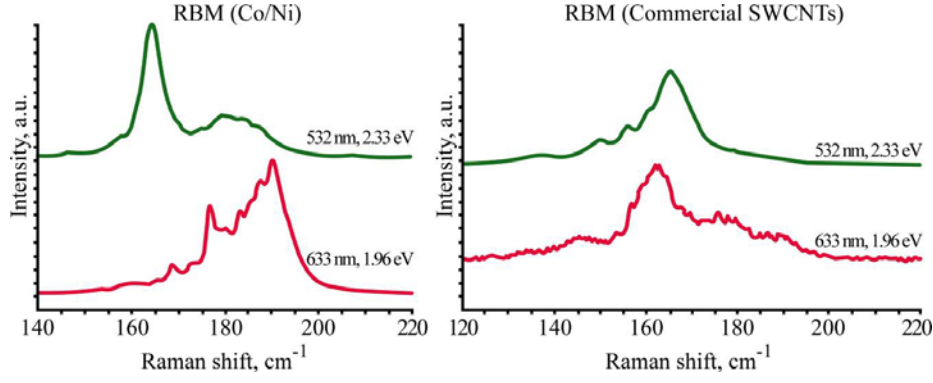


Fig. 4. Raman spectra in RBM region for ablation products and commercial SWCNTs with a 532 nm and 633 nm excitation wavelength.

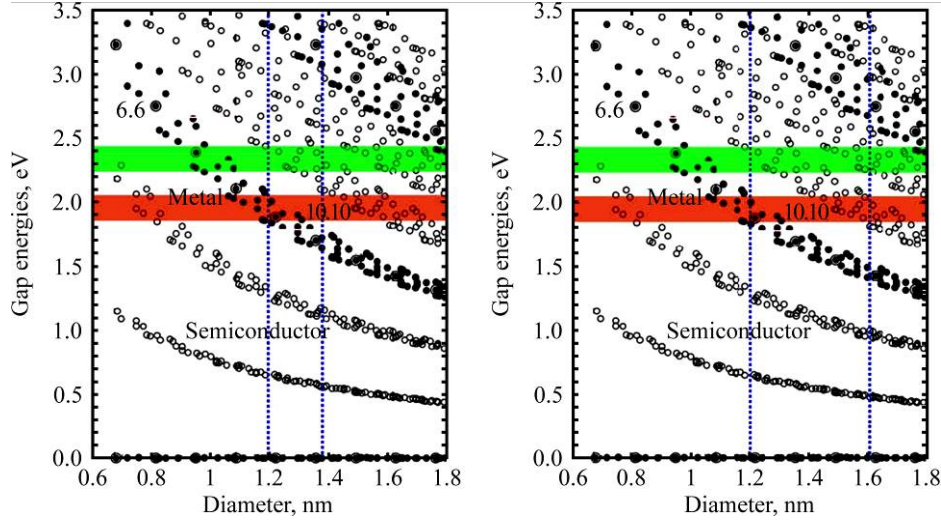


Fig. 5. Kataura plot with hollow circles indicating semiconductor nanotubes and black dots indication metallic nanotubes. The horizontal light grey and dark grey rectangles indicate the regions centered at 1.96 eV and 2.33 eV. The vertical dotted lines are the diameter distribution (estimated from RBM frequencies) limits for our ablation products on the left and commercial SWCNTs on the right.

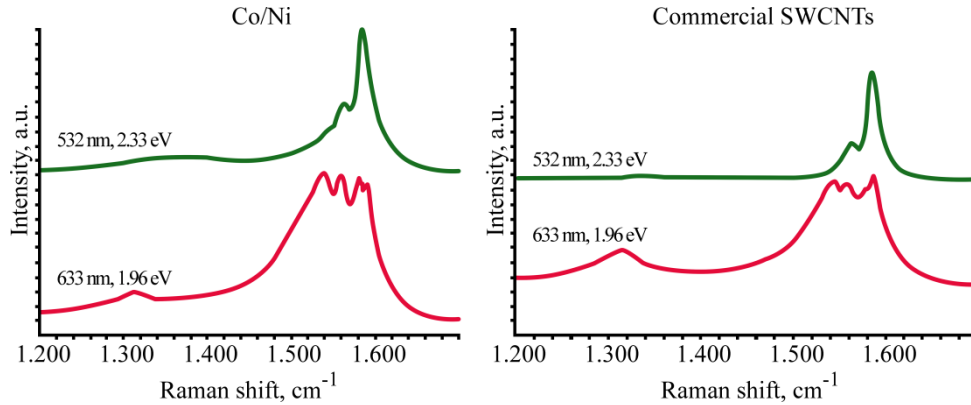


Fig. 6. High frequency region of Raman spectra for our ablation products on the left and commercial SWCNTs on the right.

$$\omega_{RBM} = \frac{c_1}{d} + c_2$$

where ω_{RBM} is the frequency in the Raman spectrum, d is the diameter of the nanotube and c_1 and c_2 are constants with the values: $c_1 = 215 \text{ cm}^{-1}$ and $c_2 = 18 \text{ cm}^{-1}$ [9].

Rao *et al.* have shown that the Raman spectrum at a given wavelength is strongly influenced by the resonance Raman effect [10]. The features present are enhanced if the energy of the excitation photons

is close to the energy of an electronic transition in the nanotube. Kataura and colleagues have calculated and plotted the dependency of transition energies as a function of the diameter [11]. Using their plot, the metallic or semiconductor character of the nanotubes that show the resonance Raman effect for the specific wavelength can be easily identified.

Figure 5 depicts the so-called Kataura plot, with vertical dotted lines indicating the limits of the diameter distribution, as estimated with the above

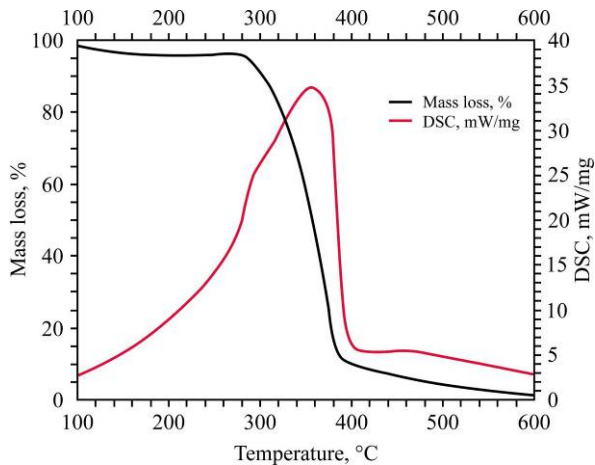


Fig. 7. TGA and DSC curves for ablation products from the Co/Ni doped target.

equation, of the SWCNTs synthesized and the distribution of the commercial SWCNTs. The red and green horizontal rectangles indicate the regions centered at 1.96 eV and 2.33 eV, respectively. The graph clearly shows that for the ablation products, using the 633 nm wavelength, only metallic nanotubes will show the resonance Raman effect. The commercial SWCNTs that show the resonance Raman effect for this wavelength are both metallic and semiconducting. For the 532 nm wavelength however, both samples contain only nanotubes with semiconductor character that show the resonance Raman effect.

The regions in the Raman spectra between 1300 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} show the presence of the D and G bands. The D band is characteristic for scattering on sp^3 hybridized carbon atoms. The Raman signal in the D band is given by both amorphous carbon in the sample and defects in the nanotubes. The G band is specific for scattering on sp^2 carbon atoms [9]. The Raman spectra in this region are presented in Fig. 6.

As is clear from this Figure, in the 532 nm spectra of both our Co/Ni ablation products and commercial SWCNTs the G band is split into a G^- band and G^+ band. The G^- band is centered at 1562 cm^{-1} and the G^+ band is centered at 1585 cm^{-1} . The G^- band is characteristic for vibrations in the circumferential direction and G^+ is characteristic for vibrations along the nanotube axis. The ratio of the intensities of these two bands is a good indication of the character of the SWCNTs from the sample [12].

The spectra in Fig. 6 clearly demonstrate a high ratio of intensities I_{G^+}/I_{G^-} for the spectra taken with the 532 nm excitation wavelength for both the ablation products of the Co/Ni doped target and the commercial SWCNTs.

The Raman spectrum of the ablation products, taken with the 633 nm excitation wavelength, shows the G^- band centered at 1536 cm^{-1} and the G^+ band at 1581 cm^{-1} . The Raman spectrum of the commercial

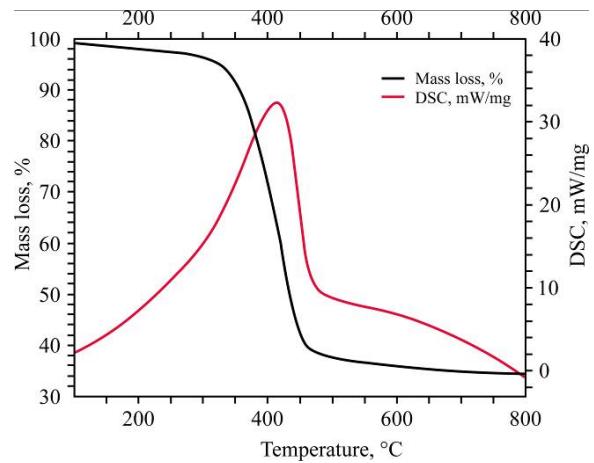


Fig. 8. TGA and DSC curves for commercial SWCNTs.

SWCNTs shows the G^- band centered at 1545 cm^{-1} and the G^+ band at 1586 cm^{-1} . The increase in the G^-/G^+ intensity ratio is a result of the resonance Raman effect in metallic nanotubes. This is in good agreement with the information obtained from the so-called Kataura plot.

A comparison of the Raman spectra between the SWCNTs synthesized in our laboratory and the commercial SWCNTs shows that the obtained products have a smaller diameter distribution than the commercial nanotubes. This is evident from the spectra in the RBM region. As the Raman frequency of the G band is less influenced by the diameter of the SWCNTs we can see the similarity of the spectra in the $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ region. This similarity of the G bands from the spectra indicates that the ratio of metallic to semiconductor nanotubes is comparable in the two samples.

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

The TGA and DSC curves in Figs. 7 and 8 have been obtained by heating the sample at $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in air. The weight loss and heat released indicates that multiple carbon species are present in both our ablation products and the commercial SWCNTs. Most of the oxidation of the sample takes place between 297°C and 400°C for the ablation products and between 350°C and 450°C for the commercial SWCNTs. The oxidation temperature of SWCNTs has been shown to be strongly influenced by the presence of amorphous carbon [13]. Further purification by oxidation of the products will be carried out in order to obtain SWCNTs with high purity.

CONCLUSIONS

Single-wall carbon nanotubes have been obtained by laser ablation of Co/Ni doped targets using our new chamber design and a KrF excimer laser. The SWCNTs obtained via the new chamber design have a narrower diameter distribution than the commercial ones, between 1.2 nm and 1.4 nm.

The target preparation method that excludes the need of pressing or hot pressing has been proven to be suitable for obtaining laser ablation targets.

The composition of the ablation products has been investigated by HRTEM, confocal Raman microscopy and TGA. The SWCNTs obtained by laser ablation are embedded along metal catalyst nanoparticles in amorphous carbon. The method is suitable for obtaining both metallic and semi-conducting SWCNTs, as indicated by the resonance Raman spectroscopy.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Ministry of Education, Research, Youth and Sport of Romania, by the European Union through the European Regional Development Fund, and by the Romanian National Authority for Scientific Research, under project POSCCE-O 2.1.2-2009-2/12689/717. This paper was supported by the “Doctoral Scholarships investing in research development innovation for the future (DOCINVEST)” POSDRU\107\1.5\5\76813.

Authors express their gratitude to Dr. Eng. Ovidiu Oprea from University POLITEHNICA of Bucharest for the TGA measurements.

REFERENCES

- Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon. *Nature*. 1991, **354**, 56–58.
- Bethune D.S., Kiang C.H., deVries M.S., Gorman G., Savoy R., Vasquez J. and Beyers R. Cobalt-catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-atomic-layer Walls. *Nature*. 1993, **363**, 605–607.
- Endo M., Takeuchi K., Kobori K., Takahashi K., Kroto H.W. and Sarkar A. Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapour-grown Carbon Fibers. *Carbon*. 1995, **33**, 873–881.
- Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T. and Smalley R.E. Catalytic Growth of Single-walled Nanotubes by Laser Vaporization. *Chem Phys Lett*. 1995, **243**, 49–54.
- Braidy N., El Khakani M.A. and Botton G.A. Single-wall Carbon Nanotubes Synthesis by Means of UV Laser Vaporization. *Chem Phys Lett*. 2002, **354**, 88–92.
- Le Borgne V., Aissa B., Mahomedi M., Kim Y.A., Endo M. and El Khakani M.A. Pulsed KrF-laser Synthesis of Single-wall-carbon-nanotubes: Effects of Catalyst Content and Furnace Temperature on their Nanostructure and Photoluminescence Properties. *J Nanopart Res*. 2011, **13**, 5759–5767.
- Gaumet J.J., Wakisaka A., Shimizu Y. and Tamori Y. Energetics of Carbon Clusters Produced Directly by Laser Vaporization of Graphite: Dependence on Laser Power and Wavelength. *J Chem Soc Faraday Trans*. 1993, **89**, 1667–1670.
- Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Ohtsuka Y., Sen R., Suzuki S. and Achiba Y. Diameter Control of Single-walled Carbon Nanotubes. *Carbon*. 2000, **38**, 1691–1697.
- Maultzch J., Teig H., Reich S. and Thomsen C. Radial Breathing Mode of Single-walled Carbon Nanotubes: Optical Transition Energies and Chiral-index Assignment. *Phys Rev Lett*. B. 2005, **72**, 205438–205454.
- Rao M., Richter E., Bandow S., Chase B., Eklund P.C., Williams K.A., Fang S., Subbaswamy K.R., Menon M., Thess A., Smalley R.E., Dresselhaus G., and Dresselhaus M.S. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. *Science*. 1997, **275**, 187–191.
- Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezumi I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synth Met*. 1999, **103**, 2555–2558.
- Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Souza M., Dantes M.S.S., Pimenta M.A., Rao A.M., Saito R., Liu C. and Cheng H.M. Polarized Raman Study of Single-Wall Semiconducting Carbon Nanotubes. *Phys Rev Lett*. 2000, **85**, 2617–2620.
- Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C. and Smalley R.E. Large-scale Purification of Single-wall Carbon Nanotubes: Process, Product, and Characterization. *Appl Phys A*. 1998, **67**, 29–37.

Received 15.04.13

Accepted 03.05.13

Реферат

Сообщается об абляции углеродистой мишени с помощью эксимерного KrF лазера в инновационной абляционной камере. Мишень подготовлена с использованием нового подхода без применения прессования или горячего прессования композиции. Co/Ni-легированная мишень привела к получению одностенных углеродных нанотрубок с малым разбросом диаметров. Электронная трансмиссионная микроскопия высокого разрешения наряду с конфокальной Рамановской микроскопией использованы для характеристики полученных продуктов. Термогравиметрический анализ подтверждает присутствие множества углеродистых образцов с различными температурами окисления.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки, лазерная абляция, электронная трансмиссионная микроскопия, Рамановская спектроскопия.

Модифицирование физико-механических свойств фрикционных композитов с полимерной матрицей воздействием модулированного по амплитуде высокочастотного электромагнитного поля

**В. В. Ажаронок^а, А. Г. Анисович^б, В. В. Биран^с,
С. Н. Бухаров^с, В. П. Сергиенко^с, И. И. Филатова^а**

^а Институт физики НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, e-mail: azharonok@imaph.bas-net.by

^б Физико-технический институт НАН Беларуси,
ул. Купревича, 10, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, e-mail: anna-anisovich@yandex.ru

^с Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова, 32а, г. Гомель, 246050, Республика Беларусь, e-mail: sergienko_vp@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния высокочастотного электромагнитного поля на динамические механические и триботехнические свойства полимерных фрикционных композитов, используемых для автомобильных тормозов. Показано, что обработка электромагнитным полем в ряде случаев приводит к преобразованию надмолекулярной структуры полимерной матрицы композита. В случае обработки исходных для прессования порошковых композиций установлено значимое (до 20%) изменение динамического модуля упругости и трибологических свойств материалов после прессования в изделия. Обсуждаются вероятные механизмы влияния обработки импульсным высокочастотным электромагнитным полем на физико-механические свойства фрикционных материалов, а также их связь с виброакустической активностью узлов трения.

Ключевые слова: высокочастотное электромагнитное поле, фрикционные полимерные композиты, физико-механические свойства, трение, вибрация, шум.

УДК 621.891:621.894

ВВЕДЕНИЕ

Повышенная виброакустическая активность фрикционных узлов трения в тормозных устройствах и трансмиссиях машин является одной из наиболее трудноразрешимых проблем машиностроения [1, 2].

Известны методы, позволяющие существенно снизить вибрации и шум за счет уменьшения коэффициента трения фрикционных пар при введении в состав фрикционного материала модификаторов трения [3–6]. Однако такой подход имеет существенные ограничения для фрикционных устройств, где уменьшение коэффициента трения не возможно. В ряде случаев положительный эффект обеспечивают увеличение модуля упругости и снижение твердости трущихся пар [7], но чаще всего это недопустимо, так как приводит к ухудшению основных эксплуатационных характеристик тормозов машин – износостойкости фрикционного материала и фрикционной эффективности пары трения.

Теоретические исследования, выполненные на основе молекулярной динамики нелинейно-упругой конечно-растяжимой модели полимеров (*Finite Extension Nonlinear Elastic*), свидетельствуют о том, что снижение склонности фрикци-

онного материала к шуму при сохранении высокого и стабильного коэффициента трения может быть достигнуто при использовании в качестве матричной фазы фрикционного материала полимера с набором структурных параметров, оказывающих определяющее влияние на динамические механические свойства композитов [8–10].

В настоящее время не существует универсального подхода при выборе состава композита, обеспечивающего наилучшие показатели по всем характеристикам материала или возможность управления хотя бы одним свойством без изменения других. В связи с этим поиск новых подходов и способов изменения структуры и свойств композиционных материалов – актуальная, практически важная задача.

Одним из перспективных методов модификации структуры и свойств полимерных композиционных материалов для улучшения их эксплуатационных характеристик является применение различных физических воздействий на сами композиты или их компоненты.

Опубликованные литературные данные, включая результаты исследований авторов настоящей статьи, свидетельствуют о возможности трансформации структуры цветных металлов и неметаллических материалов при воздействии

на них импульсного электромагнитного поля. В частности, о повышении пластичности и дисперсности структуры меди и сплавов на ее основе [11, 12], снижение структурной упорядоченности природных полимеров (входящей в состав типографской бумаги целлюлозы) [13]. Установлены влияние магнитного поля на процессы в биологических объектах [14], характеристики водно-электролитных растворов и закристаллизованных расплавов [15]. Обнаружено влияние магнитного поля на оптические характеристики полимеров [16–20]. В частности, наблюдались изменения в поляризационных спектрах возбуждения и люминесценции полидифениленфталада [17], выявлены возникновение оптической активности в тонких пленках из эпоксидной смолы [19] и изменение оптической плотности полиэтиленовой пленки в поляризованном свете [18].

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования влияния воздействия модулированного по амплитуде высокочастотного электромагнитного поля (ВЧЭМП) на динамические механические и триботехнические свойства используемых при производстве тормозных устройств полимерных композиционных материалов, определяющих уровень излучаемого узлами трения акустического шума.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований служили высоконаполненные фрикционные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), предназначенные для работы в узлах стационарного трения тормозных устройств. Матричную фазу модифицировали введением модификатора МФБМ (С14Н8О4N2). В качестве армирующих и дисперсных наполнителей использовали базальтовые волокна (БСТВ) диаметром 1–3 мкм, коллоидный графит (ГК-1), порошок диоксида титана, никеля (ПНЭ-1), бронзы (ПБ) и цинка (ПЦ). Содержание дисперсных наполнителей составляло 10 мас. %.

Тестируемые металлополимерные образцы изготавливали методом прессования с их последующей термической и механической обработкой. Прессование осуществляли при давлении 35 МПа, термообработку проводили в течение восьми часов при температуре $380 \pm 5^\circ\text{C}$. Композиты различались по составу и содержанию связующего и наполнителей, а также имели различия в технологических режимах формообразования. Испытаниям подлежали образцы из обработанных электромагнитным полем исходных для прессования порошковых композиций.

Исследования проводили на экспериментальном стенде, детализированное описание кото-

рого дается в [21]. Фрагмент стенда для исследований воздействия на материалы высокочастотного электромагнитного поля с частотой $f = 5,28$ МГц приведен на рис. 1.

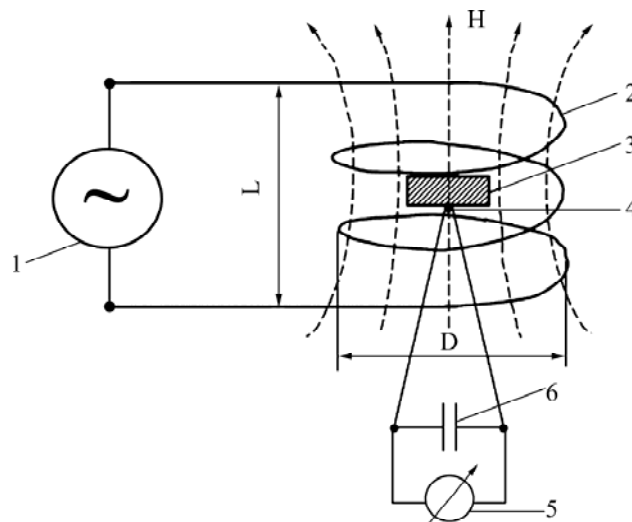


Рис. 1. Фрагмент схемы экспериментального стенда для воздействия ВЧЭМП на материалы: 1 – высокочастотный генератор; 2 – индуктор; 3 – обрабатываемый образец; 4 – термопара; 5 – вольтметр для измерения ЭДС термопары; 6 – конденсатор для защиты вольтметра 5.

Образцы помещались в осевую зону спиралеобразного индуктора 2 (высота $L = 90$ мм, диаметр $D = 80$ мм). Среднеквадратичные величины напряженности магнитной H и электрической E составляющих электромагнитного поля на оси индуктора контролировали с помощью измерителя напряженности высокочастотного поля ПЗ-15 с индикатором Я6П-110. Измеренные значения H и E составляли 590 А/м ($B \approx 0,74$ мТл, погрешность порядка 6%) и 12700 В/м (погрешность не превышала 4%) соответственно. Амплитудные значения $H^* = \sqrt{2}H$ и $E^* = \sqrt{2}E$ достигали 835 А/м ($B \approx 1$ мТл) и 17960 В/м соответственно. Воспроизводимость режимов работы генератора была не ниже 0,5%, вследствие чего суммарная погрешность определения величины электромагнитного поля, действующего на образец, не превышала 10%. С учетом конфигурации индуктора и геометрии расположения в нем образцов можно считать, что последние подвергались воздействию электромагнитного поля с соотношением и взаимной ориентацией магнитной и электрической компонент, характерной для «ближней зоны», формирующейся на расстояниях от источника излучения, значительно меньших длины волны электромагнитного поля. Проявление эффектов, связанных с возникновением микроразрядов между частицами наполнителя, при измеренных значениях напряженности электрического поля, по нашему мнению, было маловероятным.

Обработку проводили в воздухе при атмосферном давлении. Воздействие осуществлялось одним или несколькими пакетами импульсов ВЧЭМП, в каждом из которых амплитуда магнитной и электрической составляющих поля, осциллирующих по синусоидальному закону с периодом $\tau \approx 0,2$ мкс, сначала возрастала от 0 до максимальных значений H^* , E^* , а затем снова уменьшалась до 0 (рис. 2). Длительность отдельного пакета импульсов $\Delta t \approx 3$ с. Количество пакетов ($n = 1, 2, \dots, 6$) выбирали в зависимости от типа обрабатываемого образца.

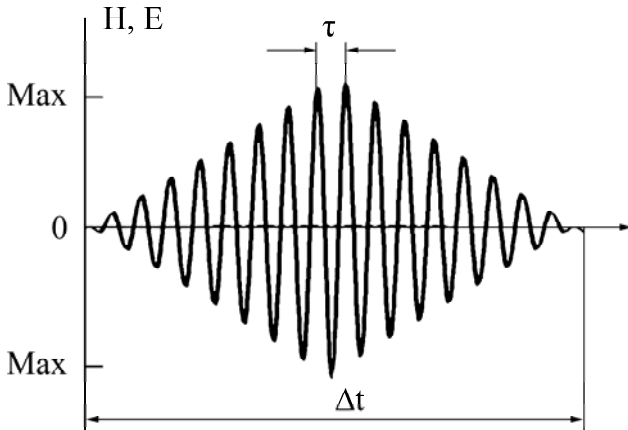


Рис. 2. Циклограмма обработки образцов высокочастотным электромагнитным полем.

Контроль температуры $T_{обр}$ образцов осуществляли с использованием термопары 4 (см. рис. 1) до их обработки ВЧЭМП и сразу после окончания воздействия. Достоверных изменений величины $T_{обр}$ не зарегистрировано.

В качестве критерия оценки уровня шума и склонности пары трения материалов к его возникновению служил показатель демпфирующей способности D , определяемый выражением $D = E_d \cdot \eta$ [2], где E_d и η — динамический модуль упругости и коэффициент потерь соответственно. При выборе критериев основывались на предположении о том, что одним из важнейших факторов, влияющим на возникновение неустойчивости трения на макроуровне, является способность трибосистемы к демпфированию тангенциальных фрикционных микроколебаний [9], а также на данных расчетов [22] и результатах выполненных ранее авторами экспериментальных исследований динамики фрикционного контакта [23], согласно которым повышение значений соответствующих параметров E_d и η позволяет снизить уровень виброакустического шума. Предложенный показатель демпфирующей способности при условии неизменности фрикционных характеристик пары трения позволяет осуществлять экспресс-оценку и прогнозирование виброакустической активности трибосопрежений, а также может использоваться как критерий

оптимизации динамических механических характеристик фрикционных материалов на стадии их проектирования [2].

Фрикционно-износные испытания проводили на лабораторном трибометре СМТ-1 по схеме «вал — частичный вкладыш» при стационарных режимах трения (рис. 3). Давление в узле трения трибометра варьировалось в диапазоне 0,5–2,5 МПа; линейная скорость скольжения 0,5–2,5 м/с. Материал контртела — высокоуглеродистая сталь 65Г (ГОСТ 14959-79) с твердостью HRCэ 35–37 и шероховатостью поверхности $R_a \leq 1,25$ мкм. Испытания осуществляли при температуре окружающего воздуха 295 ± 2 К в условиях трения без смазочного материала. Линейную интенсивность изнашивания I_h при заданных нагрузочно-скоростных режимах стационарного трения определяли по изменению массы Δm изношенного слоя:

$$I_h = \frac{\Delta m}{\rho A_a S}, \quad (1)$$

где ρ — плотность истираемого материала; A_a — номинальная площадь контакта; S — путь трения. Относительная погрешность определения I_h не превышала 20%.

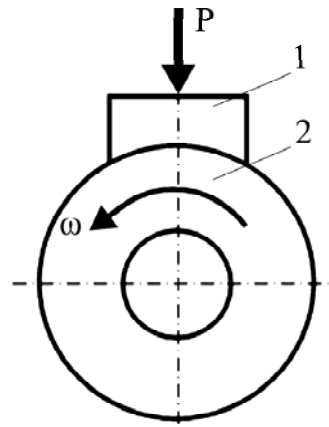


Рис. 3. Схема триботехнических испытаний «вал — частичный вкладыш»; 1 — образец фрикционного материала; 2 — контртело.

Динамические механические характеристики образцов (динамический модуль упругости и коэффициент механических потерь) изучали методом резонансных амплитуд на виброиспытательной системе TV51220 (Tira) в диапазоне статических нагрузок 0,014–1,0 МПа. Метод резонансных амплитуд основан на определении параметров динамической модели вязкоупругого тела (модель Фойхта-Кельвина) при продольных колебаниях образца (рис. 4а). Схема измерительной установки представлена на рис. 4б.

Динамический модуль упругости E_d материала в соответствии с используемой схемой измерений рассчитывали по формуле

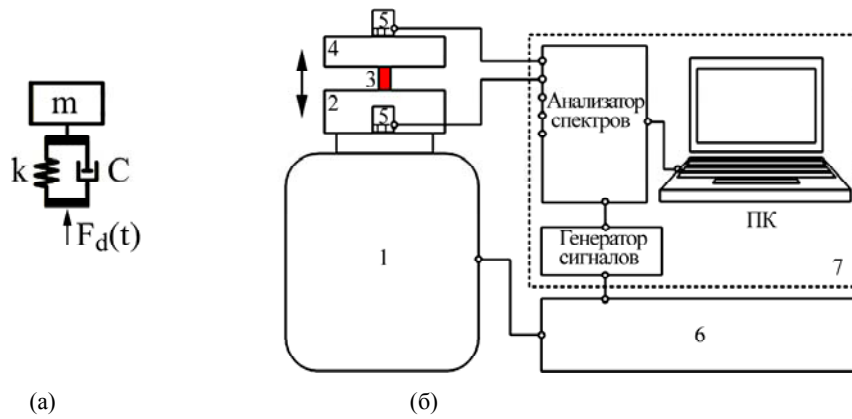


Рис. 4. Определение динамических характеристик образцов методом резонансных амплитуд: колебательная система с одной степенью свободы на основе модели вязкоупругого поведения материалов Фойхта-Кельвина (а); схема измерительной установки (б): 1 – вибростенд; 2 – столик; 3 – образец; 4 – груз; 5 – акселерометр; 6 – усилитель мощности; 7 – система сбора и анализа данных.

Таблица 1. Влияние обработки ВЧЭМП на фрикционно-износные характеристики композитов

Используемый наполнитель	Коэффициент трения			Линейная интенсивность изнашивания, $I_h \cdot 10^{-9}$		
	Без обработки	2 пакета импульсов	4 пакета импульсов	Без обработки	2 пакета импульсов	4 пакета импульсов
Исходный материал (ПТФЭ)	0,29	0,32	0,31	268	281	265
Диоксид титана (TiO ₂)	0,39	0,39	0,38	623	526	487
Графит (ГК-1)	0,23	0,23	0,24	101	84	84
Порошок цинка (ПЦ)	0,30	0,29	0,30	14	17	15
Порошок никеля (ПНЭ-1)	0,35	0,35	0,35	60	34	31
Кокс + малеимид (МФБМ)	0,34	0,34	0,34	7,9	5,7	5,3
Порошок бронзы (БПО)	0,28	0,28	0,28	35,4	31,3	38,4

Таблица 2. Влияние высокочастотной электромагнитной обработки на динамические механические свойства фрикционных композитов

Используемый наполнитель	Коэффициент потерь η			Динамический модуль упругости E_d , ГПа		
	Без обработки	2 пакета	4 пакета	Без обработки	2 пакета	4 пакета
Исходный материал (ПТФЭ)	0,075	0,075	–	0,52	0,57	–
Диоксид титана (TiO ₂)	0,062	0,077	0,076	0,60	0,52	0,56
Графит (ГК-1)	0,073	0,074	0,073	0,68	0,72	0,73
Порошок цинка (ПЦ)	0,065	0,061	0,062	0,83	1,01	0,99
Порошок никеля (ПНЭ-1)	0,070	0,066	0,068	0,88	0,92	0,86
Кокс + малеимид (МФБМ)	0,062	0,060	0,061	0,93	1,01	1,10
Порошок бронзы (БПО)	0,056	0,056	0,056	0,95	0,89	0,80

$$E_d = \frac{4\pi^2 f_p m h}{S}, \quad (2)$$

где m – масса груза, кг; h – высота образца под нагрузкой, м; S – площадь образца, м².

Коэффициент потерь η определяли из выражения

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 - 1}}, \quad (3)$$

где a_1 и a_2 – среднеквадратические значения виброускорений, м/с², регистрируемые на столе вибровозбудителя и грузе соответственно.

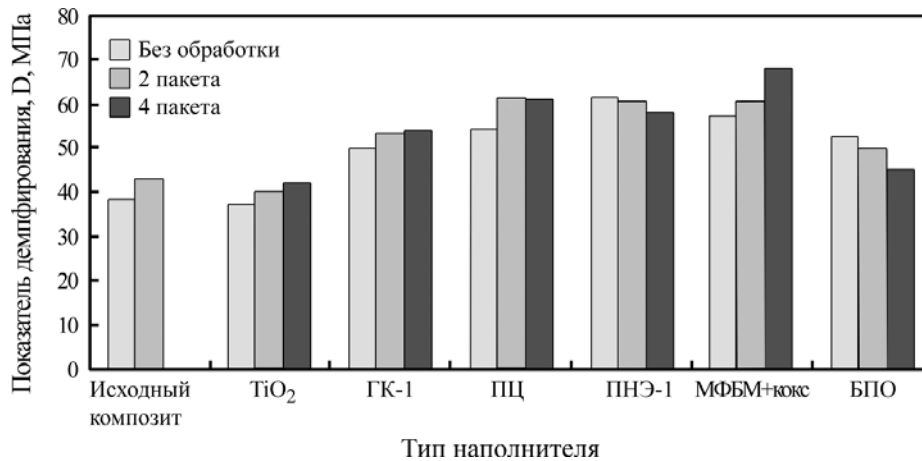


Рис. 5. Влияние обработки ВЧЭМП на показатель демпфирования композитов различного состава.

Испытания материалов проводили при температуре 295 ± 2 К. Время выдержки образцов под нагрузкой составляло 30 с. Одновременно испытывали по одному образцу. Наибольшие оцененные значения неопределенности E_d и η не превышали 10 и 5% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты фрикционно-износных испытаний образцов полимерных композитов, полученных из обработанных магнитным полем порошковых композиций, отличающихся типом наполнителя, представлены в табл. 1. Приведенные данные получены при контактном давлении 2,0 МПа и линейной скорости скольжения 1,0 м/с.

Из таблицы видно, что значения коэффициента трения для исходных и модифицированных ВЧЭМП образцов существенно не отличаются. В то же время интенсивность изнашивания в результате воздействия электромагнитного поля изменяется и зависит от состава и типа используемых дисперсных наполнителей.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что обработка ВЧЭМП композитов с углеродсодержащими наполнителями, никелем и диоксидом титана повышает износостойкость, а использование переходных металлов и их сплавов не влияет (порошок цинка) или приводит к интенсификации (порошок бронзы) процессов изнашивания.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности увеличения износостойкости металлополимерных композитов и, следовательно, эксплуатационной эффективности изготавливаемых из них фрикционных узлов трения путем их обработки ВЧЭМП.

Результаты экспериментальных исследований влияния ВЧЭМП на динамический модуль упругости E_d и коэффициент потерь η полимерных композиционных материалов (группа II) приведены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что обработка ВЧЭМП неотформованных порошковых композиций изменяет (до 20%) динамические механические характеристики исходного материала. Как и при интенсивности изнашивания, влияние ВЧЭМ на динамические механические характеристики композитов неоднозначно: в зависимости от состава и типа дисперсных наполнителей наблюдается как увеличение значений исследуемых показателей, так и их снижение. Показатель демпфирования, рассчитанный на основании экспериментальных данных по динамическим характеристикам, для большинства исследованных материалов находится в прямой зависимости от E_d , поскольку статистически значимое влияние обработки ВЧЭМП на коэффициент потерь установлено только для случая наполнения композита порошковым диоксидом титана (рис. 5).

Предполагаемый механизм изменения величины E_d при воздействии на материалы ВЧЭМП заключается в изменении молекулярной (сегментальной) подвижности макроцепей полимерного компонента, сопровождающегося усилением или ослаблением межмолекулярного и межфазного взаимодействия. Таким образом, влияние обработки ВЧЭМП на уровень акустического излучения узлов трения проявляется через изменение показателя демпфирования фрикционных композитов. Эти данные согласуются с описанным выше механизмом возбуждения высокочастотного (выше 1 кГц) акустического излучения в торозных системах [9, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о возможности повышения износостойкости композиционных материалов с полимерной матрицей, содержащих наполнители с кристаллической структурой, в результате их обработки высокочастотным электромаг-

нитным полем. Предполагается, что при воздействии поля происходит изменение сегментальной подвижности модифицированной полимерной матрицы. При этом возможно частичное разрушение крупных кристаллических образований (фрагментов надмолекулярной структуры) как в структуре наполнителя, так и связующего полимерной матрицы. Модифицированный композит характеризуется повышенной износостойкостью по сравнению с исходным материалом.

Согласно результатам проведенных динамических механических испытаний, воздействие ВЧЭМП может способствовать повышению динамического модуля упругости при неизменных фрикционных характеристиках композита, что представляет особый интерес для развития новых технологий обработки полимерных композитов, позволяющих повышать ресурс фрикционных изделий и снижать уровень высокочастотного тормозного шума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abendroth H. Worldwide Brake-Friction Material Testing Standards, Challenges, Trends. *Proceedings of the 7th International Symposium of Friction Products and Materials "Yarofri-2008"*. Yaroslavl, 2008, P. 140–150.
2. Sergienko V.P., Bukharov S.N. Material Science Approach to Reduce Vibration and Noise at the Unsteady Friction processes. *Proceedings of the 8th International Symposium of Friction Products and Materials "Yarofri-2010"*, Yaroslavl (2010), P. 81–92, 2010.
3. Lewis T. and Shah P. Analysis and Control of Brake Noise. *SAE Technical Paper 872240*, 1987, doi:10.4271/872240.
4. Ghesquiere H. Brake Squeal Noise Analysis and Prediction. *Proceedings of the XXIV FISITA Congress. 7–11 June 1992, London*, P. 175–181.
5. Schmalfluss C. *Theoretische und Experimentelle Untersuchung von Scheibenbremsen*. Doctoral thesis, VDI Fortschritt-Bericht Reihe 12, Nr. 494, 2002.
6. Ahmed I. On the Analysis of Drum Brake Squeal Using Finite Element Methods Technique. *SAE paper 2006-01-3467*, 2006, doi:10.4271/2006-01-3467.
7. Sergienko V.P., Bukharov S.N., Kupreev A.V. A Study of the Influence of Structure of Composite Materials on the Vibration of Frictional Pairs. *Proceedings of the 10th International Conference on Tribology "SERBIATRIB'07"*, P. 85–88, 2007.
8. Nishiwaki M. et al. A Study on Friction Materials for Brake Squeal Reduction by Nanotechnology. *SAE paper 2008-01-2581*, 2008, doi:10.4271/2008-01-2581.
9. Sergienko V.P., Bukharov S.N. Formula and Structure Effect of Frictional Materials on their Damping Properties and NVH Performance of Friction Joints. *SAE Paper 2009-01-3016*, 2009, doi:10.4271/2009-01-3016.
10. Jang H., Lee J.S., Fash J.W. Compositional Effects of the Brake Friction Material on Creep Groan Phenomena. *Wear 251* (2001) P. 1477–1483, 2001.
11. Анисович А.Г., Марукович Е.И., Абраменко Т.Н. Изменение теплового состояния диамагнитных металлов под воздействием магнитного поля. *Металлы (Известия РАН)*, 2003, (6), 108–110.
12. Anisovich H.G. Method of Nonthermal Changing the Structure of Nonferromagnetic Metals and Non-metallic Phases. *Материалы совместного Корейско-Евразийского семинара (Сеул)*. Ноябрь 2008 г. С. 166–171.
13. Ажаронок В.В., Филатова И.И., Вошула И.В., Длугунович В.А. и др. Изменение оптических свойств бумаги под влиянием магнитной составляющей высокочастотного электромагнитного поля. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2007, 74(4), 421–426.
14. Биологические эффекты электромагнитных полей. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1986. 150 с.
15. Кокшаров С.А. Развитие метода магнитно-химической активации процессов красильно-отделочного производства. <http://www.ibiblio.org/textile/jtexchem/koi/1998n1/paper16/paper16.htm>.
16. Персидская А.Ю., Кузеев И.Р., Антипин В.А. О влиянии импульсного магнитного поля на механические свойства волокон. *Химическая физика*. 2002, 21(2), 90.
17. Антипин В.А., Остахов С.С., Персидская А.Ю., Гилева Н.Г., Салазкин С.Н., Казаков В.П. Изменение степени поляризации люминесценции хелатных комплексов Eu(III) в полимерной матрице при ее формировании в постоянном магнитном поле. *Proceedings of the VI Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes"*, 2002, Novosibirsk. P. 123–127.
18. Белый В.А., Снежков В.В., Безруков С.В. и др. О структурной упорядоченности расплавов полиэтилена в магнитном поле. *ДАН СССР*. 1988, 302(2), 355.
19. Молчанов Ю.М., Родин Ю.П., Кисис Э.Р. Воздействие неоднородного постоянного магнитного поля на свойства полимеров. *Механика полимеров*. 1976, (5), 916.
20. Kimura T., Yamato M., Koshimizu W., Kawai T. Magnetic-field Induced Orientation of Paraffin. *Chemistry Letters*. 1990, (10), 1057.
21. Ажаронок В.В., Кратько Л.Е., Некрашевич Я.И., Филатова И.И., Мельникова Л.А., Дудчик Н.В., Янецкая С.А., Болога М.К. Исследования бактерицидного действия плазмы высокочастотного емкостного и барьерного разрядов на микроорганизмы. *ИФЖ*. 2009, 82(3), 425–432.
22. Ostermeyer G.P. On Tangential Friction Induced Vibrations in Brake Systems. *SAE Paper 2008-01-2850*, 2008, doi:10.4271/2008-01-2850.

23. Sergienko V.P., Bukharov S.N. Effect of Dynamic Mechanical Characteristics of the Frictional Materials on Friction-induced Vibration and Noise of the Tribounits. *J of Research and Development in Mechanical Industry*. 2009, **1**(2), 190–195.

Посмунна 29.07.13

Summary

The paper presents the results of experimental studies of the effect of a high-frequency electromagnetic field on physico-mechanical and tribotechnical properties of polymeric frictional composites used for automotive brakes. It is shown that treatment by an electromagnetic field, in

some cases, results in the transformation of the supramolecular structure of the polymer. In case of the treatment of the initial powder compositions, there is an evident change (up to 20%) of the dynamic modulus of elasticity and tribological properties of the finished materials. Possible mechanisms of the effect of the pulsed high-frequency electromagnetic treatment on the physico-mechanical properties of the friction materials and their relation to the acoustic noise of tribounits are discussed.

Keywords: high-frequency electromagnetic field, friction polymer composites, physico-mechanical properties, friction, vibration, noise.

Обобщение таунсендовских вольт-амперных характеристик коронного разряда

Ф. П. Гросу^а, Ан. М. Болога^б, Х.-Р. Паур^б, М. К. Болога^а, О. В. Моторин^а

^аИнститут прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: mbologa@phys.asm.md

^бТехнологический Институт Карлсруэ, Институт Технической Химии

Герман фон Гельмгольц, Пл. 1, Эггенштайн – Леопольдсхафен, 76344, Германия, e-mail: andrei.bologa@kit.edu

Обсуждается вопрос о статистической обработке вольт-амперных характеристик коронного разряда в газах и об их обобщении на основе представлений теории подобия. Зависимость тока коронного разряда от приложенного напряжения предполагается двухпараметрической таунсендовского типа. Параметры вольт-амперных характеристик находятся методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных. Полученные расчетные вольт-амперные характеристики приводятся к безразмерному виду и обобщаются до уравнения отрезка биссектрисы первого координатного угла. Выявлены критерии и условия подобия коронных разрядов. На примере коронного разряда положительной полярности в гелии при различных давлениях выполнено обобщение ряда экспериментальных вольт-амперных характеристик с использованием предложенной методики.

Ключевые слова: коронный разряд, сила тока, напряжение, вольт-амперные характеристики, метод наименьших квадратов, методы подобия.

УДК 537.527.3

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Зависимости между физическими величинами удобно устанавливать на основе представлений теории размерностей и подобия [1]. Помимо операций с безразмерными величинами, называемыми комплексами или критериями подобия и являющимися инвариантными относительно системы единиц измерений, теория подобия в соответствии с π -теоремой позволяет сократить общее число величин, участвующих в рассматриваемом процессе. Условия подобия процессов одинаковой физической природы означают одни и те же значения соответствующих критериев подобия. Таким образом, упрощается моделирование натуральных процессов лабораторными и/или теоретическими результатами.

Методами теории подобия выводятся обобщенные критериальные зависимости для больших массивов экспериментальных данных, которые, как правило, графически представляют собой прямые или их отрезки в пределах одного графика. В области тепломассопереноса критериальными обобщающими уравнениями обычно завершаются законченные цельные разделы исследований [2]. Однако эти методы не нашли должного применения в областях, касающихся переноса электрического заряда в жидкостях и газах. В предлагаемой работе разработана методика обработки экспериментальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) коронного разряда (КР) в газах с целью их критериального обобщения. Предварительно в обзорном плане вкратце

рассмотрим особенности наиболее типичных вольт-амперных характеристик коронного разряда, известных под названием «зависимостей типа Таунсенда».

ОСОБЕННОСТИ ТАУНСЕНДОВСКИХ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Для случая цилиндрической системы электродов (ЦСЭ) в виде проволоки, натянутой вдоль оси цилиндрического электрода, вольт-амперные характеристики с приемлемой для практических целей точностью теоретически были найдены Таунсендом и имели вид [3–5]:

$$I = \frac{8\pi\epsilon kU(U - U_c)}{R^2 \cdot \ln(R/r_0)}, \quad (1)$$

где ϵ – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, для газов в условиях близких к нормальным, приблизительно равная электрической универсальной постоянной ϵ_0 ; k – коэффициент подвижности ионов знака коронирующего электрода; r_0 и R – радиусы внутреннего (проволоки) и наружного цилиндрических электродов соответственно; U_c – начальное или критическое напряжение зажигания коронного разряда; U – действующее напряжение.

Методами конформных отображений Дейтш [3, 6, 7] показал, что структура зависимости силы тока от напряжения (1) справедлива вообще для двумерных полей или сводящихся к таковым [3, 6]:

$$I = A \cdot U \cdot (U - U_c), \quad (2)$$

где константа A в случае ЦСЭ равна:

$$A = \frac{8\pi\epsilon k}{R^2 \cdot \ln(R/r_0)}. \quad (3)$$

Для других систем электродов можно лишь констатировать, что эта константа, судя по частному случаю (3), зависит от свойств газа (ϵ , k) и геометрических факторов.

Формула (2) подтверждена многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями. Как следует из нее, ВАХ КР однозначно определяется двумя константами – A и U_c , которые являются параметрами зависимости (2): $I(U)$. Примечательно то, что сила тока прямо пропорциональна действующему напряжению U , что отражает закон Ома. Множитель же $(U - U_c)$ в (2) отражает наличие свободных объемных зарядов плотностью ρ и прямую пропорциональность $I \sim \rho \sim (U - U_c)$ – особенности, отмеченные различными авторами, в частности процитированными выше. Математической особенностью зависимости (2) является наличие нулевого корня (множителя U), что и приводит к линейной зависимости редуцированной характеристики от напряжения, которая в свою очередь позволяет графическим путем найти параметры A и U_c (см. ниже).

В работе [8] приведены результаты исследований, которые касаются применимости уравнения Таунсенда (2) для электродной системы типа «игла-плоскость». Авторы исследований [9] отмечают, что применимость зависимости (2) для описания вольт-амперных характеристик коронного разряда в системе «игла-плоскость» зависит от ширины межэлектродного промежутка, с увеличением которой наблюдается сближение между экспериментальными данными и аналитической зависимостью. В работе [10] представлены результаты исследований коронного разряда отрицательной полярности в системе «игла-плоскость», где показано, что отношение тока коронного разряда к величине приложенного напряжения носит линейный характер, что подтверждает формулу (2). Рассмотрено также влияние межэлектродного расстояния и температуры на величину начального напряжения зажигания коронного разряда U_c и параметр A . Аналогично другим исследованиям в работе [11] предпринята попытка описания зависимости тока коронного разряда от приложенного напряжения в аналитической форме, где используется степенная зависимость с коэффициентом от 1,5 до 2,0.

В работе [12] на основе принципов подобия и размерностей показано, что структура формулы (2) практически сохраняется для любой двухэлектродной коронирующей системы. Вместе с

тем ряд исследований в области коронного разряда [13, 14], в частности в условиях высоких температур и давлений [15–18], показал, что существуют условия, когда КР может не подчиняться закономерности (2). В этой связи весьма примечательны случаи наличия гистерезиса [13–16] в вольт-амперных характеристиках.

В предлагаемой статье эти специальные случаи не затрагиваются, а рассматриваются лишь вопросы обработки экспериментальных данных с точки зрения установления обобщенных ВАХ КР.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЫВОД ИХ УРАВНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для практического использования формулы (2) предполагаются известными параметры A и U_c . Первый из них в случае ЦСЭ теоретически можно вычислить по формуле (3), второй – исходя из известной формулы Пика. Возникает необходимость нахождения указанных параметров в общем случае. Наиболее надежные и распространенные способы решения этой задачи основаны на использовании опытных данных. Первый из них – графический. Второй – расчетный, основанный на методе наименьших квадратов (МНК).

Казалось бы, параметр U_c совсем просто зафиксировать экспериментальным путем непосредственно по моменту возникновения КР, однако это весьма сложно осуществить практически из-за крайне неустойчивого характера явлений возникновения коронного разряда [3, 4, 6, 7]. При графическом способе эти трудности преодолеваются следующим образом (см., например, [3]). Зависимость (2) преобразуют в редуцированную характеристику:

$$I/U = A \cdot (U - U_c). \quad (4)$$

Построив график этой дроби как функцию от напряжения U на основе экспериментальных данных, по точке пересечения прямой (4) с осью абсцисс U находят начальное напряжение U_c , а по тангенсу угла наклона редуцированной зависимости – параметр A . В этом состоит суть графического метода. Однако методы, основанные на графических построениях, отличаются известной неточностью, поэтому гораздо надежнее обрабатывать экспериментальные данные с помощью МНК. По этому методу, обозначив

$$I/U \equiv Y; \quad A \cdot U_c \equiv B,$$

уравнению (4) придаем вид линейной функции от независимой переменной U :

$$Y = A \cdot U - B.$$

Составим основное уравнение МНК, потребовав минимума функции:

$$\overline{[Y - (A \cdot U - B)]^2} = \min(A, B), \quad (5)$$

где черта сверху означает среднее арифметическое значение.

Приравняв нулю производные по A и B от выражения (5), получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} A \cdot \overline{U^2} - B \cdot \overline{U} = \overline{UY}, \\ A \cdot \overline{U} - B = \overline{Y}, \end{cases}$$

решая которую, приходим к формулам для искомых параметров:

$$A = \frac{\overline{U \cdot Y} - \overline{U} \cdot \overline{Y}}{\overline{U^2} - \overline{U}^2}; \quad B = \frac{(\overline{U \cdot Y}) \cdot \overline{U} - \overline{Y} \cdot \overline{U^2}}{\overline{U^2} - \overline{U}^2} \Rightarrow$$

$$U_c \equiv \frac{B}{A} = \frac{(\overline{U \cdot Y}) \cdot \overline{U} - \overline{Y} \cdot \overline{U^2}}{\overline{U \cdot Y} - \overline{U} \cdot \overline{Y}}.$$

Учитывая $\overline{U \cdot Y} \equiv \overline{I}$, придаем выражениям для A и U_c следующий вид:

$$A = \frac{\overline{I} - \overline{U} \cdot \overline{Y}}{\overline{U^2} - \overline{U}^2}; \quad U_c = \frac{\overline{I} \cdot \overline{U} - \overline{Y} \cdot \overline{U^2}}{\overline{I} - \overline{U} \cdot \overline{Y}}. \quad (6)$$

Выражения (6) можно рассматривать как стандартные при определении параметров распределения $I(U)$ при коронном разряде в случае структуры ВАХ таунсендовского типа (2). Зная параметры A и U_c , можно по основной формуле (2) рассчитать сами ВАХ и построить их график.

Этот подход может быть предложен для расчета вольт-амперных характеристик и их уравнений для различных газов в условиях варьирования их температуры и давления. В качестве примера на рис. 1 представлены результаты обработки данных по КР положительной полярности в гелии при комнатной температуре и различных давлениях. На этом рисунке точки – экспериментальные результаты, а кривые, проведенные через них, – расчетные по формуле (2) с учетом значений A и U_c , вычисленных согласно (6) (см. ниже). Условия проведения экспериментов более подробно описаны в [16].

Результаты расчетов параметров A и U_c и соответствующих уравнений ВАХ приведены в таблице. Как видно из рис. 1, формула (2) при расчете параметров A и U_c по формулам (6) весьма адекватно описывает экспериментальные результаты.

ОБОБЩЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

На рис. 1 представлены четыре отдельные ВАХ для четырех давлений. Обобщить эти зави-

симости означает свести их в единую, которая геометрически описывалась бы единым графиком. При этом соответствующее уравнение должно быть безразмерным, обеспечивая тем самым, с одной стороны, его инвариантность относительно системы единиц измерений, с другой, что не менее важно, – подобие физических процессов при коронном разряде. Соответствующие преобразования в целях наглядности осуществим поэтапно.

На первом этапе построим редуцированные характеристики согласно формуле (4), рис. 2. Они, как отмечалось, позволяют графически определить параметры распределения ВАХ и в целях проверок сопоставить их с расчетными (таблица). Кроме того, геометрический переход от квадратичных зависимостей (рис. 1) к прямым (рис. 2) позволяет нагляднее судить о правомерности ВАХ по тому, насколько близко к этим прямым ложатся экспериментальные точки. Согласно рис. 2 параболические аппроксимации (2) весьма адекватны экспериментальным зависимостям. Более полное обобщение экспериментальных зависимостей является предметом дальнейших исследований.

На втором этапе преобразуем уравнение (4) путем деления обеих частей на величину U_c . В новых координатах (U_*, Y_1) получим семейство отрезков прямых:

$$Y_1 \equiv I / (U_* \cdot U_c^2) = A \cdot (U_* - 1),$$

исходящих из точки (1; 0) (рис. 3). Углы их наклона к оси абсцисс определяются параметром A , поделив на который, в системе координат (U_*, Y_2) получим

$$Y_2 \equiv I / (A \cdot U_* \cdot U_c^2) = U_* - 1, \quad (7)$$

где введено обозначение для безразмерного напряжения:

$$U_* \equiv U / U_c \geq 1, \quad (8)$$

откуда видно, что U_c играет роль масштабной единицы (U_0) для напряжения. Кстати, уравнению (7) можно придать вид по прототипу основного уравнения (2), причем в безразмерном виде:

$$I_* = U_* \cdot (U_* - 1), \quad (9)$$

где введено обозначение для безразмерной силы электрического тока

$$I_* \equiv I / I_0, \quad (10)$$

а масштабной единицей для тока служит величина

$$I_0 \equiv A \cdot U_c^2. \quad (11)$$

В частности, для ЦСЭ с учетом (3) получим

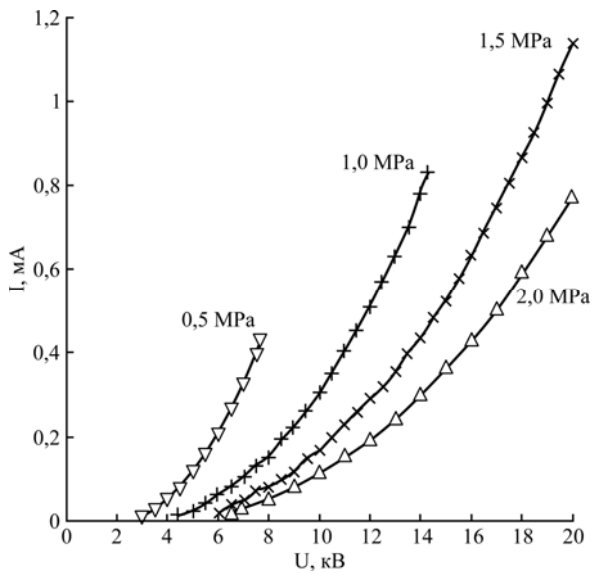


Рис. 1. Исходные кривые.

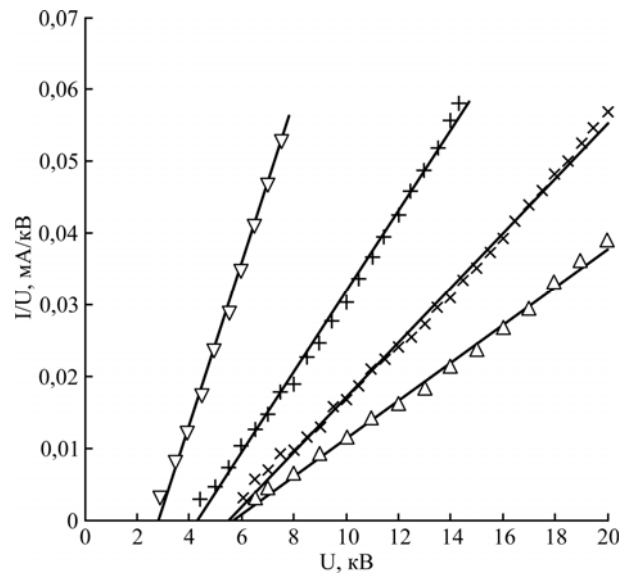


Рис. 2. Редуцированные прямые.

Расчет вольт-амперных характеристик

№ кривой	P , МПа	A , мА/кВ ²	U_c , кВ	$I(U)$, мА
1	0,5	0,0113	2,8178	$0,0113 \cdot U \cdot (U - 2,8178)$
2	1,0	0,0056	4,3002	$0,0056 \cdot U \cdot (U - 4,3002)$
3	1,5	0,0038	5,4521	$0,0038 \cdot U \cdot (U - 5,4521)$
4	2,0	0,0026	5,6356	$0,0026 \cdot U \cdot (U - 5,6356)$

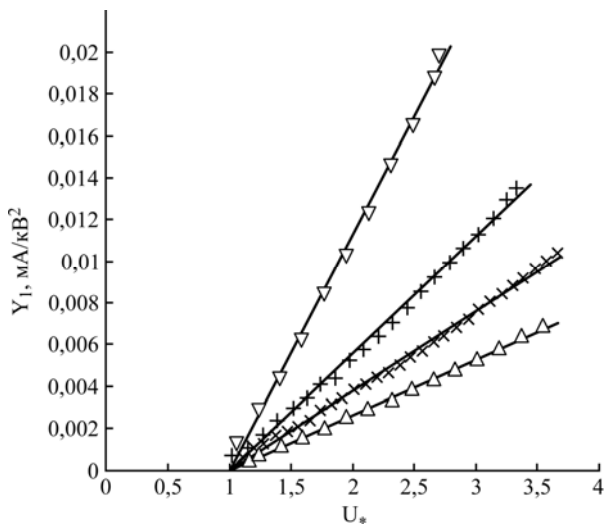


Рис. 3. Пучок полупрямых с началом в точке (1; 0).

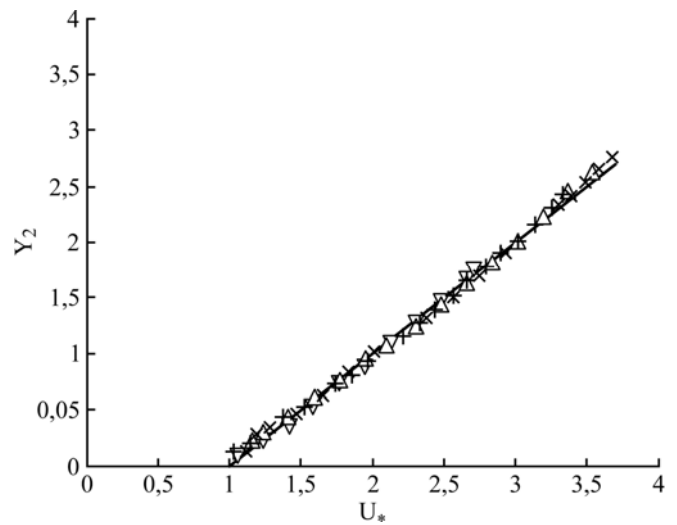
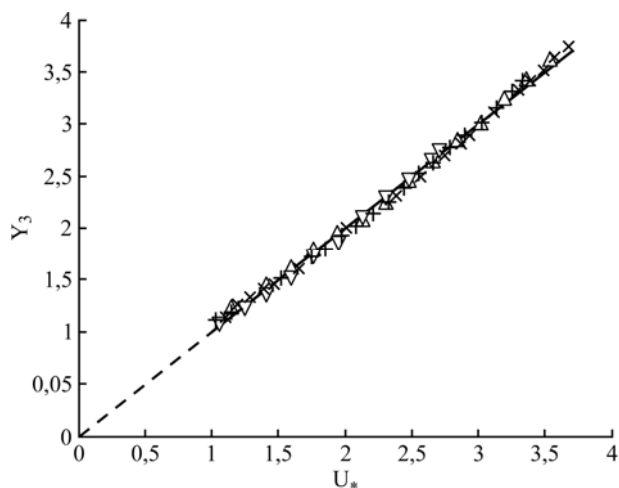
Рис. 4. Обобщающая редуцированная полупрямая под углом $\pi/4$ к оси абсцисс с началом в точке (1; 0).

Рис. 5. Биссектриса с началом в точке (1; 1).

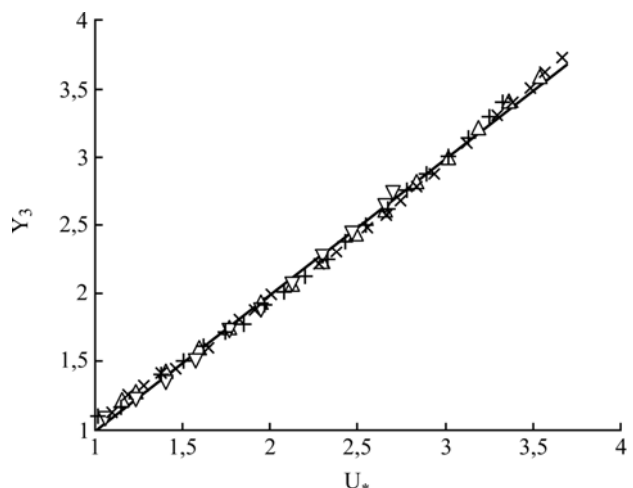


Рис. 6. Окончательная обобщающая биссектриса.

$$I_0 = \frac{8\pi \cdot \varepsilon \cdot k \cdot U_c^2}{R^2 \cdot \ln(R/r_0)}. \quad (12)$$

Вернемся, однако, к уравнению (7), которое является уравнением отрезка прямой, исходящего из точки (1; 0) под углом 45° к оси абсцисс (рис. 4), и обобщает предыдущие графики, представленные на рис. 3. Параллельным сдвигом графика вверх на единицу получим график с началом в точке (1; 1) (рис. 5), что равносильно переносу в (7) единицы в левую часть равенства:

$$Y_3 \equiv Y_2 + 1 = U_*. \quad (13)$$

Формула (13) является обобщающей зависимостью, изображенной на рис. 5, где начало луча совмещено с началом координат О (1; 1) (рис. 6). Удобство выражения (13) состоит в том, что, определяя Y_3 с учетом выражения для Y_2 , согласно (7), по уравнению (13) получаем безразмерное напряжение U_* . В силу симметрии графика (рис. 6) легко оценивается степень близости экспериментальных ВАХ к расчетной зависимости (13). Кроме того, у всех коронных разрядов для одинаковых безразмерных напряжений согласно (9) и (13), одинаковыми будут и безразмерные величины токов. Следовательно, коронные разрядные процессы подобны, поэтому зависимости (9) и (13) являются обобщающими. Данные о параметрах одного коронного разряда могут быть распространены на другие КР при условии геометрического подобия электродных систем и подобия физического, означающего одно и то же значение определяющего критерия подобия $U_* = \text{idem}$ для данных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Методом наименьших квадратов определены параметры вольт-амперных характеристик коронного разряда таунсендовского типа.

2. В качестве примера проведены обработка и обобщение ряда экспериментальных вольт-амперных характеристик коронного разряда положительной полярности в гелии при различных давлениях. Показано четкое согласование экспериментальных данных с рассчитанными по аналитическим зависимостям.

3. Выдвинуто предположение о применимости приведенной методики обработки и обобщения опытных данных по коронному разряду для различных газов и физических условий, которое находится в стадии исследований. Его результаты явятся предметом дальнейших публикаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке по билаateralному проекту АŞМ-ВМВФ 13.823.15.09/GA.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л.И. *Методы подобия и размерности в механике*. М.: Наука, 1977. 440 с.
2. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. *Теплопередача*. М.: Энергия, 1975. 380 с.
3. Капцов Н.А. *Коронный разряд*. Москва-Ленинград: ОГИЗ, 1947. 226 с.
4. Леб Л. *Основные процессы электрических разрядов в газах*. Москва-Ленинград: ГосИздат технико-теоретической литературы, 1950. 672 с.
5. White H.J. *Industrial Electrostatic Precipitation*. Reading, MA: Addison Wesley, 1963, 376 p.
6. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М. *Основы электродинамики дисперсных систем*. М.: Энергия, 1974. 420 с.
7. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1992. 536 с.
8. Henson B.L. A Space-Charge Region Model for Microscopic Stead Coronas from Points. *J Appl Phys*. 1981, **52**, 709–725.
9. Ferreira G.F.L., Oliveria O.N., Giacometti Jr., Giacometti J.A. Point-to-plane Corona: Current-Voltage Characteristics for Positive and Negative Polarity with Evidence of an Electronic Component. *J Appl Phys*. 1986, **59**(9), 3045–3049.
10. Yamada K. An Empirical Formula for Negative Corona Discharge Current in Point-Grid Electrode Geometry. *J Appl Phys*. 2004, **96**(5), 2472–2475.
11. Meng X.B., Zhang H., Zhu J. A General Empirical Formula of Current-Voltage Characteristics for Point-to-Plane Geometry Corona Discharges. *J Phys D: Appl Phys*. 2008, **41**, 065209 (10 pp).
12. Grosu F.P., Bologa An.M., Bologa M.K. and Motorin O.V. On the Simulation of a Corona Discharge by the Similarity Theory Methods. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014, **50**(2), 141–148.
13. Шуайбов А.К. Об условиях контрагирования многоэлектродного коронного разряда на смесях He/Ar, Kr, Xe. *Письма в ЖТФ*. 1999, **25**(17), 90–94.
14. Дандарон Г.-Н.Б., Балданов Б.Б. Особенности зажигания отрицательной короны в потоке электроположительного газа. *Инженерная физика*. 2007, (3), 30–32.
15. Bologa A., Paur H.-R., Seifert H., Hering W., Woletz K. Particle Charging in High Temperature/High Pressure Gases. Part I. Influence of Gas Composition on Corona Discharge Characteristics. *Abstracts of the International Aerosol Conference*. August 30–September 03, 2010, Helsinki, Finland, Abstract No. 763, <http://www.eac2012.com/EAC2012Book/files/694.pdf>.
16. Bologa An., Paur H.-R., Seifert H., Woletz K. Influence of Gas Composition, Temperature and Pressure on Corona Discharge Characteristics. *Int J Plasma Environmental Science & Technology*. 2011, **5**(2), 110–116.
17. Bologa An., Paur H.-R. Corona Discharge in Gaseous Phase – Study and Applications. *Abstracts of the 6th*

International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. 11–14 September 2012, Chisinau, Moldova, p. 258.

18. Самусенко А.В., Стишков Ю.К. Электрофизические процессы в газах при воздействии сильных электрических полей. Санкт-Петербург: ВВМ, 2011. 567 с.

Поступила 14.02.14

Summary

Statistical treatment of current-voltage characteristics of the corona discharge in gases and their generalization on the basis of the theory of similarity is considered. Dependence of the corona discharge current on the app-

lied voltage is assumed to be two-parametric of the Townsend type. Parameters of current-voltage characteristics are found by the least square method on the basis of experimental data. The calculated current-voltage characteristics are reduced to the dimensionless form and are generalized to the form of the equation of the first quadrant bisector. The criteria and conditions of similarity of corona discharges are obtained. As an example, generalization of current-voltage characteristics of a positive corona discharge in helium at different pressures using the proposed method is presented.

Keywords: corona discharge, current, voltage, current-voltage characteristics, least square method, similarity methods.

Внутренние волны в двухслойной жидкости конечной толщины с заряженной границей раздела

В. Д. Труфанов, М. С. Фёдоров, С. О. Ширяева

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

Исследуются внутренние волны несмешивающихся жидкостей конечной толщины заряженной границы раздела. Показано, что параметры волн зависят от толщины слоев.

Ключевые слова: стратифицированная жидкость, капиллярно-гравитационные волны, идеальная жидкость.

УДК 532.5

ВВЕДЕНИЕ

Исследование внутренних и внешних (свободных) волн в слоисто-неоднородной жидкости представляет как академический интерес для физики и механики, так и чисто практический [1–4], а также для микроэлектроники в связи с обнаружением капиллярного аналога эффекта «мертвой воды» [5–6] и в связи с возобновившимися экспериментами на эту тему [7]. Внешние (свободные) волны тщательно исследованы в различных приближениях [1–3, 8–13]. В последующем изложении сконцентрируемся на свойствах внутренних волн (волн, порождаемых гравитационными либо капиллярными силами на границе раздела сред). Для общности изложения рассмотрим волны на заряженной границе раздела двух несмешивающихся жидкостях, ограниченных сверху и снизу твердыми поверхностями (имея в виду возможную экстраполяцию в капиллярную область).

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Будем решать задачу о волнах на заряженной поверхности раздела $z = \xi(x, t)$ двух идеальных несжимаемых ограниченных жидкостей с плотностями ρ_1 и ρ_2 , где первая жидкость является идеальным проводником, а вторая – идеальным диэлектриком, σ – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела. Система находится в поле силы тяжести \vec{g} и в электрическом поле \vec{E}_0 , создаваемом разностью потенциалов между стенками, ограничивающими первую и вторую жидкости, и образующем поверхностный электрический заряд на поверхности раздела. Определим систему координат так, что ось ox лежит на невозмущенной поверхности раздела двух жидкостей (рис. 1).

Математическая формулировка задачи состоит из уравнений Эйлера, уравнений неразрывности для двух сред и гидродинамических граничных условий:

$$\partial_t \vec{U}_j(\vec{r}, t) + (\vec{U}_j(\vec{r}, t), \nabla) \vec{U}_j(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\rho_j} \nabla P_j(\vec{r}, t) + \vec{g};$$

$$\operatorname{div} \vec{U}_j(\vec{r}, t) = 0; \quad j = 1, 2,$$

$$y\Psi(\vec{r}, t) = 0,$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla\Psi(\vec{r}, t),$$

$$z = \xi(x, t): (\vec{n}, \vec{U}_1(\vec{r}, t)) = (\vec{n}, \vec{U}_2(\vec{r}, t));$$

$$P_1(\vec{r}, t) - P_2(\vec{r}, t) = P_\sigma(\vec{r}, t) - P_E(\vec{r}, t); \quad (1)$$

$$F(x, z, t) = 0:$$

$$\frac{\partial F(\vec{r}, t)}{\partial t} + (\vec{U}_2(\vec{r}, t), \nabla) F(\vec{r}, t) = 0; \quad (2)$$

$$z = -a: (\vec{n}, \vec{U}_1(\vec{r}, t)) = 0; \quad (3)$$

$$z = b: (\vec{n}, \vec{U}_2(\vec{r}, t)) = 0. \quad (4)$$

$$z = b: \Psi_0 = V; \quad z = \xi: \Psi_0 = \Psi_S, \quad (5)$$

где $\vec{U}_j(\vec{r}, t)$ – поля скоростей в верхней и нижней жидкостях; $P_1(\vec{r}, t), P_2(\vec{r}, t)$ – гидродинамические давления в нижней и верхней жидкостях; Ψ – электростатический потенциал верхнего слоя жидкости; P_σ и P_E – капиллярное и электростатическое давления на границе раздела сред; \vec{n} – единичный вектор нормали к границе раздела сред, функция $F(x, z, t) \equiv z - \xi(x, t)$ определяет уравнение границы раздела жидкости $F(x, z, t) = 0$; $\xi(x, t)$ – возмущение границы раздела сред, соответственно амплитуда $|\xi_2| \ll h$ принимается в качестве малого параметра задачи.

СКАЛЯРИЗАЦИЯ

Капиллярность колебаний поверхности раздела позволяет нам считать движение жидкостей потенциальным, и мы можем воспользоваться моделью потенциального течения жидкости. Для этого введем скалярные потенциалы полей ско-

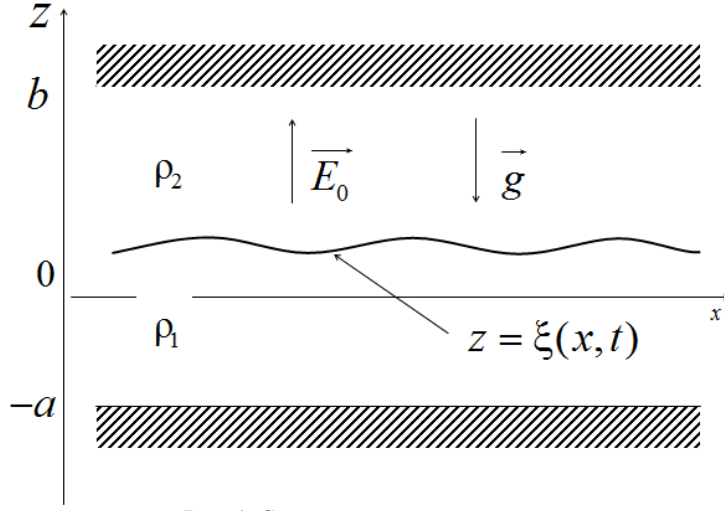


Рис. 1. Схематический вид системы.

ростей Φ_1 для нижней жидкости и Φ_2 для верхней жидкости:

$$\vec{U}_j(\vec{r}, t) = \nabla \Phi_j(\vec{r}, t); \quad j=1; 2.$$

Решение сформулированной задачи находим в виде $\vec{U}_j(\vec{r}, t) = \nabla \Phi_j(\vec{r}, t)$. Поскольку движения обеих жидкостей вызваны малыми колебаниями их граничных поверхностей, то примем, что в безразмерных переменных (например, $\rho_1 = h = \sigma = 1$) потенциалы $\Phi_j(\vec{r}, t)$ имеют тот же порядок малости, что и амплитуды волн: $|\Phi_j| \sim |\xi| \sim \varepsilon$, где $\varepsilon \equiv \zeta \cdot k$ — безразмерная амплитуда начальной деформации, которую примем в качестве малого параметра задачи. Будем искать решение в виде асимптотических разложений:

$$\begin{aligned} P_j &\approx P_j^{(0)} + \varepsilon P_j^{(1)} + \dots; \\ P_\sigma &\approx P_\sigma^{(0)} + \varepsilon P_\sigma^{(1)} + \dots; \\ P_{jE} &\approx P_{jE}^{(0)} + \varepsilon P_{jE}^{(1)} + \dots; \\ \Phi_j(x, z, t) &\approx \Phi_j^{(0)}(z) + \varepsilon \Phi_j^{(1)}(x, z, t) + \dots; \\ \Psi(x, z, t) &\approx \Psi^{(0)}(z) + \varepsilon \Psi^{(1)}(x, z, t) + \dots; \\ \xi(x, t) &\approx \varepsilon \xi^{(1)}(x, t) + \dots; \quad (j=1; 2), \end{aligned} \quad (6)$$

где верхний индекс означает порядок малости соответствующей компоненты: нулём помечены равновесные значения на поверхности, не связанные с возмущением, а единицей — величины первого порядка малости.

Подставив разложения (6) в уравнения Эйлера и уравнения неразрывности жидкости для двух сред, получим систему скалярных уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_j = 0; \quad P_j = P_j^{(0)} - \rho_j (\partial_t \Phi_j + gz) \\ (j=1; 2). \end{aligned} \quad (7)$$

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Для определения давления электрического поля на границу раздела сред воспользуемся общим выражением для электростатического давления:

$$P_E = \frac{E^2}{8\pi}; \quad \vec{E} = -\nabla \Psi; \quad E_0 = 4\pi \varepsilon_0.$$

Подставив разложения для электростатических потенциалов (6) в граничные условия (5), получим систему уравнений относительно компонент электростатических потенциалов нулевого и первого порядков малости (так как задача решается в линейном по ξ приближении):

$$\begin{aligned} z = b: \quad \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} = V; \quad z = 0: \\ \Psi^{(0)} + \xi \partial_z \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} = \Psi_s^{(0)} + \Psi_s^{(1)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Далее находим электростатические потенциалы нулевого порядка малости из уравнения Лапласа и граничных условий (5):

$$\begin{aligned} \Delta \Psi^{(0)} = 0; \quad \Psi^{(0)} = C_1 z + C_0; \\ \Psi^{(0)} \Big|_{z=b} = V; \quad C_1 b + C_0 = V; \\ \Psi^{(0)} \Big|_{z=0} = \Psi_s^{(0)}; \quad C_0 = \Psi_s^{(0)}. \end{aligned}$$

Так как потенциал определяется с точностью до произвольной функции времени, примем $\Psi_s^{(0)}(z)$ равным нулю. В конечном результате электростатический потенциал нулевого порядка малости имеет вид:

$$\Psi^{(0)}(z) = \frac{V}{b} z. \quad (9)$$

Решение уравнения Лапласа для электростатического потенциала $\Psi^{(1)}(x, z, t)$ будем искать в виде плоских бегущих волн:

$$\Psi^{(1)}(x, z, t) = A(t) \exp(ikx) [B_1 \exp(kx) + B_2 \exp(-kz)].$$

Учитывая граничное условие (8) на верхней стенке, электростатический потенциал примет вид:

$$\Psi^{(1)}(x, z, t) = A(t) \exp(ikx) B \operatorname{sh}(k(z-b)). \quad (10)$$

При подстановке (10) во второе граничное условие (8), принимая во внимание, что волны, бегущие по поверхности раздела жидкостей, имеют гармонический характер:

$$\xi = \zeta \exp[i(kx - \omega t)],$$

получим константу $A(t)$ и конечный вид электростатического потенциала $\Psi^{(1)}(x, z, t)$:

$$A(t) = -\frac{V\zeta \exp(-i\omega t)}{bB \operatorname{sh}(-kb)};$$

$$\Psi^{(1)}(x, z, t) = -\frac{V}{b} \zeta \frac{\operatorname{sh}[k(z-b)]}{b \operatorname{sh}(-kb)} \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (11)$$

Теперь, зная (9) и (10), можем выписать электростатические давления нулевого и первого порядков малости:

$$z = 0: \quad P_E^{(0)} = \frac{V^2}{8\pi b^2};$$

$$P_E^{(1)} = \frac{V^2}{4\pi b^2} k\zeta \operatorname{cth}(-kb) \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (12)$$

Для определения капиллярного давления на границу раздела и свободную поверхность жидкости удобно воспользоваться известным выражением

$$P_\sigma = \sigma \operatorname{div} \vec{n};$$

где вектор нормали определяется как

$$\vec{n} = \frac{\nabla F(x, y, z)}{|\nabla F(x, y, z)|} \Big|_{F(x, y, z)=0}.$$

Используя введенные выше выражения для функций $F(x, z, t)$, несложно получить $\vec{n} = \vec{e}_z \left(1 - \frac{1}{2} (\partial_x \xi)^2\right) - \vec{e}_x \partial_x \xi$. Тогда компоненты капиллярных давлений могут быть представлены через возмущения границы раздела в следующем виде:

$$P_\sigma^{(0)} = 0; \quad P_\sigma^{(1)} = -\sigma \partial_{xx} \xi^{(1)}. \quad (13)$$

ЗАДАЧИ НУЛЕВОГО И ПЕРВОГО ПОРЯДКОВ МАЛОСТИ

В нулевом порядке малости получим распределение для давлений в равновесном состоянии:

$$z = 0: \quad f_1^{(0)} - f_2^{(0)} + \frac{V^2}{8\pi b^2} = 0.$$

Здесь $f_1^{(0)}, f_2^{(0)}$ – константы интегрирования уравнений Эйлера.

Подставив найденные выражения для гидродинамических (7), электростатического (12) и капиллярного (13) давлений в систему граничных условий (1) и (2), получим задачу первого порядка малости (далее все идет без индексов порядков малости, так как он везде один):

$$z = 0: \quad \partial_z \Phi_1 = \partial_z \Phi_2; \quad \partial_z \Phi_1 = \partial_t \xi;$$

$$\rho_1 \partial_t \Phi_1 + \rho_1 g \xi - \rho_2 \partial_t \Phi_2 - \rho_2 g \xi - \sigma \partial_{xx} \xi^{(1)} = \frac{V^2}{4\pi b^2} k\zeta \operatorname{cth}(-kb) \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (14)$$

Используя ту же самую процедуру для отыскания электростатических потенциалов, найдем гидродинамические потенциалы:

$$\Phi_1 = A(t) \exp(ikx) B_1 \operatorname{ch}[k(z+a)]; \quad (15)$$

$$\Phi_2 = A(t) \exp(ikx) B_2 \operatorname{ch}[k(z-b)]. \quad (16)$$

При подстановке гидродинамического потенциала Φ_1 (15) во второе кинематическое условие (14) найдем константу $A(t)$:

$$A(t) = -\frac{i\omega \xi}{kB_1 \operatorname{sh}(ka)} \exp(-i\omega t). \quad (17)$$

При подстановке (17) в (15) и после некоторых преобразований получим конечный вид гидродинамического потенциала $\Phi_1(x, z, t)$:

$$\Phi_1 = -\frac{i\omega}{k} \zeta \frac{\operatorname{ch}[k(z+a)]}{\operatorname{sh}(ka)} \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (18)$$

Далее найдем $\Phi_2(x, z, t)$, для чего воспользуемся первым граничным условием (14):

$$\Phi_2 = -\frac{i\omega}{k} \zeta \frac{\operatorname{ch}[k(z-b)]}{\operatorname{sh}(-kb)} \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (19)$$

Теперь, зная гидродинамические потенциалы (18) и (19), мы можем вывести дисперсионное уравнение из динамического граничного условия (14). После всех алгебраических преобразований дисперсионное уравнение принимает вид:

$$\begin{aligned} & [\rho_2 \operatorname{cth}(-kb) - \rho_1 \operatorname{cth}(ka)] \omega^2 + \\ & + gk(\rho_1 - \rho_2) + \frac{V^2}{4\pi b^2} k^2 \operatorname{cth}(-kb) + \sigma k^3 = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Для подтверждения правильности всех наших вычислений проверим получившееся дисперсионное уравнение (20) при предельных переходах.

Для общего случая неустойчивости Тонкса-Френкеля (при наличии лишь одной бесконечно глубокой жидкости) дисперсионное уравнение приобретет вид:

$$\omega^2 = \frac{\sigma}{\rho} k^3 + gk - \frac{V^2}{4\pi b^2} \frac{k^2}{\rho}.$$

В этом случае необходимо принять

$$\rho_2 = 0, a \rightarrow \infty, b \rightarrow \infty.$$

Тогда дисперсионное уравнение (20) примет вид:

$$\omega^2 = gk + \frac{\sigma}{\rho_1} k^3 - \frac{E_0^2}{4\pi} \frac{k^2}{\rho_1}.$$

Для общего случая неустойчивости Тейлора (при наличии двух бесконечно глубоких жидкостей, верхняя из которых имеет большую плотность $\rho_2 > \rho_1$) дисперсионное уравнение имеет вид:

$$\omega^2 = \frac{-gk(\rho_2 - \rho_1) + \sigma k^3}{\rho_1 + \rho_2}.$$

В этом случае необходимо принять $V = 0$, $a \rightarrow \infty$, $b \rightarrow \infty$, тогда дисперсионное уравнение (20) запишется:

$$\omega^2 = \frac{-gk(\rho_2 - \rho_1) + \sigma k^3}{\rho_1 + \rho_2}.$$

Как видно, наше дисперсионное уравнение (20) при предельных переходах совпадает с уравнениями неустойчивости Тонкса-Френкеля и Тейлора, что говорит о правильности всех наших вычислений.

АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ

Для дальнейшего исследования дисперсионного уравнения запишем его в следующем виде:

$$\omega^2 = - \frac{gk(\rho_1 - \rho_2) + \frac{V^2}{4\pi b^2} k^2 \operatorname{cth}(-kb) + \sigma k^3}{[\rho_2 \operatorname{cth}(-kb) - \rho_1 \operatorname{cth}(ka)]}. \quad (21)$$

Неустойчивость возникает при отрицательном значении ω^2 (в этом случае $\exp(-i\omega t)$ принимает вещественное значение и экспоненциально возрастает со временем). Из дисперсионного уравнения (21) видно, что для осуществления устойчивых колебаний числитель дроби должен быть

больше нуля (знаменатель всегда положителен). Поэтому будем исследовать функцию $F(k)$:

$$\begin{aligned} F(k) = gk(\rho_1 - \rho_2) + \\ + \frac{V^2}{4\pi b^2} k^2 \operatorname{cth}(-kb) + \sigma k^3. \end{aligned} \quad (22)$$

Используя (22), построим графики функции $F(k)$ при различных глубинах второй жидкости и фиксированной разности потенциалов V . Как видно из рис. 2, при увеличении глубины второй жидкости область неустойчивости быстро уменьшается. Это связано с тем, что при росте расстояния b квадрат напряженности поля

$$E_0^2 = \frac{V^2}{4\pi b^2}$$

уменьшает дестабилизирующий вклад напряженности в колебания.

Далее построим графики функции $F(k)$ при различных разностях потенциалов V и фиксированной глубине второй жидкости. Как видно из рис. 3, при увеличении разности потенциалов область неустойчивости быстро увеличивается. Это связано с тем, что при росте разности потенциалов V квадрат напряженности поля

$$E_0^2 = \frac{V^2}{4\pi b^2}$$

увеличивает дестабилизирующий вклад напряженности в колебания.

Построим графики функции $F(k)$ при различных ρ_2 и фиксированной напряженности электрического поля $E_0 = -\frac{V}{4\pi b}$. Как видно из рис. 4,

при увеличении плотности второй жидкости область неустойчивости возрастает. Это связано с тем, что при росте плотности ρ_2 для длинных волн (малое волновое число k) возрастает дестабилизирующий вклад неустойчивости Тейлора.

Используя (22), построим графики функции $\omega^2(a)$ при различных b (глубина второй жидкости) и фиксированной разности потенциалов V . Как видно из рис. 5, при увеличении глубины первой жидкости квадрат частоты колебаний стремится к некоторой асимптоте. Также из графика видно, что при увеличении глубины второй жидкости квадрат частоты возрастает. Это связано с тем, что при росте расстояния b квадрат напряженности поля

$$E_0^2 = -\frac{V^2}{4\pi b^2}$$

b^2 раз, что быстро уменьшает дестабилизирующий вклад напряженности в колебания.

Используя (22), построим графики функции $F(k)$ при различных σ в случаях отсутствия и присутствия электрического поля. Как видно из рис. 6, при увеличении коэффициента поверх-

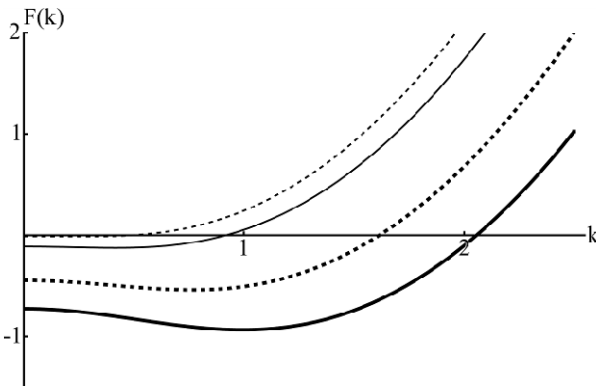


Рис. 2. Зависимость функции $F(k)$ от волнового числа k . Сплошная толстая линия для $b_1 = 2$, пунктирная толстая – для $b_2 = 2,2$, сплошная – для $b_3 = 2,6$, пунктирная – для $b_4 = 2,8$. Рассчитана при $V = 6\pi^{1/2}$; $\rho_2 = 0,6$ (здесь и далее) в безразмерных переменных, в которых $\rho_1 = 1$; $g = 1$; $\sigma = 1$.

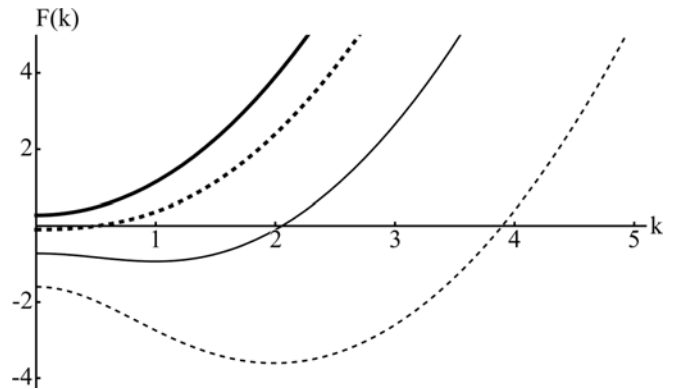


Рис. 3. Зависимость функции $F(k)$ от волнового числа k . Сплошная толстая линия для $V_1 = 2\pi^{1/2}$, пунктирная толстая – для $V_2 = 4\pi^{1/2}$, сплошная – для $V_3 = 6\pi^{1/2}$, пунктирная – для $V_4 = 8\pi^{1/2}$. Рассчитана при $b = 2$; $\rho_2 = 0,6$.

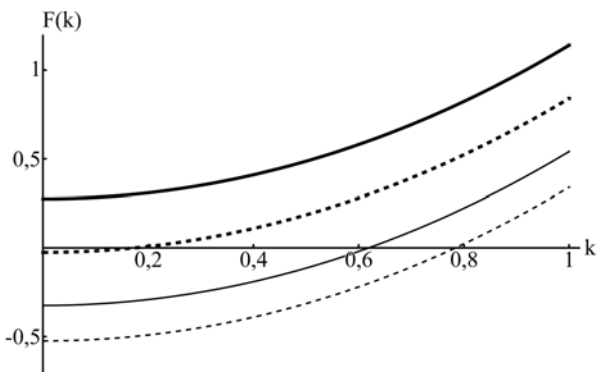


Рис. 4. Зависимость функции $F(k)$ от волнового числа k . Сплошная толстая линия для $\rho_2 = 0,6$, пунктирная толстая – для $\rho_2 = 0,9$, сплошная – для $\rho_2 = 1,2$, пунктирная – для $\rho_2 = 1,5$. Рассчитана при $V = 2\pi^{1/2}$; $b = 2$.

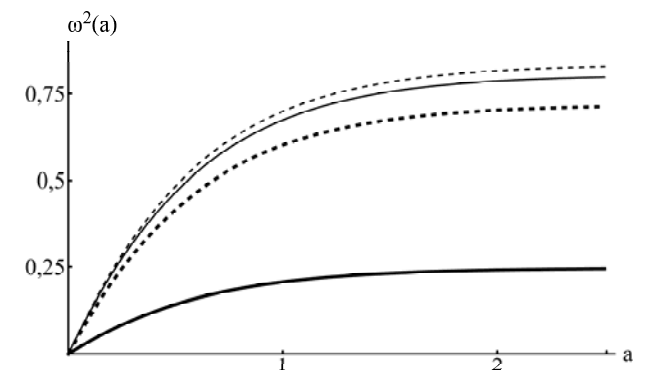


Рис. 5. Зависимость квадрата частоты колебаний жидкости ω^2 от толщины нижнего слоя жидкости a . Сплошная толстая линия для $b_1 = 3$, пунктирная толстая – для $b_2 = 6$, сплошная – для $b_3 = 9$, пунктирная – для $b_4 = 12$. Рассчитана при $V = 6\pi^{1/2}$; $\rho_2 = 0,6$.

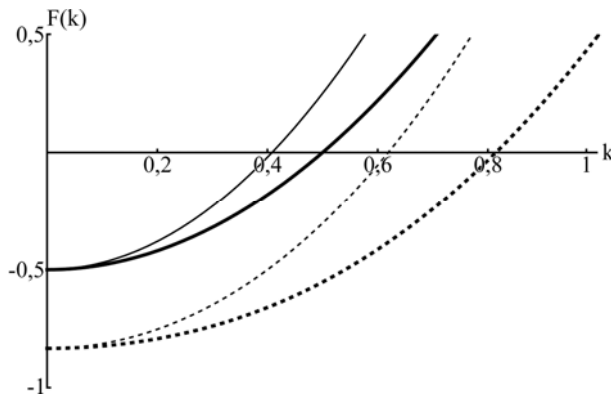


Рис. 6. Зависимость функции $F(k)$ от волнового числа k . Сплошная толстая линия для $\sigma_1 = 2$; $V = 0$, пунктирная толстая – для $\sigma_1 = 2$; $V = 6\pi^{1/2}$, сплошная – для $\sigma_2 = 3$; $V = 0$, пунктирная – для $\sigma_2 = 3$; $V = 6\pi^{1/2}$. Рассчитана при $\rho_2 = 1,5$.

ностного натяжения σ область неустойчивости уменьшается. Также из графика видно, что при воздействии электрического поля область неустойчивости возрастает. Это связано, как уже неоднократно упоминалось выше, с дестабилизирующим вкладом напряженности в колебания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном аналитическом исследовании было получено дисперсионное уравнение для капиллярно-гравитационных колебаний на заряженной поверхности раздела двух ограниченных,

несмешивающихся жидкостей. В ходе работы выяснилось, что область неустойчивости колебаний жидкости уменьшается при увеличении толщины верхнего слоя жидкости и при увеличении коэффициента межфазного натяжения. Наличие же электрического поля приводит к расширению области неустойчивости. Увеличение плотности верхней жидкости (в том числе в случае более плотной верхней жидкости) ведет к увеличению области неустойчивости вследствие увеличения дестабилизирующего вклада неустойчивости Тейлора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-01-31327 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сретенский Л.Н. *Теория волновых движений жидкости*. М.: Наука, 1977. 816 с.
2. Ле Блон П., Майсек Л. *Волны в океане*. Т. 2. М.: Мир, 1981. 366 с.
3. Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Нелинейные волны на заряженной поверхности жидкости*. Ярославль: ЯрГУ, 2006. 288 с.
4. Ширяева С.О. Линейное взаимодействие волн на заряженной границе раздела сред при наличии тангенциального разрыва поля скоростей. *ЖТФ*. 2001, **71**(3), 9–16.
5. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Федоров М.С. Капиллярный аналог эффекта «мертвой воды» в стратифицированной жидкости с заряженной границей раздела сред. *ЖТФ*. 2010, **80**(7), 8–17.
6. Григорьев А.И., Фёдоров М.С., Ширяева С.О. Влияние электрического поля на капиллярный эффект «мертвой воды». *ЖТФ*. 2012, **82**(6), 9–19.
7. Mercier M.J., Vasseur R., Dauxois T. Resurrecting Dead-water Phenomenon. *Nonlinear Proc Geoph*. 2011, **18**, 193–208.
8. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматлитгиз, 1959. 699 с.
9. Стокер Дж. *Волны на воде*. М.: ИЛ, 1959. 617 с.
10. Melcher J.R. *Field-coupled Surface Waves. A Comparative Study of Surface Coupled Electrohydrodynamics and Magnetohydrodynamics Systems*. Cambridge, 1963. 190 p.
11. Курочкина С.А., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Об устойчивости волновых течений в тонких слоях жидкости с заряженной свободной поверхностью. Часть 1. Волны малой амплитуды. *ЭОМ*. 2003, (3), 26–36.
12. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Курочкина С.А., Санасарян С.А. Нелинейные периодические волны на заряженной поверхности вязкой электропроводной жидкости. *ЭОМ*. 2004, (2), 27–31.
13. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Климов А.В., Ширяева С.О., Курочкина С.А. Об устойчивости волновых течений в тонких слоях жидкости с заряженной свободной поверхностью. Часть 2. Периодические волны конечной амплитуды в вязкой жидкости. *ЭОМ*. 2004, (4), 66–78.

Поступила 31.01.13

Summary

The article is devoted to a research of internal waves in non-mixed liquids of finite thickness with charged interface. The parameters of internal waves are shown to depend on the thickness of layers.

Keywords: stratified liquid, capillary-gravitational waves, ideal liquid.

О дрейфовых свойствах волнового пакета, распространяющегося по заряженной поверхности жидкости

Д. Ф. Белоножко, А. А. Очиров

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14/2, г. Ярославль 150000, Россия, e-mail: belonozhko@mail.ru

Построено аналитическое выражение для оценки влияния поверхностного электрического заряда на скорость дрейфа, инициируемого распространением волнового пакета по заряженной горизонтальной поверхности идеальной жидкости. Показано, что наиболее сильно поверхностный заряд влияет на дрейф, вызванный распространением волнового пакета, для которого значение волнового числа несущей волны равно величине, обратной капиллярной постоянной жидкости. Установлены общие закономерности, которым подчиняется исследованное дрейфовое движение.

Ключевые слова: дрейф Стокса, свободная поверхность, волновой пакет, перенос вещества, электрически заряженная поверхность.

УДК [532.59+532.65]:538.93

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое исследование поведения волновых возмущений на заряженной свободной поверхности жидкости началось в 30-х годах XX столетия с пионерских работ Л. Тонкса [1] и Я.И. Френкеля [2], в которых рассчитывались условия развития неустойчивости поверхности жидкости по отношению к избытку электрического заряда. Это явление лежит в основе принципа функционирования таких технических устройств, как жидкометаллические источники ионов, установки по электродиспергированию жидкостей, тесно связано с теорией грозового электричества (подробнее см. [3–5] и цитированную там литературу). Несмотря на постоянный интерес к исследованиям подобного рода со стороны специалистов самого разного профиля, до сих пор весьма слабо изучены закономерности поведения волновых возмущений при докритических – недостаточных для инициации неустойчивости – значениях поверхностной плотности электрического заряда. Интересно отметить, что докритический поверхностный электрический заряд играет роль регулятора дисперсионных свойств свободной поверхности – его величина определяет фазовую и групповую скорость волновых возмущений, способных распространяться по этой поверхности. В настоящей работе развивается аналитическая теория, позволяющая количественно оценить влияние докритического поверхностного электрического заряда на известную со времен Д.Г. Стокса способность нелинейных периодических волн вызывать дрейф жидких частичек вдоль направления распространения волны [6]. Скорость такого дрейфа пропорциональна квадрату амплитуды и частоте

волны. Задача рассматривается в постановке, учитывающей, что в общем случае периодические волны распространяются по поверхности жидкости в виде волновых пакетов.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Пусть идеальная, идеально проводящая жидкость с плотностью ρ и коэффициентом поверхностного натяжения γ заполняет полупространство $z < 0$ в декартовой прямоугольной системе координат $Oxyz$, ось Oz которой направлена вертикально вверх против направления действия поля силы тяжести \vec{g} . Принимается, что в равновесном состоянии свободная поверхность жидкости равномерно заряжена с поверхностной плотностью электрического заряда k_0 . Рассматривается задача расчета среднего дрейфа жидких частиц, вызванного распространением вдоль свободной поверхности в направлении оси Ox простейшего волнового пакета Стокса – суперпозиции двух периодических бегущих волн с одинаковыми амплитудами a и с близкими волновыми числами $k_1 = k_0 + \Delta k$ и $k_2 = k_0 - \Delta k$ (значение k_0 характеризует волновое число несущей волны, а Δk – волновое число огибающей). Для простоты считается, что амплитуда волн мала по сравнению с длиной $\lambda_0 = 2\pi/k_0$, а движение жидкости не зависит от горизонтальной координаты y .

Математическая формулировка задачи определения гидродинамического ϕ и электрического Φ потенциалов имеет вид [7]:

$$z > \xi: \nabla^2 \Phi = 0;$$

$$z < \xi: \nabla^2 \phi = 0;$$

$$z = \xi: \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial z};$$

$$-p_a + p + \frac{(\nabla \Phi)^2}{8\pi} = -\gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \left(1 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 \right)^{-3/2}; \quad \Phi = 0;$$

$$z \rightarrow \infty: \quad \nabla \Phi \rightarrow -E_0 \vec{e}_z; \quad z \rightarrow -\infty: \quad \nabla \varphi \rightarrow 0.$$

Функция $z = \xi(x, t)$ описывает изменяющуюся со временем форму свободной поверхности; p – давление в жидкости; p_a – атмосферное давление.

Поскольку явление дрейфа жидких частиц, вызванного распространением волн по свободной поверхности, – феномен второго порядка малости по амплитуде волны, то и решение задачи следует строить с надлежащей точностью. В соответствии с теорией волн малой амплитуды неизвестные величины представлялись в виде асимптотических рядов по безразмерному малому параметру $\varepsilon = ak_0$, пропорциональному отношению амплитуды несущей волны к ее длине [7]:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + O(\varepsilon^3); \quad \varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + O(\varepsilon^3);$$

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + O(\varepsilon^3).$$

Здесь нижние индексы указывают на порядок малости соответствующих слагаемых по ε , а символ Ландау O используется для обозначения порядка отброшенных слагаемых. С помощью выписанных асимптотических разложений исходная задача разбивается на задачи нулевого, первого и второго порядков малости по амплитуде волны.

В нулевом приближении получаются очевидные соотношения:

$$\Phi_0 = -E_0 z = -4\pi\kappa_0 z; \quad p_0 = -\frac{E_0^2}{8\pi} + p_a - \rho g z.$$

Здесь символом $E_0 = 4\pi\kappa_0$ обозначена напряженность однородного электрического поля над равномерно заряженной плоскостью.

Математическая формулировка задачи первого порядка малости имеет вид [7]:

$$z > 0: \quad \nabla^2 \Phi_1 = 0; \quad z < 0: \quad \nabla^2 \varphi_1 = 0;$$

$$z = 0: \quad \frac{\partial \xi_1}{\partial t} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} = 0;$$

$$-\rho g \xi_1 - \rho \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} - \frac{E_0}{4\pi} \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} + \gamma \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x^2} = 0;$$

$$\Phi_1 - E_0 \xi_1 = 0; \quad (1)$$

$$z \rightarrow \infty: \quad \nabla \Phi_1 \rightarrow 0; \quad z \rightarrow -\infty: \quad \nabla \varphi_1 \rightarrow 0.$$

Математическая формулировка задачи второго порядка малости представляется в форме [7]:

$$z > 0: \quad \nabla^2 \Phi_2 = 0; \quad (2)$$

$$z < 0: \quad \nabla^2 \varphi_2 = 0; \quad (3)$$

$$z = 0: \quad \frac{\partial \xi_2}{\partial t} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} = \xi_1 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial z^2} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \frac{\partial \xi_1}{\partial x}; \quad (4)$$

$$-\rho g \xi_2 - \rho \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} - \frac{E_0}{4\pi} \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} + \gamma \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial x^2} =$$

$$= \rho \xi_1 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial z \partial t} + \frac{E_0}{4\pi} \xi_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial z^2} +$$

$$+ \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right)^2 + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \right)^2; \quad (5)$$

$$\Phi_2 - E_0 \xi_2 = -\xi_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial z}; \quad (6)$$

$$z \rightarrow \infty: \quad \nabla \Phi_2 \rightarrow 0; \quad (7)$$

$$z \rightarrow -\infty: \quad \nabla \varphi_2 \rightarrow 0. \quad (8)$$

Для расчета поля скоростей во втором приближении по амплитуде волны необходимо последовательно решить обе задачи: сначала (1), затем (2)–(8). Однако если правильно учитывать специфику процедуры выделения средней скорости жидких частиц из общего решения, то задачу второго порядка малости (8)–(14) достаточно рассмотреть в более простой усеченной форме.

2. ПРИНЦИП РАСЧЕТА СКОРОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЖИДКОЙ ЧАСТИЦЫ

Поле скоростей, построенное в результате решения задачи, сформулированной в предыдущем пункте $\vec{U}(\vec{r}, t) = \nabla \varphi$, определяет скорость различных жидких частиц, которые с течением времени, сменяя друг друга, проходят через фиксированную точку пространства с радиус-вектором \vec{r} (эйлерово поле скоростей). Нужно учитывать, что скорость индивидуальной жидкой частички описывается лагранжевым полем скоростей $\vec{U}_L(\vec{r}, t)$, определяющим в момент времени t скорость той частички, которая при $t = 0$ находилась в точке пространства с радиус-вектором \vec{r} . Для рассматриваемой задачи во втором приближении по амплитуде волны справедлива формула перехода от эйлерова описания к лагранжевому [6]:

$$\vec{U}_L(\vec{r}, t) = \vec{U}(\vec{r}, t) + \left(\int_0^t \vec{U}(\vec{r}, \tau) d\tau \right) \cdot \nabla \vec{U}(\vec{r}, t).$$

Из выписанного соотношения несложно получить выражение для горизонтальной составляющей скорости индивидуальной жидкой частицы:

$$u_L = u(x, z, t) + \left(\int_0^t u(x, z, \tau) d\tau \right) \cdot \frac{\partial u(x, z, t)}{\partial x} +$$

$$+ \left(\int_0^t v(x, z, \tau) d\tau \right) \cdot \frac{\partial u(x, z, t)}{\partial z}.$$

Во втором приближении по амплитуде волны требуемая точность вполне обеспечивается формулой

$$u_L = u_1 + u_2 + \left(\int_0^t u_1 d\tau \right) \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x} + \left(\int_0^t v_1 d\tau \right) \cdot \frac{\partial u_1}{\partial z}, \quad (9)$$

где u_1 , v_1 – решение задачи (1), а u_2 – горизонтальная компонента поля скоростей, рассчитанного в результате решения задачи второго порядка малости (2)–(8).

Для определения средней горизонтальной дрейфовой скорости в формуле (9) необходимо отбросить быстро меняющиеся со временем периодические слагаемые, отвечающие за циклические движения жидкой частички, совершаемые ею в процессе распространения волны. Именно поэтому требуется не полное выражение для u_2 , а только постоянные и медленно меняющиеся со временем составляющие этой величины. В следующем пункте смысл понятий «быстрые» и «медленные» слагаемые будет определен более конкретно.

3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Решение задачи первого порядка малости легко получить классическими методами [7]:

$$\xi_1 = a \cos(\omega_1 t - k_1 x) + a \cos(\omega_2 t - k_2 x);$$

$$u_1 = \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = a \omega_1 \cos(\omega_1 t - k_1 x) \exp(k_1 z) + a \omega_2 \cos(\omega_2 t - k_2 x) \exp(k_2 z);$$

$$v_1 = \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} = -a \omega_1 \sin(\omega_1 t - k_1 x) \exp(k_1 z) - a \omega_2 \sin(\omega_2 t - k_2 x) \exp(k_2 z); \quad (10)$$

$$\Phi_1 = a E_0 \cos(\omega_1 t - k_1 x) \exp(-k_1 z) + a E_0 \cos(\omega_2 t - k_2 x) \exp(-k_2 z);$$

$$\omega_{1,2} = \omega_0 \pm \Delta\omega = \omega_0 \pm V_g \Delta k;$$

$$\omega_0^2 = g k_0 (1 + k_0^2 \alpha^2 - k_0 \alpha W);$$

$$V_g = \frac{g(1 + 3k_0^2 \alpha^2 - 2k_0 \alpha W)}{2\omega_0}.$$

Здесь ω_0 – средняя частота волнового движения, $V_g = (\partial\omega/\partial k)_{k=k_0}$ – групповая скорость волны, $\alpha = \sqrt{\gamma/\rho g}$ – капиллярная постоянная жидкости; $W = E_0^2 / (4\pi\sqrt{\rho g \gamma}) = 4\pi\kappa_0^2 / \sqrt{\rho g \gamma}$ – безразмерный параметр Тонкса-Френкеля, характеризующий отношение электрических и лапласовских сил на гребнях волн (безразмерный квадрат поверхностной плотности электрического заряда).

Соотношения (10) для величин ξ_1 , u_1 , v_1 , Φ_1 с помощью стандартных тригонометрических преобразований сводятся к выражениям, пропорциональным произведениям вида [8]:

$$\sim \cos(\omega_0 t - k_0 x + \beta) \cos(\Delta\omega t - \Delta k x + \chi), \quad (11)$$

где β и χ – константы, появляющиеся в результате вычислений. Произведения вида (11) описывают распространение волнового пакета, несущая модулированная составляющая которого имеет период $T = 2\pi/\omega_0$, а амплитудная огибающая – период $\tau = 2\pi/\Delta\omega \gg T$. Значения T и τ – естественные характерные временные масштабы быстрых и медленных изменений, происходящих с кинематическими и динамическими величинами задачи.

Подставляя выражения (10) в правые части соотношений (2)–(8), несложно получить для задачи второго по амплитуде волны порядка малости следующие граничные условия:

$$z = 0:$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi_2}{\partial t} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} &= 2a^2 \Delta k \omega_0 \sin(2(x\Delta k - t\Delta\omega)) + a^2 \Pi(t) - \\ &- \rho g \xi_2 - \rho \frac{\partial \Phi_2}{\partial t} - \frac{E_0}{4\pi} \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} + \gamma \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial x^2} = \\ &= a^2 \left(-2\Delta\omega^2 \rho + \frac{\Delta k^2 E_0^2}{2\pi} \right) \cos(2(x\Delta k - t\Delta\omega)) + a^2 \Pi(t); \end{aligned} \quad (12)$$

$$\Phi_2 - E_0 \xi_2 = a^2 k_0 E_0 [1 + \cos(2(x\Delta k - t\Delta\omega))] + a^2 \Pi(t).$$

Здесь $\Pi(t)$ – общее обозначение для быстро меняющихся со временем циклических слагаемых с характерным периодом $\sim T$. Эти слагаемые отвечают за быстрые циклические движения жидких частиц около положения равновесия и не вносят вклад в средний дрейф вещества вдоль свободной поверхности. Явно выписанные слагаемые характеризуются периодом $\sim \tau$.

Для определения средней дрейфовой составляющей течения достаточно рассмотреть решение задачи второго порядка малости (2), (3), (7), (8) с условиями (12) на границе, в правых частях которых отброшены «быстрые» циклические слагаемые $\Pi(t)$. Решение такой усеченной задачи легко строится:

$$u_2 = 2a^2 \omega_0 \Delta k \cos(2(x\Delta k - t\Delta\omega)) \exp(2z\Delta k). \quad (13)$$

Принимая во внимание малость Δk , при построении выражения (13) и далее пренебрегается слагаемыми порядка Δk^2 и выше.

Подставляя выражения для u_1 и v_1 из (10) вместе с соотношением (13) в (9), аналитически вычисляя возникающие интегралы, несложно перейти от описания поля скоростей в эйлеровых переменных к переменным Лагранжа. Сохраняя в полученном выражении только постоянные и медленно меняющиеся слагаемые, легко выписать соотношение для средней горизонтальной скорости жидких частиц, увлекаемых волновым пакетом в направлении распространения волны:

$$\begin{aligned}
U_d = a^2 \{ & (k_0 \omega_0 - k_0 V_g \Delta k - \omega_0 \Delta k) \exp(2z(k_0 - \Delta k)) + \\
& + (k_0 \omega_0 + k_0 V_g \Delta k + \omega_0 \Delta k) \exp(2z(k_0 + \Delta k)) + \\
& + 2\omega_0 (k_0 \exp(2zk_0) + \Delta k \exp(2z\Delta k)) \\
& \left. \cos(2\Delta k(x - tV_g)) \right\}. \quad (14)
\end{aligned}$$

4. АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

Для правильного анализа задачи следует обратить внимание на физический механизм инициации среднего дрейфового движения жидких частиц. В процессе распространения по свободной поверхности жидкости периодической волны жидкие частички совершают в вертикальной плоскости петлеобразные движения. В первом приближении по амплитуде волны часто говорят просто о движении жидких частиц, расположенных непосредственно на поверхности, по окружностям с радиусом, равным амплитуде волны [9]. Однако это приближение является довольно грубым. В связи с затуханием движения с глубиной нижняя часть траектории жидкой частички оказывается на величину порядка квадрата амплитуды волны короче верхней. В результате через период волнового движения жидкая частичка возвращается не в исходное положение, а в несколько смещенное относительно его в направлении распространения волны. С течением времени эти систематические смещения складываются в средний дрейф, скорость которого пропорциональна квадрату амплитуды волнового движения. Когда по электрически нейтральной поверхности жидкости распространяется только одна капиллярно-гравитационная периодическая волна со строго определенным волновым числом k , возникающее среднее течение называется «дрейф Стокса». Скорость дрейфа Стокса рассчитывается по формуле [6]:

$$U_s = a^2 \omega_a k \exp(2kz); \quad \omega_a = \sqrt{gk(1 + k^2 \alpha^2)}. \quad (15)$$

Здесь ω_a – круговая частота капиллярно-гравитационной волны; α – капиллярная постоянная жидкости. Наибольшую дрейфовую скорость имеют жидкие частички, находящиеся непосредственно на поверхности, – радиус их петлеобразных движений определяется амплитудой волны. С глубиной амплитуда циклических движений жидких частиц экспоненциально уменьшается, и вместе с ней уменьшается интенсивность среднего дрейфа. Для формирования дрейфа принципиально важно, чтобы движение жидких частичек имело циклический характер. Чем больше частота волнового движения, тем чаще жидкая частичка испытывает периодическое смещение вдоль направления распространения волны и поэтому тем больше скорость дрейфа.

В случае заряженной поверхности жидкости эволюция волнового возмущения может происходить не только по волновому, но и по аперидическому закону. На рис. 1 на плоскости безразмерных параметров $(\alpha k, W)$, характеризующих волновое число и поверхностный заряд, построена кривая устойчивости волновых возмущений заряженной свободной поверхности, определяемая уравнением [2]:

$$W_c = \frac{1}{\alpha k} + \alpha k. \quad (16)$$

Область 1 под кривой $W < W_c$ соответствует волновым возмущениям, на гребнях которых капиллярные силы преобладают над электрическими, и эволюция возмущения происходит по законам распространения бегущей волны. Область 2 над кривой соответствует условиям $W > W_c$, при которых на гребне волнового возмущения любой малой амплитуды электрические силы преобладают над капиллярными, вызывая экспоненциальный рост амплитуды возмущения без каких-либо периодических составляющих движения. Этот режим эволюции возмущения представляет собой начальную стадию развития неустойчивости заряженной поверхности жидкости по отношению к избытку электрического заряда. На практике при $W > W_c$ на поверхности жидкости наблюдается формирование конусообразных выступов – конусов Тейлора, с которых происходит эмиссия маленьких сильно заряженных капелек в перпендикулярном к свободной поверхности направлении [3–5].

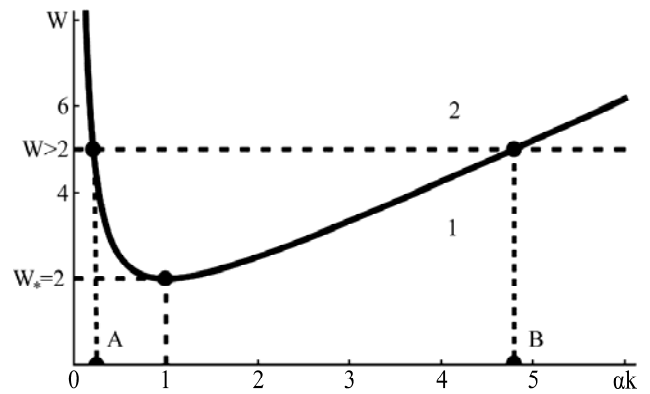


Рис. 1. Граница раздела области устойчивости и неустойчивости заряженной поверхности жидкости по отношению к избытку электрического заряда на плоскости безразмерных параметров $(\alpha k, W)$, характеризующих волновое число и квадрат поверхностной плотности электрического заряда.

Для настоящего рассмотрения принципиально важно, что при $W < W_c$ эволюция волновых возмущений реализуется в виде бегущих волн, а при $W > W_c$ возмущение эволюционирует по аперидическому закону (с частотой, равной нулю). Очевидно, что требующее циклического движения явление дрейфа реализуется только в усло-

виях $W < W_c$. На самом деле ограничение еще сильнее. Как видно из рис. 1, если величина поверхностной плотности электрического заряда превышает значение, при котором $W > W_* = 2$, в бесконечном спектре инфинитезимальных волновых возмущений, существующих на свободной поверхности уже в силу теплового движения молекул жидкости, имеются неустойчивые волновые числа, соответствующие аperiodически нарастающим возмущениям. На рис. 1 для проведенного штрихом некоторого уровня $W = \text{const} > 2$ интервал неустойчивых волновых чисел обозначен АВ. Нарастание амплитуд неустойчивых возмущений приводит к формированию на свободной поверхности сильно нелинейных структур – конусов Тейлора, которые изменяют динамику свободной поверхности до такой степени, что развитая в настоящем изложении модель распространения слабо нелинейных волн перестает правильно описывать физическую ситуацию. Таким образом, выражение (14) правомерно использовать только для описания дрейфового движения, вызванного волновыми возмущениями при докритически ($W < 2$) заряженной свободной поверхности жидкости.

Из рис. 1 видно, что волновое число $k_* = \alpha^{-1}$ (для которого $\alpha k_* = 1$) обладает примечательным свойством: пороговое значение параметра W , выше которого возмущение с таким волновым числом становится неустойчивым, равно $W_* = 2$, тогда как для всех остальных волновых чисел пороговое значение W_c больше. Значение волнового числа $k_* = \alpha^{-1}$ с точки зрения неустойчивости заряженной поверхности по отношению к избытку электрического заряда соответствует волновому возмущению, наиболее чувствительному к наличию поверхностного заряда [1–5]. Представляется интересным обратить особое внимание на дрейф, инициируемый возмущением с таким волновым числом.

На рис. 2 показано поведение скорости среднего дрейфового течения, вызванного распространением волн по электрически нейтральной поверхности жидкости ($W = 0$), в зависимости от горизонтальной координаты для двух модельных ситуаций: классический дрейф Стокса и дрейф, вызванный распространением простейшего волнового пакета. В качестве параметров жидкости использовались характеристики воды: $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$, $\gamma = 72 \text{ дин/см}$.

Постоянная скорость дрейфа Стокса U_S рассчитана по формуле (15) в предположении, что среднее течение вызвано гармонической бегущей волной с волновым числом $k = k_* = \alpha^{-1} = 3,7 \text{ см}^{-1}$ и амплитудой $a = a_0 = 0,10 \times \lambda_0 = 0,10 \times 2\pi/k_0 \approx 0,17 \text{ см}$. Дрейфовое движение оценивалось на уровне $z = 0$.

Периодическая кривая на рис. 2 описывает дрейфовую скорость U_d , связанную с распространением волнового пакета, образованного суперпозицией двух гармонических бегущих волн с равными амплитудами ($a = a_0/2 \approx 0,08 \text{ см}$) и мало отличающимися волновыми числами ($k_{1,2} = k_* \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$). Зависимость построена по формуле (14) при $k_0 = k_*$, $z = 0$ в момент времени $t = 0$. С течением времени эта зависимость смещается вправо с групповой скоростью $V_g \approx 23 \text{ см/с}$.

Из рис. 2 видно, что в отличие от классического дрейфа Стокса распространение по поверхности волнового пакета вызывает не постоянное, а периодически изменяющееся вдоль направления распространения волны дрейфовое движение. Как и в случае с постоянным дрейфом Стокса, имеет место пропорциональность квадрату амплитуды, вызывающей дрейф волны. Амплитуда несущей волны волнового пакета оказывается модулированной – она изменяется вдоль горизонтальной оси. В результате дрейф максимален там, где амплитуда несущей волны максимальна (в точках экстремумов огибающей), и минимален там, где амплитуда несущей волны минимальна (в точках горизонтальной оси, в которых образующая волнового пакета пересекает нулевой невозмущенный уровень). Средняя – в смысле усреднения по периоду огибающей – дрейфовая скорость оказывается примерно вдвое меньше скорости классического дрейфа Стокса.

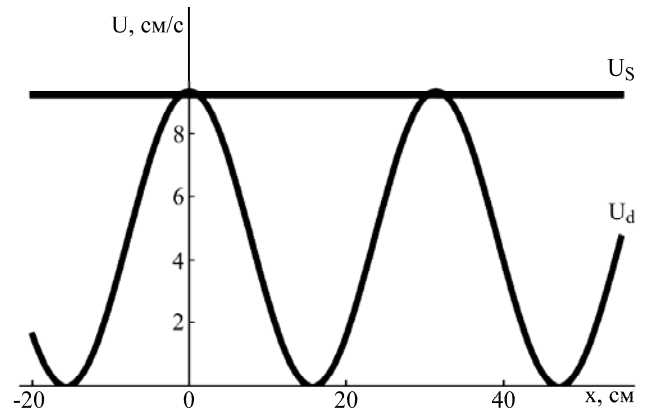


Рис. 2. Скорость дрейфа Стокса U_S , рассчитанная по формуле (15), при $k = \alpha^{-1} \approx 3,7 \text{ см}^{-1}$; $a = a_0 = 0,17 \text{ см}$; $z = 0$, и скорость дрейфа U_d , вызванного волновым пакетом, рассчитанная по формуле (14), при $k_0 = 3,7 \text{ см}^{-1}$, $a = a_0/2 \approx 0,08 \text{ см}$; $\Delta k = 0,10 \text{ см}^{-1}$; $z = 0$; $t = 0$. Жидкость – вода: $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$, $\gamma = 72 \text{ дин/см}$.

Из формулы для круговой частоты ω_0 волнового движения, записанной после соотношений (10), видно, что с увеличением поверхностной плотности заряда (с увеличением W) значение ω_0 уменьшается. Для $k_0 = k_* = \alpha^{-1}$ она обращается в ноль при достижении параметром значения $W = 2$, выше которого поверхность становится

неустойчивой. Как было отмечено, частота волнового движения отвечает за периодичность систематического смещения жидкой частички в направлении распространения волны. При $\omega_0 = 0$ жидкая частичка перестает совершать петлеобразные движения и среднее дрейфовое движение прекращается. Таким образом, для волны с длиной $\lambda = 2\pi/k_* = 2\pi\alpha$ диапазон изменения скорости дрейфового движения за счет изменения поверхностного заряда составляет от максимального значения при $W = 0$ (при нулевой поверхностной плотности заряда) до нуля при $W = W_* = 2$. На рис. 3 показаны скорости дрейфового движения, вызываемого волновым пакетом со средним волновым числом $k_0 = \alpha^{-1} = 3,7$, при различных значениях параметра W .

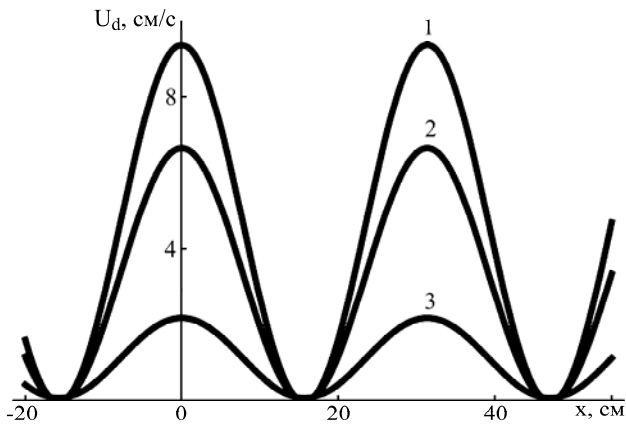


Рис. 3. Скорость дрейфа U_d (см. рис. 2) при различных значениях поверхностной плотности W электрического заряда: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 1,9.

При докритических значениях поверхностной плотности заряда ($0 \leq W < 2$) чувствительность скорости дрейфа к изменению величины поверхностного заряда существенно снижается с удалением значения волнового числа от величины $k_* = \alpha^{-1}$ как в область коротких, так и в сторону более длинных волн. Рис. 4 и 5 иллюстрируют влияние электрического заряда на скорость среднего течения, вызванного волновыми пакетами, для которых волновые числа k_0 несущей волны равны $0,5\alpha^{-1}$ и $2\alpha^{-1}$. Непосредственным расчетом по формуле (14) несложно убедиться, что при $k \neq k_*$ изменение значений от $W = 0$ до $W = 2$ также уменьшает скорость дрейфа. Интенсивность дрейфа уменьшается от максимального значения при $W = 0$ до некоторой положительной величины, составляющей определенную долю от максимального значения при $W = 2$. Только для волнового числа $k_* = \alpha^{-1}$ относительное уменьшение скорости дрейфа, достигаемое при $W = 2$, составляет 100% от максимального значения, соответствующего $W = 0$. В предельных случаях (при $k_0 \ll \alpha^{-1}$ и при $k_0 \gg \alpha^{-1}$) относительное

уменьшение скорости при $W = 2$ является незначительным.

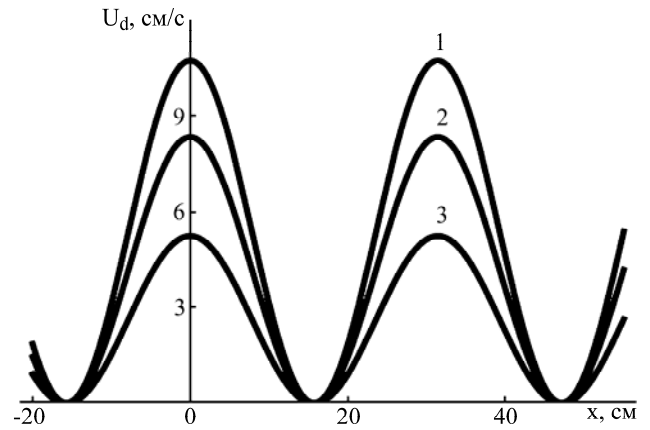


Рис. 4. Зависимость, аналогичная зависимости на рис. 3, построенная для скорости дрейфа, который вызван волновым пакетом со средним волновым числом $k_0 = 0,5\alpha^{-1} \approx 1,8 \text{ см}^{-1}$ и амплитудой образующих его волн $a = 0,08 \text{ см}$.

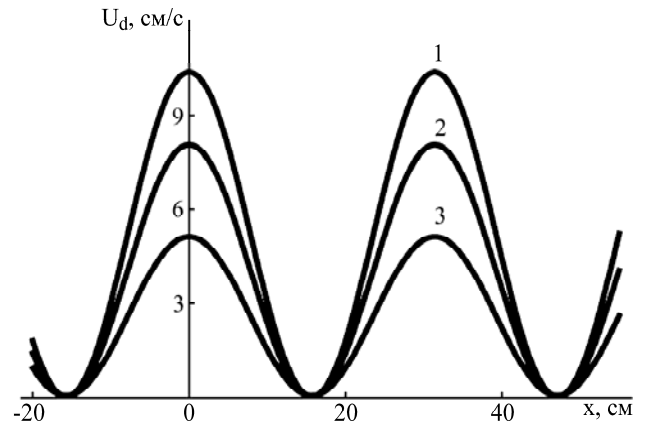


Рис. 5. Зависимость, аналогичная зависимости на рис. 3, построенная для скорости дрейфа, который волновым пакетом со средним волновым числом $k_0 = 2\alpha^{-1} \approx 7,4 \text{ см}^{-1}$ и амплитудой образующих его волн $a = 0,08 \text{ см}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях, когда величина поверхностной плотности электрического заряда недостаточна для развития неустойчивости горизонтальной заряженной поверхности жидкости по отношению к избытку заряда, распространение волнового пакета по свободной поверхности инициирует поверхностный дрейф жидких частиц в направлении его распространения. Скорость этого дрейфа пропорциональна квадрату амплитуды волнового пакета и периодически изменяется вдоль его огибающей. В местах пересечения огибающей с равновесным горизонтальным уровнем скорость дрейфа уменьшается до нуля, а вблизи экстремумов огибающей достигает максимального значения. Дрейф на электрически нейтральной поверхности наиболее интенсивен, а при увеличении поверхностной плотности заряда его скорость уменьшается. Наиболее чувствительным к изменениям поверхностной плотности

электрического заряда является дрейф, связанный с распространением волнового пакета, для которого волновое число несущей волны равно величине, обратной к капиллярной постоянной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tonks L. A Theory of Liquid Surface Rupture by Uniform Electric Field. *Phys. Rev.* 1935, **48**, 562–568.
2. Френкель Я.И. К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме. *ЖЭТФ*. 1936, **6**(4), 348–350.
3. Коженков В.И., Фукс Н.А. Электрогидродинамическое распыление жидкости (обзор). *Успехи химии*. 1976, **45**(12), 2274–2284.
4. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Шевченко С.И. ЭГД неустойчивости в дисперсных системах (обзор). *Научное приборостроение*. 1991, **1**(3), 25–43.
5. Шевченко С.И., Григорьев А.И., Ширяева С.О. ЭГД распыление жидкости (обзор). *Научное приборостроение*. 1991, **1**(4), 3–21.
6. Ле Блон П., Майсек Л. *Волны в океане*. Ч.1. М.: Мир, 1981. 480 с.
7. Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Нелинейные волны на заряженной поверхности жидкости*. Ярославль: ЯрГУ, 2006. 288 с.
8. Островский Л.А., Потапов А.И. *Введение в теорию модулированных волн*. М.: Физматлит. 2003. 400 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Т.6. Гидродинамика*. М.: Наука, 1986. 736 с.

Поступила 14.05.13

Summary

An analytical expression is constructed to estimate the influence of a surface electric charge on a drift velocity caused by propagation of the wave packet on a horizontal surface of inviscid fluid. It has been shown that the surface electric charge acts on the drift most effectively if the wavenumber of the carrier wave is equal to the value being inversed of capillary constant. Common regularities of the drift motion are established.

Keywords: Stokes drift, free surface, wave packet, mass transfer, electrically charged surface.

Численное моделирование состава газовой фазы в тлеющем разряде с электролитным катодом

Н. А. Сироткин, А. В. Хлюстова, **А. И. Максимов**

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: kav@isc-ras.ru

Представлены результаты численного анализа состава газовой фазы с учетом переноса растворенного вещества. Расчеты показали, что основным положительным ионом является H_2O^+ , а концентрация возбужденных атомов натрия в зоне плазмы достаточна для появления резонансной спектральной линии атома металла.

Ключевые слова: тлеющий разряд, численное моделирование, состав газовой фазы.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Зажигание газового разряда над поверхностью электролитного катода приводит к появлению динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Поверхность электролитного катода бомбардируется энергичными положительными ионами, которые вызывают протекание химических и физических процессов, как в жидкой, так и в газовой фазе. Ионная бомбардировка электролитного катода приводит также к переносу из раствора в газовую фазу нейтральных и заряженных частиц его компонентов, в том числе и нелетучих [1–3]. Таким образом, уже в начальный момент горения над поверхностью раствора меняется состав газовой фазы, в которой горит разряд. Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом имеет одно существенное отличие от классического тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами, а именно: в эмиссионном спектре разряда присутствуют спектральные линии, относящиеся к материалу катода [4, 5].

Авторы [6] численными методами анализировали состав газовой фазы в приэлектродных областях в системе тлеющего разряда с двумя электролитными электродами. При теоретическом расчете учитывались следующие химические частицы: одноатомные (Ar , Ar^+ , C^+ , C , C^- , H^+ , H , H^- , O^+ , O , O^- , N , N^+), двухатомные (C_2 , C_2^- , C_2^+ , CH , CH^+ , CH^- , CN , CN^- , CN^+ , CO , CO^+ , CO^- , H_2 , H_2^+ , N_2 , N_2^- , N_2^+ , NH , NH^+ , NH^- , NO , NO^- , NO^+ , O_2 , O_2^- , O_2^+ , OH , OH^- , OH^+) и многоатомные частицы (C_2N , C_2O , C_3 , CNN , CNO , CO_2 , CO_2^- , N_2O , N_2O_2 , N_3 , NCN , NO_2 , NO_2^- , O_3 , C_2N_2 , C_3O_2 , C_4 , C_4N_2 , C_5 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3). Расчёт проводился для двух начальных условий: 99% воздух – 1% водяной пар и 45% водяной пар – 55% воздуха. В первом случае основным компонентом газовой фазы является молекулярный азот N_2 , во втором – вода и азот. Электроней-

тральность плазмообразующего газа в первом случае достигается в основном рекомбинацией электронов с NO^+ , во втором – H_3O^+ , NO^+ и электронов. При первоначальном 45% содержании водяного пара для всех температур в газовой фазе наблюдается большое количество таких частиц, как OH и H . Авторами было отмечено, что данные, полученные при соотношении 45% паров воды 55% воздуха, хорошо согласуются с экспериментальными оценками влажности воздуха (30–40%) в катодной области горения разряда. Стоит отметить, что при этом расчете не учитывались частицы, относящиеся к жидкой фазе, и в частности растворенное вещество.

Определить концентрации всех частиц, находящихся в зоне горения разряда, какими-либо экспериментальными методами крайне трудно. Например, спектральными методами можно определить лишь интенсивности излучения полос некоторых активных частиц: возбужденных молекул плазмообразующего газа и продуктов их распада, фрагментов молекул растворителя и возбужденных атомов растворенного вещества: O , N , Na , N_2 , OH , NO . Зондовые методы позволяют определить концентрацию электронов в зоне плазмы [7]. Цель данной работы – определение состава газовой фазы над поверхностью электролитного катода при зажигании электрического разряда. Нами была предпринята попытка теоретически вычислить концентрации частиц, образующихся в ходе горения разряда. Преимущество данного подхода в том, что учитываются многие условия, такие как температура в зоне плазмы, распыление растворителя и растворенного вещества, постоянное значение концентрации электронов, определяемой током разряда. Также мы решили выяснить, будет ли расчетная концентрация возбужденных атомов металла, предшественником которого является катион соли в растворе, достаточной для появления его спектральной линии в эмиссионном спектре.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для оценки состава газовой фазы были выбраны реакции (138) с участием как молекул исходного газа, так и различных частиц, образующихся в зоне плазмы (в газовой фазе): O_2 , N_2 , H_2O , H_2 , NO , H , O , OH^\cdot , NO_2 , N_2O , HNO , HO_2 , O_3 , NO_3 , H_2O_2 , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, N_2^+ , O_2^+ , HNO_2 , N , O_2^\cdot , H_2O^+ , HNO_3 , Na , Cl , Na^\cdot , Cl_2 , HCl , NaO , NaO_2 , $NaNO$, Na^+ , Cl^- , e , H^\cdot , OH^- , O_2^- , O^- , N_2^- .

Список всех реакций представлен в табл. 1. Константы скорости каждой реакции пересчитывались с учетом температуры в зоне плазмы. Для наших расчетов использовалось значение 1000К.

На основе этих реакций была составлена система, содержащая 41 дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации каждой частицы с течением времени:

$$\frac{dC_i}{dt} = \pm k_1 \cdot C_1 \cdot C_i \pm k_2 \cdot C_2 \cdot C_i \dots \pm k_n \cdot C_n \cdot C_i.$$

Все эти уравнения, а также константы скоростей реакции были внесены в программу Maple 14 и далее решены численно. Для решения дифференциальных уравнений в численном виде используется функция dsolve с параметром numeric или type=numeric. При этом решение возвращается в виде специальной процедуры, по умолчанию реализующей широко известный метод решения дифференциальных уравнений Рунге–Кутта–Фелберга порядков 4 и 5 (в зависимости от условий адаптации решения к скорости его изменения). Также с помощью параметра 'abserr' = 10^{-7} задавалась величина абсолютной погрешности решения. Maple реализует адаптируемые к ходу решения методы, при которых шаг решения h автоматически меняется, подстраиваясь под условия решения. Так, если прогнозируемая погрешность решения становится больше заданной, шаг решения автоматически уменьшается. Решение производилось в интервале времени $t = 0-0,1$ с.

Расчеты проводились для системы тлеющего разряда точечно-планарного типа при атмосферном давлении. Металлический электрод – анод расположен над поверхностью электролитного катода на расстоянии 1 мм. Ток разряда – 25 мА. Раствор NaCl с концентрацией 0,1 моль/л. Напряженность поля составляет 10^3 В/см, катодное падение потенциала – 500 В [13].

При расчетах было сделано допущение, что концентрация электронов постоянна и определяется током разряда. Известно, что

$$j = e \cdot n_e \cdot \mu \cdot E, \text{ где } j = \frac{I}{S},$$

отсюда можно оценить концентрацию электронов, зная ток разряда:

$$n(e) = \frac{I}{S \cdot e \cdot \mu \cdot E},$$

где I – сила тока разряда (25 мА); S – площадь сечения разряда ($0,03 \text{ см}^2$); E – напряженность поля в положительном столбе разряда (1000 В/см) [13]; μ – подвижность электронов; e – заряд электрона.

Для расчета значений подвижности электронов использовались данные [14] по скоростям дрейфа электронов в воздухе и водяном паре в зависимости от приведенного значения напряженности E/N .

Концентрация частиц в зоне разряда рассчитывалась по формуле

$$N = \frac{P \cdot V \cdot N_A}{R \cdot T},$$

где P – давление (1 атм.); T – температура в зоне разряда (1000К); V – объем положительного столба разряда ($V = l \cdot S = 0,8 \cdot 0,03 = 0,024 \text{ см}^3$); R – газовая постоянная; N_A – постоянная Авогадро.

Концентрации частиц в зоне разряда $N = 7,34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в наших условиях приведенное значение напряженности составило 13,6 Тд. Для воздуха значение подвижности электронов μ равняется $2450 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, для водяного пара – $301 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ соответственно [14]. Следовательно, концентрация электронов в зоне горения разряда для воздуха составляет $2,12 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, для водяного пара $n(e) = 1,73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Появление атома металла в газовой фазе учитывалось полной скоростью переноса раствора [14]. Было предположено, что скорость катионов и анионов пропорциональна полному потоку из раствора с учетом мольной доли растворенного вещества. В процессе распыления раствора происходит гетерогенная диссоциация с образованием Na^+ и Cl^- , и в газовой фазе растворенное вещество появляется именно в виде ионов. Общий поток частиц из раствора $N = 3,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. С учетом объема положительного столба разряда эта величина будет равной $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, для Na^+ и Cl^- – $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ (для раствора с 0,1 мольной доли растворенной соли).

Результаты расчетов представлялись графически в виде кривых изменения концентрации частицы во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было получено решение системы уравнений для двух случаев: атмосфера воздуха со значениями концентрации электронов $n_e = 2,12 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и водяного пара – $1,73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Это численное значение концентрации электронов согласуется

Таблица 1

№ п/п	Реакция	$k, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	№ п/п	Реакция	$k, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$
1 ^[8]	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$3,649 \cdot 10^{-24}$	70 ^[8]	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$9,827 \cdot 10^{-14}$
2 ^[8]	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$6,555 \cdot 10^{-21}$	71 ^[8]	$\text{HNO} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$1,48 \cdot 10^{-15}$
3 ^[8]	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$4,037 \cdot 10^{-18}$	72 ^[8]	$\text{HNO} + \text{HNO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO} + \text{H}_2$	$3,67 \cdot 10^{-13}$
4 ^[8]	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$5,18 \cdot 10^{-21}$	73 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{HNO} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$8,221 \cdot 10^{-13}$
5 ^[8]	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$9,369 \cdot 10^{-12}$	74 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1,022 \cdot 10^{-10}$
6 ^[8]	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,406 \cdot 10^{-18}$	75 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}$	$2,027 \cdot 10^{-13}$
7 ^[8]	$\text{H} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	$1,001 \cdot 10^{-32}$	76 ^[8]	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$	$1,737 \cdot 10^{-10}$
8 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$	$9,369 \cdot 10^{-12}$	77 ^[8]	$\text{OH} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$5,627 \cdot 10^{-11}$
9 ^[8]	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$	$2,406 \cdot 10^{-18}$	78 ^[8]	$\text{OH} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}_2$	$5,081 \cdot 10^{-11}$
10 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,001 \cdot 10^{-32}$	79 ^[8]	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$8,214 \cdot 10^{-12}$
11 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$9,754 \cdot 10^{-27}$	80 ^[8]	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}$	$1,164 \cdot 10^{-10}$
12 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,847 \cdot 10^{-17}$	81 ^[8]	$\text{H} + \text{HNO} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$	$5,499 \cdot 10^{-13}$
13 ^[8]	$\text{H} + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$4,105 \cdot 10^{-19}$	82 ^[8]	$\text{N} + \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$3,788 \cdot 10^{-12}$
14 ^[8]	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,207 \cdot 10^{-20}$	83 ^[8]	$\text{N} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$7,767 \cdot 10^{-12}$
15 ^[8]	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$1,155 \cdot 10^{-39}$	84 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$5,892 \cdot 10^{-12}$
16 ^[8]	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1,29 \cdot 10^{-31}$	85 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$4,47 \cdot 10^{-12}$
17 ^[8]	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,757 \cdot 10^{-31}$	86 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,123 \cdot 10^{-12}$
18 ^[8]	$\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + h\nu$	$2,82 \cdot 10^{-21}$	87 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	$8,501 \cdot 10^{-11}$
19 ^[8]	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + h\nu$	$3,55 \cdot 10^{-21}$	88 ^[8]	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$2,043 \cdot 10^{-11}$
20 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$2,092 \cdot 10^{-37}$	89 ^[8]	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$5,303 \cdot 10^{-11}$
21 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,382 \cdot 10^{-31}$	90 ^[8]	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$1,116 \cdot 10^{-33}$
22 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,275 \cdot 10^{-32}$	91 ^[8]	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ONO}_2$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
23 ^[8]	$\text{O} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$6,035 \cdot 10^{-32}$	92 ^[8]	$\text{O} + \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2$	$6,897 \cdot 10^{-33}$
24 ^[8]	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$9,296 \cdot 10^{-14}$	93 ^[8]	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$5,135 \cdot 10^{-32}$
25 ^[8]	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$2,28 \cdot 10^{-35}$	94 ^[8]	$\text{O} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,549 \cdot 10^{-33}$
26 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$4,684 \cdot 10^{-35}$	95 ^[8]	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1,661 \cdot 10^{-13}$
27 ^[8]	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,662 \cdot 10^{-35}$	96 ^[8]	$\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$1,683 \cdot 10^{-14}$
28 ^[8]	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$2,594 \cdot 10^{-10}$	97 ^[8]	$\text{H} + \text{H} + \text{Na} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Na}$	$3,986 \cdot 10^{-31}$
29 ^[8]	$\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$7,57 \cdot 10^{-10}$	98 ^[8]	$\text{H} + \text{OH} + \text{Na} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}$	$6,033 \cdot 10^{-32}$
30 ^[8]	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,001 \cdot 10^{-11}$	99 ^[8]	$\text{Cl} + \text{HNO} \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}$	$3,357 \cdot 10^{-9}$
31 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$1,639 \cdot 10^{-16}$	100 ^[8]	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$	$2,19 \cdot 10^{-32}$
32 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{NO}$	$2,298 \cdot 10^{-17}$	101 ^[8]	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$2,776 \cdot 10^{-16}$
33 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,072 \cdot 10^{-10}$	102 ^[8]	$\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}$	$1,055 \cdot 10^{-14}$
34 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$4,104 \cdot 10^{-15}$	103 ^[8]	$\text{Cl} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{N}_2$	$1,72 \cdot 10^{-11}$
35 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,666 \cdot 10^{-17}$	104 ^[8]	$\text{Na} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{N}_2$	$6,703 \cdot 10^{-11}$
36 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	$1,09 \cdot 10^{-15}$	105 ^[8]	$\text{Na} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NaO} + \text{NO}$	$1,661 \cdot 10^{-13}$
37 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_3$	$2,547 \cdot 10^{-14}$	106 ^[8]	$\text{Na} + \text{NO} \rightarrow \text{NaNO}$	$1,661 \cdot 10^{-07}$
38 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,231 \cdot 10^{-12}$	107 ^[8]	$\text{Na} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NaNO} + \text{N}_2$	$5,502 \cdot 10^{-36}$
39 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,666 \cdot 10^{-17}$	108 ^[8]	$\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaO}_2$	$2,756 \cdot 10^{-6}$
40 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,231 \cdot 10^{-12}$	109 ^[8]	$\text{Na} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{N}_2$	$1,123 \cdot 10^{-30}$
41 ^[8]	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$5,668 \cdot 10^{-12}$	110 ^[8]	$\text{Cl}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}_2$	$5,99 \cdot 10^{-14}$
42 ^[8]	$\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	$6,525 \cdot 10^{-14}$	111 ^[8]	$\text{Cl}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NCl} + \text{Cl}$	$6,029 \cdot 10^{-11}$
43 ^[8]	$\text{N}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	$1,461 \cdot 10^{-12}$	112 ^[8]	$\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}$	$3,313 \cdot 10^{-11}$

44 ^[8]	$O_2 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$1,287 \cdot 10^{-12}$	113 ^[8]	$Na + HCl \rightarrow NaCl + H$	$1,001 \cdot 10^{-11}$
45 ^[8]	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O + O_3$	$1,028 \cdot 10^{-11}$	114 ^[8]	$Na + H_2O \rightarrow \text{продукт}$	$1,924 \cdot 10^{-11}$
46 ^[8]	$H_2O_2 + H_2 \rightarrow OH + OH + H_2$	$1,116 \cdot 10^{-12}$	115 ^[8]	$Na + O + O \rightarrow O_2 + Na$	$1,001 \cdot 10^{-29}$
47 ^[8]	$H_2O_2 + N_2 \rightarrow OH + OH + N_2$	$3,144 \cdot 10^{-13}$	116 ^[9]	$Na + H_2O^+ \rightarrow Na^+ + H_2O$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
48 ^[8]	$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + H_2O_2$	$2,811 \cdot 10^{-12}$	117 ^[10]	$H_2O + e \rightarrow H^- + OH$	$5 \cdot 10^{-11}$
49 ^[8]	$O_2^* + H \rightarrow OH + O$	$1,001 \cdot 10^{-09}$	118 ^[10]	$H_2O + e \rightarrow OH^- + H$	$1,3 \cdot 10^{-11}$
50 ^[8]	$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$	$2,456 \cdot 10^{-15}$	119 ^[10]	$O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2^- + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-29}$
51 ^[8]	$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$	$7,003 \cdot 10^{-13}$	120 ^[10]	$O_2 + H_2O + e \rightarrow O_2^- + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-29}$
52 ^[9]	$H_2O^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + H_2O$	$2,19 \cdot 10^{-32}$	121 ^[10]	$H^- + OH \rightarrow H_2O + e$	$1 \cdot 10^{-9}$
53 ^[9]	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	122 ^[10]	$H^- + H \rightarrow H_2 + e$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
54 ^[9]	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	123 ^[10]	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
55 ^[9]	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	$4,93 \cdot 10^{-10}$	124 ^[10]	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
56 ^[9]	$H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow H_5O_2^+ + O_2$	$1,7 \cdot 10^{-33}$	125 ^[10]	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2 + O + e$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
57 ^[9]	$H_5O_2^+ + 2H_2O \rightarrow H_7O_3^+ + O_2$	$1 \cdot 10^{-33}$	126 ^[10]	$O^- + H_2 \rightarrow OH^- + H$	$3 \cdot 10^{-11}$
58 ^[9]	$O_2^+ + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O_3^+ + O_2$	$2,9 \cdot 10^{-28}$	127 ^[10]	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$2 \cdot 10^{-10}$
59 ^[9]	$O_2^+ + H_2O + N_2 \rightarrow H_2O_3^+ + N_2$	$2,8 \cdot 10^{-28}$	128 ^[10]	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
60 ^[8]	$NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2$	$1,555 \cdot 10^{-16}$	129 ^[10]	$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
61 ^[8]	$NO + HNO \rightarrow N_2O + OH$	$4,227 \cdot 10^{-16}$	130 ^[10]	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
62 ^[8]	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_3$	$5,436 \cdot 10^{-16}$	131 ^[10]	$H^- + Cl \rightarrow HCl + e$	$1 \cdot 10^{-9}$
63 ^[8]	$NO + O_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO_2$	$7,746 \cdot 10^{-41}$	132 ^[11]	$O_2 + e \rightarrow O^- + O$	$8 \cdot 10^{-14}$
64 ^[8]	$NO + O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$	$2,241 \cdot 10^{-34}$	133 ^[11]	$H_2 + e \rightarrow H^- + H$	$5,1 \cdot 10^{-14}$
65 ^[8]	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$	$1,09 \cdot 10^{-15}$	134 ^[11]	$N_2 + e \rightarrow N^- + N$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
66 ^[8]	$NO_2 + NO_2 \rightarrow 2NO + O_3$	$2,547 \cdot 10^{-14}$	135 ^[11]	$NO + e \rightarrow O^- + N$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
67 ^[8]	$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	$1,254 \cdot 10^{-13}$	136 ^[12]	$H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + e + e$	$1,50 \cdot 10^{-9}$
68 ^[8]	$NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$4,408 \cdot 10^{-13}$	137 ^[9]	$Cl^- + H \rightarrow HCl + e$	$1 \cdot 10^{-9}$
69 ^[8]	$NO_3 + N_2 \rightarrow NO_2 + O + N_2$	$2,412 \cdot 10^{-12}$	138 ^[12]	$Na^+ + e + e \rightarrow Na + e$	$1 \cdot 10^{-10}$

с экспериментально полученными данными [15] ($n_e \approx 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

На рис. 1 представлены результаты расчетов для основных частиц. Как можно было предполагать, основными нейтральными частицами являются азот и кислород как для воздуха, так и для водяного пара. Однако если в первом случае стационарные концентрации N_2 и O_2 немного отличны ($1,3 \cdot 10^{17}$ и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно), то во втором они одинаковы. Расчеты показали высокую концентрацию озона в газовой фазе $5 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для воздуха и водяного пара соответственно.

Как видно, для обоих случаев кривые имеют качественно аналогичный вид. Для молекул азота и кислорода кривые с минимумом, выходящие на стационарное значение через 0,025–0,03 с, по видимому, связаны с установлением стационарного режима горения разряда. Сложный характер

зависимостей подтверждает и сложный механизм протекания реакций в зоне плазмы, а минимум на кривых и дальнейшее увеличение концентраций для исходных частиц можно объяснить образованием кислорода и азота из активных частиц – продуктов реакций на первых стадиях процесса.

Для всех частиц время выхода на стационарное значение составляет порядка 0,03 с. Следует отметить достаточно высокую концентрацию озона в газовой фазе: значение концентрации составляет $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Этот результат становится понятным с учетом высокой концентрации атомарного кислорода в зоне плазмы ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Наши расчеты показали относительно высокое содержание HO_2 и OH частиц в газовой фазе (10^8 см^{-3}), в то время как концентрация пероксида водорода составила всего 10^3 – 10^4 см^{-3} . Было

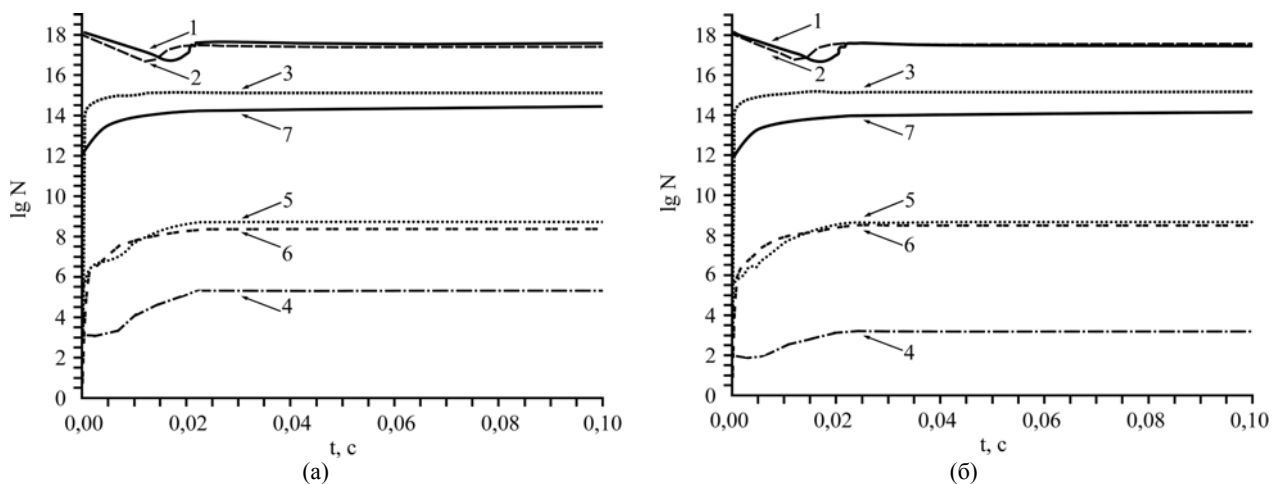


Рис. 1. Кинетические расчетные кривые основных частиц: N_2 (1), O_2 (2), H_2O (3), H_2O_2 (4), HO_2 (5), OH (6), O_3 (7) для воздуха (а) и водяного пара (б).

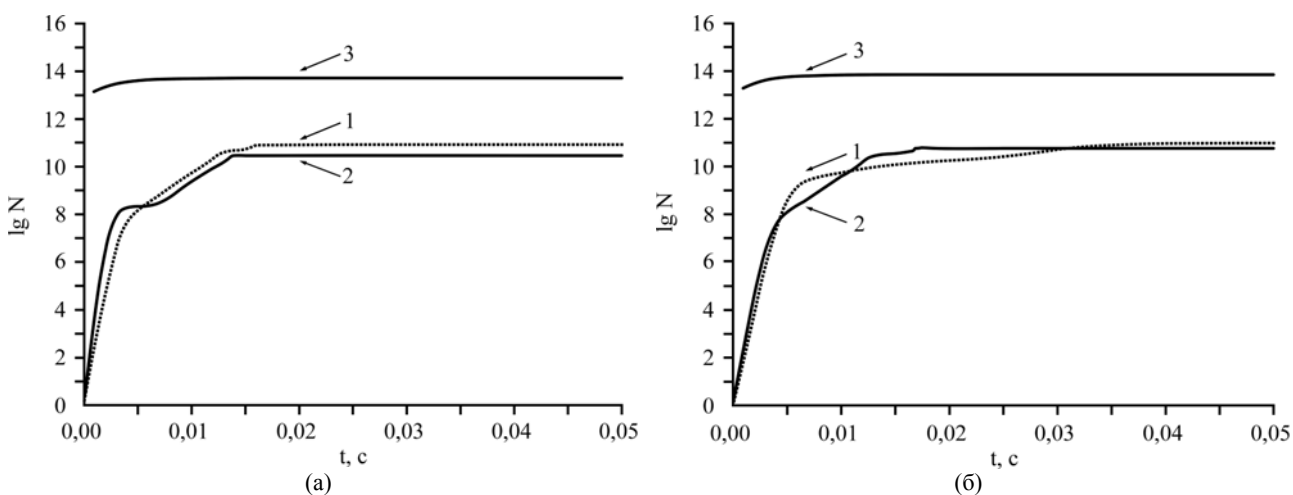


Рис. 2. Расчетные концентрации для атомов Na (1), Na^* (2), Na^+ (3) для воздуха (а) и водяного пара (б).

отмечено, что при расчетах для воздуха значения концентраций выше, чем для водяного пара. Присутствие таких частиц в больших концентрациях объясняет высокую окислительную активность плазмы тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом.

Расчеты также показали, что концентрация возбужденных атомов натрия в газовой фазе составляет около 10^{10} см^{-3} , что вполне достаточно для появления в спектре резонансной линии атома натрия [16].

Из представленных данных ясно видно, что концентрация частиц выходит на стационарное значение уже через 0,03 с. Используя данные по линейной скорости потока из раствора [13], можно оценить размеры области со стационарной концентрацией компонентов. Так, если брать значение линейной скорости около 200 см/с, то получим $l = v \cdot t = 200 \cdot 0,03 = 6$ см. В наших экспериментах максимальная длина разрядного промежутка составляет 1 см. Следовательно, расчетный состав газовой фазы неравновесный.

После расчета для контроля электронейтральности были рассчитаны суммы положительных и

отрицательных частиц при трех значениях времени (0,005, 0,015 и 0,09 с) для водяного пара и воздуха соответственно. Как видно из данных табл. 2, условие электронейтральности плазмы соблюдается для расчетов и в воздухе, и в водяном паре.

Расчеты показали, что основным положительным ионом является H_2O^+ . Ранее [17] термодинамическими методами расчета было установлено, что основным положительным ионом является гидратированный ион водорода $H^+ \cdot (H_2O)_2$. Однако, исходя из предложенной системы уравнений, данный ион образуется лишь в одной реакции, чем и объясняется незначительное его присутствие в плазме (по нашим расчетам).

При сравнении полученных значений концентраций некоторых частиц с экспериментальными данными (из литературы) можно сделать вывод, что наш способ расчета состава газовой фазы в достаточной степени согласуется с реальными процессами, протекающими в зоне плазмы. Однако в дальнейшем перед нами стоит задача более корректного учета концентрации нейтральной компоненты плазмы, включая растворенное вещество.

Таблица 2. Баланс положительных и отрицательных частиц в зоне плазмы (представлены концентрации основных частиц в см⁻³)

	Воздух			Водяной пар		
	Время, с			Время, с		
	0,005	0,015	0,09	0,005	0,015	0,09
H ₂ O ⁺	1,06·10 ¹⁴	9,51·10 ¹⁴	1,72·10 ¹⁵	2,66·10 ¹⁴	9,67·10 ¹⁴	1,44·10 ¹⁵
H ₃ O ⁺	2,63·10 ¹¹	4,52·10 ¹²	1,72·10 ¹³	2,92·10 ¹¹	3,97·10 ¹²	1,88·10 ¹³
H ₅ O ₂ ⁺	0,53·10 ²	0,52·10 ²	0,51·10 ²	0,55·10 ²	0,51·10 ²	0,50·10 ²
H ₇ O ₃ ⁺	1,31·10 ²	1,26·10 ²	1,25·10 ²	1,38·10 ²	1,27·10 ²	1,25·10 ²
N ₂ ⁺	1,72·10 ¹¹	6,81·10 ¹¹	6,82·10 ¹¹	1,53·10 ¹¹	5,29·10 ¹¹	6,34·10 ¹¹
O ₂ ⁺	1,01·10 ¹²	1,02·10 ¹²	1,02·10 ¹²	1,91·10 ¹²	1,1·10 ¹²	6,34·10 ¹¹
Na ⁺	1,21·10 ¹³	3,51·10 ¹³	3,51·10 ¹³	6,03·10 ¹³	5,75·10 ¹³	3,57·10 ¹³
H ⁻	2,57·10 ³	1,48·10 ⁴	1,38·10 ⁴	1,14·10 ⁴	1,32·10 ⁴	1,32·10 ⁴
OH ⁻	1,05·10 ⁶	7,01·10 ⁶	1,05·10 ⁷	1,15·10 ⁵	7,27·10 ⁶	7,76·10 ⁶
O ₂ ⁻	1,62·10 ⁵	2,08·10 ⁵	2,16·10 ⁵	1,79·10 ⁵	2,36·10 ⁵	2,21·10 ⁵
O ⁻	8,02·10 ¹¹	4,05·10 ¹²	6,12·10 ¹²	5,25·10 ¹¹	9,33·10 ¹²	8,91·10 ¹²
N ₂ ⁻	9,61·10 ¹²	1,01·10 ¹³	1,32·10 ¹³	2,29·10 ¹⁴	5,89·10 ¹⁴	7,57·10 ¹⁴
e	2,12·10 ¹²	2,12·10 ¹²	2,12·10 ¹²	1,73·10 ¹³	1,73·10 ¹³	1,73·10 ¹³
Cl ⁻	8,72·10 ¹³	3,27·10 ¹⁴	4,13·10 ¹⁴	8,87·10 ¹³	4,09·10 ¹⁴	7,12·10 ¹⁴
Сумма	1,19·10 ¹⁴	5,13·10 ¹⁴	7,29·10 ¹⁴	3,29·10 ¹⁴	1,03·10 ¹⁵	1,50·10 ¹⁵
+ - -	1,2·10 ¹⁴	5,13·10 ¹⁴	7,29·10 ¹⁴	3,36·10 ¹⁴	1,02·10 ¹⁵	1,49·10 ¹⁵

ВЫВОДЫ

Представленные результаты численного анализа состава газовой фазы вблизи жидкого электролитного катода показали, что основные химические процессы происходят в первые 30 мс после зажигания разряда. Используемый метод учитывает поток растворенного вещества из раствора под действием ионной бомбардировки. Основным положительным ионом является H₂O⁺. Высокая окислительная способность газового разряда объясняется достаточно высокой концентрацией таких окислительных частиц, как OH, NO₂, H₂O₂, а также O и O₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в зону плазмы. *Электронная обработка материалов*. 2003, **39**(1) 44–46.
2. Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Максимов А.И. Коэффициенты переноса катионов и анионов при неравновесном испарении растворов солей щелочноземельных металлов под действием тлеющего разряда. *Химия высоких энергий*. 2010, **44**(1), 75–77.
3. Khlyustova A.V., Maksimov A.I., Sirotkin N.A. The Nonequilibrium Mass Transfer of Nonvolatile Solution Components under the Action of a Glow Discharge. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(2), 158–161.
4. Maximov A.V., Khlyustova A.V. Optical Emission from Plasma Discharge in Electrochemical Systems Applied for Modification of Material Surfaces. *Surf Coat Technol*. 2007, **201**, 8782–8788.
5. Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I. and H.-S. Choi. Characteristics of Atmospheric Pressure Air

Glow Discharge with Aqueous Electrolyte Cathode. *Plasma Chem Plasma P*. 2005, **25**(5), 503–518.

6. Andre P., Aubreton J., Barinov Yu., Elchinger M.F., Fauchais P., Faure G., Kaplan V., Lefort A., Rat V. and Shkol'nik S. Theoretical Study of Column of Discharge with Liquid Non-metallic (Tap-water) Electrodes in Air at Atmospheric Pressure. *J Phys D: Appl Phys*. 2002, **35**, 1846–1854.
7. Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Рождественский В.В., Школьник С.М. Определение концентрации электронов в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении по поглощению зондирующего СВЧ излучения. *Письма в ЖТФ*. 1998, **24**(23), 52–57.
8. Кондратьев В.Н. *Константы скорости газофазных реакций*. Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
9. Вирин Л.И., Джагацян Р.В., Карачевцев Г.В., Потапов В.К. *Ионно-молекулярные реакции в газах*. М.: Наука, 1979. 548 с.
10. Дубровин В.Ю., Максимов А.И. Влияние диссоциации на свойства плазмы паров воды. *Химия высоких энергий*. 1980, **14**(1), 54–59.
11. Максимов А.И., Соколова Ю.А. *Расчёты скоростей процессов в неравновесных системах. Процессы электронного возбуждения, ионизации и диссоциации*. Иваново, ИХТИ, 1979. 76 с.
12. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis. *Appl. Spec. Rev*. 2007, **42**(6) 573-604.
13. Хлюстова А.В., Максимов А.И., Сафиуллина Е.М. Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитными катодами. *ЭОМ*. 2004, **40**(4) 79–82.
14. Хаксли Д., Кромптон Р. *Диффузия и дрейф электронов в газах*. М.: Мир, 1977. 672 с.
15. Andre P., Barinov Yu., Faure G., Kaplan V., Lefort A., Shkol'nik S. and Vacher D. Experimental

Study of Discharge with Liquid Non-metallic (Tap-water) Electrodes in Air at Atmospheric Pressure. *J Phys D: Appl Phys.* 2001, **34**, 3456–3465.

16. Cserfalvi T., Mezei P. Investigations on the Element Dependency of Sputtering Process in the Electrolyte Cathode Atmospheric Discharge. *J Anal At Spectrom.* 2005, **20**, 939–944.
17. Максимов А.И., Хлюстова А.В. Свойства катодной области низковольтных разрядов атмосферного давления с электролитными электродами. *Химия высоких энергий.* 2009, **43**(6), 562–565.

Поступила 13.07.12
После доработки 30.04.13

Summary

Results of the numerical analysis of gas phase composition in a system of a glow discharge with an electrolyte cathode are presented. The transfer of the dissolved substance from solution into gas phase has been taken into account. The obtained results show that the main positive ion is H_2O^+ and the concentration of the exited Na atoms in the plasma zone is enough for the resonance spectral line of an atom to appear.

Keywords: glow discharge, numerical simulation, gas phase composition.

Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Co-W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита

Ю. С. Японцева^b, А. И. Дикусар^a, В. С. Кублановский^b

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

^bИнститут общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Палладина, 32/34, г. Киев-142, 03680, Украина, e-mail: kublanovsky@ionc.kar.net

Исследованы состав сплавов Co-W, осажденных из предложенного цитратно-пирофосфатного электролита, а также влияние ПАВ на качество, морфологию получаемых покрытий и их свойства. Показаны высокая коррозионная стойкость сплавов $j_{корр}$ (порядка 10^{-5} А·см⁻²) в хлоридном растворе и порядка 10^{-3} А·см⁻² в растворе 6,0 моль·л⁻¹ КОН, а также их электрокаталитическая активность в реакции восстановления водорода в щелочной среде и значительное уменьшение перенапряжения водорода по сравнению с чистым кобальтом.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов Co-W, восстановление водорода, электрокатализ, коррозия.

УДК 544.654.2:669.25+669.27

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине двадцатого столетия широкое применение в промышленности нашли покрытия электролитического хрома благодаря их высокой коррозионной стойкости, прочности, износостойкости и низкому коэффициенту трения. Такой набор свойств позволял использовать хромовые покрытия при производстве электронного оборудования и в качестве защитно-декоративных. Однако из-за токсичности электролитов хромирования, содержащих шестивалентный хром, производство таких покрытий было ограничено [1]. Таким образом, актуальной является проблема замены хромовых покрытий материалами, близкими или даже лучшими по своим свойствам. Наиболее подходящими для этого являются сплавы вольфрама с металлами подгруппы железа, в том числе и кобальт-вольфрам, обладающие высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах [2–4] и износостойкостью [5, 6]. Сплавы Co-W полифункциональные и по ряду ценных физических и физико-химических свойств превосходят электролитический хром, а именно обладают магнитными свойствами [7] и каталитической активностью в реакциях выделения водорода и разложения некоторых органических веществ [8].

Наиболее подробно получение и свойства электролитических сплавов Co-W рассмотрены в обзорной работе [9], в которой проанализированы равновесия, наблюдаемые в объеме раствора, возможные механизмы соосаждения вольфрама с металлами подгруппы железа, а также состав и особенности электролитов, применяемых для изготовления таких сплавов.

В практике электроосаждения сплавов Co-W известны несколько электролитов, самый простой из которых – кислый цитратный электролит, не содержащий каких-либо дополнительных буферизирующих или блескообразующих добавок [10]. Такой электролит при соотношении концентраций кобальта и вольфрама в растворе 4:1 и с небольшим избытком цитрата при pH 5 позволяет получать осадки сплава, содержащие не более 28 вес.% вольфрама с достаточно высоким выходом по току (до 80%), в значительной степени зависимым от температуры, pH и плотности тока. Кроме того, авторы указывают на то, что покрытие имеет хорошее качество и металлический блеск только в ограниченном диапазоне температур и плотностей тока.

Более стальным в работе является нейтральный цитратный электролит с добавками борной кислоты для поддержания pH на уровне 7. Найдено также, что борная кислота не только служит буферизирующей добавкой, но и влияет на состав осадка и его выход по току [5, 11, 12].

Следует отдельно выделить группу полилигандных электролитов, основным лигандом в которых считается цитрат, а в качестве дополнительных могут быть использованы ЭДТА [13], соли аммония или аммиак [14], а также пирофосфат, как будет показано ниже.

Цитратно-аммиачный наиболее широко известный и изученный электролит [15]. Покрытия, электроосажденные из этого раствора, качественные, эрозионно и коррозионно-устойчивые в основном благодаря высокому содержанию вольфрама в получаемом сплаве до 30 ат.% и осаждаются с выходом по току до 50%.

В литературе имеются данные о том, что осаждение сплавов Co-W происходит из смешанных цитратных комплексов кобальта и вольфрама, а также имеет место разряд индивидуальных комплексов кобальта [16]. На основе этого можно сделать вывод о том, что соотношение концентраций кобальта и вольфрама, как и соотношение общего количества ионов комплексообразователей и лиганда будут определяющим фактором в кинетике катодного процесса. В случае же применения полилигандных электролитов комплексообразование в системе усложняется и добавляется еще один фактор, а именно соотношение лигандов в растворе, с помощью которого можно управлять скоростью происходящих на катоде параллельных процессов.

В наших предыдущих работах, например в [17], был обоснован выбор полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита для электроосаждения сплавов Co-Mo и показано, что полученные покрытия содержат значительное количество молибдена (до 27 ат.%) и обладают высокой коррозионной устойчивостью в сульфатно-хлоридном растворе [18]. По аналогии с электролитом для получения сплавов Co-Mo мы предложили полилигандный цитратно-пирофосфатный электролит для осаждения сплавов Co-W.

В обзоре [9] приведены данные о механических и физико-химических свойствах, в том числе коррозионной устойчивости и каталитической активности электролитических сплавов с вольфрамом в различных средах, и показана противоречивость в экспериментальных данных разных авторов. Исходя из чего сделан вывод о том, что коррозионные и каталитические свойства сплавов подгруппы железа с вольфрамом находятся в зависимости не только от химического, но и от фазового состава и структуры, а следовательно, от условий осаждения. В связи с этим нам представлялось интересным провести исследование коррозионных и каталитических свойств электроосажденных сплавов Co-W из разработанного нами цитратно-пирофосфатного электролита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение проводили в термостатированной ячейке (в гальваностатическом режиме) при помощи источника постоянного тока ЛИПС-35.

Содержание компонентов электролитов для электроосаждения сплавов Co-W было следующим: электролит № 1 – CoSO_4 – 0,1; Na_2WO_4 – 0,2; Na_3Cit – 0,2 (где Cit – цитрат-ионы); $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,2; Na_2SO_4 – 0,5 моль·л⁻¹. Раствор № 2 получен путем добавления в электролит № 1 в качестве выравнивающей добавки водорастворимой смо-

лы неонол в количестве 2 мл·л⁻¹, эффективность которой была показана при электроосаждении сплавов Co-W из цитратно-аммиачного электролита [2]. Также в электролит № 1 был добавлен неоиногенный ПАВ – эмульгатор ОП-10 (раствор № 3 – 1,5 г·л⁻¹ и № 4 4,5 г·л⁻¹ соответственно).

В качестве рабочего электрода использовали медную пластинку площадью 0,5 см². Анодом служила платиновая сетка. Все эксперименты проводили в условиях принудительной конвекции при скорости вращения магнитной мешалки 300 об·мин⁻¹. Сплав осаждали в интервале плотностей тока 5,0–30,0 мА·см⁻² при температуре 50°C.

Количественный состав сплавов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA и системы исследования химического состава INCA Energy EDX.

Каталитическую активность сплавов в реакции восстановления водорода исследовали в растворах 1,0 и 6,0 моль·л⁻¹ КОН при температуре 25 ± 1°C в термостатируемой ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлор-серебряный электрод. Вольт-амперные зависимости регистрировали при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в потенциостатическом режиме с шагом 20 мВ. Перед каждым экспериментом через раствор пропускали аргон в течение 30 минут.

Коррозию покрытий измеряли методами импедансной спектроскопии и вольтамперометрии в растворах 3,5% NaCl и 6,0 моль·л⁻¹ КОН при температуре 25 ± 1°C в ячейке, собранной по трехэлектродной схеме с насыщенным хлор-серебряным электродом сравнения и вспомогательным электродом, представляющим собой платиновую сетку.

Спектры электрохимического импеданса снимали после выдержки образца в коррозионном растворе в течение 15 минут для установления стационарного потенциала. Напряжение подавалось синусоидально с амплитудой в 5 мВ. Спектры получены в интервале частот 50 кГц – 1 МГц. Параметры коррозионного процесса были определены из анализа этих спектров.

Вольтамперометрическое исследование коррозии состояло в получении катодных и анодных поляризационных кривых точечным методом. Скорость задачи потенциала 1,0 мВ·с⁻¹. Полученные кривые корректировались на величину омического сопротивления IR. Из направления этих кривых были оценены параметры пассивационной стадии. На основе анализа данных поляризационных измерений в области стационарного потенциала (± 100 мВ) были рассчитаны сопро-

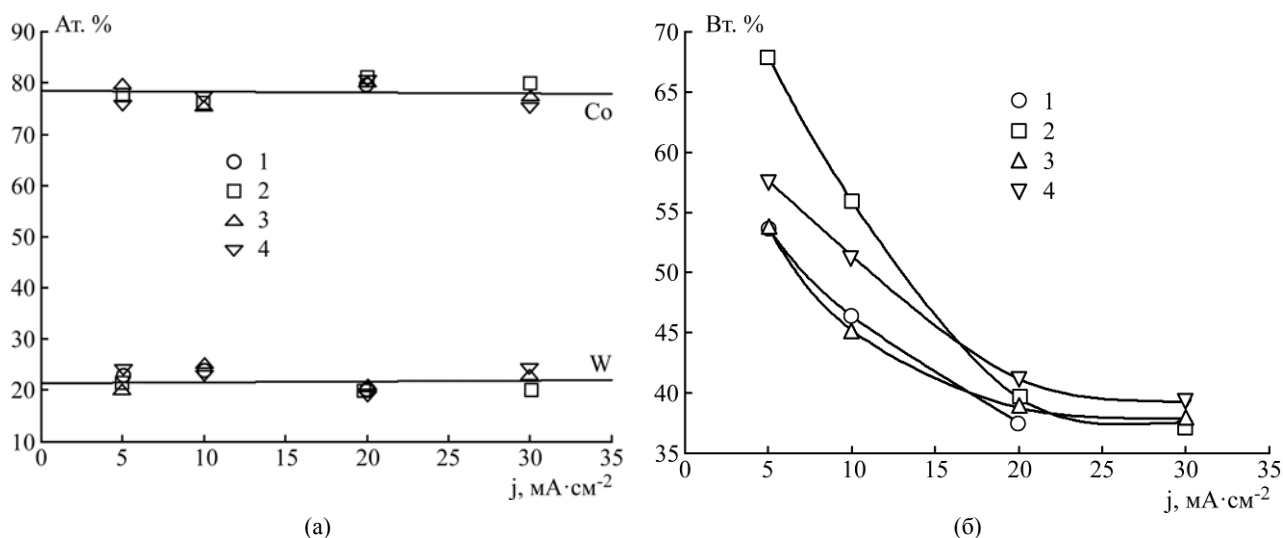


Рис. 1. Зависимость состава (а) и выхода по току (б) сплавов Co-W, полученных из электролитов № 1–4 соответственно, от плотности тока осаждения.

тивления и токи коррозии. При измерениях использовались системы AUTOLAB с программным обеспечением GPES 4.9 и FRA 4.9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 видно постоянство состава покрытий, осажденных из цитратно-пирофосфатного электролита, вне зависимости от плотности тока осаждения и добавки ПАВ. Все покрытия, содержащие в среднем 22 ат.% W, тем не менее отличаются величиной выхода по току при их осаждении и морфологией получаемой поверхности.

Рис. 1б демонстрирует значительное снижение выхода по току при увеличении плотности тока в диапазоне $5,0\text{--}20,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. При дальнейшем росте j величина выхода по току изменяется очень мало, однако вести электролиз при плотностях тока более $30,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в данном электролите не представляется целесообразным из-за внутренних напряжений и трещиноватости осадка.

Небольшое увеличение выхода по току сплавов наблюдается при добавлении в электролит ПАВ (неонол или ОП-10). Так, при $5,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в присутствии неонла выход по току достигает 68%, и образуется компактное, блестящее покрытие, хорошо сцепленное с основой. Добавление ОП-10 оказывает заметное влияние только при концентрации $4,5$ $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$.

На рис. 2 хорошо видны изменение качества и морфологии сплавов при изменении плотности тока осаждения и влияние ПАВ. Так, в электролите без добавок при плотности тока $5,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ осаждаются плотные, блестящие покрытия. При увеличении плотности тока до $10,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ покрытие становится более напряженным и появляются микротрещины, а при $30,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ наблюдается образование сферолитов. Добавле-

ние неонла позволяет получать качественные мелкокристаллические осадки в большем диапазоне плотностей тока, а добавление ОП-10, наоборот, способствует образованию сферолитов и развитию поверхности.

Для оценки коррозионных характеристик полученных сплавов был взят модельный раствор, содержащий 3,5% NaCl. На рис. 3 показаны спектры электрохимического импеданса и вольт-амперные кривые, полученные для сплавов, осажденных из электролита, не содержащего добавок.

Годографы импеданса, полученные при стационарном потенциале в коррозионной среде, могут быть описаны схемой, включающей в себя омическое сопротивление раствора, сопротивление переноса заряда (коррозии) и элемент постоянной фазы. Рассчитанные в соответствии с этой эквивалентной схемой параметры коррозионного процесса для всех полученных образцов представлены в табл. 1.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладает покрытие, осажденное при плотности тока $5,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, так как в области кинетического контроля электрохимической реакции образуются наиболее мелкокристаллические и компактные осадки. Следует отметить, что во всех случаях отличным от других является покрытие, полученное при $10,0$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, его потенциал коррозии является более отрицательным, и коррозионное сопротивление ниже, чем у других образцов. Если считать химический состав покрытий приблизительно постоянным, то зависимость поляризационного сопротивления от плотности тока осаждения можно объяснить различием в морфологии поверхности и появлением микротрещин при увеличении тока осаждения.

В целом скорость коррозии изготовленных нами сплавов сравнима со скоростью коррозии в

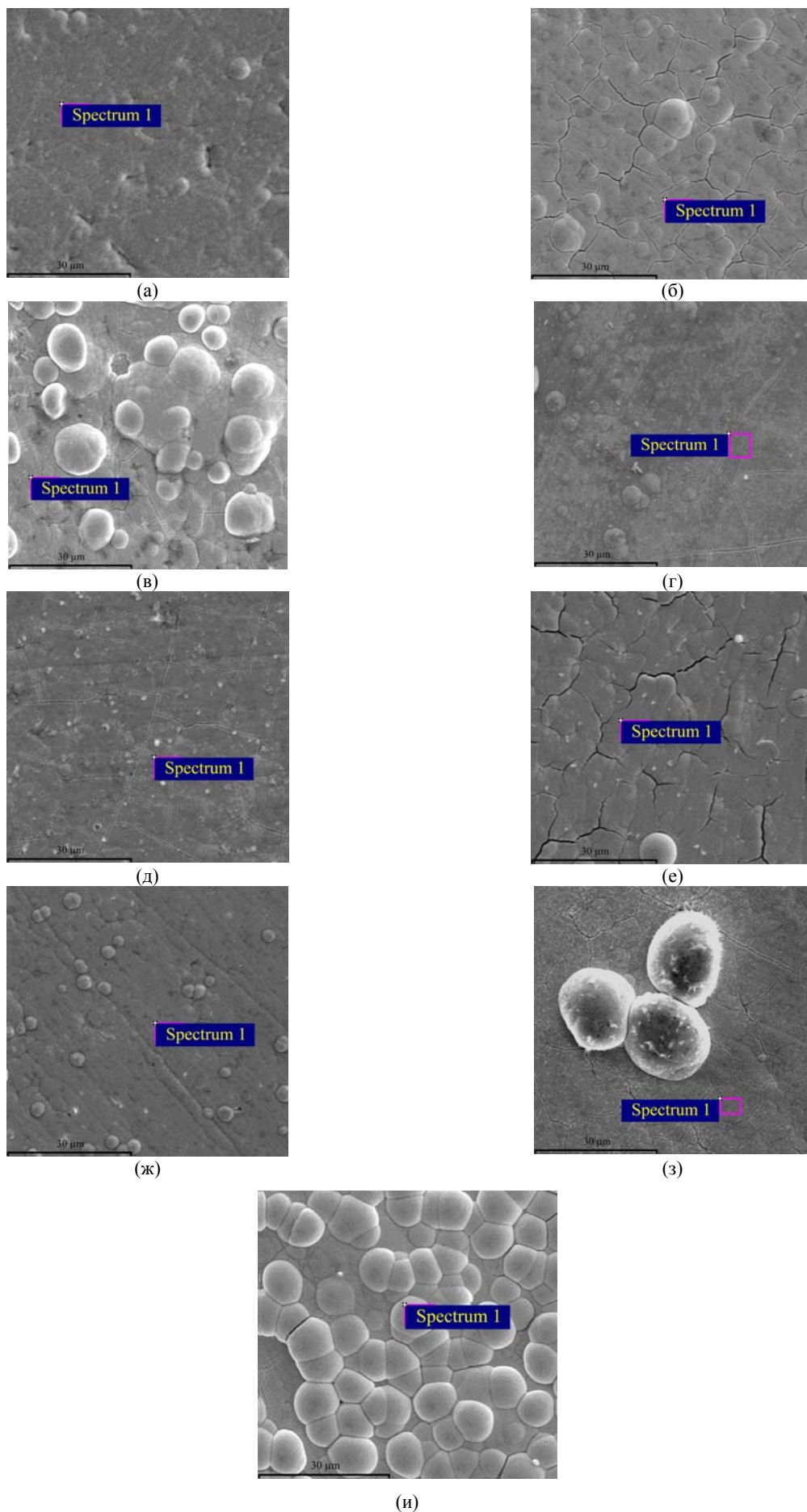


Рис. 2. Микрофотографии поверхности сплавов, полученных из электролитов № 1 (а–в), 2 (г–е) и 4 (ж–и) при плотностях тока 5,0 (а, г, ж), 10,0 (б, д, з), 30,0 (в, е, и) $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

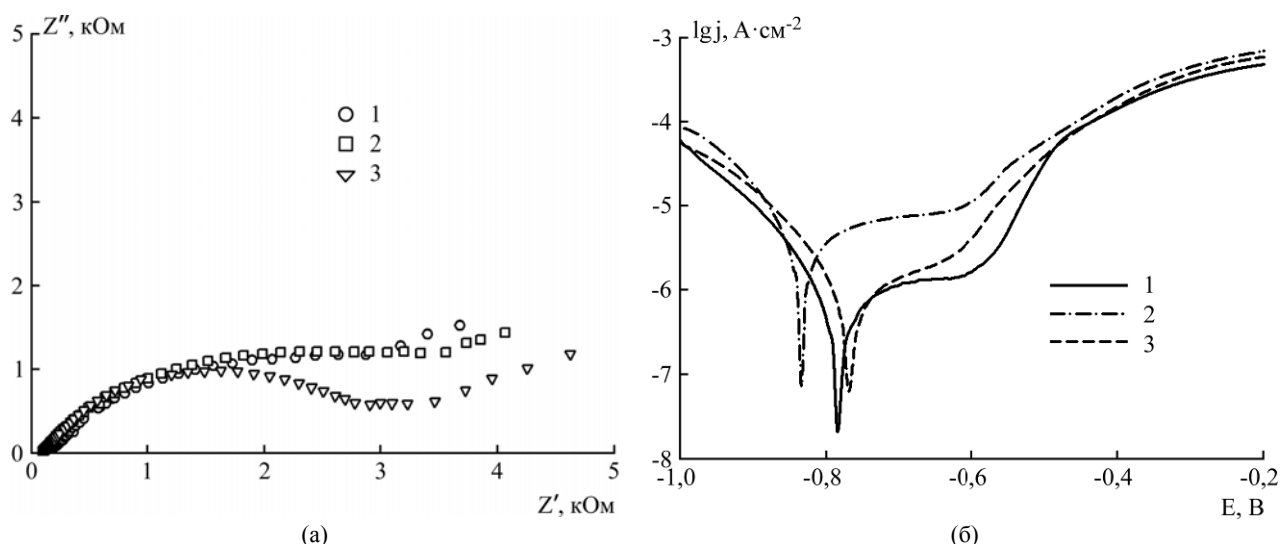


Рис. 3. Спектры электрохимического импеданса (а) и вольт-амперные кривые (б), полученные при коррозии покрытий, электроосажденных из электролита № 1 при плотностях тока, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: 1 – 5,0; 2 – 10,0; 3 – 20,0.

Таблица 1. Параметры коррозии сплавов в растворе 3,5% NaCl.

Номер электролита	j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	W, ат. %	R , $\text{kOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$	R_p , $\text{kOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_{\text{корр}}$, В	$j_{\text{корр}}\cdot 10^5$, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	5,0	23,3	18,0	41,2	-0,782	1,35
	10,0	24,0	18,8	6,9	-0,834	8,53
	20,0	20,8	12,8	16,6	-0,786	5,24
2	5,0	22,2	14,3	33,8	-0,767	2,88
	10,0	23,7	15,2	10,4	-0,804	8,16
	20,0	19,2	5,0	16,8	-0,790	6,49
	30,0	20,6	6,1	12,6	-0,784	5,19
3	10,0	24,0	13,4	13,4	-0,839	5,38
4	10,0	22,6	19,6	13,2	-0,804	9,03

Примечание: j – плотность тока осаждения сплава; W – содержание вольфрама, ат.%; R – сопротивление коррозии, полученное методом импеданса; R_p – сопротивление коррозии, полученное методом вольтамперметрии; $E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии; $j_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии.

аналогичном растворе электролитического хрома, осажденного из Cr(III) и Cr(VI) ванн в работе [19].

Исследование электрокаталитических свойств покрытий Co-W в реакции восстановления водорода проводили в растворах 1,0 и 6,0 моль·л⁻¹ KOH, так как последний используется в промышленном электролизе воды, а в наших условиях, то есть при комнатной температуре, максимум электропроводности раствора приходится на 28 вес.% KOH [20, 21].

На рис. 4 видно значительное снижение перенапряжения водорода на сплавах Co-W по сравнению с электролитическим кобальтом. Так, при плотности тока 30,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ происходит уменьшение перенапряжения на 360 мВ. Как и следовало ожидать, большую электрокаталитическую активность мы наблюдаем для покрытия с более развитой поверхностью с морфологией сфероли- тов.

На рис. 5 показано влияние ПАВ, добавляемых в электролит осаждения сплавов Co-W, на их электрокаталитические свойства в растворе, аналогичном промышленному электролиту, для получения водорода. Видно, что в данном случае добавки оказывают скорее нежелательное действие, выравнивая поверхность при электроосаждении, – улучшают механические и коррозионные свойства осадка, но уменьшают его истинную площадь поверхности.

Нами проведены также исследования коррозии сплавов Co-W в растворе 6,0 моль·л⁻¹ KOH (рис. 6, табл. 2). Показано, что сопротивление коррозии в концентрированном растворе KOH на два порядка ниже, чем в модельном растворе NaCl, тем не менее покрытия можно считать коррозионно-стойкими.

Необходимо отметить, что взятые для эксперимента покрытия, осажденные при 10,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,

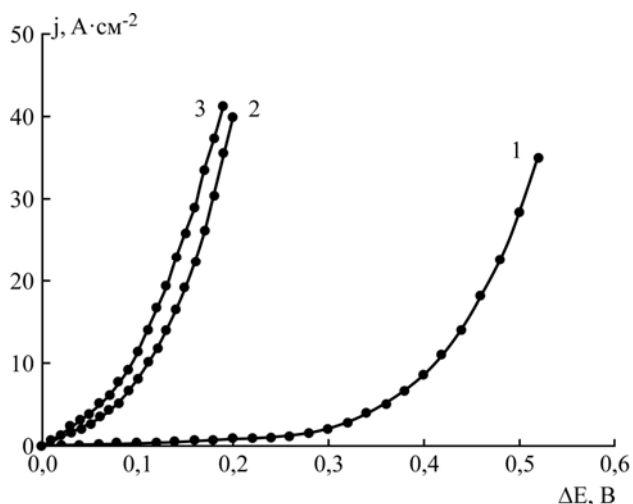


Рис. 4. Вольт-амперные кривые электровосстановления водорода в растворе 1,0 моль·л⁻¹ KOH на кобальте (кривая 1) и сплавах Co-W (кривые 2, 3), электроосажденных из электролита № 1 при 10,0 и 20,0 мА·см⁻² соответственно.

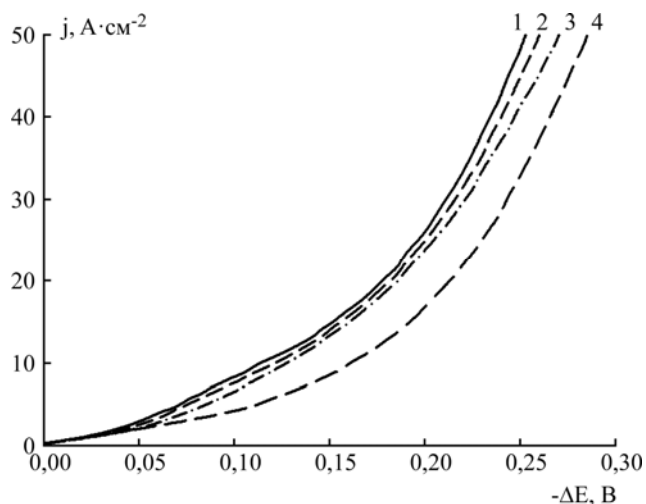
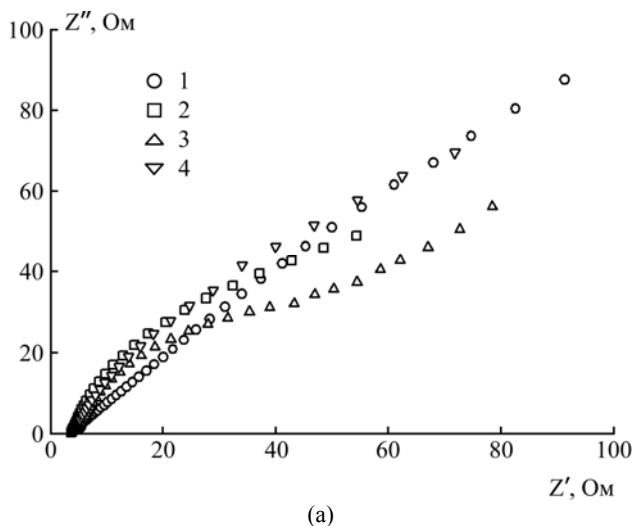
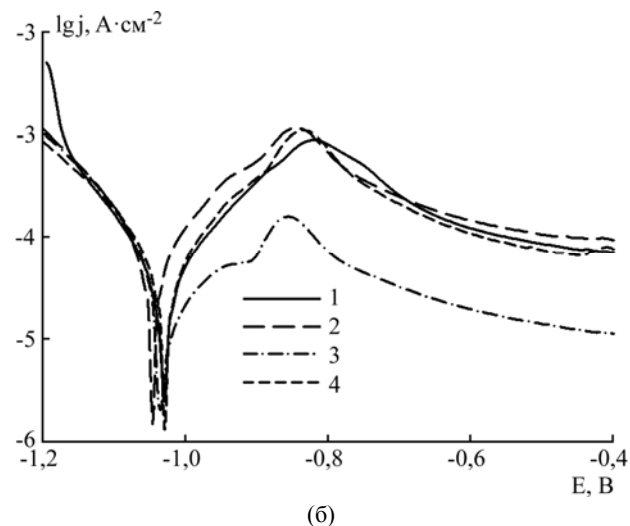


Рис. 5. Вольт-амперные кривые электровосстановления водорода в растворе 6,0 моль·л⁻¹ KOH на сплавах Co-W, полученных из электролитов № 1–4 при плотности тока 10,0 мА·см⁻².



(a)



(б)

Рис. 6. Спектры электрохимического импеданса (а) и вольт-амперные кривые (б), полученные при коррозии в растворе 6,0 моль·л⁻¹ KOH покрытий, электроосажденных при плотности тока 10,0 мА·см⁻² из электролитов № 1–4 соответственно.

Таблица 2. Параметры коррозии сплавов в растворе 6 моль·л⁻¹ KOH

Номер электролита	W, ат. %	R_s , кОм·см ⁻²	R_p , кОм·см ⁻²	$E_{корр}$, В	$j_{корр} \cdot 10^3$, А·см ⁻²
1	24,0	0,92	0,58	-1,03	0,84
2	23,7	0,46	0,37	-1,05	0,11
3	24,0	0,34	0,40	-1,04	0,17
4	22,6	0,40	0,48	-1,03	0,12

худшие по качеству по сравнению с остальными, так как являются промежуточными при изменении морфологии поверхности и переходе от мелкокристаллических осадков к сферолитическим. Осадки обоих этих типов плотные и гладкие, и только при 10 мА·см⁻² наблюдается наибольшее количество трещин, что соответственно влияет и на свойства покрытий.

Параметры коррозионного процесса, полученные методом электрохимического импеданса, были рассчитаны, исходя из эквивалентной схемы, включающей в себя омическое сопротивление

раствора, сопротивление коррозии, элемент постоянной фазы и импеданс Варбурга.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что сплавы Co-W, электроосажденные из предложенного нами цитратно-пирофосфатного электролита, обладают высокой коррозионной стойкостью в хлоридном растворе, сравнимой со стойкостью электролитического хрома. Также покрытия демонстрируют электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода в щелочной среде. И даже трещиноватые осадки, занимающие промежу-

точное положение между покрытиями мелкокристаллической и сферолитической морфологии поверхности, имеют низкую скорость коррозии и пассивируются в щелочном растворе.

Работа выполнена в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», договор №11-12 от 07.02.2013.

ЛИТЕРАТУРА

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Union. 2003, L 37, 19–23.
2. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O. and Kublanovsky V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, **48**, 419–428.
3. Tsyntsaru N.I., Belevskii S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S. and Dikusar A.I. Composition, Structure and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **43**(5), 312–317.
4. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of Cobalt–tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surf-actants. *Materials Letters*. 2003, **57**, 2558–2564.
5. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar A. and Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt–tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *The Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008, (6), 301–307.
6. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt–tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
7. Guoying Wei, Hongliang Ge, Xiao Zhu, Qiong Wu, Junying Yu, Baoyan Wang. Effect of Organic Additives on Characterization of Electrodeposited Co-W thin Films. *Appl Surf Sci*. 2007, **253**, 7461–7466.
8. Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and Properties of Electrolytic Cobalt–tungsten Alloy Coatings. *Functional materials*. 2008, (4), 613–617.
9. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E. and Podlaha-Murphy E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(6), 491–520.
10. Ibrahim M.A.M., Abd El Rehim S.S. and Moussa S.O. Electrodeposition of Noncrystalline Cobalt–tungsten Alloys from Citrate Electrolytes. *J Applied Electrochemistry*. 2003, **33**, 627–633.
11. Bairachnaya T., Ved M., Sakhnenko N. Functional Cobalt–tungsten and Nickel–tungsten Alloy Coating Electrodeposition. *Sviridov readings*. Minsk, 2008, (4), p. 3.
12. Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntsaru N.I., Shul'man A.I., Shchuplyakov A.N., Dikusar A.I. Influence of Long-term Operation of Electrolytes on the Composition, Morphology and Mechanical Properties of Surface Produced at Deposition of Co-W Coatings from Citrate Solution. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2009, **45**(1), 1–12.
13. Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z. and Dikusar A.I. Electrochemical Obtaining of Co-Mo Coatings from Citrate Solutions Containing EDTA: Composition, Structure, and Micromechanical Properties. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **43**(6), 425–430.
14. Aravinda C.L., Muralidharan V.S. and Mayanna S.M. Electrodeposition and Dissolution of Co-W Alloy Films. *J Applied Electrochemistry*. 2000, **30**, 601–606.
15. Cesiulis Henrikas, Xie Xiaogang, Podlaha-Murphy Elizabeth. Electrodeposition of Co-W Alloys with P and Ni. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009, **15**(2), 115–122.
16. Eliaz N. and Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metal. *Modern Aspects of Electrochemistry*. v. 42 New York: Springer, 2008, 191–301.
17. Японцева Ю.С., Громова В.А., Кублановский В.С., Дикусар А.И. Электроосаждение сплавов Со-Мо из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. *УХЖ*. 2008, **74**(3), 44–48.
18. Японцева Ю.С., Громова В.А., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. Коррозионные свойства электроосажденных сплавов Со-Мо-Р. *Фізико-хімічна механіка матеріалів, спец. випуск №7. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів"*. Львів. 2008. P. 315–320.
19. Saravanan G., Mohan S. Corrosion Behavior of Cr Electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III) – Bathes using Direct (DCD) and Pulse Electrodeposition (PED) Techniques. *Corros Sci*. 2009, **51**, 197–202.
20. Томилов А.П. *Прикладная электрохимия*. М.: Химия, 1984. 520 с.
21. Brown D.E., Mahmood M.N., Man M.C.M., Turner. Preparation and Characterization of Low Overvoltage Transition Metal Alloy Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions. *Electrochimica Acta*. 1984, **29**, 1551–1556.

Поступила 15.04.13

Summary

The paper analyses the composition of Co-W alloy coatings deposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte, proposed by us, and the effect of surfactants on the quality, morphology and properties of the coatings obtained. A high corrosion resistance of the alloys of the order of 10^{-5} Acm⁻² in chloride solution and of the order of 10^{-3} A·cm⁻² in 6.0 M KOH has been shown. The electrocatalytic activity in the reduction reaction of hydrogen in an alkaline medium has been studied, and a considerable decrease in hydrogen overpotential as compared with that of pure cobalt has been established.

Keywords: electrodeposition of Co-W alloys, hydrogen evolution, electrocatalysis, corrosion.

Corrosion Performance of Rosemary-Extract-Doped TEOS:TMSM Sol-Gel Coatings on 304L Stainless Steel

M. Nasr-Esfahani^a, M. Pourriahi^a, A. Ashrafi^b, A. Motalebi^a

^aDepartment of Material Science and Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Isfahan 85141-43131, Iran, e-mail: m-nasresfahani@iaun.ac.ir

^bDepartment of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Pure and rosemary-extract-doped hybrid nanostructure coatings have been generated using sols synthesized via acid catalyzed hydrolysis and condensation of methacryloxypropyltrimethoxysilane (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS) at the molar ratio of 1:1, in combination with rosemary extract. Coatings have been deposited on stainless steel (SS) 304L substrates by spin coating followed by curing at room temperature for 24 h in air and characterized. The morphology, composition and adhesion of hybrid sol-gel coatings have been examined by SEM, EDX and pull-off test, respectively. Addition of high additive concentrations (0.1%) did not disorganize the sol-gel network. Direct pull-off test recorded a mean coating-substrate bonding strength larger than 23.21 MPa for the hybrid sol-gel coating. Corrosion testing of coatings on SS 304L was studied by potentiodynamic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy after 1 h and 21 days exposure to the physiological saline solution. The corrosion resistances of hybrid rosemary-extract-doped coatings after 1 h and 21 days exposure to the physiological saline solution were higher than that of pure hybrid silica coatings, both of which had thicknesses ranging lower than 100 nm. Also the electrochemical behaviors of doped coating were studied by potentiodynamic polarizations tests in 3.5% NaCl media and the results were shown that this system is applicable in industry.

Keywords: corrosion, stainless steel 304L, green inhibitor, rosemary extract, sol-gel coating.

УДК 620.197.323.669.14

INTRODUCTION

The sol-gel process has excellent potential for generating pure inorganic or hybrid organic-inorganic coatings. In case of the latter, where one can incorporate an organic component into an inorganic network, the process opens up a wide range of opportunities for multi-functionalizing and tailoring of a coating. Through modification of the chemical composition of starting materials, the introduction of multi-functionalities such as anti-corrosive and anti-bacterial properties, improved mechanical strength, etc. can be realized in a single layered coating. Usually, sol-gel derived coatings possessing multi-functionalities like anti-corrosion and anti-bacterial properties, when intended for applications on surgical equipment, make use of corrosion inhibitor and anti-bacterial substances dispersed in sols that yield better corrosion resistance and hydrophobic or low surface-free-energy coatings [1–5]. Due to the increasing concerns on the toxicity of some corrosion inhibitors and anti-bacterial substances when used for corrosion resistance and anti-bacterial applications [6, 7], it becomes highly relevant to look for alternate materials that can be dispersed in hybrid sols to generate anticorrosion and antibacterial coatings.

Plant extracts have become important as an environmentally acceptable, readily available and renewable source for a wide range of inhibitors. In general, plant extracts are highly efficient inhibitors

and non-toxicants [8, 9]. Natural organic compounds, rosemary extract is one of them, are biodegradable and do not contain heavy metals or other toxic compounds, besides they are abundant in nature. Rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) is a very important medicinal and aromatic plant belonging to the Lamiaceae family and has been cultivated for a long time. Kliškić [10] determined the corrosion inhibitive extract of rosemary extract on Al-Mg alloy in chloride solution. Ouariachi et al. [11] also reported the inhibitory action of rosemary extract as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H₂SO₄. Thus rosemary extract is a potential candidate to be used as an inhibitor dopant in the hybrid sol-gel film. Rosemary also has a long list of claims pertaining to its medicinal uses, including antibacterial and antioxidant properties [12, 13]. Luqman et al. [14] have tested anti-bacterial activities of rosemary extract using *Escherichia Coli* (Gram negative) and *E. faecalis* (Gram positive) and found a considerable amount of antibacterial activity by using a low concentration of rosemary extract. Recently, Tovar et al [15] have reported on their investigation of rosemary extract immobilized by polypropylene films for antibacterial applications.

Therefore, in order to generate an eco-friendly, anti-corrosive and anti-bacterial surface that contains a toxic corrosion inhibitor and non-silver antibacterial agent, rosemary extract could be dispersed in a hydrophobic sol-gel matrix derived from hydrolysis and condensation of an alkyl modified

alkoxysilane. Keeping in mind a potential application of such nanostructure coatings for surgical equipment made of stainless steel (such as SS 304 or 316), corrosion resistance of the coating would also be of great concern.

Hence, the objective of the present investigation was to synthesize and characterize rosemary-extract-doped organic-inorganic sol-gel coatings with a deep focus on their corrosion resistance properties as a preliminary investigation prior to their potential use as multifunctional (i.e., anti-bacterial and corrosion resistant) coatings for surgical equipment. Pure and rosemary-extract-doped organic-inorganic hybrid silica coatings on stainless steel (SS) 304L substrates were derived from methacryloxy propyl trimethoxysilane (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS) in combination with rosemary extract and were investigated for their adhesion, thickness, and corrosion resistance in the physiological saline and 3.5% NaCl solutions.

EXPERIMENTAL

Materials

Tetraethoxysilane (TEOS, Merck, Germany), 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (TMSM, Merck, Germany), Benzoyl peroxide (BPO, Merck, Germany), rosemary extract (Gol Darou, Iran), hydrochloric acid (AR grade) and ethanol were used as starting materials. Coatings were generated on SS 304L substrates of dimensions 12 mm in diameter and 4 mm in thickness with a matt finish surface. The substrates exposed area was mechanically abraded with 220, 400, 800, 1000, 1200, 1500 grades of emery paper and polished by 0.3 micron alumina powder to approach a mirror surface, then degreased, hand washed with distilled water, and rinsed in ethanol.

Sol preparation and film deposition

Hybrid organic-inorganic silica sols were synthesized at room temperature by hydrolysis and polycondensation of ethanol-diluted TEOS in the presence of HCl as a catalyst and TMSM as a co-precursor. First, TMSM (Fluka) was mixed with 2 wt% of BPO. The hybrid sol was prepared by admixing silica precursors. TMSM and TEOS were mixed in the molar ratio of 1:1 in a beaker with 0.01M HCl and methanol (H₂O/methanol volume ratio was 1:1) at ambient temperature. The resultant solution was stirred at a rate of 240 rpm for 1 h. Hydrolysis and condensation of TMSM and TEOS took place by adding stoichiometric amounts of water to the solution during stirring. Subsequently, the transparent sol solution was completely formed without any phase separation. The hybrid rosemary-extract-doped silica sol was then prepared by addition of

0.012 to 0.05 weight % of rosemary extract to the prepared hybrid SiO₂ sol. Both plain and hybrid rosemary-extract-doped SiO₂ sols were filtered with a 0.4 mm pore size membrane filter and used for coating.

Coatings were generated by the spin coating technique on SS 304L substrates of the doped and undoped hybrid sols. The coatings were air-dried onto the substrates and placed in a furnace to cure at 37°C for 24 h.

Characterization

The coated SS substrates were inspected by both optical and scanning electron microscopes (SEM, VEGA//TESCAN equipped with a field emission gun) for microstructure and presence of defects, if any. Elemental chemical analysis of the coatings was performed by the Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) connected to the SEM. UV-vis reflection spectra were measured using a JASCO, V-570, Rev. 1.00, spectrometer. The effect of the green inhibitor on the adhesion of the coating to the substrate was determined by pull-off tests performed under dry conditions. Samples in dry conditions were sandwiched in an alignment jig between aluminum cylinders with the diameter of 25 mm utilizing an epoxy adhesive (UHU Epoxy Adhesive, Germany). A two-hour curing at 100°C was allowed in the pressure of 30 kPa; the resulting specimens were then subjected to tensile testing in a tensile machine (Model H25KS, Hounsfield, UK) at a cross-head speed of 1 mm·min⁻¹. The reported adhesion strength values were averaged over five measurements.

Corrosion testing

Electrochemical measurements were conducted at room temperature in a physiological normal saline solution (0.9 wt% NaCl) using an electrochemical unit (model PARstat 2273). Bare AISI 304L was used as a blank sample. A three-electrode cell was employed using graphite of a convenient area as a counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE, Radiometer Copenhagen) as the reference electrode. Potentiodynamic measurements were conducted from the -0.25–0.7 V vs OCP, with a scan rate of 0.001 V·s⁻¹. Electrochemical Impedance Spectroscopy analysis (EIS) was performed in a frequency range of 100 kHz to 10 mHz and peak-to-peak a.c. amplitude of 10 mV. This test was performed after 1 h and 21 days of immersion in the electrolyte. Impedance fitting data were analyzed using Zview software. In order to evaluate and compare the corrosion behavior of specimens with and without the inhibitor in industrial applications, they were dynamically polarized in a saline solution containing chloride ions invasive (3.5 wt.% NaCl).

RESULTS AND DISCUSSION

Microstructures of hybrid coatings

Sols were transparent and colorless before addition of rosemary extract but after the thermal treatment they became slightly transparent, yellow, homogeneous and defect-free. The SEM technique was used in order to examine the structure of the hybrid coatings with various content of rosemary extract. Figure 1 shows SEM micrographs of both doped and undoped hybrid coatings on the SS substrates. The coatings look homogeneous and crack-free, although a secondary phase, as a spots aggregate (smaller than 500nm in diameter), can be observed in the doped thin film. Elemental chemical analysis by EDS was performed on both coatings, showing a different distribution of elements. The EDS analysis displayed in Fig. 1 confirms the presence of carbon in the agglomerates and the incorporation of an inhibitor into the coating.

SEM micrographs of cross-section and plane view of the coated sample are shown in Fig. 2. SEM observations reveal the formation of a defect-free and highly adherent film on the SS substrate, which leads to the improvement of the corrosion resistance of SS 304L. The thickness of the coating is around 83 nm. Figure 2b shows the nanostructure of the coatings, with particles of 23–55 nm.

UV–visible reflectance spectra of doped and undoped hybrid coatings are presented in Fig. 3. The absorbance of the coatings increased with incorporation of rosemary extract in all UV-visible, which is an evidence of the presence of an inhibitor in the coating.

The data reported in Table 1 indicate that the green inhibitor provided an important increase of the coating–substrate bond strength of plain coatings in comparison to that of the undoped hybrid coatings. Thus the green inhibitor conferred to the coating an adhesive strength exceeding its cohesive strength. The marked increase of the coating adhesion caused by the presence of rosemary extract has not been investigated in detail so far and further studies are needed to elucidate the interfacial reactions involved. To sum up, this can be attributed to a chemical reaction between (+)-catechin, a component of rosemary extract, and iron on the SS surface.

Electrochemical results

Potentiodynamic polarization

Potentiodynamic polarization measurements carried out on doped/undoped hybrid coatings and their comparison with the bare metal are presented in Fig. 4. The inhibition efficiency ($IE\%$) was calculated using the following equation: $IE\% = [(I_0 - I)/I_0] \times 100$, where I_0 and I are the corrosion

current densities of hybrid coatings without and with different concentrations of the inhibitor, respectively. The electrochemical parameters obtained from polarization measurements such as corrosion current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), cathodic Tafel slope (β_c) and inhibition efficiency ($IE\%$) are given in Table 2. Also the porosity of the coating was calculated using the following equation:

$$F = (R_{p,m} / R_p) 10^{-|\Delta E_{corr}|/\beta_a}$$

where F is the total coating porosity, $R_{p,m}$ the polarization resistance of the bare metal, R_p the measured polarization resistance, ΔE_{corr} the difference between the corrosion potential and β_a the anodic Tafel slope of the bare metal [16].

The data in Table 2 show that the porosity percentage of the coating decreases when increasing the inhibitor concentration.

Clearly, in comparison with the corrosion potential (E_{corr}) of the bare steel substrate (-279 mV), E_{corr} of the coated steel increased when used with hybrid coatings. Additionally, E_{corr} was further enhanced by adding an inhibitor (Rosemary extract) to the hybrid coating, reaching (-2 mV) for the coating containing 0.05% inhibitor. This increase represents a nobler electrode potential being achieved by applying the hybrid rosemary-doped coatings.

Corrosion current density is commonly utilized as an important parameter to evaluate the kinetics of corrosion reactions. The corrosion rate is normally proportional to the corrosion current density measured through polarization. In the given study it was found out that the bare steel substrate dissolved far more quickly than any coated system. By examining the current density at the same polarized potentials, a significant reduction of the dissolution current due to applying a hybrid coating can be observed. Moreover, the reduction in corrosion current densities became more significant when doping hybrid coatings with rosemary extract and it was proportional to the inhibitor concentration in the applied coatings. In addition, the coating with 0.05% inhibitor demonstrated a pseudo-passive behavior with the lowest corrosion current density. This is the lowest corrosion rate of the coated systems, and is interpreted as shielding protection of a substrate by a barrier coating. It was also noticed that the inhibition efficiency increases with increasing the concentration of the inhibitor content in the coating. The highest inhibition efficiency was obtained for a coating with 0.05% rosemary extract. It has to be mentioned that the difference in the inhibition efficiency obtained by adding 0.05% and 0.1% of rosemary extract was not large, which can be set as a threshold amount for the added inhibitor.

Figure 5 shows SEM micrographs for the bare metal, hybrid coatings undoped and doped with

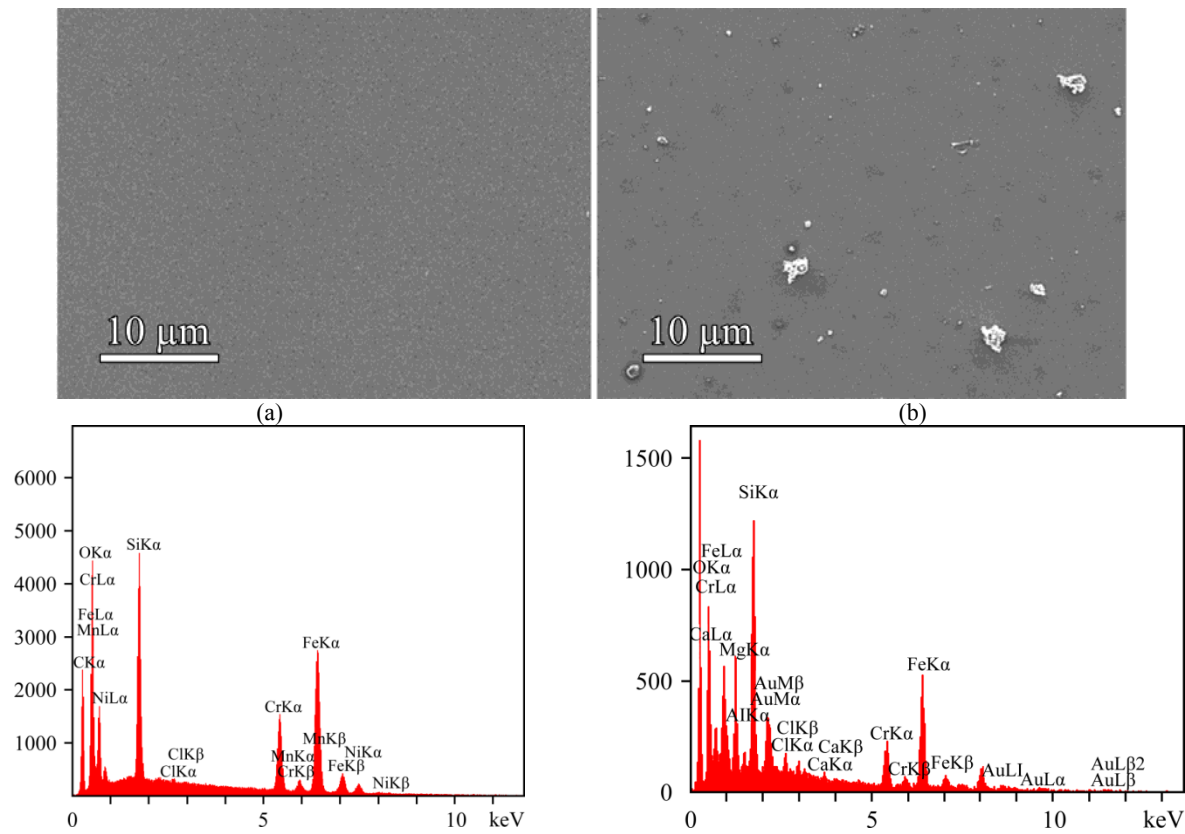


Fig. 1. SEM images of: (a) undoped hybrid thin film, and (b) hybrid thin film doped with 0.05% rosemary extract. EDX patterns shown as SEM images below.

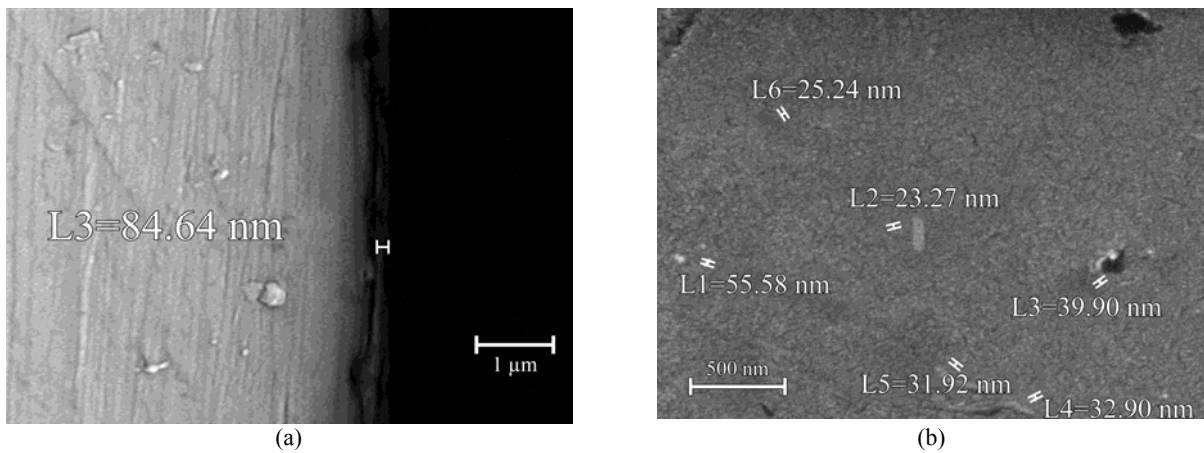


Fig. 2. SEM micrographs for stainless steel 304L coated with hybrid thin film: (a) cross-sectional view, (b) plane view.

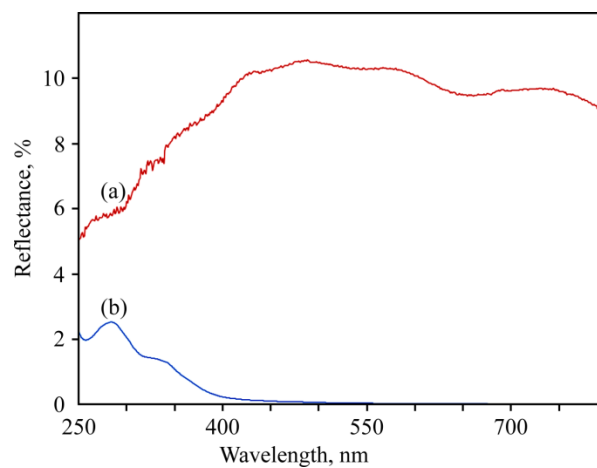
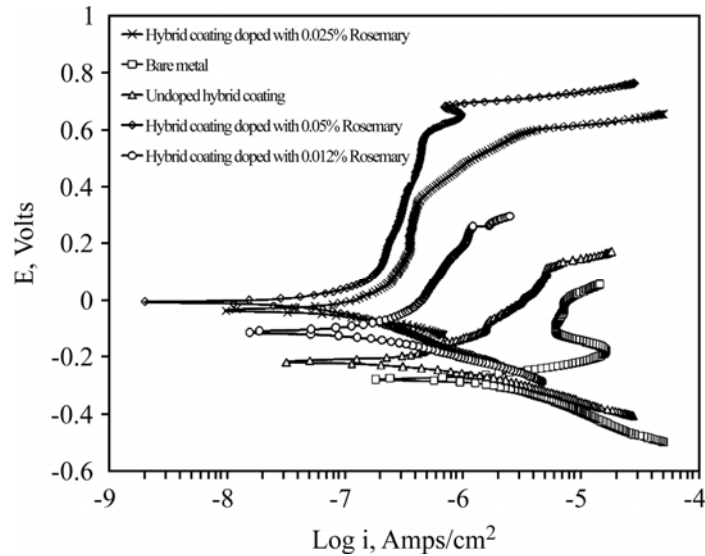


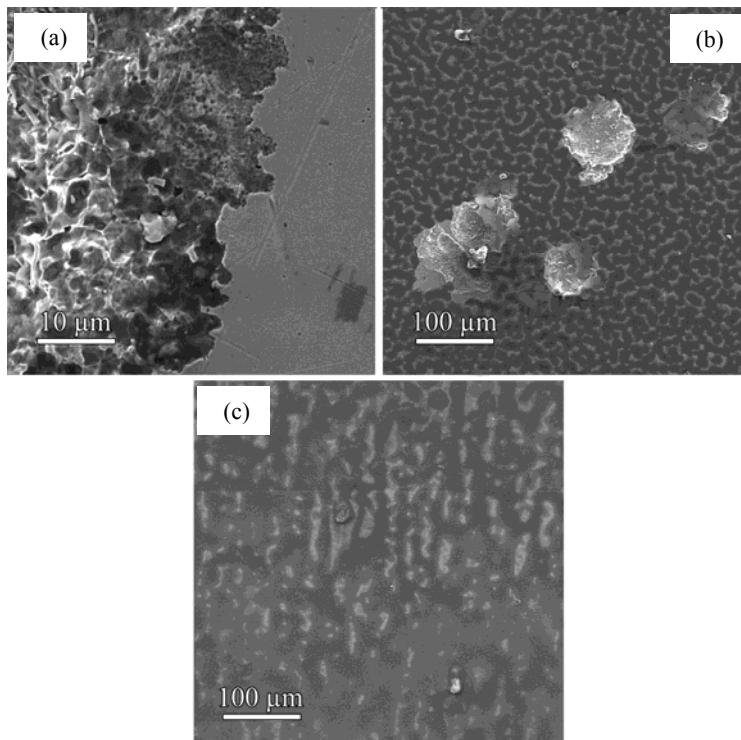
Fig. 3. UV-vis reflectance spectra of: (a) undoped hybrid thin film, and (b) hybrid thin film doped with 0.05% rosemary extract.

Table 1. Pull-off adhesion test under dry conditions

Sample	Bond Strength (MPa)	Detached area
No inhibitor	22.44 ± 1.1	0
0.05% Rosemary extract	24.03 ± 1.1	0

**Fig. 4.** Potentiodynamic polarization curves for hybrid thin films in physiological normal saline solution with various rosemary extract content and their comparison with those of bare metal.**Table 2.** Kinetic parameters and calculated porosity of undoped and doped hybrid sol-gel thin films and their comparison with bare metal in physiological normal saline solution

Sample	β_a (mV/dec)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	IE (%)	Porosity (%)
Bare Metal	148	-279.3	2.74	—	—
No inhibitor	138	-216.9	0.33	88.1%	1.19
0.012% Rosemary extract	125	-113.2	0.26	90.7%	0.93
0.025% Rosemary extract	113	-37.8	0.12	95.5 %	0.45
0.05% Rosemary extract	97	-2.0	0.05	98.2%	0.18

**Fig. 5.** SEM images of: (a) the bare metal, (b) undoped hybrid thin film and (c) hybrid thin film doped with 0.05% rosemary extract after potentiodynamic tests in physiological normal saline solution.

0.05% rosemary extract after potentiodynamic polarization in the physiological saline solution. If compared, SEM micrographs of doped and undoped hybrid coatings at the same magnification reveal the following: doped films have a smooth surface and no cracks.

After electrochemical tests on a doped hybrid coating, no localized corrosion was detected, but on both bare metal and undoped hybrid coatings a localized corrosion was observed in forms of small cracks and pits of different sizes. According to Figs. 5a and 5b, the regions surrounding some of the localized corrosion were damaged: this may indicate a preferential localized attack. This localized attack can lead to delamination and lifting of the coating from the metal surface. Moreover, localized corrosion is known as the most dangerous type of corrosion for metallic orthopedic implants, since it is eventuated to permeate noxious component from metal structure to body environment that occasionally lead to death. Therefore an inhibitor utilized in the micro-structure of the coatings can increase the corrosion resistance to this form of corrosion.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

EIS measurements are particularly useful in long time tests because they do not perturb the system dramatically, and it is possible to monitor a gradual change of the coating-metal system over time.

The typical Nyquist, Bode and Phase angle plots of hybrid coatings both undoped and doped with 0.05% rosemary extract and their comparison with the bare metal after immersion of 1 h and 21 days are shown in Figs. 6a,b and c, respectively.

The Nyquist plots of uncoated steel at the immersion time of 1 h and 21 days are shown as a depressed semicircle, while the plot of the steel coated in the presence of the inhibitor at the same soaking time of 1 h and 21 days is pictured as a depressed semicircle but with a long tail in the low frequency region. The tail is inclined at the angle of 45° to the real axes, at a very low frequency. This behavior indicates that the diffusion process of ions takes place on the coated specimen after the addition of rosemary-extract inhibitor. The Bode plots for the hybrid coated steel (both doped and undoped) show a higher charge transfer resistance than the plain steel in the test solution. Nevertheless, these values tend to decrease after 21 days of immersion indicating the decrease in the charge transfer resistant of both coated systems with and without inhibitor. This behavior is due to the solution diffusivity to the coating and its water uptake. However, phase angle plots of uninhibited or inhibited hybrid coated steel were different after 21 days, thus indicating a different corrosion behavior of both systems; more precise information on the behavior of the studied system

can be obtained from phase angle diagrams. The hybrid coated steel shows the formation of a new phase angle at low frequencies after 21 days of immersion, which tells about coating delamination taking place at the coating/steel interface due to the water uptake. This was not observed on the doped sample, where a shift towards a lower frequency was noticed, indicating that the major protection effect is due to the inhibitor added to the coating. The presence of an inhibitor increases the impedance and changes other aspects of the behavior. These results support the data of polarization measurements that an inhibitor improves the protection behavior of the coating.

For the interpretation of the electrochemical behavior of a system from EIS spectra, an appropriate physical model of the electrochemical reactions occurring on the electrodes is necessary. The electrochemical response to impedance tests for the coated materials under consideration was best simulated with the equivalent circuit depicted in Fig. 7. This widely accepted scheme has been deduced to represent the electrochemical behavior of a metal covered with an unsealed porous film [17, 18]. The equivalent circuit consists of the following: a solution resistance R_s of the test electrolyte, a capacitance C_{dl} and polarization resistance R_p of the coatings, and a capacitance C_{coat} and R_{coat} for the remainder of the coating layer regarded as intact (non-defective).

The inhibition efficiency of hybrid coatings both undoped and doped with the optimum rosemary extract content and of the bare metal after 1h and 21 days of immersion in the physiological saline solution, respectively, was evaluated by R_p and C_{dl} values of the impedance. Values are given in Tables 3 and 4, respectively.

$$C_{dl} = 1/(R_p 2\pi F_{max})$$

where C_{dl} and R_p and F_{max} are double layer capacity, polarization resistance and frequency maximum, respectively.

$$\%IE = (R_2 - R_1)/R_2 \times 100.$$

Data presented in Tables 3 and 4 showed that the values of R_p increase when an inhibitor is added to the coating, while those of C_{dl} tend to decrease. A large R_p is associated with a slower corroding system [19]. Furthermore, a better protection provided by an inhibitor is associated with a decrease in C_{dl} [19]. The decrease in C_{dl} , which results from a decrease in the local dielectric constant and/or an increase in the thickness of the electrical double layer [20]. It follows from the data in Tables 3 and 4 that C_{dl} is decreased upon adding an inhibitor to the coating. These results suggest that rosemary extract enhances the corrosion protection of the applied coating on steel. Inhibition efficiencies obtained from the Tafel

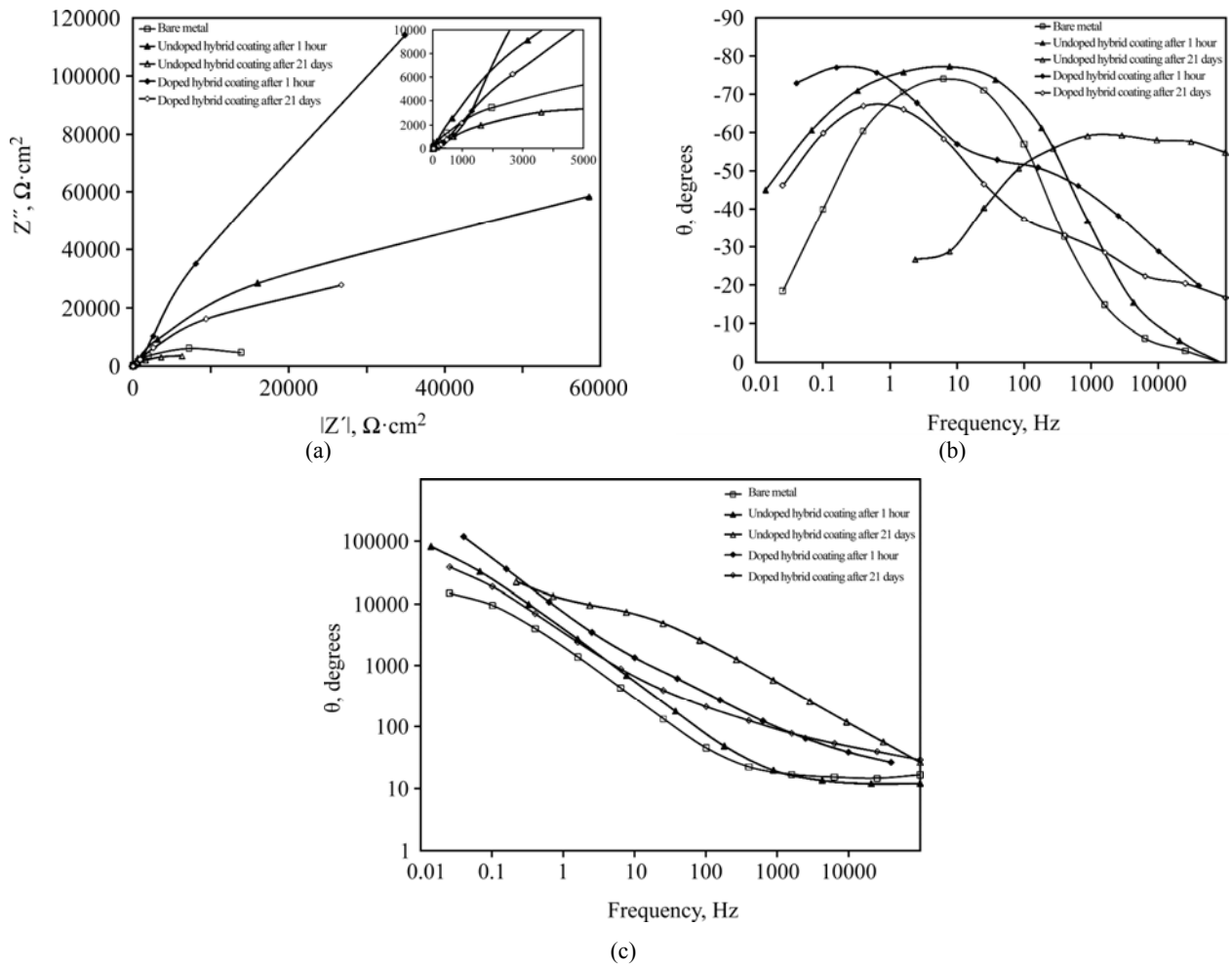


Fig. 6. Nyquist, Bode and Phase angle plots of undoped and hybrid thin films doped with 0.05% rosemary extract after soaking in physiological normal saline solution for 1h and 21 days and their comparison with bare metal.

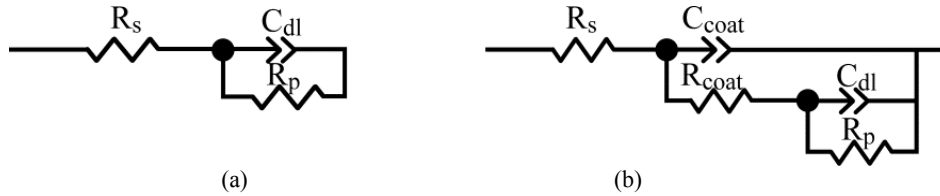


Fig. 7. Equivalent circuits for: (a) undoped hybrid and (b) hybrid thin film doped with 0.05% rosemary extract.

Table 3. Impedance parameter of undoped and hybrid sol-gel thin film doped with 0.05% rosemary extract and their comparison with bare metal in physiological normal saline solution after 1h soaking

Sample	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	% IE
Bare metal	11.35	118	—
No inhibitor	53.2	50.81	—
0.05% Rosemary extract	398	4.19	86.6%

Table 4. Impedance parameter of undoped and hybrid sol-gel thin film doped with 0.05% rosemary extract and their comparison with bare metal in physiological normal saline solution after 21 days soaking

Sample	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	% IE
Bare metal	11.35	118	—
No inhibitor	11	1.7	—
0.05% Rosemary extract	82.661	0.73	84%

Table 5. Kinetic parameters of hybrid coating doped with 0.05% rosemary extract in 3.5 wt.% NaCl at $37 \pm 1^\circ\text{C}$

Sample	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	mpy	%IE
Bare metal	0.243 ± 0.016	4.38 ± 0.73	136 ± 5.3	198.2 ± 4.9	2.027	—
Doped coating	0.041 ± 0.001	0.096 ± 0.008	101 ± 4.7	159 ± 3.7	0.044	97.6

extrapolation and impedance methods are in good agreement.

Intensive test

Figure 8 shows the potentiodynamic polarization curves for the bare metal and coated samples in the presence of rosemary inhibitor in 3.5% NaCl solution. Electrochemical parameters of these curves are given in Table 5. According to the Table, coating systems containing inhibitors reduced the corrosion current density from $4.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (corresponds to the bare metal) to $0.096 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (for rosemary inhibitor). Also, by integrating a set of inhibitors and coatings, the corrosion potential transferred to more noble values, so the inhibitor can improved the corrosion resistance of a substrate in 3.5% NaCl solution. According to the intensity of this test, it can be concluded that rosemary inhibitor contributes to effective protection against corrosion, in saline solution containing chloride ions invasive, for 304L stainless steel.

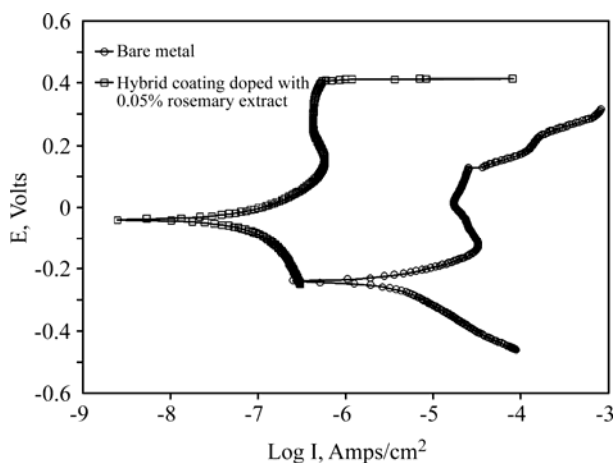


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves for: bare metal, and hybrid coating doped with 0.05% rosemary extract in 3.5 wt.% NaCl.

Inhibition mechanism

The rosemary contains some tannic acid and the main chemical composition of rosemary extract is rosmarinic acid – a phenolic compound [21], which contains polyphenolic compounds readily form the complex with di- and trivalent metal ions [22, 23]. The inhibitor action of this compound could be explained by the formation of complexes in the form of chelate with iron ions in the solution. The Fe^{3+} ion is coordinated with the phenolic groups in the terminal side in each molecule taking phase as shown Fig. 9. The adsorbed layer acts as a barrier between the metal surface and aggressive solution leading to a decrease in the corrosion rate.

The presence of more than one active centre in the chemical composition of rosmarinic acid forces rosemary extract to be horizontally oriented at the metal surface, which increases the surface coverage and consequently raises the inhibition efficiency.

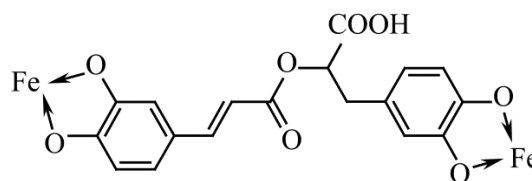


Fig. 9. Chemical structure of the complex formed.

As confirmed by electrochemical results, this component, interfering in anodic reactions, helps to decrease the reaction rate, thus decreasing β_a in polarization curves and increasing corrosion resistance. The sol-gel thin film resistance of inhibitor-doped hybrid coatings is by more than one order of magnitude higher than the pore resistance of undoped hybrid coatings at the beginning of immersion in physiological saline solution. During corrosion tests new defects appeared in all of the coatings leading to the formation of conductive pathways and decreasing pore resistance of coatings. However, even after a long immersion, the pore resistance of an inhibitor-containing film is sufficiently high confirming superior stability and barrier properties.

A higher corrosion protection in the case of inhibitor-doped coatings is most probably related to blocking of pores and defects by insoluble complex of rosmarinic acid with iron.

CONCLUSIONS

In order to improve corrosion protection for a long term, a green corrosion inhibitor (rosemary extract) has been incorporated into a sol-gel matrix. SEM and EDX analyses have been used to investigate the morphology and composition of the doped sol-gel coatings. EIS measurements have been carried out to simulate the sol-gel film/SS 304L interface and to follow the corrosion process in the physiological saline solution. According to the obtained results, smooth and crack-free coatings – hybrid organic–inorganic thin films preloaded with a green corrosion inhibitor were synthesized. Thus formed coatings provide a weaker barrier protection than that with the incorporation of rosemary extract, when the inhibition efficiency can be over 98%. The inhibition mechanism of rosemary extract is an anodic-type inhibition. The hybrid coating doped with 0.05% rosemary extract produced the maximum inhibition effect. This additive could be a prospective candidate for the development of new environmentally friendly pretreatments. In addition, doped hybrid coatings on SS 304L have been considered as suitable coatings for industrial applications.

ACKNOWLEDGMENTS

This research has been financially supported by Najafabad Branch, Islamic Azad University.

REFERENCES

1. Lee S.M., Lee B.S., Byun T.G., Song K.C. Preparation and Antibacterial Activity of Silver-doped Organic–

- inorganic Hybrid Coatings on Glass Substrates. *Colloid Surface A*. 2010, **355**, 161–165.
2. Mennig M., Schmitt M., Schmidt H. Synthesis of Ag-colloids in Sol-gel Derived SiO₂-coatings on Glass. *J Sol-Gel Sci Techn.* 1997, **8**, 1035–1042.
 3. Jeon H.J., Yi S.C., Oh S.G. Preparation and Antibacterial Effects of Ag-SiO₂ thin Films by Sol-gel Method. *Biomaterials*. 2003, **24**, 4921–4928.
 4. Marini M., Niederhausern D.D., Iseppi R., Bondi M., Sabia C., Toselli M., Pilati F. Antibacterial Activity of Plastics Coated with Silver-doped Organic–inorganic Hybrid Coatings Prepared by Sol-gel Processes. *Bio-macromolecules*. 2007, **8**, 1246–1254.
 5. Subasri R., Malathi R., Jyothirmayi A., Hebalkar N.Y. Synthesis and Characterization of CuO-hybrid Silica Nanocomposite Coatings on SS 304. *Ceram Int*. 2012, **38**, 5731–5740.
 6. Lubick N. Nanosilver Toxicity: Ions, Nanoparticles or Both. *Environ Sci Technol*. 2008, **42**, 8617.
 7. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R., Haenle M., Stenzel F., Ziegler G., Gollwitzer H. A Novel Antibacterial Titania Coating: Metal Ion Toxicity and in Vitro Surface Colonization. *J Mater Sci-Mater M*. 2005, **16**, 883–888.
 8. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media. A review. *Mater Lett*. 2008, **62**, 113–116.
 9. Amitha Rani B.E., Basu B.B.J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *Int J Corrosion*. 2012, Article ID 380217, 15.
 10. Kliškić M., Radošević J., Gudić S., Katalinić V. Aqueous Extract of Rosmarinus Officinalis L. as Inhibitor of Al–Mg Alloy Corrosion in Chloride Solution. *J Applied Electrochem*. 2000, **30**(7), 823–830.
 11. El Ouariachi E., Paolini J., Bouklah M. Adsorption Properties of Rosmarinus officinalis Oil as Green Corrosion Inhibitors on C38 Steel in 0.5M H₂SO₄. *Acta Metall Sin*. 2010, **23**, 13–20.
 12. Del Campu J., Aniiol M.J. Nguyen-The C. Antimicrobial Effect of Rosemary Extracts. *J Food Prot*. 2000, **63**(10) 1359–1368.
 13. Ozcan M. Antioxidant Activity of Rosemary, Sage and Sumac Extract and their Combinations on Stability of Natural Peanut Oil. *J Med food*. 2003, **6**(3), 267–270.
 14. Luqman S., Dwivedi G.R., Darokar M.R., Kaira A., Khanuja S.P.S. Potential of Rosemary Oil to Be Used in Drug-Resistant Infections. *Alternative Therapies in Health and Medicine* 2007, **13**(5), 54–59.
 15. Tovar L., Salafranca J., Snchez C., Nern C. Migration Studies To Assess the Safety in Use of a New Antioxidant Active Packaging. *J Agric Food Chem*. 2005, **53**(13), 5270–5275.
 16. Elsener B., Rota A., Bohni H. Impedance Study on the Corrosion of PVD and CVD Titanium Nitride Coatings. *Mater Sci forum*. 1989, **44–45**, 28–38.
 17. Mansfield F., Kendig M.W. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Protective Coatings. *Mater Corros*. 1985, **36**, 473–483.
 18. Mansfield F., Kendig M.W., Tsai S. Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements. *Corrosion*. 1982, **38**, 478–485.
 19. López D.A., Simison S.N., de Sánchez S.R. The Influence of Steel Microstructure on CO₂ Corrosion EIS Studies on the Inhibition Efficiency of Benzimidazole. *Electrochim Acta*. 2003, **48**, 845–854.
 20. Lorenz W.J. Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods. *Corros Sci*. 1981, **21**, 647–672.
 21. Makino T., Ono T., Matsuyama K., Nogaki F., Miyawaki S., Honda G., Muso E. Inhibitory Effects of Rosmarinic Acid on the Proliferation of Cultured Murine Mesangial Cells. *Nephrol Dial Transplant*. 2000, **15**, 1140.
 22. Harborne J.B., Williams C.A. Advances in Flavonoid Research Since 1992. *Phytochem*. 2000, **55**, 481–504.
 23. Kliskica M., Radošević J., Gudica S., Katlinca V. Aqueous Extract of Rosmarinus Officinalis L. as Inhibitor of Al–Mg Alloy Corrosion in Chloride Solution. *J Appl Electrochem*. 2000, **30**, 823–830.

Received 09.04.13

Реферат

Чистые и легированные экстрактом розмарина гибридные наноразмерные пленки были изготовлены с применением золь, синтезированного гидролизом и тетраэтоксисилана в молярном соотношении 1:1, с добавлением экстракта розмарина. Пленки осаждались на подложку из нержавеющей стали марки 304L методом центрифугирования и выдерживались при комнатной температуре в течение 24 часов, с последующим определением характеристик коррозии. Структура, состав и прочность сцепления (адгезии) гибридных пленок, полученных методом золь-гель, с поверхностью сплава анализировались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеноструктурного анализа на основе метода энергетической дисперсии (EDX) и проверки на прочность покрытий, соответственно. Добавление высококонцентрированной примеси (0,1%) не нарушило состояние процесса золь-гель. При анализе характеристик коррозии покрытий на подложке из нержавеющей стали марки 304L использовались потенциодинамические поляризационные измерения и электрохимическая импедансная спектроскопия через 1 час и через 21 день после воздействия физиологического (солевого) раствора. Сопротивление коррозии гибридных пленок, легированных экстрактом розмарина, через 1 час и через 21 день после воздействия физиологического (солевого) раствора было выше, чем у чистых и гибридных покрытий из двуокиси кремния; в обоих случаях толщина покрытия была меньше 100 нанометров. Кроме того, электрохимические свойства легированных покрытий анализировались с помощью потенциодинамических поляризационных измерений в 3,5% NaCl среде. Полученные результаты свидетельствуют, что исследованная система может найти промышленное применение.

Ключевые слова: коррозия; нержавеющая сталь марки 304L; ингибитор коррозии на основе растительного сырья; экстракт розмарина; пленки, полученные методом золь-гель.

Особенности теплообмена при анодной электролитно-плазменной обработке цилиндрических деталей

И. Г. Дьяков, В. С. Белкин, С. Ю. Шадрин, П. Н. Белкин

*Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова,
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, e-mail: belkinp@yandex.ru*

Рассматривается теплообмен в трехфазной электрохимической системе: металлический анод – парогазовая оболочка – раствор электролита. Цель исследования – определение влияния длины обрабатываемого участка цилиндрической детали на распределение характеристик нагрева по ее поверхности. Установлено, что увеличение длины участка детали, контактирующего с электролитом, приводит к уменьшению средней плотности тока, снижению вертикального градиента плотности тока и убыванию плотности теплового потока из оболочки в цилиндрический образец. Предложена модель расчета стационарной температуры цилиндрического изделия и силы тока с учетом конвективного отвода тепла из выступающего над электролитом участка детали в окружающую среду. Обосновано влияние обтекания изделия электролитом на его температуру и среднюю плотность тока в системе, объясняемое изменением толщины парогазовой оболочки.

Ключевые слова: электролитная плазма, распределение температуры, плотности тепловых потоков.

УДК 621.785.53; 621.3.035.183

ВВЕДЕНИЕ

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) металлов и сплавов реализуется в электрохимической системе при напряжениях, обеспечивающих локальное вскипание электролита у одного из электродов с образованием парогазовой оболочки (ПГО). Погруженная в электролит деталь, являющаяся одним из электродов, может подвергаться термической или химико-термической обработке, очистке поверхности или нанесению различных покрытий. Показана возможность образования наноразмерных зерен карбида алюминия [1], нанокристаллических структур при нитроцементации нержавеющей стали [2, 3], нанокристаллических боридов титана [4] и др. Разработаны режимы скоростных процессов цементации, нитроцементации и азотирования некоторых сталей [5–9].

Большинство публикаций по ЭПО посвящено вопросам материаловедения: фазовому составу, получаемым структурам и их эксплуатационным свойствам. В меньшей степени изучается механизм самого явления, в частности влияния режимных параметров на температуру и скорость нагрева, относящихся к важнейшим факторам любой обработки. Критическое напряжение, определяющее прекращение обычного электролиза и наступление режима периодических прерываний тока, связывают с образованием оболочки из-за вскипания электролита [10] или с возникновением разрядов того или иного типа без выявления причинно-следственных связей

событий [11]. Более сложная картина с образованием полупроводника-оксида наблюдается при обработке вольфрама в слабощелочных растворах за пределами обычного электролиза [12]. Другой переход от прерываний тока к устойчивому нагреву изделия до температур в сотни градусов объясняют появлением полноценных разрядов типа тлеющего с возбуждением и ионизацией атомов парогазовой среды [13] или кризисом кипения, связывая второе критическое напряжение с величиной мощности, вводимой в систему [12, 14].

Характеристику типа кипения, на наш взгляд, следует уточнить. Пузырьковое кипение имеет место на теплоотдающей поверхности, разогреваемой сторонним источником энергии, который способен обеспечить достаточный поток тепла в жидкость. В рассматриваемой системе такого источника нет. Энергия проходящего тока будет выделяться в элементе с максимальным электрическим сопротивлением, то есть в ПГО. По имеющимся оценкам, удельная электропроводность ПГО, образующейся, например, в 10% водном растворе нитрата аммония, составляет $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [10], что на порядки ниже электропроводности раствора. Именно оболочка является первичным источником тепла, нагревающим как электрод, так и электролит. Поэтому пороговой величиной, соответствующей появлению сплошной и устойчивой ПГО, следует считать плотность теплового потока из оболочки в электролит, равную плотности второго критиче-

ского потока, описывающего обратный переход от пленочного кипения к пузырьковому [15].

Отметим экспериментальные измерения баланса тепла при нагревании вольфрамового образца-катода в водном растворе карбоната калия [16], на базе которых сделан нестандартный вывод о превышении тепла, выделяемого при прохождении электрического тока через электрохимическую систему, над затраченной энергией. Появление избыточной энергии не подтверждается оценками теплового эффекта возможных реакций окисления вольфрама. Поэтому авторы предполагают наличие новой, ещё не изученной реакции. Пока эта гипотеза не получила развития.

Известна также теоретическая оценка баланса тепла в стационарной ПГО на основе принципа наименьшего рассеяния энергии [17]. Определены доли тепла, расходуемого на испарение и нагревание электролита в пренебрежении отводом энергии в электрод с малой площадью поверхности. Получены теоретические оценки температуры пара (1485 К) и толщины ПГО (35 мкм) при напряжении 150 В, близкие к известным экспериментальным данным или численным оценкам.

Теплофизическое состояние ЭПО можно считать аналогом пленочного кипения в недогретой жидкости. Общими признаками являются: устойчивая поверхность раздела жидкость–пар и наличие минимальной плотности теплового потока в жидкость, обеспечивающего устойчивость указанной границы. Существенным отличием оказывается действие внутренних источников тепла в ПГО, связанных с прохождением через нее электрического тока.

В данной работе будут рассмотрены закономерности теплообмена в условиях анодной ЭПО, которая имеет ряд практических преимуществ [18]. Электрические разряды при катодном процессе дают возможность получать перспективные структуры на поверхности образцов благодаря локальному импульсному воздействию, не нагревая весь объем материала [19]. С другой стороны, катодная обработка сопровождается увеличением шероховатости поверхности и ростом коэффициента трения при скольжении по контртелу [9]. Кроме того, имеется опасность перегрева изделия и даже оплавления. Наоборот, анодный вариант ведёт к уменьшению шероховатости за счет анодного растворения [20] при отсутствии заметных электрических разрядов. В интервале напряжений 200–270 В ток через анодную ПГО переносят главным образом анионы электролита, эмитируемые из раствора, кипящего в электрическом поле [21, 22]. Этот механизм подтверждается существенным влиянием

анионного состава электролита на процессы растворения и окисления детали-анода [10], а также отсутствием линий возбужденных атомов в спектре [23]. Теоретический анализ процессов в ПГО показал, что эмиссия анионов может быть связана не только с зарядовой неустойчивостью поверхности типа Тонкса–Френкеля, но и с колебательной неустойчивостью типа Кельвина–Гельмгольца при движении пара в ПГО [24].

Цель предлагаемой работы – изучение влияния геометрических условий анодной ЭПО, в частности длины обрабатываемого участка цилиндрической детали на распределение характеристик нагрева по ее поверхности: плотности тока, температуры и плотности теплового потока из ПГО в образец. Плотность теплового потока из ПГО в образец уже определялась различными методами, но их результаты оказались противоречивыми. Коэффициент теплоотдачи между цилиндрическим образцом и ПГО оценивался методом регулярного режима первого рода и оказался равным $1400 \pm 200 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ [25]. Расчет того же коэффициента теплоотдачи в нестационарных условиях при торцевом нагреве цилиндрического образца решением обратной задачи теплопроводности по экспериментальному распределению температуры в образце привел к значению $2500 \pm 500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ [26]. Далее было показано, что наблюдаемые различия экспериментальных данных связаны с условностью измеряемой величины [27]. При ЭПО нет явно выраженной теплоотдающей поверхности, за нее принимают математическую поверхность максимальной температуры в ПГО, профиль которой связан с неоднородным выделением энергии по высоте вертикально погруженной обрабатываемой детали. Сделан вывод о нецелесообразности описания теплообмена с помощью коэффициента теплоотдачи в условиях ЭПО. Впоследствии была разработана методика определения плотности теплового потока из оболочки в анод методом шаговой регуляризации по данным экспериментального измерения распределения температуры [28, 29], применяемая в этой работе.

Класс деталей, упрочняемых ЭПО, часто ограничивается возможностью их равномерного нагрева, поэтому изучение распределения температуры, плотности тока и плотности тепловых потоков по поверхности модифицируемого изделия имеет важный технологический аспект. Практически уменьшить вертикальный градиент температуры для достижения более равномерного распределения поверхностной твердости или иных свойств можно изменением гидродинамических условий обработки в рабочей камере. Для этого применяются различные конструкции камер с радиальными потоками электролита, его

вращением или продольным обтеканием изделия [30]. В данной работе будет использована схема продольного обтекания образца охлаждаемым электролитом с фиксацией величины его расхода.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Температуру нагреваемого образца и силу тока в системе можно определить решением уравнения теплопроводности в ПГО, а также получить вольт-амперные (ВАХ) и вольт-температурные (ВТХ) характеристики ЭПО [15]. В качестве первого приближения рассмотрим простую модель нагревания относительно короткого образца без учета неравномерного по вертикали выделения энергии. Задача решается при следующих допущениях. Выделение тепла за счет прохождения тока через электролит и образец не учитывается. Тепло в ПГО по ее горизонтальному сечению выделяется равномерно, поскольку толщина ПГО на два-три порядка превышает длину свободного пробега заряженных частиц в среде при атмосферном давлении. Перенос тепла в оболочке осуществляется теплопроводностью. Ток через оболочку описывается законом Ома. В ПГО могут существовать пространственные заряды [31], но их учет не приводит к изменению вида ВАХ или зависимости толщины ПГО от напряжения [15]. В модели пренебрегается зависимостью теплопроводности пара от его температуры. Также не учитываются гипотетические изменения механизма проводимости ПГО, которыми объясняют уменьшение температуры при росте напряжения выше 260–280 В.

На рис. 1 показана схема теплообмена в прианодной области. Горизонтальная координата x отсчитывается от поверхности образца-анода, δ – средняя по вертикали толщина ПГО, h – длина погруженной части анода. Вертикальная координата z отсчитывается от торца. При выборе граничного условия учтено, что в стационарном состоянии тепло, поступающее в анод из оболочки, проходит через него и полностью рассеивается в атмосферу из участка образца над электролитом. С учетом системы крепления обрабатываемой детали вместе с токоподводом выступающую из электролита часть можно моделировать полубесконечным ребром круглого сечения и использовать известную формулу для конвективного отвода тепла [32]. Тогда плотность потока последнего из ПГО в анод будет определяться следующим образом:

$$q_A = \frac{Q}{2\pi Rh + \pi R^2} = \frac{\pi R(T_A - T_0)\sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2\pi Rh + \pi R^2} = \frac{(T_A - T_0)\sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2h + R}, \quad (1)$$

где Q – поток тепла из выступающей части анода в атмосферу; R – радиус анода; T_A – температура нагреваемого участка анода; T_0 – температура окружающей среды (комнатная); α – коэффициент теплоотдачи от участка образца над электролитом в окружающую атмосферу; λ_A – теплопроводность материала анода. Уравнение теплопроводности в ПГО вместе с граничными условиями имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} &= -w = -\frac{jU}{\delta} = -\frac{\chi U^2}{\delta^2}, \\ T(\delta) &= T_s, \\ \lambda \frac{dT}{dx}(0) &= \frac{\sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{2h + R} [T(0) - T_0], \\ -\lambda \frac{dT}{dx}(\delta) &= q_l, \end{aligned} \quad (2)$$

где λ – теплопроводность пара; T – температура парогазовой среды как функция x , w – объемная мощность источников тепла в ПГО; j – средняя плотность тока через оболочку; U – напряжение, χ – удельная электропроводность ПГО; T_s – температура насыщения пара, равная 100°C, $T(0) = T_A$, q_l – плотность теплового потока из ПГО в электролит.

Необходимость третьего граничного условия, где задана плотность потока тепла из ПГО в электролит q_l , связана с зависимостью толщины оболочки от внешних параметров. Здесь используется эмпирическая зависимость

$$q_l = q_0 + (\beta + \gamma v)U, \quad (3)$$

где $q_0 = 0,9$ МВт/м², $\beta = 3$ кА/м², $\gamma = 1,26 \cdot 10^5$ Кл/м³, v – скорость течения электролита [33]. Переход к безразмерным величинам приводит к следующей краевой задаче:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{T(x) - T_0}{T_s - T_0}; \quad y = \frac{x}{\delta} \\ \frac{d^2 \theta}{dy^2} &= -W, \quad W = \frac{\chi U^2}{\lambda \Delta T}, \\ \theta(1) &= 1, \quad \Delta T = T_s - T_0, \\ \frac{d\theta}{dy}(0) &= E\theta(0), \quad E = \frac{\delta \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}{\lambda(2h + R)}, \\ \frac{d\theta}{dy}(1) &= -EF, \quad F = \frac{q_l(2h + R)}{\Delta T \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Физический смысл комплекса W – энергия, выделяемая в ПГО. E соответствует безразмерной толщине ПГО, а F описывает отношение плотности теплового потока из оболочки в электролит к плотности теплового потока в образец-анод. Предлагаемые комплексы могут служить критериями подобия при анализе теплообмена в условиях электролитно-плазменной обработки.

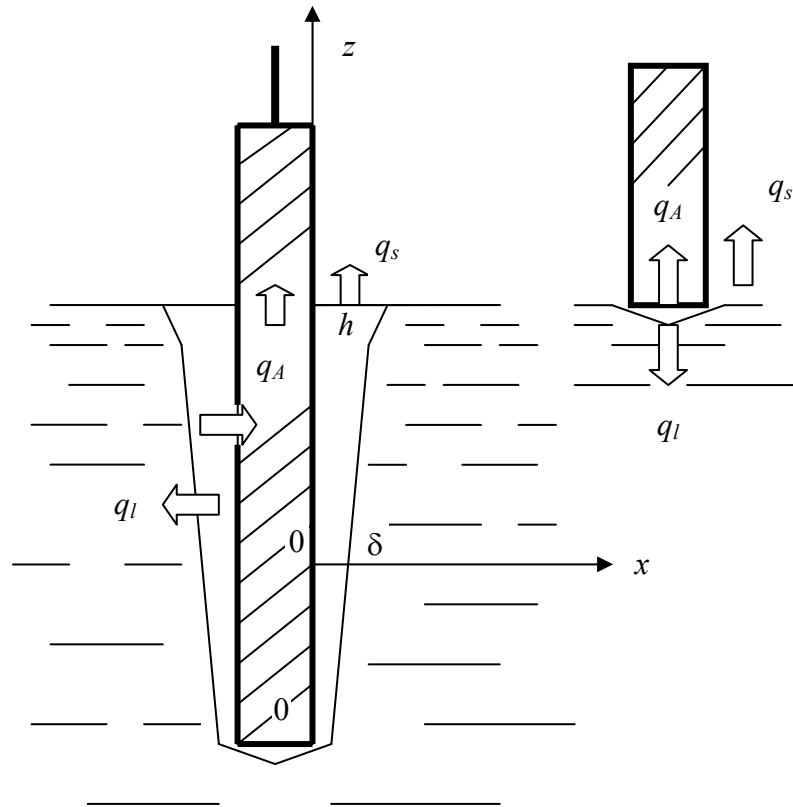


Рис. 1. Схема теплообмена в прианодной области. Обозначения: q_A – плотность теплового потока из оболочки в анод; q_l – плотность теплового потока из оболочки в электролит; q_s – плотность теплового потока из оболочки в атмосферу. Слева – погружение образца на глубину h , справа – торцевой нагрев.

Решение (4) дает параболическую зависимость температуры ПГО от координаты y :

$$\theta(y) = \frac{W+2}{2(E+1)} + \frac{E(W+2)}{2(E+1)}y - \frac{W}{2}y^2. \quad (5)$$

Зависимость толщины ПГО от напряжения находится подстановкой (5) в третье граничное условие (4) и решением получаемого уравнения относительно E :

$$E^2 + \frac{2F-W+2}{2F}E - \frac{W}{F} = 0. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) после подстановки натуральных переменных дает зависимость толщины ПГО от напряжения и других параметров процесса:

$$\delta = \frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} - \frac{\lambda\Delta T}{2q_l} + \sqrt{\left[\frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} - \frac{\lambda\Delta T}{2q_l} \right]^2 + \frac{\chi U^2 \lambda(2h+R)}{q_l \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}}. \quad (7)$$

Согласно численным оценкам третий член правой части на два порядка меньше второго, что позволяет использовать упрощенное решение:

$$\delta = \frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} + \sqrt{\left[\frac{\chi U^2}{4q_l} - \frac{\lambda(2h+R)}{2\sqrt{2\alpha\lambda_A R}} \right]^2 + \frac{\chi U^2 \lambda(2h+R)}{q_l \sqrt{2\alpha\lambda_A R}}}. \quad (8)$$

Явная зависимость распределения температуры в ПГО от всех параметров процесса получается подстановкой (8) в (5) после перехода к натуральным переменным, откуда находится температура образца $T_A = T(0)$ и ВТХ, то есть $T_A(U)$. Аналогично учет (8) в выражении для плотности тока (2) приводит к ВАХ. Теоретические ВТХ и ВАХ в натуральных переменных оказываются относительно громоздкими, но легко строятся численными методами.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ЭПО осуществлялась в цилиндрической рабочей камере из нержавеющей стали с внутренним диаметром 100 мм и высотой 210 мм. Циркуляция электролита поддерживалась насосом со скоростями от 1 до 4 л/мин, измеряемыми поплавковым ротаметром РМФ-04 ЖУЗ (точность $\pm 2,5\%$). Электролит в теплообменнике охлаждался водопроводной водой, скорость течения последней определялась измерением ее объема за известный отрезок времени. Теплообменник представлял собой двойной змеевик из нержавеющей стали длиной 9 м (9 витков диаметром 345 мм). Электролит циркулировал через внутреннюю трубку диаметром 14 мм, а охлаждающая вода – через наружную диаметром 26 мм в противоположном направлении. Температура электролита измерялась на входе в рабочую камеру цифровым термометром с термопарой

(точность 3%). Источник питания мощностью 12 кВт обеспечивал постоянное напряжение до 300 В при максимальном токе 40 А. Напряжение определялось вольтметром ЛМ-1 (точность 0,5%). Ток в цепи регистрировался осциллографом Zet 302 и мультиметром MS-6501 (точность $\pm 3\%$). Температура образцов устанавливалась цифровым мультиметром MS-6501 (точность $\pm 3\%$) с термопарой, помещенной в глухое отверстие на оси образца. Спай термопары находился в 3 мм от нижней грани образца, кроме оговоренных случаев.

Цилиндрические образцы из стали 20 диаметром 5–12 мм и длиной 30–100 мм подключались к положительному полюсу источника питания, а рабочая камера – к отрицательному. Перед нагревом образцы очищались наждачной бумагой до осветления и обезжиривались этиловым спиртом. В качестве электролитов использовались растворы хлорида аммония и нитрата аммония с концентрациями 1–3 моль/л в дистиллированной воде. Концентрации растворов контролировались измерением их плотности (точность $\pm 0,001$ г/см³). ЭПО образцов выполнялась следующим образом. На образец подавалось напряжение 180 В, затем он погружался в электролит со скоростью 1,5–2 мм/с. После погружения на заданную глубину величина напряжения изменялась согласно программе исследования. После обработки образцы доставали из электролита, напряжение отключалось после прекращения контакта.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Температура образца-анода

Все ВТХ имеют стандартный вид с максимумом температуры при напряжениях 240–280 В (рис. 2). Такой характер зависимости обнаружен относительно давно и многократно подтвержден различными исследователями [10, 34]. Возможной причиной появления нисходящей ветви ВТХ могут быть процессы ионизации в ПГО с бомбардировкой электролита ионами, что вызовет его разбрызгивание и охлаждение образца-анода каплями электролита [10, 15]. Приведенный выше расчет температуры нагрева качественно соответствует наблюдаемым данным только на восходящей ветви ВТХ, поскольку принятая модель не учитывала возможного изменения механизма проводимости.

Температура образца в его нижней части увеличивается при росте глубины погружения во всех случаях. Увеличение площади контакта образца с ПГО способствует снижению электрического сопротивления системы, росту силы тока и величины энергии, выделяющейся в прианодной

области. В то же время, судя по результатам, в меньшей степени усиливается и отвод тепла в выступающую из электролита часть образца. Этот поток тепла будет пропорционален температуре образца на уровне горизонтальной поверхности электролита. Почти при всех напряжениях температура образца в случае торцевого нагрева (нижняя кривая на рис. 2) заметно ниже, нежели при его погружении в электролит, исключая интервал напряжений 100–120 В. Очевидно, что при торцевом нагреве принципиально изменяются форма ПГО и условия эвакуации пара в атмосферу (рис. 1). К горизонтальному движению пара при торцевом нагреве добавляется вертикальное, стимулированное продольным обтеканием образца электролитом. Увеличение погружения образца от 5 до 10 мм меньше влияет на его температуру, а данные для глубин 15 и 20 мм практически совпадают. Этот факт косвенно указывает на незначительный рост поступления энергии в образец по мере увеличения длины его погружаемой части в данном интервале.

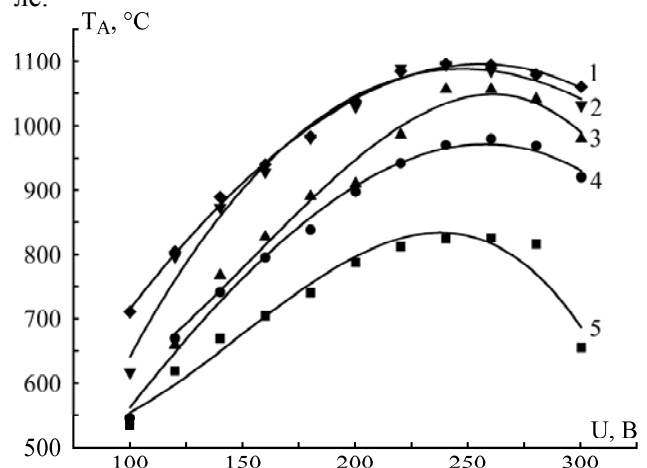


Рис. 2. Зависимость температуры цилиндрического образца-анода от напряжения нагрева в 10% водном растворе хлорида аммония. Длина погруженного в электролит участка образца, мм: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 0. Продольное обтекание образца электролитом при величине расхода 3 л/мин.

На рис. 3 показана зависимость температуры анода от интенсивности его обтекания (расхода электролита). Выполненный выше теоретический анализ объясняет наблюдаемые зависимости. Усиление обтекания способствует увеличению температуры из-за уменьшения толщины ПГО. Согласно формулам (3) и (8) увеличение скорости течения электролита приведет к росту плотности теплового потока в электролит q_l и уменьшению толщины ПГО. Утонение оболочки понизит ее электрическое сопротивление и увеличит ввод энергии в ПГО. Рост температуры при увеличении расхода электролита сильнее при малых глубинах погружения. Далее пока-

жем, что этот факт связан с неоднородным распределением плотности тока по вертикали.

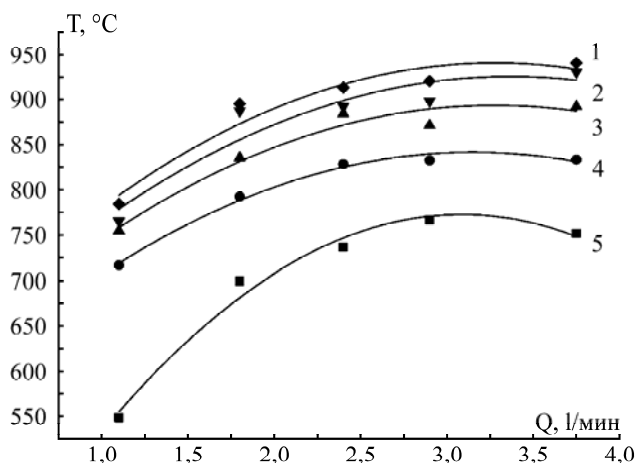


Рис. 3. Зависимость температуры образца-анода от интенсивности его обтекания электролитом. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 0. Напряжение нагрева 180 В.

3.2. Плотность тока

Прохождение тока в условиях ЭПО всегда носит пульсирующий характер. Имеется предположение, что импульсы тока связаны с неустойчивостью электрического разряда в условиях катодного азотирования [35], но есть основания считать картину более сложной. Установлено, что импульсы тока связаны с механическими колебаниями ПГО. Такой вывод сделан на основании сходства частот пульсаций тока с частотой звуковых колебаний в электролите рабочей камеры, записанных с помощью микрофона [23]. Частота пульсаций тока в среднем составляет десятки герц, а их амплитуда изменяется от 4 до 15% от среднего значения тока при записи тока механическим самописцем. Однако осциллограммы тока, полученные на современном оборудовании, указывают на гораздо более широкий частотный диапазон. Помимо колебаний ПГО имеются высокочастотные пульсации, которые могут быть связаны с дискретным переносом заряда через ПГО [21]. Отметим, что пульсации оболочки должны существенно увеличивать отвод тепла из ПГО в электролит и, следовательно, способствовать росту соответствующего теплового потока. Этот вопрос выходит за рамки данного исследования, поэтому для описания стационарного теплообмена использовались средние значения тока, показываемые цифровыми приборами.

Все ВАХ ЭПО, как правило, убывающие. Сила тока при увеличении длины погруженной части образца, естественно, возрастает, но средняя плотность тока, формально определяемая делением измеренного тока на площадь контакта с электролитом, уменьшается (рис. 4). Причиной

падающего характера ВАХ является возрастание толщины ПГО при росте напряжения согласно (8). Расчетные значения плотности тока по приведенной выше методике примерно в 3 раза ниже экспериментальных данных, что указывает на ограниченность используемой модели.

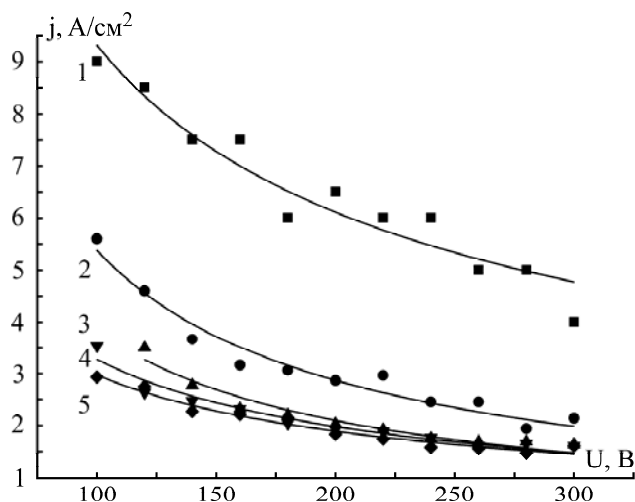


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика нагрева цилиндрического образца диаметром 5 мм в 10% водном растворе хлорида аммония. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Продольное обтекание образца электролитом при расходе 3 л/мин.

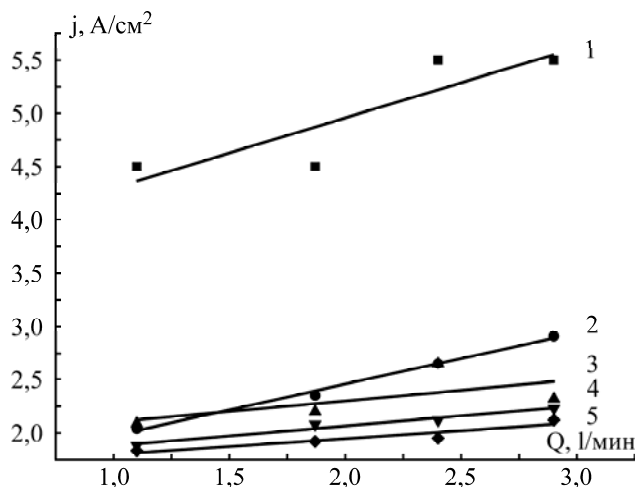


Рис. 5. Влияние интенсивности обтекания образца-анода электролитом на среднюю плотность тока. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20. Напряжение нагрева 180 В.

Увеличение скорости обтекания образца электролитом всегда повышает среднюю плотность тока (рис. 5), что также можно объяснить утонением ПГО и снижением ее электрического сопротивления. Подача охлажденного электролита в зону обработки увеличивает градиент температуры в слое электролита, контактирующего с ПГО, следовательно, повышает тепловой поток из оболочки в электролит. Кроме того, охлаждение электролита в приэлектродной области увеличивает степень его недогрева до температуры насыщения, что приводит к уменьшению толщины ПГО.

3.3. Распределение плотности тока по поверхности образца

Интенсивность продольного обтекания образца электролитом оказывает наибольшее влияние на плотность тока при торцевом нагреве образца (кривая 1 на рис. 5). Здесь наблюдается прирост плотности тока на $1,0 \text{ А/см}^2$ в изученных пределах изменения скорости электролита. Уже при погружении образца на 5 мм прирост плотности тока снижается до $0,87 \text{ А/см}^2$. Эта величина уменьшается до $0,23\text{--}0,35 \text{ А/см}^2$ при дальнейшем увеличении глубины погружения. Однако в интервале глубин погружения 10–20 мм наклон зависимостей на рисунке оказывается практически одинаковым при достигнутой точности эксперимента.

Можно предположить, что обнаруженная тенденция роста средней плотности тока при увеличении скорости обтекания образца электролитом связана с неоднородным распределением тока по поверхности нагреваемой детали, следствием чего является отмеченный выше вертикальный градиент ее температуры. Для оценки неравномерности распределения плотности тока по вертикали предположим, что локальная плотность тока убывает в направлении координаты z по линейному закону. Тогда средняя плотность тока через боковую поверхность цилиндрической детали будет определяться следующим соотношением:

$$j_{lat} = \frac{I_{lat}}{2\pi R h} = \frac{1}{2\pi R h} \int_0^h (j_0 - kz) 2\pi R dz = j_0 - \frac{kh}{2}, \quad (9)$$

где I_{lat} – ток через боковую поверхность образца; R – радиус образца; h – длина его погруженной в электролит части; j_0 – плотность тока в нижней части образца; k – вертикальный градиент плотности тока. Для экспериментальной проверки зависимости (9) предположим, что ток через торец цилиндра при различных глубинах погружения изменяется незначительно. Вычитание этого тока, измеренного при торцевом нагреве при $h = 0$, из значений тока, полученных при других глубинах погружения, даст величины тока через боковую поверхность цилиндрического образца. Соответствующая зависимость плотности тока j_{lat} , построенная по экспериментальным данным, представлена на рис. 6. Выражение (9) представляет собой убывающую функцию h , что дает обоснование экспериментальной зависимости $j_{lat}(h)$.

Из полученных данных следует, что не только средняя плотность тока через боковую поверхность убывает при увеличении длины нагреваемого участка, но и ее градиент снижается при увеличении напряжения нагрева. Чем больше

напряжение, тем более равномерно распределение тока по поверхности детали. Можно предположить, что увеличение энергии, поступающей в ПГО за счет роста напряжения, способствует выравниванию условий нагрева по поверхности детали. Не исключено, что тот же эффект достигается увеличением площади контакта детали с электролитом при неизменном напряжении. Такой механизм объясняет менее выраженное влияние скорости обтекания детали электролитом на ее температуру при более значительных глубинах погружения, как это следует из рис. 3, или на увеличение плотности тока (рис. 6).

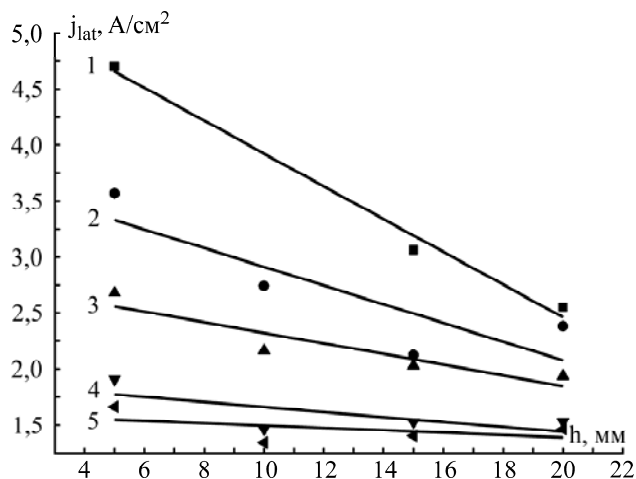


Рис. 6. Зависимость средней плотности тока через боковую поверхность нагреваемой цилиндрической детали от глубины ее погружения в электролит. Напряжение нагрева, В: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 300; 5 – 300. Расход электролита 3 л/мин.

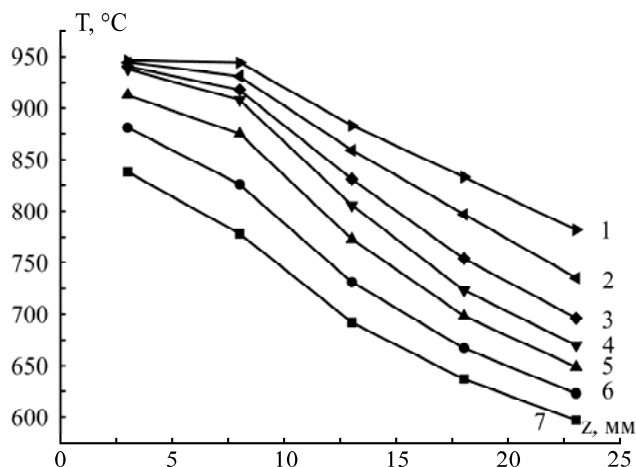


Рис. 7. Зависимость температуры на оси образца диаметром 12 мм от вертикальной координаты, отсчитываемой от его торца вверх по вертикали. Длина погружённого в электролит участка образца, мм: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15; 5 – 10; 6 – 5; 7 – 0. Расход электролита 3 л/мин, напряжение 260 В.

Неравномерному распределению плотности тока по длине образца соответствует неоднородное распределение температуры по его оси (рис. 7). Здесь совокупное влияние оказывают поступление тепла из ПГО, связанное с величи-

ной локальной плотности тока, и высокая теплопроводность материала, способствующая выравниванию температуры по длине образца. Количественные характеристики распределения температуры соответствуют полученным в условиях продольного, но сосредоточенного обтекания детали электролитом [26].

3.4. Распределение плотности теплового потока по поверхности образца

Вначале рассмотрим тепловой поток из погруженного участка образца в его выступающую из электролита часть, который будет равен потоку тепла из ПГО в образец, с помощью решения обратной задачи стационарной теплопроводности. Будем считать, что через сечение образца на уровне поверхности электролита действует тепловой поток из погруженной части образца плотностью q , а на остальных поверхностях его выступающей части происходит теплообмен с окружающей средой. Распределением температуры по горизонтальному сечению образца можно пренебречь, как показали численные оценки [10]. Для сравнения рассмотрим не только полубесконечное ребро, но и ребро конечной длины L . Соответствующие распределения температуры в образце над поверхностью электролита имеют следующий вид:

$$T'(z) = T_0 + \frac{q}{m\lambda_A} \exp(-mz); \quad T''(z) = T_0 + \frac{q}{m\lambda} \frac{\operatorname{ch}\{m(z-L)\} - k' \operatorname{sh}\{m(z-L)\}}{\operatorname{sh}mL + k' \operatorname{ch}mL},$$

где $m = \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda_A R}}$, $k' = \sqrt{\frac{\alpha R}{2\lambda_A}}$. (10)

Здесь вертикальная координата z отсчитывается от границы между погруженной частью образца и выступающей из электролита, L – длина выступающей части образца. Плотность теплового потока из ПГО в анод определяется аппроксимацией экспериментально полученного вертикального распределения температуры в участке образца над электролитом методом наименьших квадратов (табл. 1).

Из полученных данных следует, что повышение напряжения в изученных пределах увеличивает плотность теплового потока в выступающую из электролита часть образца. Очевидной причиной этого является рост энергии, вводимой в систему. Кроме того, наблюдается существенная зависимость плотности теплового потока от длины выступающего над электролитом участка образца, что говорит о большей адекватности модели конечной длины ребра по сравнению с полубесконечным приближением. Для сравнения этих моделей приводятся характеристики торцевого нагрева образца длиной 40 мм. При замене

образца конечной длины на полубесконечный стержень оценка теплового потока уменьшается на 20% (от 0,63 до 0,508 МВт/м²), другая замена на стержень с изолированным свободным торцом приводит к росту оценки плотности теплового потока на 3%.

Влияние длины погруженного в электролит участка на плотность теплового потока в одинаковую выступающую часть представлено в табл. 2. Оказалось, что тепловой поток из погруженной части в выступающую часть образца и равный ему поток из ПГО в образец не зависят от длины погруженного участка. Средняя плотность теплового потока в выступающую часть q составляет $(0,67 \pm 0,04)$ МВт/м² при напряжении нагрева 260 В и $(0,56 \pm 0,04)$ МВт/м² при 200 В. Из этого следует, что при увеличении глубины погружения цилиндрических образцов рост вводимой в ПГО энергии за счет увеличения поверхности контакта с оболочкой и снижения ее сопротивления практически полностью компенсируется отводом тепла в электролит. В таком случае средняя плотность теплового потока из ПГО в образец q_A , равная отношению потока тепла в выступающую из электролита часть к площади контакта образца с ПГО, будет убывающей функцией длины погруженного участка.

Те же закономерности наблюдаются при обработке образца фиксированной длины 40 мм. В табл. 3 приводятся результаты расчета плотности теплового потока из погруженной части образца в выступающую q и плотность теплового потока из ПГО в образец q_A . Здесь применялся менее точный метод численного дифференцирования экспериментального распределения температуры по всей длине образца (кубических сплайнов) в связи с отсутствием обоснованной модели распределения температуры.

Согласно полученным данным возрастание площади контакта образца с ПГО приводит к увеличению поступающего в него тепла только при небольших глубинах погружения. В нижней части образца толщина ПГО минимальна, а локальная плотность тока и плотность теплового потока q_A – максимальны. В верхней части ПГО ее толщина максимальна, соответственно снижены локальная плотность тока и плотность теплового потока в анод. Всего в ПГО поступает достаточно тепла, чтобы ее температура по всей длине превышала температуру образца.

При увеличении глубины погружения образца наступает состояние, в котором верхние участки ПГО нагреваются не только собственными источниками тепла, но и теплом, поступающим из образца-анода, которое в силу высокой теплопроводности металла легко распространяется из нижних участков образца в верхние. Это озна-

Таблица 1. Плотности теплового потока из оболочки в анод

Модель расчета	L , мм	U , В	q , МВт/м ²
Образец конечной длины с теплообменом на боковой поверхности и на верхнем торце	54	200	0,98
То же	40	200	0,63
То же	40	260	0,68
Образец конечной длины с теплообменом на боковой поверхности и с изолированным свободным торцом	40	200	0,65
Полубесконечный образец	40	200	0,51

Примечание. Торцевой нагрев образца диаметром 12 мм. Электролит – водный раствор 2 моль/л NH_4NO_3 .

Таблица 2. Плотности теплового потока из оболочки в анод

h , мм	L , мм	q , МВт/м ²	q_A , МВт/м ²
0	50	0,6565	0,656
10	50	0,6670	0,154
20	50	0,6602	0,086
30	50	0,6817	0,062
40	50	0,6789	0,047
50	50	0,7057	0,040

Примечание. Диаметр образца 12 мм. Электролит – водный раствор 2 моль/л NH_4NO_3 , напряжение 260 В.

Таблица 3. Характеристики нагрева цилиндрического образца диаметром 12 мм и длиной 40 мм

h , мм	L , мм	U , В	q , МВт/м ²	q_A , МВт/м ²
5	35	200	0,66	0,247
25	15	200	0,48	0,051
30	10	200	0,47	0,043
5	35	260	0,71	0,266
25	15	260	0,56	0,060
30	10	260	0,49	0,044

Примечание. Электролит – водный раствор 2 моль/л NH_4Cl .

чает, что при росте вертикальной координаты z , отсчитываемой от торца образца, локальная плотность теплового потока меняет знак. Имеется численная оценка координаты, где плотность теплового потока меняет знак, для цилиндрического образца длиной 4 см. При значении этой координаты 2,3 см, отсчитываемой от торца образца, плотность теплового потока в анод q_A становится нулевой [25]. Этот результат, полученный для ЭПО в 10% растворе хлорида аммония при 280 В, не противоречит данным, приводимым в данной работе.

По этой же причине тепловой поток поступает в образец-анод только из нижней части ПГО. При увеличении длины погруженного в электролит участка сверхкритической величины суммарный тепловой поток из ПГО в образец перестает увеличиваться. Следовательно, плотность теплового потока q_A при увеличении длины погруженного участка будет снижаться, что и получено экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено теоретическое описание теплообмена при ЭПО, отличающееся от известных моделей учетом рассеивания тепла в окружаю-

щую среду через выступающую из электролита часть образца. Результаты расчета качественно объясняют характер ВАХ и ВТХ (на восходящей ветви), зависимость толщины ПГО от параметров процесса и роль интенсивности обтекания образца электролитом. Кроме того, решение задачи в безразмерных переменных позволило выявить критерии подобия параметров процесса, откуда следует, что условия нагрева цилиндрического образца могут быть описаны двумя комплексами: безразмерной энергией, выделяющейся в оболочке, и отношением плотностей тепловых потоков из оболочки в электролит и в образец-анод.

Обнаружено уменьшение средней плотности тока при увеличении глубины погружения детали в электролит, объясняемое неоднородным распределением тока по поверхности детали. Установлено, что вертикальный градиент плотности тока существенно зависит от приложенного напряжения. Практически важное распределение температуры по длине обрабатываемой детали, зависящее от распределения плотности тока и плотности теплового потока, определяется довольно сложной взаимосвязью многих режимных параметров. Увеличение глубины погружения

цилиндрического образца до 5–10 мм вызывает рост выделения тепла в оболочке; доля тепла, поступающего в анод, не снижается, поэтому его абсолютная величина растёт. При обработке более длинных изделий ПГО нагревает только их нижнюю часть, дополнительное тепло, выделяющееся при увеличении глубины погружения образца, будет поступать в электролит. Распространение тепла вдоль изделия благодаря его собственной высокой теплопроводности способствует выравниванию температуры, а также приводит к оттоку тепла из верхних участков детали в смежные области ПГО. В результате увеличение длины погружаемой детали не влияет на тепловой поток в нее, который определяется длиной выступающей из электролита части и условиями конвективного теплообмена над поверхностью электролита. При этом плотность теплового потока из ПГО в образец будет снижаться при возрастании площади контакта с оболочкой, что и подтверждается результатами измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 7.4120.2011).

ЛИТЕРАТУРА

- Aliofkhazraei M., Morillo C., Miresmaeli R., Rouhaghdam A. Sabour. Carburizing of Low-melting-point Metals by Pulsed Nanocrystalline Plasma Electrolytic Carburizing. *Surf Coat Technol.* 2008, **202**, 5493–5496.
- Taheri P., Dehghanian Ch. A Phenomenological Model of Nanocrystalline Coating Production using Plasma Electrolytic Saturation (PES) Technique. *Trans B: Mech Eng.* 2009, **16**(1), 87–91.
- Aliofkhazraei M., Taheri P., Rouhaghdam A. Sabour, Dehghanian Ch. Systematic Study of Nanocrystalline Plasma Electrolytic Nitrocarburising of 316L Austenitic Stainless Steel for Corrosion Protection. *J Mater Sci Technol.* 2007, **23**, 665–671.
- Aliev M.Kh., Sabour A. Pulsed Nanocrystalline Plasma Electrolytic Boriding as a Novel Method for Corrosion Protection of CP-Ti (Part 1: Different Frequency and Duty Cycle). *Bull Mater Sci.* 2007, **30**(6), 601–605.
- Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Жиров А.В., Кусманов С.А., Мухачева Т.Л. Влияние составов рабочих электролитов на характеристики анодной цементации. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010, **46**(6), 645–650.
- Белкин П.Н., Крит Б.Л., Дьяков И.Г., Востриков В.Г., Мухачева Т.Л. Анодное насыщение сталей азотом и углеродом в водных растворах электролитов, содержащих карбамид. *МирТМ.* 2010, (1), 32–36.
- Tarakci M., Korkmaz K., Gencer Y., Usta M. Plasma Electrolytic Surface Carburized and Hardening of Pure Iron. *Surf Coat Technol.* 2005, **199**(2–3), 205–212.
- Çavuşlu F., Usta M. Kinetics and Mechanical Study of Plasma Electrolytic Carburizing for Pure Iron. *Appl Surf Sci.* 2011, **257**(9), 4014–4020.
- Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. Sliding Wear Behaviour of Electrolytic Plasma Nitrided Cast Iron and Steel. *Surf Coat Technol.* 2005, **200**(5–6), 1745–1750.
- Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов.* Том I. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J. Plasma Electrolysis for Surface Engineering. *Surf Coat Technol.* 1999, **122**, 73–93.
- Савотин И.В., Де Сильва А.К., Давыдов А.Д. Электрохимическое поведение вольфрама в слабощелочных растворах при высоких напряжениях. *Электрохимия.* 1999, **35**(9), 1090–1096.
- Sengupta S.K., Singh O.P. Contact Glow Discharge Electrolysis: a Study of its Onset and Location. *J Electroanal Chem.* 1991, **301**, 189–197.
- Словецкий Д.И., Терентьев С.Д. Параметры электрического разряда в электролитах и физико-химические процессы в электролитной плазме. *Химия высоких энергий.* 2003, **37**(5), 355–361.
- Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Analysis of Models for Calculation of Temperature of Anode Plasma Electrolytic Heating. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2012, **55**, 179–186.
- Mizuno T., Ohmori T., Akimoto T., Takahashi A. Production of Heat During Plasma Electrolysis in Liquid. *Jpn J Appl Phys.* 2000, **39**, 6055–6061.
- Григорьев А.И. О переносе энергии и формировании электрического тока в окрестности опущенного в электролит, сильно нагретого протекающим током электрода. *ЖТФ.* 2004, **74**(5), 38–43.
- Belkin P., Naumov A., Shadrin S., Dyakov I., Zhiron A., Kusmanov S., Mukhacheva T. Anodic Plasma Electrolytic Saturation of Steels by Carbon and Nitrogen. *Advanced Materials Research.* 2013, **704**, 37–42.
- Shen D.J., Wang Y.L., Nash P., Xing G.Z. A Novel Method of Surface Modification for Steel by Plasma Electrolysis Carbonitriding. *Mater Sci Eng. A.* 2007, **458**, 240–243.
- Zhiron A.V., Komarov A.O., Danilov V.V., Shorokhov S.A. Effect of Glycerine Concentration on Dissolution and Oxidation of Mild Steel During Anodic Cementation. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(3), 289–291.
- Белкин П.Н., Ганчар В.И., Петров Ю.Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве. *ДАН СССР,* 1986, **291**(5), 1116–1119.
- Belkin P.N., Ganchar V.I., Davydov A.D., Dikumar A.I., Pasinkovskii E.A. Anodic Heating in Aqueous

- Solutions of Electrolytes and its Use for Treating Metal Surfaces. *Surf Eng Appl Electrochem.* 1997, (2), 1–15.
23. Garbarz-Olivier J., Guilpin C. Etude des Discharges Electriques Produites Entre L'electrode et la Solution Lors des Effects D'anode et de Cathode Dans Les Electrolytes Aqueux. *J Chim phys.* 1975, **72**(2), 207–214.
 24. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Морозов В.В. О некоторых особенностях появления ионов вблизи заряженной поверхности интенсивно испаряющегося электролита. *ЖТФ.* 2003, **73**(7), 21–27.
 25. Белкин П.Н., Ганчар В.И., Товарков А.К. Теплообмен между анодом и парогазовой оболочкой при электролитном нагреве. *ИФЖ.* 1986, **51**(1), 154–155.
 26. Ганчар В.И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева. *ИФЖ.* 1991, **60**(1), 92–95.
 27. Белкин П.Н., Мухачева Т.Л., Дьяков И.Г. Особенности распределения тепловых потоков в системе анод – парогазовая оболочка при анодном электролитном нагреве. *ИФЖ.* 2008, **71**(6), 1027–1033.
 28. Шадрин С.Ю., Жиров А.В., Смирнова Т.С. Восстановление нестационарного граничного условия на нагреваемой поверхности при анодном нагреве. *Вестник Костромского государственного университета.* 2012, (5), 22–25.
 29. Zhiron A.V., Shadrin S.Yu. Determination of Heat Flux from Vapor-gas Envelope into Short Anode Heated by Plasma Electrolysis. *6th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics. Abstracts.* Chisinau, 2012. 279.
 30. Komarov A.O., Mukhacheva T.L., Dyakov I.G., Belkin P.N. Influence of Hydrodynamical Peculiarities of Electrolyte Flows on Temperature of Cylindrical Workpiece by Plasma Electrolysis. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(2), 141–147.
 31. Ганчар В.И., Дмитриев Э.Г. Вольт-амперные и вольт-температурные характеристики анодного электролитного нагрева. *ЭОМ.* 1989, (2), 23–25.
 32. Луканин В.Н., Шатров М.Г., Камфер Г.М. и др. *Теплотехника.* Учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 1999. С. 413.
 33. Белкин П.Н., Товарков А.К. Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах. *Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова.* 2001, (3), 8–12.
 34. Лазаренко Б.Р., Дурадзи В.Н., Факторович А.А., Брянцев И.В. Об особенностях электролитного нагрева при анодном процессе. *ЭОМ.* 1974, (3), 37–40.
 35. Roy A., Tewari R.K., Sharma R.C., Sherhar R. Feasibility Study of Aqueous Electrolyte Plasma Nitriding. *Surface Eng.* 2007, **23**(4), 243–246.

Поступила 09.07.13

После доработки 24.09.13

Summary

Heat transfer in a three-phase electrochemical system consisting of a metal cylindrical anode (sample part), a vapor-gas envelope and an electrolyte solution is considered. The purpose of the study is to determine the effect of the length of the sample part, contacted with the electrolyte, on the distribution of heating characteristics on its surface. It is established that the increase of the length of the part of the anode submerged in the electrolyte causes the decreasing of the average current density, reduction of the vertical current density gradient, and the decrease of the heat flux per unit area from the envelope to the sample. A model is proposed so as to calculate the stationary cylindrical anode temperature and the current in the system, with the removal of the convective heat flux from the anode portion protruded above the electrolyte into the atmosphere. The influence of the electrolyte flow along the sample on its temperature and the average current density in the system is determined and accounted for by the variations of the vapor-gas envelope thickness.

Keywords: plasma electrolytic deposition, temperature distribution, heat fluxes per unit area.

Гальваностатические характеристики FeS_2 в соль-сольватных электролитах литий бис(трифторметан)сульфонимид – линейный эфир

Н. И. Глоба, В. А. Сирош, **В. Д. Присяжный**

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульв. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: gnl-n@ukr.net

Исследованы электрохимические характеристики природного пирита FeS_2 в электролитах на основе растворов глимовый растворитель – бис(трифторметан)сульфонимид лития при циклировании в интервале температур (20–80)°С. Показано, что удельная емкость FeS_2 при комнатной температуре существенно зависит от концентрации литиевой соли и природы глимового растворителя. В разбавленных растворах значения удельной емкости практически для всех растворов мало отличаются. В соль-сольватных растворах удельная емкость изменяется в ряду моноглим (МГ) > тетраглим (ТГ) > диглим (ДГ), что, по-видимому, обусловлено удельной электропроводностью соль-сольватных электролитов, которая уменьшается в аналогичной последовательности. С увеличением температуры разрядная емкость пирита как на первом цикле, так и в процессе циклирования возрастает. При температуре 60°С значения удельной емкости в электролитах состава ДГ – 0,44 LiImid и ТГ – 0,5 LiImid практически равны и соответствуют примерно 500 мАч/г. Показано, что характер изменения напряжения разомкнутой цепи от количества внедренного лития в разбавленных и соль-сольватных электролитах на первом цикле отличается незначительно, однако в процессе циклирования эти отличия становятся более очевидными.

Ключевые слова: природный пирит, соль-сольватные электролиты, циклирование, удельная емкость, электропроводность.

УДК 541.135.3+541.135

ВВЕДЕНИЕ

Пирит (FeS_2) рассматривается как один из наиболее эффективных электродных материалов литиевых источников тока [1–5]. Это обусловлено высокими удельными характеристиками FeS_2 , его экологической безопасностью и относительно невысокой ценой. Основные усилия при исследовании заряд-разрядных характеристик FeS_2 были направлены на определение зависимости величины удельной емкости и ее стабильности при циклировании от метода изготовления электрода (фракционного состава, природы пирита) и состава электролита [6–8]. Электролиты, используемые в традиционных источниках тока Li- FeS_2 , включают апротонный растворитель или смесь растворителей с одной из известных литиевых солей: перхлорат (LiClO_4), бис(трифторметан)сульфонимид ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), тетрафторборат (LiBF_4) или трифторметансульфонат (LiSO_3CF_3). Концентрация соли в составе таких электролитов в основном не превышала 1М. Как показывает анализ литературных данных [6, 9, 10], природа аниона литиевой соли существенно влияет на удельную емкость FeS_2 и определяет ее стабильность при гальваностатическом циклировании. Наиболее устойчивые удельные характеристики были получены только в полимерных электролитах, работающих в интервале температур

120–140°С [11–17]. В жидких апротонных электролитах снижение емкости FeS_2 при циклировании связывают с образованием в процессе разряда полисульфидов лития. Их электрохимические и химические свойства зависят от состава электролита, который определяет изменение удельной емкости при циклировании FeS_2 .

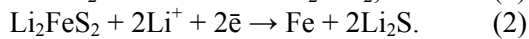
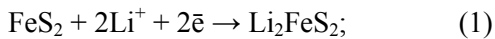
Известно [18, 19], что основные физико-химические свойства электролитов определяются свойствами растворителя – ионизирующей способностью, вязкостью, донорным числом, диэлектрической проницаемостью. Природа аниона литиевой соли влияет на константу ее диссоциации, способность к сольватации и в значительной степени – на характеристики электролитных систем. Процесс сольватации является достаточно сложным и включает в себя разнообразные формы химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. В разбавленных растворах в основном сольватированными растворителями являются катионы лития. В концентрированных электролитах анион соли также способен влиять на процесс сольватации. Значительная концентрация соли в составе электролита обуславливает образование различных структур, от которых зависят вязкость, электропроводность, числа переноса, свойства для того или иного состава. В за-

висимости от природы растворителя и аниона литиевой соли могут образовываться структуры, отвечающие сольвато-разделенным парам, контактными ионными парам или агрегатам [18–22].

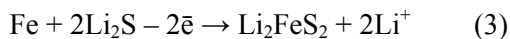
По степени ассоциации соли лития в основном располагаются в следующем ряду: $N(CF_3SO_2)_2^- \sim BOB^- \sim SbF_6^- \sim AsF_6^- < PF_6^- < ClO_4^- < BF_4^- < CF_3SO_3^-$ [20]. Соли лития с перечисленными анионами хорошо растворимы в линейных эфирах (глимах) и образуют электролиты с высокими значениями электропроводности. Значение электропроводности зависит не только от природы аниона литиевой соли, но и от природы глимового растворителя. Электрохимические свойства электролитов на основе растворов соль-сольватов исследованы в работах [21, 22], в которых показано существенное влияние аниона литиевой соли и глимового растворителя на удельную емкость ряда электродных материалов, таких как TiO_2 , LiV_3O_8 , $LiMn_2O_4$.

Характеристики FeS_2 при гальваностатическом циклировании хорошо изучены с использованием полимерных и разбавленных растворов. Применение таких электролитов ограничивается относительно низкими (близкими к комнатным) или достаточно высокими ($100\text{--}120^\circ\text{C}$) температурами. Электрохимические характеристики FeS_2 в соль-сольватных электролитах могут быть исследованы в более широком интервале температур.

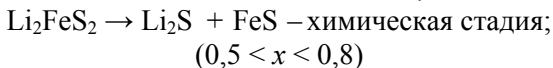
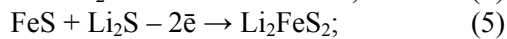
По данным [23, 24], процесс разряда пирита при комнатных температурах в электролитах на основе смеси апротонного растворителя и литиевой соли протекает в соответствии со следующими основными реакциями:



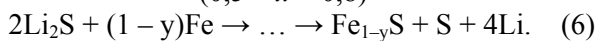
При заряде исходные соединения со структурой пирита не образуются, и основные уравнения процесса заряда имеют вид:



или



$$(0,5 < x < 0,8)$$



Более тщательный анализ продуктов реакции в зависимости от температуры и напряжения разряда приведен в работе [24]. Согласно проведенным и представленным в литературе исследованиям заряд пирита при комнатных температурах протекает с образованием в качестве промежуточного продукта Li_2FeS_2 , (при напряжении заряда примерно $1,7\text{--}1,8$ В). Наличие Li_2FeS_2

подтверждено методом Мессбауэровской спектроскопии [13, 25–27]. Для Li_2FeS_2 характерна склонность к реакции диспропорционирования, в результате которой образуются Li_2S и FeS . В результате дальнейшего заряда образуются различные формы полисульфидов, которые способны окисляться до элементарной серы [13, 24]. Этим процессам соответствует напряжение $2,2\text{--}2,6$ В. В связи с этим электрохимические процессы, протекающие при потенциалах второй зарядной площадки, во многом сходны с процессами, характерными при заряде серного электрода [28].

Отсюда можно предположить, что в обеспечении эффективного циклирования существенную роль играют соединения лития, которые образуются в виде сульфидов или полисульфидов общей формулы Li_xS_y .

Соединения Li_xS_y относятся к солям лития и способны растворяться в апротонных органических растворителях. Это существенно изменяет свойства приэлектродного слоя электролита в случае их образования, в частности такие, как электропроводность и вязкость, что приводит к изменению состава и структуры электрода в целом. Поэтому свойства соединения Li_xS_y в зависимости от состава электролита определяют дальнейший процесс циклирования FeS_2 , так как процессы электрохимического окисления-восстановления протекают непосредственно с их участием, уравнения 1–6.

Электрохимическое и химическое поведение Li_xS_y также зависит от свойств фоновой соли лития, ее концентрации, способности к ассоциации и температуры циклирования, что установлено при исследовании серных электродов и описано в литературе [29–31].

Склонность к образованию растворов соль-сольватов является достаточно характерной для смесей, включающих соль лития и глимовый растворитель. Литий бис(трифторметан)сульфонимид ($LiImid$) хорошо растворим в моноглиме (МГ), диглиме (ДГ) и тетраглиме (ТГ). В зависимости от природы линейного эфира образуются сольваты, концентрация соли в которых составляет от 0,33 до 0,50 мольной доли. При этом все растворы остаются жидкими в определенной области концентрации соли как при повышенных, так и при комнатных температурах [32–34]. Важной характеристикой таких электролитов является более широкий интервал термической устойчивости, чем для разбавленных растворов. Это позволяет использовать их в источниках тока при повышенных температурах эксплуатации [34]. В работе [35] нами было показано, что удельная емкость FeS_2 в соль-сольватных электролитах состава тетраглим – литиевая соль существенно зависит от природы аниона соли и

возрастает со снижением константы диссоциации соли лития. Максимальная удельная емкость была получена в электролите, содержащем LiCF_3SO_3 (0,4 мольной доли), а минимальная – в электролите, содержащем $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0,5 мольной доли). Это дает возможность предположить, что состав соль-сольватных электролитов может существенно изменять удельную емкость пирита и влиять на ее устойчивость при циклировании.

В данной статье представлены результаты исследования гальваностатического циклирования FeS_2 в соль-сольватных электролитах, включающих линейный эфир и литиевую соль $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, как при комнатных, так и при повышенных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований служил природный пирит (FeS_2) с размером частиц менее 40 мкм. Кристаллический FeS_2 измельчали в шаровой мельнице и просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм. Полученный порошок смешивали с ацетиленовой сажей и связующим Ф42Л при массовом соотношении компонентов: 50:35:15.

Электрохимические исследования проводили в макетах элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Масса активного электродного материала колебалась от 3,5 до 5,0 мг.

Учитывая достаточно высокую вязкость используемых электролитных систем, катодную массу и сепаратор перед герметизацией пропитывали электролитом под вакуумом при температуре (50–60)°С. Примерно такую же температуру поддерживали и при сборке макетов.

Для изготовления электролитов применяли апротонные растворители, относящиеся к классу линейных эфиров: 1,2-диметоксиэтан (МГ) Синбиаз, диметилловый эфир диэтиленгликоля (ДГ) Aldrich, диметилловый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 200 (ПЭГ), Aldrich и диметилловый эфир тетраэтиленгликоля (ТГ), Aldrich.

Электролиты содержали $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (99,9% Aldrich) в концентрации 0,3–0,5 мольной доли (м.д.). Также были использованы электролиты с концентрацией соли 0,2 м.д. в смеси с диглимом и 0,18 м.д. в смеси с тетраглимом. Перед приготовлением электролитов соль сушили в вакууме при температуре 120°С в течение 7–8 часов, затем вносили в сухой аргоновый бокс, взвешивали и добавляли расчетное количество растворителя. Приготовленные электролиты хранили в плотно упакованной стеклянной таре в сухих боксах, в которых проводили сборку макетных образцов элементов в габаритах 2016 и ячеек для кондуктометрических и потенциодинамических исследований.

Макетные образцы элементов циклировали в гальваностатическом режиме с использованием модуля УЗР-0,03-10 компании «Бустер» (Россия). Температуру в процессе циклирования поддерживали с помощью хладотермостата (Украина). Диапазон потенциалов составлял 1,1–2,7 В относительно электрода сравнения из металлического лития.

Удельную электропроводность электролитов определяли методом электродного импеданса (импедансметр Z-2000) в двухэлектродных ячейках с плоскопараллельными платиновыми электродами. Постоянная ячеек была определена с использованием 0,1 н раствора KCl .

Все исследуемые электролиты при комнатных температурах представляли собой вязкие жидкости, и их термическая устойчивость, по данным термогравиметрического анализа, составляла более 60°С (кроме раствора с МГ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и концентрации используемых растворов электролитов, а также значения их удельной электропроводности при температурах 20 и 60°С приведены в таблице.

Уменьшение концентрации соли с 0,44 до 0,2 м.д. в электролитах диглим- LiImid ведет к существенному росту удельной электропроводности. В растворах тетраглима уменьшение концентрации соли с 0,5 до 0,18 м.д. не является столь существенным, и удельная электропроводность увеличивается менее чем в два раза.

Зависимости удельной емкости Q при температуре 25°С от номера цикла, полученные при циклировании FeS_2 в исследуемых соль-сольватных электролитах, показаны на рис. 1.

Полученные результаты показывают, что удельная емкость зависит от молекулярной массы линейного эфира как на первом цикле разряда FeS_2 , так и при циклировании.

Характер заряд-разрядных кривых является типичным для электродов на основе FeS_2 [11,12]. На первом цикле площадка разрядного напряжения соответствует примерно 1,3 В (разряд первого цикла заканчивали, если напряжение элемента становилось равным 1,1 В или когда разрядная емкость составляла 90 % от теоретической).

После первого цикла для кривых заряда-разряда характерно наличие двух площадок, соответствующих напряжениям 2,0–2,4В и 1,7–1,3 В. В зависимости от природы линейного эфира величина площадок, соответствующих различному значению напряжения, изменяется, что в конечном итоге приводит к изменению удельной емкости пирита. В электролите состава МГ– 0,33 м.д. LiImid удельная разрядная емкость на втором цикле разряда снижается с 800 до

Характеристики используемых соль-сольватных электролитов

Апротонный растворитель	Молярная масса растворителя, г/моль	Концентрация соли, м.д.	Удельная электропроводность, мСм/см	
			20°C	60°C
МГ (моноглим)	90,12	0,33	3,08	10,1
ДГ (диглим)	134,17	0,20	7,52	14,83
ДГ (диглим)	134,17	0,44	0,43	2,42
ПЭГ (м.м. 200) (диметиловый эфир полиэтиленгликоля)	200	0,44	0,42	2,25
ТГ (тетраглим)	222,28	0,18	2,7	6,6
ТГ (тетраглим)	222,28	0,50	1,65	6,8

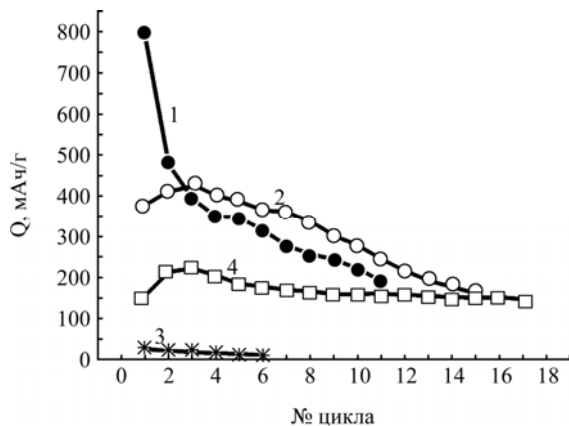


Рис. 1. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла: 1 – МГ – 0,33 м.д. LiImid ($I_{3/p} = 100 \text{ мкА/см}^2$); 2 – МГ – 0,33 м.д. LiImid ($I_{3/p} = 200 \text{ мкА/см}^2$); 3 – ДГ – 0,44 м.д. LiImid ($I_{3/p} = 100 \text{ мкА/см}^2$); 4 – ТГ – 0,5 м.д. LiImid ($I_{3/p} = 100 \text{ мкА/см}^2$). Температура $\sim 25^\circ\text{C}$.

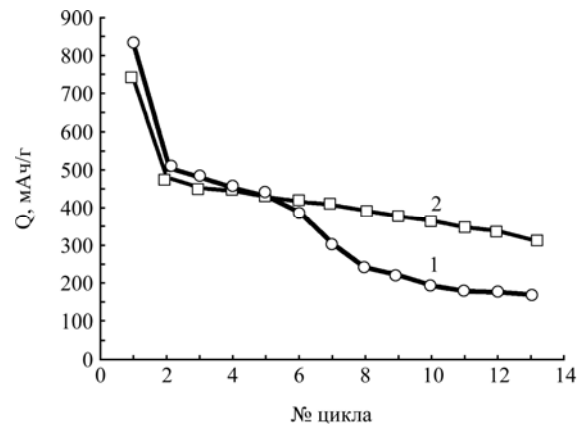


Рис. 2. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. Электролиты: 1 – ДГ – LiImid (0,2 м.д.); 2 – ТГ – LiImid (0,18 м.д.). Плотность тока – 200 мкА/см^2 , диапазон потенциалов циклирования – (1,1–2,8) В.

500 мАч/г (при плотности тока 100 мкА/см^2), что является достаточно характерным для FeS_2 [11, 12] и обусловлено отличиями в электрохимических процессах, характерных при разряде FeS_2 и продуктов его циклирования [11]. Наличие двух площадок зарядного и разрядного напряжений на втором и последующих циклах наблюдается и в растворах ТГ – 0,5 м.д. LiImid. Однако величина разрядной емкости на протяжении исследуемого количества циклов имеет достаточно низкое значение, хотя и остается стабильной (удельная емкость FeS_2 составляет примерно 20% от её теоретического значения).

Относительно низкие значения удельной емкости, полученные при разряде в растворах диглима и тетраглима, а также при повышенной плотности тока в растворе моноглима, могут быть обусловлены низкими значениями электропроводности, которые характерны для соль-сольватных электролитов при комнатных температурах. Значение электропроводности может быть недостаточным для обеспечения высоких коэффициентов использования FeS_2 при заданных токах циклирования. Удельная электропроводность электролитов повышается при уменьшении концентрации соли от значений, соответ-

ствующих моно- или дисольвату, вплоть до ее оптимальной концентрации или увеличения температуры.

Так, повышение удельной электропроводности электролитов путем снижения концентрации соли с 0,44 до 0,2 м.д. в растворе диглима приводит к росту удельной емкости FeS_2 как на первом цикле, так и при циклировании, что продемонстрировано на рис. 2. На рис. 3 представлено изменение удельной емкости с ростом температуры циклирования.

Однако удельная емкость FeS_2 в растворе ДГ – 0,2 м.д. LiImid достаточно быстро снижается при циклировании.

При увеличении температуры максимальный рост удельной емкости пирита соответствует интервалу $40\text{--}50^\circ\text{C}$ и составляет для раствора ДГ – 0,44 м.д. LiImid примерно $25 \text{ мАч/г}^\circ\text{C}$, а для ТГ – 0,5 м.д. LiImid – примерно $18 \text{ мАч/г}^\circ\text{C}$. Значение удельной емкости FeS_2 в этих условиях остается относительно стабильным на протяжении исследуемого количества циклов.

Зависимости удельной емкости от номера цикла, полученные при 60°C , также свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости

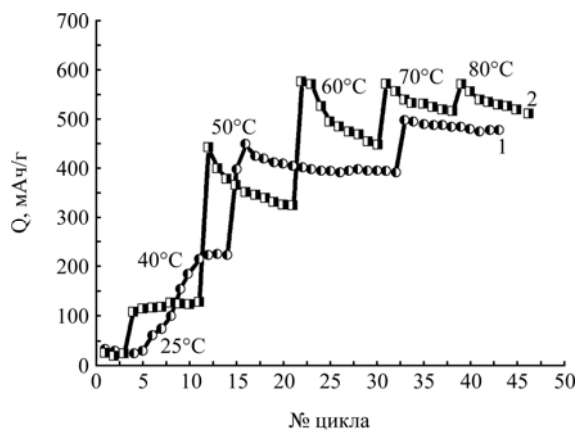


Рис. 3. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла и температуры. 1 – 0,44 м.д. LiImid-ДГ; 2 – 0,5 м.д. LiImid-ТГ. Плотность тока – 200 мкА/см^2 . Диапазон потенциалов циклирования – (1,1–2,8) В.

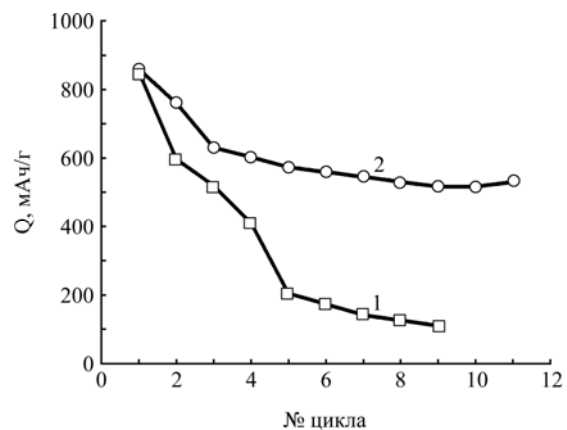


Рис. 4. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. 1 – электролит ДГ – 0,20 м.д. LiImid, плотность тока – 200 мкА/см^2 , 60°C ; 2 – электролит ДГ – 0,44 м.д. LiImid, плотность тока – 200 мкА/см^2 , 60°C .

удельной емкости FeS_2 в других соль-сольватных электролитах (рис. 5).

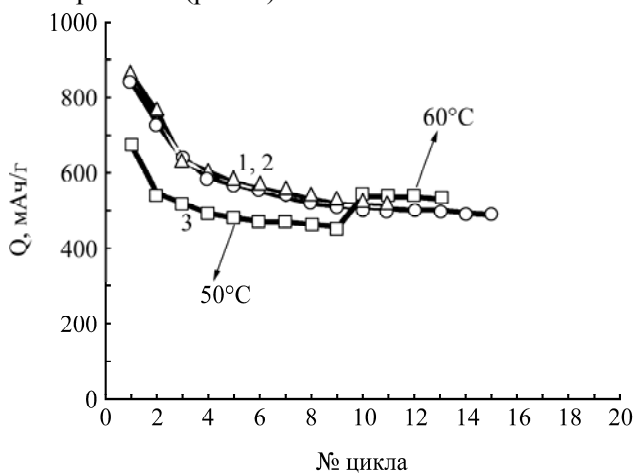


Рис. 5. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. ДГ – LiImid (0,44 м.д.); 2 – ПЭГ – LiImid (0,44 м.д.); 3 – ТГ – LiImid (0,5 м.д.); плотность тока – 200 мкА/см^2 , температура – 60°C .

Изменения удельной емкости пирита от номера цикла в зависимости от концентрации соли в составе электролита (рис. 2 и 3), на наш взгляд, могут быть объяснены различиями в скорости реакции диспропорционирования и растворимости полисульфидов лития, образование которых характеризуют реакции на разряде (1, 2) и на заряде (3–6). Влияние концентрации и природы аниона литиевой соли и свойств апротонных растворителей на электрохимию полисульфидов было исследовано для серных электродов [36–38]. Эти исследования показали, что разрушение структуры серных электродов и изменение их состава протекают с относительно невысокой скоростью, если растворимость сульфидов и полисульфидов лития является низкой. В этом случае значительных нарушений в механической прочности электрода (увеличения сопротивления между токопроводящей добавкой и электрохимически активным компонентом) не наблюдается. Также было показано [37, 38], что

процесс растворения полисульфидов лития определяется природой апротонного растворителя, составом аниона литиевой соли и ее концентрацией в электролите. Например, согласно данным, представленным в работе [36], приведенная вязкость для растворов Li_2S_n зависит от мольного объема сольватной оболочки лития и в ряду триглим $182 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$, тетраглим $221 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$, диглим $286 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ее значение растет. Этот факт, по мнению авторов [36–38], свидетельствует о снижении степени ассоциации Li_2S_n с увеличением сольватной оболочки катиона лития и в конечном итоге – снижении растворимости полисульфидов. То есть ожидается, что растворимость Li_2S_n в растворе диглима будет меньше, чем в растворе тетраглима. Возможно, этот фактор, наряду с низкой электропроводностью электролита, также обеспечивает более высокое значение удельной емкости FeS_2 при температуре 25°C в электролите ТГ – LiImid (0,5 м.д.) по сравнению с раствором ДГ – LiImid (0,44 м.д.).

Известно [36], что на механизм ассоциации полисульфидов лития (растворимость в электролитах) влияют природа аниона литиевой соли и ее концентрация. Поэтому можно предположить, что растворимость полисульфидов лития (как продуктов заряда и разряда пирита) в концентрированных и разбавленных растворах литиевых солей будет существенно отличаться. Это может объяснять изменение удельной емкости FeS_2 в зависимости от концентрации соли лития (рис. 4).

Важным фактором при исследовании электрохимических характеристик электродных материалов являются изменения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) в процессе разряда или заряда.

На рис. 6 приведены зависимости изменения НРЦ при разряде FeS_2 в электролитах ДГ – LiImid

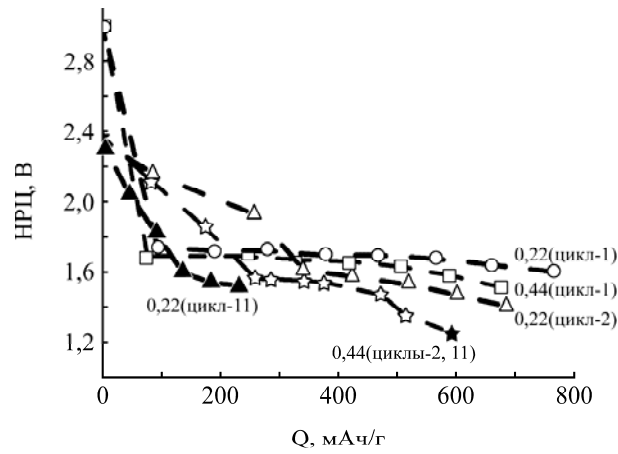


Рис. 6. Характер кривых НОЦ, полученных при разряде FeS_2 на 1, 2 и 11-м циклах в электролитах 0,44 ДГ – LiImid (0,44 м.д.) и 0,20 ДГ – LiImid (0,20 м.д.).

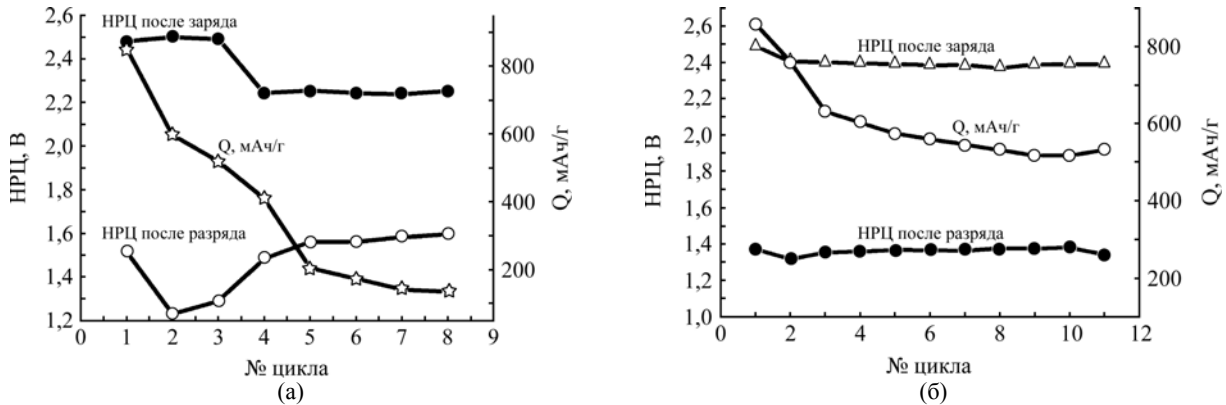


Рис. 7. Изменение НОЦ FeS_2 в конце разряда (напряжение 1,1 В) и заряда (напряжение 2,7 В) от номера цикла; изменение удельной емкости Q : (а) – в электролите ДГ – 0,20 LiImid; (б) – в электролите ДГ – 0,44 LiImid.

с концентрациями соли 0,20 и 0,44 м. д. при температуре 60°C .

Ход кривых НОЦ на первом цикле практически не зависит от концентрации LiImid в растворе электролита. На втором цикле разряда характер кривых НОЦ существенно изменяется. Так, в электролите ДГ – LiImid (0,20 м.д.) зависимость изменения НОЦ характеризуется наличием двух площадок, соответствующих напряжениям 2,3–2,0 В ($Q = 280$ мАч/г) и 1,6–1,4 В ($Q = 350$ мАч/г). Значение НОЦ в конце заряда (напряжение 2,7 В) и разряда (напряжение 1,1 В) постоянно изменяется, что одновременно сопровождается уменьшением удельной емкости пирита (рис. 6). К 11-му циклу емкость снижается примерно в 2,5 раза (до 250 мАч/г), а площадка при напряжениях (2,3–2,0) В на кривой НОЦ практически исчезает.

Кривая изменения НОЦ в процессе разряда FeS_2 в электролите ДГ – 0,44 м.д. LiImid в интервале 2,3–1,6 В является наклонной. Затем следует площадка с относительно стабильным значением напряжения (около 1,6 В). Характер кривых НОЦ в этом интервале напряжений в разбавленном и соль-сольватном электролите является сходным. Кривые зависимости НОЦ, полученные на 2-м и

11-м циклах в электролите ДГ – 0,44 м. д. LiImid, отличаются мало (рис. 7).

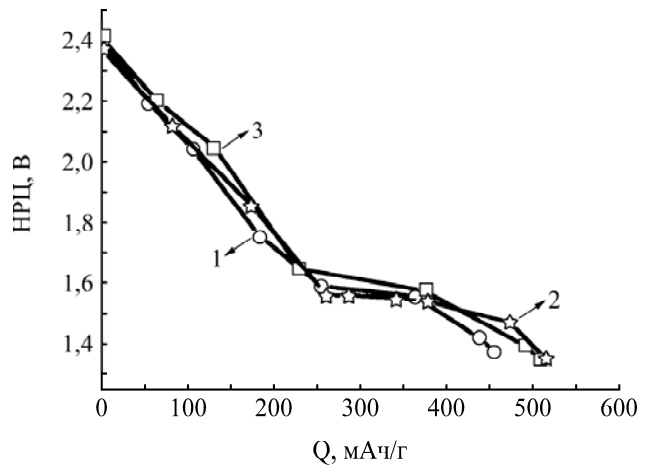


Рис. 8. Характер кривых НОЦ при разряде FeS_2 в электролитах: 1 – ТГ – 0,5 м.д. LiImid; 2 – ДГ – 0,44 м.д. LiImid; 3 – ПЭГ(200) – 0,44 м.д. LiImid, на 20-м цикле.

Характер кривых НОЦ после 20-го цикла разряда для других соль-сольватных электролитов (ПЭГ – 0,44 м. д. LiImid и ТГ – 0,5 м. д. LiImid) приведен на рис. 8. Показанные зависимости совпадают с кривыми, характерными для раствора ДГ – 0,44 м. д., что свидетельствует о возможной схожести процессов, протекающих в соль-

сольватных электролитах при повышенных температурах.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние состава сольватных электролитов на величину удельной емкости природного пирита при гальваностатическом циклировании в интервале температур (20–80)°С. Показано, что молекулярная масса растворителя, концентрация соли лития и температура существенно изменяют удельную электропроводность электролитов и влияют на удельную емкость FeS₂. При комнатных температурах удельная емкость FeS₂ в разбавленных растворах составляет от 700 до 850 мАч/г при теоретической емкости 893 мАч/г. Значение удельной емкости в этих условиях существенно не зависит от состава электролита, однако достаточно быстро снижается с увеличением номера цикла. В соль-сольватных растворах Q изменяется в ряду МГ>ТГ>ДГ. Это может быть связано с соответствующим изменением удельной электропроводности растворов, которая уменьшается в аналогичной последовательности. Увеличение температуры ведет к росту электропроводности и разрядной емкости пирита как на первом цикле, так и при циклировании. При температуре 60°С значения удельной емкости FeS₂ на первом цикле разряда в электролитах состава ДГ – 0,44 м.д. LiImid и ТГ – 0,5 м.д. LiImid приближаются к теоретически рассчитанным значениям. При циклировании удельная емкость составляет примерно 600–500 мАч/г. Показано, что ход кривых НРЦ при разряде FeS₂ для разбавленных и сольватных электролитов отличается, что особенно проявляется в ходе циклирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины, НДР № гос. регистрации – 0111U002182.

ЛИТЕРАТУРА

- Henriksen G.L., Vissers D.R., Chilenskas A.A. Safety Characteristics of Lithium Alloy/Metal Sulfide Batteries. *J Power Sources*. 1995, **54**, 134–137.
- Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G.B., Romagnoli P., Scrosati B. Rechargeable Lithium/Hybrid-electrolyte/Pyrite Battery. *J Power Sources*. 2002, **110**, 152–162.
- Montoro L.A., Rosolen J.M. Gelatin/DMSO: a New Approach to Enhancing the Performance of a Pyrite Electrode in a Lithium Battery. *Solid State Ionics*. 2003, **159**, 233–240.
- Полищук Ю.В., Максютя И.М., Шембель Е.М., Рейзнер Д. Дисульфид железа – перспективный материал положительного электрода для литиевого источника тока. *Электрохимическая энергетика*. 2008, **8**(1), 12–19.
- Zhang D., Tu J.P., Xiang J.Y., Qiao Y.Q., Xia X.H., Wang X.L., Gu C.D. Influence of Particle Size on Electrochemical Performances of Pyrite FeS₂ for Li-ion Batteries. *Electrochim Acta*. 2011, **56**, 9980–9985.
- Strauss E., Ardel G., Livshits V., Burstein L., Golodnitsky D., Peled E. Lithium Polymer Electrolyte Pyrite Rechargeable Battery: Comparative Characterization of Natural Pyrite from Different Sources as Cathode Material. *J Power Sources*. 2000, **88**, 206–218.
- Choi J.-W., Cheruvally G., Ahn H.-J., Kim K.-W., Ahn J.-H. Electrochemical Characteristics of Room Temperature Li/FeS₂ Batteries with Natural Pyrite Cathode. *J Power Sources*. 2006, **163**, 158–165.
- Bannik N.G., Neduzhko L.I., Maksyuta I.M., Markevich A.V., Shembel E.M. Study of Electrochemical Processes Occurring on FeS₂ Electrode in Liquid Nonaqueous Electrolytes of Lithium Battery. *Russ J Electrochem*. 2009, **45**(11), 1245–1252.
- Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Электролитические сульфиды железа в системе литиевого аккумулятора с электролитом на основе поливинилхлорида. *Электрохимическая энергетика*. 2008, **8**(4), 237–240.
- Choi J.-W., Cheruvally G., Shin Y.-J., Ahn H.J., Kim K.W., Ahn J.H. Effect of Various Lithium Salts in TEGDME Based Electrolyte for Li/Pyrite Battery. *Solid State Phenomena*. 2007, **124–126**, 971–974.
- Peled E., Golodnitsky D., Ardel G., Lang J., Lavi Y. Development and Characterization of Bipolar Lithium Composite Polymer Electrolyte (CPE)-FeS₂ Battery for Applications in Electric Vehicles. *J Power Sources*. 1995, **54**, 496–500.
- Peled E., Golodnitsky D., Strauss E., Lang J., Lavi Y. Li/CPE/FeS₂ Rechargeable Battery. *Electrochim Acta*. 1998, **43**(10–11), 1593–1599.
- Golodnitsky D., Peled E. Pyrite as Cathode Insertion Material in Rechargeable Lithium/Composite Polymer Electrolyte Batteries. *Electrochim Acta*. 1999, **45**, 335–350.
- Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Study of Phase Changes During 500 Full Cycles of Li/Composite Polymer Electrolyte/FeS₂ Battery. *Electrochim Acta*. 2000, **45**, 1519–1525.
- Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Elucidation of the Charge-discharge Mechanism of Lithium/Polymer Electrolyte/Pyrite Batteries. *J Solid State Electrochem*. 2002, **6**, 468–474.
- Strauss E., Golodnitsky D., Freedman K., Milner A., Peled E. To the Electrochemistry of Pyrite in Li/Solid Composite-polymer-electrolyte Battery. *J Power Sources*. 2003, **115**, 323–331.
- Peled E., Golodnitsky D. *Novel, Solvent Free, Single Ion Conductive Polymer Electrolytes*. Tel Aviv: School of Chemistry, Tel Aviv University, 2004. 58 p.
- Izutsu K., Nakamura T., Miyoshi K., Kurita K. Potentiometric Study of Complexation and Solvation of Lithium Ions in Some Solvents Related to Lithium Batteries. *Electrochim Acta*. 1996, **41**(16), 2523–2527.
- Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad E., Asraf L., Gnanaraj J.S., Kim H.-J.

- Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-ion Batteries: a Review. *Electrochim Acta*. 2004, **50**, 247–254.
20. Henderson W.A. Glyme – Lithium Salt Phase Behavior. *J Phys Chem. B*. 2006, **110**, 13177–13183.
 21. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Потапенко А.В., Диамант В.А. Электрохимическое поведение катода $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ в электролитах на основе соль-сольватов линейный эфир-литиевая соль. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(6), 101–104.
 22. Глоба Н.И., Потапенко А.В., Присяжный В.Д., Лесничая Т.В., Кириллов С.А. Электрохимическое поведение наноразмерного TiO_2 в соль-сольватных электролитах. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(10), 101–104.
 23. Montoro L.A., Rosolen J.M., Shin J.H., Passerini S. Investigations of Natural Pyrite in Solvent-free Polymer Electrolyte, Lithium Metal Batteries. *Electrochim Acta*. 2004, **49**, 3419–3427.
 24. Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C. Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in FeS_2 Pyrite at Ambient Temperature. *J of the Electrochemical Society*. 2002, **149**(12), A1547–A1555.
 25. Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W. Electrochemistry of Pyrite-based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries. *J of The Electrochemical Society*. 1989, **136**(11), 3206–3210.
 26. Brec R., Prouzet E., Ouvrard G. Redox Processes in the $\text{Li}_x\text{FeS}_2/\text{Li}$ Electrochemical System Studied Through Crystal, Mössbauer, and EXAFS Analyses. *J Power Sources*. 1989, **26**, 325–332.
 27. Jones C.H.W., Kovacs P.E., Sharma R.D., McMillan R.S. An ^{57}Fe Mössbauer Study of the Intermediates Formed in the Reduction of FeS_2 in the Li/FeS_2 Battery System. *J Phys Chem*. 1991, **95**, 774–779.
 28. Колосницын В.С., Карасева Е.В. Литий-серные аккумуляторы. Проблемы и решения. *Электрохимия*. 2008, **44**(5), 548–552.
 29. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Иванов А.Л. Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития. *Электрохимия*. 2008, **44**(5), 609–614.
 30. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Шеина Л.В. Распределение сульфида лития между компонентами литий-серных ячеек в процессе циклирования. *Башкирский химический журнал*. 2009, **16**(3), 157–161.
 31. Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане. *Электрохимия*. 2008, **44**(5), 620–623.
 32. Brouillette D., Irish D.E., Taylor N.J., Perron G., Odziemkowski M., Desnoyers J.E. Stable Solvates in Solution Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents: Phase Diagrams, Crystallography and Raman Spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*. 2002, **4**, 6063–6071.
 33. Henderson W.A., Brooks N.R., Young V.G. Tetraglyme- Li^+ Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (II). *Chem Mater*. 2003, **15**, 4685–4690.
 34. Потапенко А.В., Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Давиденко В.В. Соль-сольватные электролиты на основе смесей «литиевая соль-тетраглим» для ЛИА. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, **4**(2), 142–144.
 35. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Сирош В.А. Характеристики пиритового электрода в соль-сольватных электролитах тетраглим – литиевая соль. *Материалы XII Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»*. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012. 326 с.
 36. Chang D.-R., Lee S.-H., Kim S.-W., Kim H.-T. Binary Electrolyte Based on Tetra (ethylene glycol) Dimethyl Ether and 1,3-dioxolane for Lithium-sulfur Battery. *J Power Sources*. 2002, **112**(2), 452–460.
 37. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В. Влияние концентрации перхлората лития в сульфолане на циклирование литий-серных ячеек. Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: *Материалы X Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»*. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 252 с.
 38. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. Influence of Lithium Salts on Physicochemical Properties of Lithium Polysulphide Solution in Sulfolane. *ESC Transactions*. 2009, **19**(25), 25–30.

Поступила 16.05.13

После доработки 07.08.13

Summary

Electrochemical characteristics of natural pyrite FeS_2 in electrolytes based on: salt-solvate mixtures – lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide – linear ethers, have been investigated. The specific capacity (Q) of natural pyrite during cycling within the temperature range 20–80°C has been estimated. It has been shown that at room temperature the Q value for FeS_2 depends on the concentration of lithium salt and on the linear ether nature. In diluted solutions specific capacity values are close and do not depend on the nature of linear ether. In salt-solvate electrolytes specific capacity varies in the range monoglyme (MG) > tetraglyme (TG) > diglyme (DG), which is apparently due to the conductivity that reduces in a similar sequence. The higher the temperature, the higher the discharge capacity of pyrite. It is typical for both the first cycle and cycling as a whole. Specific capacity values of FeS_2 at 60°C in electrolytes DG – 0.44 LiImid and TG – 0.5 LiImid appear to be almost equal and correspond to about 500 mAh/g. It has been shown that the “open circuit voltage – intercalated lithium amount” dependence does not differ significantly in diluted and salt-solvate electrolytes during the first cycle. But the difference becomes more apparent during cycling of FeS_2 .

Keywords: natural pyrite, salt-solvate electrolytes, cycling, specific capacity, electrical conduction.

Зависимость магнитных свойств микро- и нанопроводов от температурной обработки

С. А. Баранов^{a,b,c}

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

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, e-mail: sabaranov07@mail.ru

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

Исследуются температурные зависимости магнитных характеристик литых микро- и нанопроводов с положительной магнитострикцией. Эти провода характеризуются прямоугольной петлей гистерезиса и могут быть использованы в измерительной и идентификационной технике.

Ключевые слова: коэрцитивная сила, доменная структура, остаточные напряжения, термообработка.

УДК 621.318:538

ВВЕДЕНИЕ

Литой аморфный микро- и нанопровод в стеклянной оболочке (ЛАМНСО) с положительной магнитострикцией бистабилен в широком диапазоне радиусов жилы микропровода (от 30 до 0,5 мкм) с минимальной длиной отрезка порядка миллиметра [1–11]. Величина критического размера определяется состоянием стеклянной оболочки на торце микропровода [2]. Дополнительное покрытие стеклянной оболочки материалом с большим коэффициентом термического расширения может повлиять на температурные изменения магнитных свойств [1, 2]. Для практического использования представляет интерес найти зависимость величин коэрцитивной силы H_c (или поля старта H_s) и их флуктуаций σ_H от температуры и термообработки [9].

Цель работы – объединить результаты по температурным зависимостям H_c (или H_s) и дать возможные рекомендации для уменьшения величин H_c (H_s) и σ_H . Для использования ЛАМНСО в измерительной технике именно эти задачи в настоящее время являются наиболее актуальными.

В связи с поставленной целью возникают вопросы, связанные с выбором магнитной модели ЛАМНСО, в рамках которой объясняются полученные экспериментальные результаты и даются рекомендации. Ранее показано [2], что доменную структуру ЛАМНСО можно схематически представить в виде двух доменов, разделенных 180° доменной стенкой в виде цилиндрической поверхности. Однако в работе [12] на основе магнитооптических измерений предлагается другая магнитная модель, противоречащая, как будет показано ниже, ряду экспериментальных фактов и теоретических выводов. Независимо от приня-

той магнитной модели, но в рамках одной из них существуют два механизма торможения доменной стенки. Один из них представлен в [6, 7], а другой в [10, 11]. Теоретические обоснования магнитной модели в [12] и механизма торможения доменной стенки в [10, 11] основываются частично на некорректных расчетах остаточных напряжений. Этот факт уже отмечался в [2]. Но существуют и дополнительные аргументы, не отмеченные ранее, которые следует привести в данной работе.

Исходя из перечисленного, предложим следующий план изложения материала.

В следующем разделе сравним доменные структуры работ [12] и [2], что позволит выбрать магнитную модель для ЛАМНСО.

В разделе, посвященном изучению поля старта H_s в области низких температур, обсудим предлагаемый механизм движения доменной стенки, ранее опубликованный в [6, 7]. Приведем экспериментальные данные, которые, на наш взгляд, подтверждают данный механизм в отличие от механизма, предложенного в [10, 11].

Заключительный раздел посвящен термообработке ЛАМНСО, где обсуждаются закономерности, связанные с релаксацией магнитной структуры.

Выводы кратко представляют основные результаты.

В приложении критически анализируются модели расчетов остаточных напряжений, на которые, в частности, опирается аргументация [12].

АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ МОДЕЛЕЙ АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА

В работе [12] на основе магнитооптических измерений для ЛАМНСО с положительной маг-

нитострикцией была предложена магнитная структура, представленная на рис. 1а. Она характерна для проводов фирмы «Унитика» с положительной магнитострикцией и отличается от доменной структуры ЛАМНСО [2]. Магнитооптические измерения позволяют судить лишь о намагниченности тонкого слоя окиси, образующегося на поверхности металлической жилы при соприкосновении с силикатным стеклом. Более достоверные сведения о магнитной структуре домена дают высокочастотные измерения, в частности спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) [13, 14], которые предполагают структуру, приведенную на рис. 1б. Обсудим влияние магнитной структуры ЛАМНСО с положительной магнитострикцией на механизм перемагничивания.

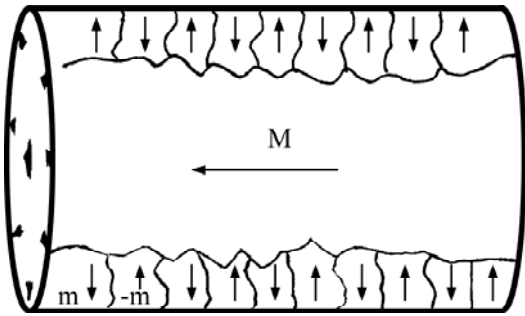


Рис. 1а. Доменная структура микропровода с положительной магнитострикцией, предложенная согласно магнитооптическим измерениям [12]. Данная доменная структура соответствует микропроводу фирмы «Унитика» с положительной магнитострикцией [2].

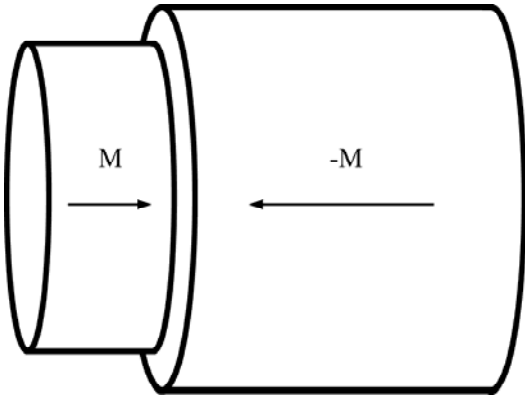


Рис. 1б. Доменная структура ЛАМНСО [2], предложенная согласно измерениям спектров ФМР [13, 14].

Доменная структура, представленная на рис. 1а, должна перемагничиваться за счет поворота магнитного момента. Такой процесс, на наш взгляд, не может приводить к экспоненциальной зависимости H_s от остаточных напряжений, наведенных стеклянной оболочкой ЛАМНСО в низкотемпературной области (см. [6, 7] и следующий раздел). Подробная дополнительная критика обоснования доменной структуры, предложенной в [12], для ЛАМНСО с положительной магнитострикцией вынесена в приложении.

В то же время поведение доменной структуры, представленной на рис. 1б, легко согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [7, 10, 11], так как перемагничивание там осуществляется реальным движением доменной стенки.

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТОГО АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Один из экспериментов, подтверждающий модель рис. 1б [2], приведен в [10, 11]. Он был интерпретирован нами [2, 3, 6, 7, 9] как возможность наблюдать два различных механизма перемагничивания: акселеративный и релаксационный. Если акселеративное движение доменной стенки начинается внутри жилы микропровода, то релаксационное может следовать за акселеративным. Релаксационный процесс – это скачок доменной стенки через потенциальный барьер за счет термической активации. Для подтверждения существования данного скачка была теоретически и экспериментально изучена низкотемпературная зависимость H_s (см. [7] и рис. 2).

Противоположным механизмом объяснения данного скачка изменения H_s от температуры в низкотемпературной области является механизм торможения доменной стенки на дефектах аморфной структуры, предложенный в [10, 11]. Стравливание стеклянной оболочки с микропровода на этот механизм повлиять не может. Поэтому для подтверждения существования потенциального барьера была изучена низкотемпературная зависимость H_s для ЛАМНСО со стравленной стеклянной оболочкой (см. рис. 2 – штриховая линия). Оболочка стравливалась так, чтобы не нарушить прямоугольность петли. Согласно [1–9] на поверхности металлической жилы возникают остаточные напряжения:

$$\begin{aligned} \sigma_{r(0)} = \sigma_{\varphi(0)} = P = \sigma_m \frac{kx}{\left(\frac{k}{3} + 1\right)x + \frac{4}{3}}, \\ \sigma_{z(0)} = P \frac{(k+1)x + 2}{kx + 1}, \\ x = \left(\frac{R_c}{R_m}\right)^2 - 1, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\sigma_m = \varepsilon E_1$, $\varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2)(T^* - T) \approx (1 \div 5) \cdot 10^{-3}$; α_i – коэффициенты термического расширения (КТР) металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$); T^* – температура застывания композита в области контакта металла и стекла ($T^* \sim 800 \div 1000$ К); T – температура, при которой проводится эксперимент; R_m – радиус металлической жилы микропровода; R_c – внешний радиус стеклянной оболочки микропровода;

$$k = \frac{E_2}{E_1} \approx (0,3 \div 0,5),$$

где E_i – модули Юнга (металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$)).

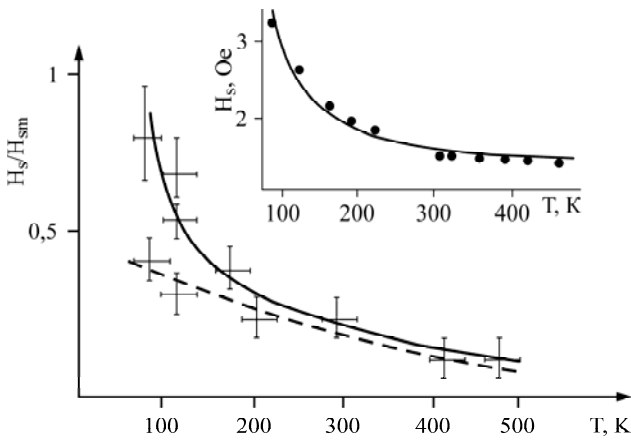


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы от температуры при низких температурах (согласно теоретическому расчету) – сплошная линия. Штриховая линия – аналогичная зависимость в случае стравленной стеклянной оболочки. Обозначены погрешности измерений. На вставке (сверху) точками обозначены экспериментальные данные из [10] и аналогичный теоретический расчет из [7].

Введем удельную плотность магнитной энергии, связанную с остаточными напряжениями и магнитострикционным взаимодействием:

$$P_e = \lambda P \sim (1 \div 10^2) \text{ Дж/м}^3 \quad (2)$$

(если $\lambda \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ – магнитострикция).

Экспериментально исследовались образцы с маленькой положительной магнитострикцией, поэтому примем $P_e \sim 1 \text{ Дж/м}^3$.

Как показано в [2], остаточные напряжения в центре микропровода, где зарождается новый домен, на порядок меньше. Поэтому с достаточной точностью для разности энергии, которую преодолевает доменная стенка, можно записать формулу

$$E_{1,2} \approx P_e V \approx (10^{-21} \div 10^{-20}) \text{ Дж}, \quad (3)$$

если считать, что $V \sim (10^{-21} \div 10^{-20}) \text{ м}^3$ – объем зародыша нового домена. Данный объем должен соответствовать размеру доменной стенки Δ , то есть оцениваться как $V \sim \Delta^3$ (см. подробнее [2, 6, 7]).

Относительная вероятность перехода между двумя противоположно направленными магнитными состояниями определяется через вероятность Больцмана, а относительная величина H_s/H_{sm} – обратно пропорциональна ей, то есть определится как

$$H_s/H_{sm} \approx \exp\{E_{1,2}/kT\}, \quad (4)$$

где k – константа Больцмана (H_{sm} определяется как максимальная величина поля старта).

Предложенная теория (сплошная линия, рассчитанная из (4) на рис. 2) согласуется с экспериментом. Эксперимент из [10, 11] также согласуется с (4) (см. верхнюю вставку рис. 2). Экстраполяция H_{sm} может изменяться в пределах $(3 \div 5)$ Э. Погрешность относительной величины H_s/H_{sm} при этом не превышала 20%.

Объяснение данного эффекта связано с тем, что тепловая энергия $kT \sim 10^{-21}$ Дж при температурах наблюдения скачка коэрцитивной силы попадает в пределы теоретических расчетов величины $E_{1,2}$.

Обсуждаемая теория предложена еще в работах [6, 7]. Отметим, что представленная на рис. 2 сплошная кривая нами рассчитана в работе [7] (см. вставку), где было отмечено ее согласие с экспериментальными результатами работы [10]. В этой работе добавлены экспериментальные данные, полученные при стравливании стеклянной оболочки. Стравливание стеклянной оболочки уменьшает скачок величины $E_{1,2}$ и доказывает предложенный механизм перемагничивания и магнитной структуры. Таким образом, правильность доменной структуры рис. 1б подтверждается экспериментально.

В низкотемпературной области отсутствует термическая релаксация магнитной структуры, которая представляется очень актуальной для аморфных материалов при высоких температурах. Кривые на рис. 2 описывают обратимые процессы (в данном интервале температур).

В то же время любой аморфный материал является метастабильным состоянием и, следовательно, термически нестабилен. Но эта нестабильность ЛАМНСО не проявляется при низких температурах.

В интервале температур $(300 \div 500) \text{ К}$ $\sigma_{Hs} \sim 1 \text{ А/м}$, что предполагает малые флуктуации процессов перемагничивания. С другой стороны, при температурах ниже 300 К, когда отношение H_s/H_{sm} нелинейно от температуры, σ_{Hs} может возрасти до величин $\sim 30 \text{ А/м}$. Увеличение σ_{Hs} связано с дисперсией величины остаточных напряжений, которая проявляется при изменении режима преодоления скачка остаточных напряжений от надбарьерного (при $T > 300 \text{ К}$) к активационному механизму (при $T < 300 \text{ К}$). Отметим, что на образцах со стравленной стеклянной оболочкой величина σ_{Hs} стабильна во всем данном интервале температур, то есть активационного механизма в данном интервале температур нет.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КОЭРЦИТИВНУЮ СИЛУ

В сплавах с достаточно высокой магнитострикцией при отжиге происходит релаксация напряжений, приводящая к необратимому сни-

жению коэрцитивной силы H_c . Но в данном случае можно говорить и об обратимых изменениях коэрцитивной силы, если нагревание и измерение происходят быстро, пока не существенна необратимая релаксация аморфного материала. Известно, что эти обратимые изменения H_c линейны в достаточно узком интервале температур [9].

Представляет практический интерес отжиг (со временем термообработки достаточно для релаксации аморфной структуры) до температуры, при которой начинается процесс образования микрокристаллов ($\sim 300^\circ\text{C}$). При температуре выше 300°C в ЛАМНСО наблюдаются образование и рост микрокристаллической фазы [4, 5, 9] (данную температуру обозначают T_{cr}). На рис. 3 представлена универсальная зависимость изменения относительной зависимости коэрцитивной силы, связанной с релаксацией остаточных напряжений. Как отмечалось ранее [9], термообработка до температур T_{cr} может улучшить магнитные свойства ЛАМНСО, то есть уменьшить величины σ_H и H_c .

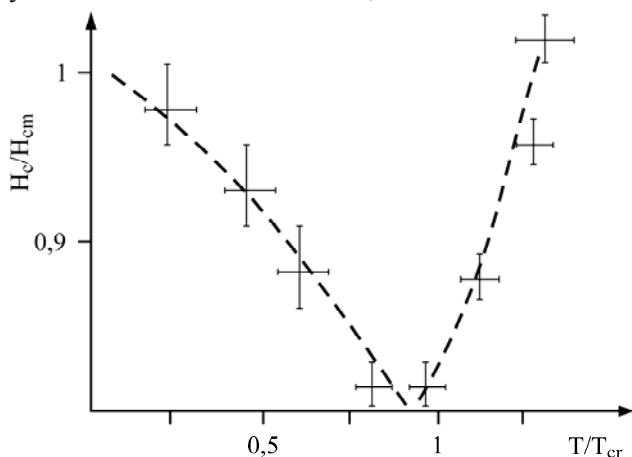


Рис. 3. Универсальная зависимость относительной величины коэрцитивной силы H_c/H_{cm} , где H_{cm} – начальная коэрцитивная сила (при комнатной температуре), от термообработки при высоких температурах. Обозначены погрешности в измерениях относительной температуры и относительной величины H_c/H_{cm} . Последняя соответствует относительной величине σ_H .

При получении универсальной зависимости (рис. 3) исследовались те же образцы с прямоугольной петлей гистерезиса, что и при нахождении низкотемпературных зависимостей (приведенных на рис. 2). Их классический состав $(\text{Fe Co Ni})_{73}\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ аналогичен образцам, которые исследовались нами ранее [3, 4, 5, 9]. Однако результат обобщен и на другие аморфные магнетики. Используемые нами составы характеризуются высокой термостабильностью, то есть достаточно высоким значением температуры T_{cr} . В данном исследовании использовались образцы с достаточно большой толщиной стеклянного покрытия ($\sim (7 \div 10)$ мкм (так как они обладают

наиболее стабильными магнитными свойствами), и их коэрцитивная сила H_{cm} при комнатной температуре изменялась в интервале $(0,5 \div 1,5)$ Э в зависимости от величины положительной магнитострикции. Независимо от достаточно широкого интервала значений начальной величины H_{cm} отношение H_c/H_{cm} в пределах погрешности не выше 20% и укладывается в данную универсальную зависимость рис. 3. Последнее вытекает, в частности, и из предложенной в [9] теории. Приведем основные ее результаты.

Для теоретического описания рассмотренных выше явлений обобщим формулу (4) на случай изменения структуры. Тогда, основываясь на теории, предложенной в [9], с экспоненциальной точностью запишем:

$$H_s/H_{sm} \sim \exp\{E_{1,2}/kT\} / [1 + \exp\{-G/kT\}], \quad (5)$$

где первый множитель формулы описывает низкотемпературные процессы с энергией активации $E_{1,2}$ (см. (4)), а второй отвечает за высокотемпературные процессы, для которых G – изменение энергии Гиббса вследствие процессов необратимых фазовых переходов, связанных с кристаллизацией аморфного состояния. В классической теории зародышеобразования (Беккера – Вольмера) обычно используется обратная величина, которая определяет скорость зародышеобразования.

При низких температурах величина $\exp\{-G/kT\}$ мала (по сравнению с единицей), поэтому достаточно формулы (4). При высоких температурах представим формулу (5) в виде

$$H_s/H_{sm} \sim \exp\{E_{1,2}/kT\} \exp\{G/kT\}. \quad (6)$$

Теперь главная зависимость определяется множителем $\exp(G/kT)$, который и определяет необратимую релаксацию. Отметим, что в предложенной модели можно предположить, что

$$G(T) \sim T(S_1 + S_2), \quad (7)$$

где S_1 – изменения энтропии, убывающие при релаксации исходного аморфного состояния в более стабильные, но также аморфное состояние, а S_2 – изменения энтропии, которые возрастают при переходе из метастабильного аморфного в стабильное поликристаллическое состояние [15].

Так как при возрастании энтропии система переходит в более стабильное состояние, уменьшаются и флуктуации поля старта (рис. 3). Таким образом, универсальность представленной зависимости может быть термодинамически обоснована.

Отметим, что качественно аналогичные зависимости для H_c от термообработки получены и для аморфных материалов (с прямоугольной петлей гистерезиса) в виде ленты (см. рис. 4).

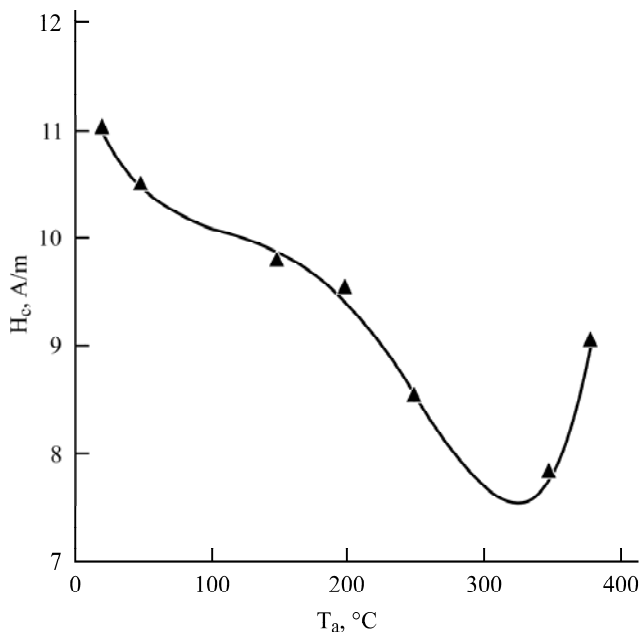


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы H_c от термообработки T_a при высоких температурах согласно [16].

Последнее интерпретируется здесь как подтверждение более сильной зависимости H_c от необратимых процессов, описываемых множителем $\exp(G/kT)$, в процессе высокотемпературной термообработки.

ВЫВОДЫ

1. Доказана справедливость модели остаточных напряжений, предложенной в серии работ [1–9], которая существенно отличается от моделей работ [10, 11]. Работы [1–9] предполагают существование продольной магнитной структуры в ЛАМНСО (см. рис. 1б).

2. Подтверждена модель продольной доменной структуры, предложенная в серии работ [1–9] (см. рис. 1б), в отличие от модели доменной структуры, рассмотренной в [12] (см. рис. 1а). Показано, что перемагничивание осуществляется инверсией (движением доменной стенки), что также подтверждает продольную доменную структуру.

3. Рассмотрена возможность управления магнитной структурой, которая основывается на процессе релаксации структуры и остаточных напряжений с помощью термообработки, для получения более стабильных характеристик коэрцитивной силы.

4. Показано, что процессы термической релаксации любых аморфных материалов качественно могут быть описаны в рамках одинаковых термодинамических моделей. Процесс термической релаксации остаточных напряжений, наведенных стеклянной оболочкой в ЛАМНСО, в этом случае может не играть столь принципиальной роли для механизма релаксации магнит-

ной структуры по сравнению с релаксацией аморфной структуры.

Автор благодарен А. Елоу (A. Yelon), Д. Менарду (D. Menard), А.И. Дикусару за возможность проведения экспериментального исследования, обсуждение работы и ценные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В работе [12] для обоснования магнитной структуры, изображенной на рис. 1а, приводится ссылка на расчеты остаточных напряжений, приведенных в [17] (см. рис. 5). Уже отмечалось, что эти расчеты – ошибочные (см., например, [2]). Однако считаем, что нельзя оставить без внимания данные некорректные утверждения, приведенные в [12], потому что это заблуждение фигурирует и во многих других исследованиях. Поэтому приведем результаты этих расчетов, полученных в [17] (рис. 5), и ряд основных критических замечаний к ним и к [12].

Как уже отмечалось (см. [2, 3]), остаточные напряжения σ_ϕ , σ_r должны удовлетворять соотношению (уравнению равновесия)

$$r \left(\frac{d\sigma_r}{dr} \right) - \sigma_\phi + \sigma_r = 0. \quad (8)$$

Как несложно убедиться, когда используются численные значения напряжений, приведенные на рис. 5, данное соотношение не выполняется. Отметим, что в то же время аналитические решения для остаточных напряжений, полученные в [2], удовлетворяют соотношению (8).

Невыполнение соотношения (8) должно приводить к недиагональной компоненте тензора напряжений σ_{rz} (касательное напряжение), что возможно, например, при нарушении осевой симметрии.

Достаточно подробно для ЛАМНСО это проанализировано в приложении работы [18], где использована более общая система уравнений:

$$\begin{aligned} r \left(\frac{d\sigma_r}{dr} \right) - \sigma_\phi + \sigma_r &= r \left(\frac{d\sigma_{rz}}{dz} \right), \\ \sigma_{rz} &= -r \left(\frac{d\sigma_{rz}}{dr} \right) - r \left(\frac{d\sigma_z}{dz} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Однако физических причин подобного нарушения (то есть нарушения осевой симметрии или возникновения соответствующих объемных сил) в пределах линейной теории упругости для ЛАМНСО нет. Касательное напряжение σ_{rz} даже при учете пластических деформаций должно быть существенно меньше диагональных элементов напряжений σ_ϕ , σ_r . В [18] показано, что компонента тензора упругости σ_{rz} на поверхности микропровода должна стремиться к нулю.

Это, как следует из вида графиков на рис. 5 с учетом (8) и (9), не выполняется.

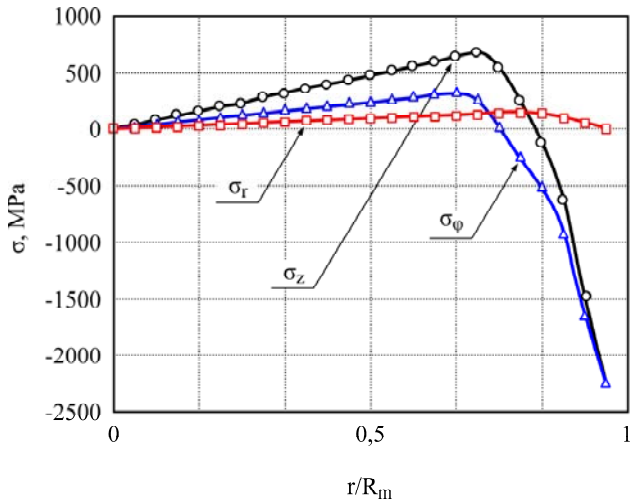


Рис. 5. Пример расчета остаточных напряжений применительно к ЛАМСО [17], но соответствующий остаточным напряжениям для провода «Унитика». Величина r/R_m – относительная координата от центра металлической жилы до ее внешнего радиуса. Как видно, разница $(\sigma_\phi - \sigma_r)$ на поверхности микропровода возрастает быстрее, чем величина $r \left(\frac{d\sigma_r}{dr} \right)$.

Расчет в [17] (см. рис. 5) получен на основе теории процесса остывания бесконечно длинного цилиндра.

Подобная модель, но уже с другими результатами расчета подробно обсуждается в [19], где приводится сравнение процесса остывания бесконечного цилиндра с величинами остаточных напряжений σ_z , σ_ϕ , σ_r (см. рис. 6). Методика расчета остаточных напряжений в [19] не приводится. Но аналогичные расчеты более подробно для разных случаев цилиндров и труб имеются в монографиях [20, 21].

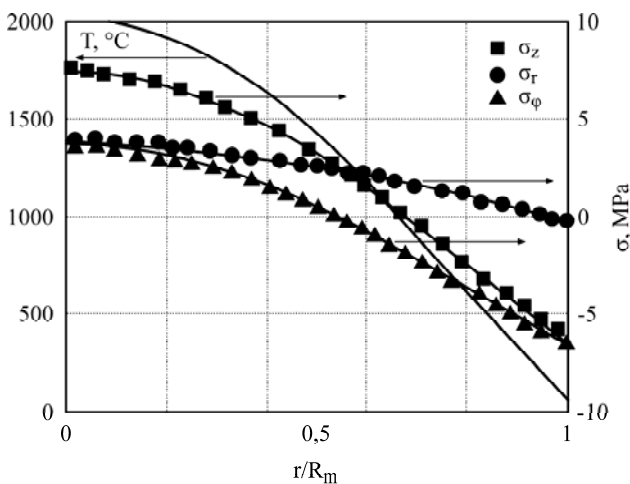


Рис. 6. Соответствие между температурой остывания цилиндра и закалочными напряжениями согласно [19]. Величина r/R_m – относительная координата от центра металлической жилы до ее внешнего радиуса.

Более последовательно для данной задачи применительно к ЛАМСО необходимо учиты-

вать в расчетах σ_z , σ_ϕ , σ_r процессы пластических деформаций при остывании, как это представлено, в частности, в [22, 23], и использовалось, например, в [2]. Относительно расчетов σ_z , σ_ϕ , σ_r в работе [18] можно утверждать, что они некорректны из-за неправильных граничных условий.

Корректные расчеты для ЛАМСО должны приводить к увеличению абсолютной величины для компонент σ_z , σ_r у поверхности жилы из-за энергии, связанной со спаем металл – силикатное стекло, что получено в [2]. Кроме того, компоненты σ_z , σ_ϕ , σ_r на поверхности металлической жилы должны быть растягивающими (то есть положительными), что получено в [2], но нет на рис. 5, 6.

Одно из важных замечаний относится к тому факту, что у сплавов с положительной магнетострикцией намагниченности основных доменов должны быть направлены вдоль максимальных по абсолютной величине напряжений, то есть по оси z или ϕ (рис. 5, 6), но не по оси r , как утверждается в [12]. В [2] (см. также (1)) получено, что наибольшее значение (по абсолютной величине) имеет компонента σ_z , что и приводит к магнитной структуре, приведенной на рис. 1б.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov S.A. Temperature Changes for the Hysteresis Loop of an Amorphous Magnetic Microwire in a Glass Shell. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(4), 392–393.
2. Baranov S.A. Magnetic Models of Cast Amorphous Microwires. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(4), 316–330.
3. Baranov S.A., Karimova G.V., Lomaev G.V. Domain Wall Movement in the Cast Amorphous Microwire. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2006, **42**(2), 73–78.
4. Baranov S.A. Estimation of Distribution of Residual Stresses in Core Amorphous Microwires. *Metal Science & Heat Treatment.* 2001, **43**(3–4), 167–168.
5. Baranov S.A. Residual Stresses in the Core of an Amorphous Microwire. *Met Sci Heat Treat.* 2003, **45**(7–8), 280–282.
6. Baranov S.A., Vazquez M., Garcia K.L., Usenco V.P. Magnetic Properties of Amorphous Microwires. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2004, **40**(6), 79–86.
7. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. Domain Structure of Fe-based Microwires. *Physica B.* 2006, **372**, 324–327.
8. Baranov S.A. Residual Stress in Amorphous Microwire. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2006, **42**(6), 44–46.
9. Baranov S.A., Keloglu O.Yu. Temperature Effect on Reversible Phase Transitions by the Example of Studying Magnetic Properties of Cast Amorphous Microwire. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2007, **43**(2), 107–109.

10. Varga R., Garcia K.L., Luna C., Zhukov A., Vojtanik P., Vazquez M. Distribution and Temperature Dependence of Switching Field in Biteable Magnetic Amorphous Microwires. *Non-Crystalline Solids*. 2003, **3**, 85–91.
11. Varga R., Garcia K.L., Zhukov A., Vazquez M., Ipatov M., Gonzalez J., Zhukova V., Vojtanik P. Magnetization Process in thin Magnetic Wires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **300**, e305–e310.
12. Orlova N.N., Aronin A.S., Bozhko S.I., Kabanov Yu.P., Gornakov V.S. Magnetic Structure and Magnetization Process of the Glass-coated Fe-based Amorphous Microwire. *J Appl Phys*. 2012, **111**, 073906 (1–7).
13. Баранов С.А., Бержанский В.Н., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. Ферромагнитный резонанс в аморфных магнитных проводах. *Физика металлов и металловедение*. 1989, **67**(1), 73–78.
14. Баранов С.А., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. Особенности естественного ферромагнитного резонанса. *Физика металлов и металловедение*. 1991, **69**(12), 172–174.
15. Бальмаков М.Д., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. Энтропия стеклования и полиморфизм. *Письма в ЖТФ*. 1998, **24**(3), 12–17.
16. Рыбин Д.С., Ладьянов В.И., Шудегов В.Е. Моделирование структурной релаксации магнитных свойств аморфных сплавов. *ЖТФ*. 1995, **65**(9), 12–17.
17. Chiriac H., Ovari T.-A., Pop Gr. Internal Stress Distribution in Glass-covered Amorphous Magnetic Wires. *Phys. Rev. B*. 1995, **52**(14), 10104–10114.
18. Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Prokoshin A.F., Usov N.A. Residual Quenching Stresses in Glass-coated Amorphous Ferromagnetic Microwires. *J Phys D: Appl Phys*. 2000, **33**, 1161–1168.
19. Перов Н.С. *Исследование магнитных свойств микро- и нанонеоднородных систем*. Автореферат докторской диссертации (физмат науки). Москва, 2009. С. 16.
20. Биргер И.А. *Остаточные напряжения*. М.: Машгиз, 1963. 231 с.
21. Биргер И.А., Мавлютов Р.Р. *Сопротивление материалов*. М.: Наука, 1986. 560 с.
22. Boley B.A., Weiner J.H. *Theory of Thermal Stresses*. P.2 New York & London: John Willej and sons, INS. 1960. P. 490–550.
23. Годфри Д.Е.П. *Теория упругости и пластичности*. Киев: Будивельник, 1969. 312 с.

Поступила 15.01.13

После доработки 15.04.14

Summary

Some magnetic temperature characteristics of cast amorphous micro- and nanowires with positive magnetostriction constant are investigated. These wires are characterized by a rectangular hysteresis loop, and they can be used in measuring and identification technologies.

Keywords: coercive force, domain structure, residual stresses, heat treatment.

Влияние давления на рекомбинацию атомов $O(^3P)$ на поверхности алюминия в плазме кислорода

Н. В. Холодкова, И. В. Холодков

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: kholodkova@isuct.ru

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы процессы гибели атомов кислорода на поверхности алюминия в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в кислороде при давлении газа 50–400 Па и токе разряда 5–100 мА. Изучена морфология поверхности рассматриваемого образца алюминия.

Ключевые слова: гетерогенная рекомбинация, атом, кислород, поверхность, алюминий.

УДК 537.525 + 539.19

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные возможности низкотемпературной плазмы как среды для проведения химических реакций служат основой новых перспективных технологий. Особое внимание уделяется исследованию разряда пониженного давления в химически активных газах (кислород, хлор, хлороводород и их смеси) [1–2]. Оптимизация технологических режимов невозможна без информации о механизме и кинетике процессов, протекающих не только в объеме плазмы, но и на ограничивающих ее поверхностях.

Удобной мерой скорости гетерогенных процессов и активности исследуемой поверхности является вероятность гетерогенной рекомбинации, определяемая как отношение количества атомов, прореагировавших на поверхности, к общему количеству столкновений атомов с последней. Кинетические исследования показывают, что реакции гетерогенной рекомбинации в условиях низкотемпературной плазмы чаще всего имеют первый кинетический порядок и протекают в соответствии с механизмом рекомбинации Или-Ридила.

Исследования гетерогенной рекомбинации атомов как одного из простейших каталитических процессов достаточно широко представлены в научных публикациях [3]. В то же время следует отметить, что изучение кинетики гетерогенной рекомбинации обычно ограничивается областью послесвечения, что возможно для практического использования получаемых результатов, так как при этом не учитываются дополнительные активационные процессы, имеющие место при нахождении материала непосредственно в области плазмы.

В связи с этим цель данного исследования – определение влияния внешних параметров плазмы кислорода на величину вероятности гетерогенной рекомбинации атомов последнего на по-

верхности алюминия, помещенного непосредственно в зону плазмы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в проточной системе на установке, описанной в работе [4]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Давление в системе изменялось от 50 до 400 Па при токе разряда 5–100 мА. Вероятность гетерогенной гибели атомов кислорода γ на поверхности алюминия в плазме кислорода определялась при измерении относительной концентрации атомов кислорода методом электронного парамагнитного резонанса согласно методике, подробно описанной в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки возможного влияния морфологических изменений в структуре поверхности, обусловленных потоком рекомбинирующих атомов, на процесс гетерогенной гибели проводилось исследование тонкой пленки алюминия на атомно-силовом микроскопе Solver 47 Pro. Для этого на специально подготовленное очищенное стекло размером (5×10) мм напылялась пленка алюминия методом вакуум-термического испарения, которая в дальнейшем помещалась в реактор и обрабатывалась в плазме кислорода при разных условиях (время, ток разряда, давление). Результаты измерений представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 приведены распределения по высоте точек поверхности пленки алюминия на участке размером (1,5×1,5) мкм до и после обработки в течение 5 и 30 часов.

Поверхность исходного образца пленки алюминия являлась структурой, состоящей из отдельных частиц алюминия. Средняя шероховатость данной поверхности составляла 3 нм (рис. 1, 2). Как следует из рис. 1, в исходном образце и после 5-часовой обработки максимальная разница в высоте частиц на поверхности не пре-

восходит 25 нм, в то время как после обработки в течение 30 часов наблюдается некоторый подъем распределения в области с разницей высот от 17 до 30 нм, что, по-видимому, связано с незначительными окислительными процессами.

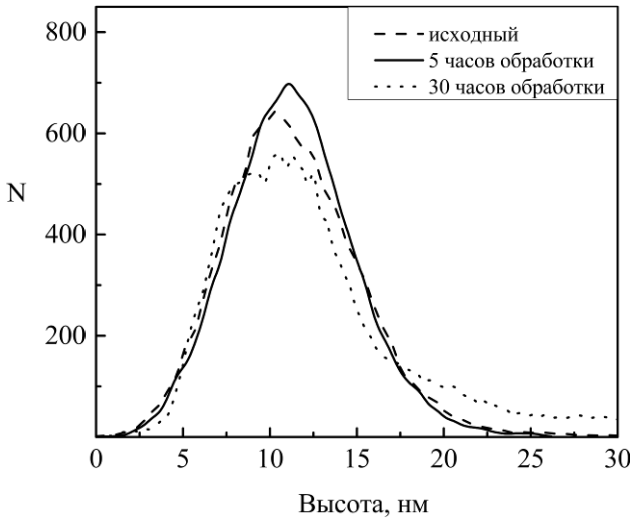


Рис. 1. Распределение точек поверхности пленки алюминия по высоте до (1) и после обработки в плазме кислорода ($P = 50$ Па, $i_p = 30-60$ мА) в течение 5 (2) и 30 часов (3).

Следует отметить, что в результате обработки в структуре поверхности образца существенных деформационных изменений не наблюдается (рис. 2) в отличие от пленок олова, прошедших обработку в подобных условиях [6–7]. При сравнительном анализе полученных изображений (рис. 2) можно сделать вывод о том, что происходит незначительное увеличение размеров частиц на поверхности пленки. В то же время максимум функции распределения точек поверхности по высоте сохраняет свое положение, что позволяет считать структуру поверхности в целом неизменной в течение всего эксперимента.

На рис. 3–5 представлены полученные зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия от давления. Анализ данных показал, что при малых значениях тока разряда (рис. 3) вероятность гетерогенной гибели не зависит от давления и составляет порядка $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ во всем исследованном диапазоне. При увеличении тока разряда (рис. 4) зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации от давления принимает экстремальный характер. При токах разряда от 30 до 80 мА экстремум наблюдается в области давлений от 50 до 100 Па, которой соответствуют значения γ порядка $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$. При увеличении тока разряда до 100 мА (рис. 5) максимум смещается в сторону больших давлений и наблюдается при 150 Па. При давлении 400 Па влияние тока разряда на величину γ не наблюдается и вероятность гетерогенной гибели составляет порядка $3 \cdot 10^{-3}$.

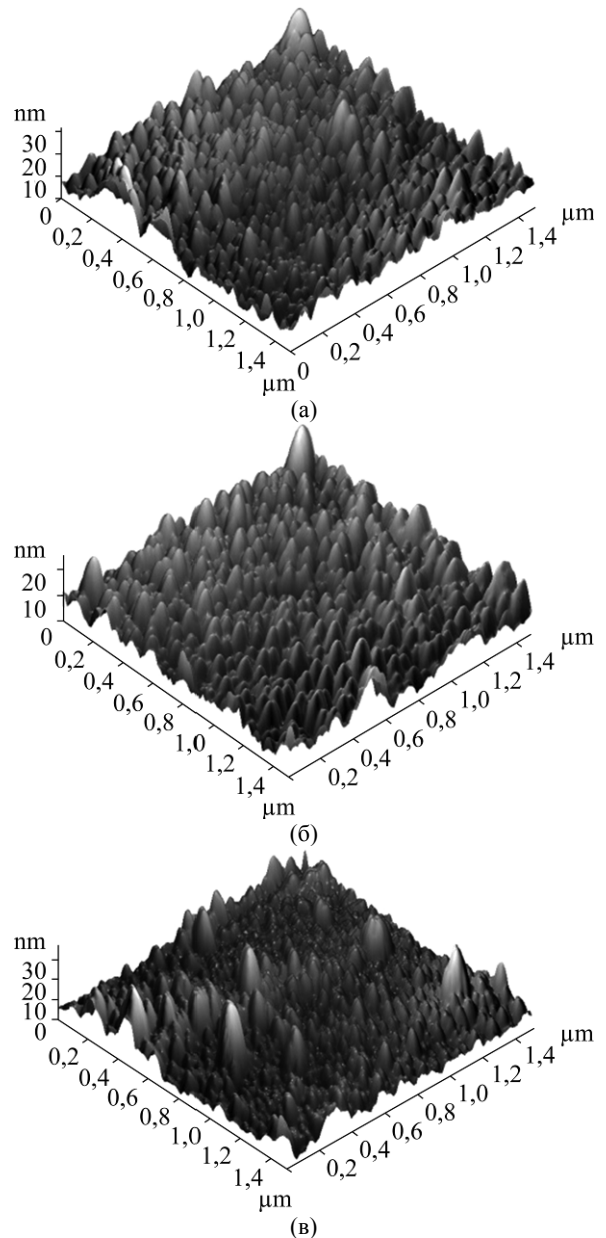


Рис. 2. АСМ изображения пленки алюминия до (а) и после обработки в плазме кислорода ($P = 50$ Па, $i_p = 30-60$ мА) в течение 5 (б) и 30 часов (в).

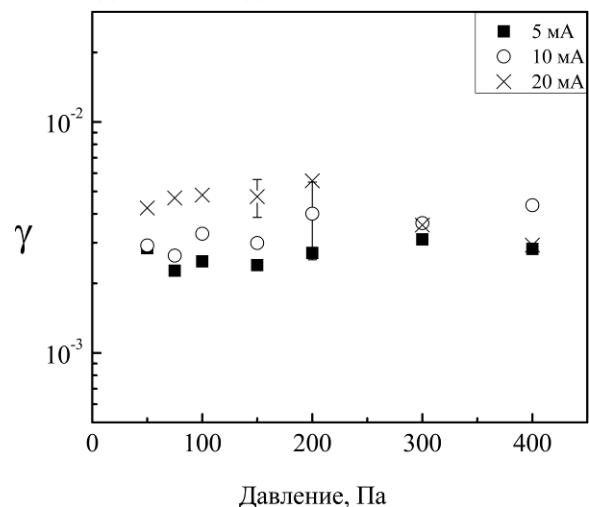


Рис. 3. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 5, 10, 20$ мА).

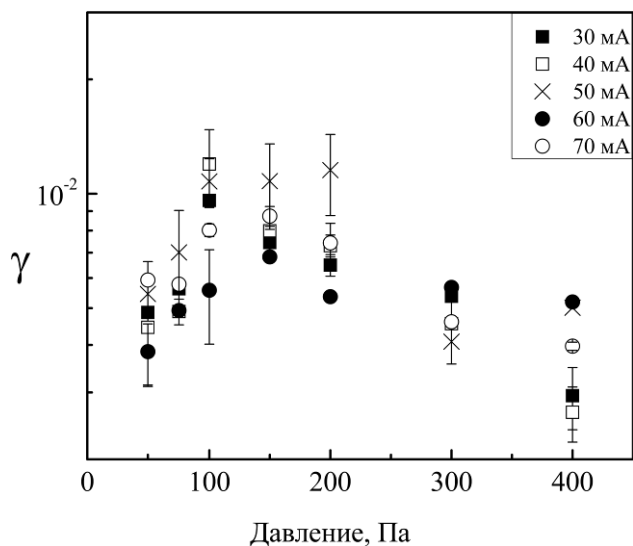


Рис. 4. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 30, 40, 50, 60, 70$ мА).

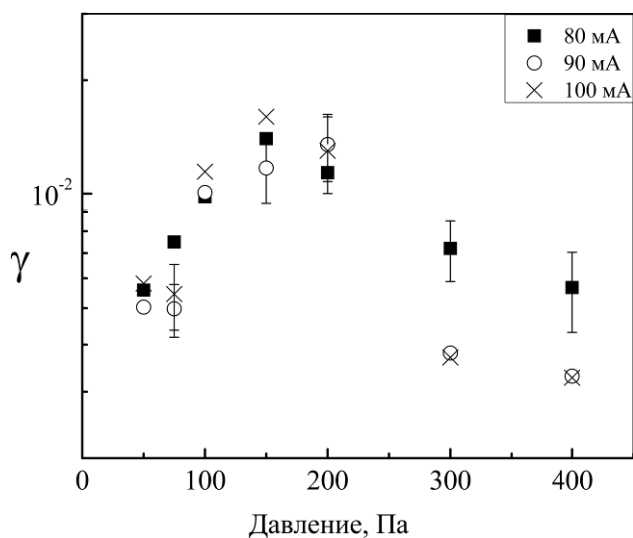


Рис. 5. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 80, 90, 100$ мА).

Таким образом, в результате экспериментальных исследований определены значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в кислороде на поверхности алюминия в широком диапазоне значений давления газа в системе и тока разряда.

ЛИТЕРАТУРА

- Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. Simulation of the Processes of Formation and Dissociation of Neutral Particles in Air Plasma: Kinetics of Neutral Components. *High Temperature*. 2002, **40**(3), 323–330.
- Кувалдина Е.В. Кинетика топографических и кинетических изменений на поверхности полипропилена под действием активного кислорода. *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2012, **55**(2), 59–63.
- Кислюк М.У. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода, кислорода и азота на поверхности металлов. *Химическая физика*. 1989, **8**(1), 59–72.
- Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Abramov A.V. Heterogeneous Recombination of $O(^3P)$ Atoms on the Surface of Aluminum in Air Plasma. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 107–110.
- Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Kol'tsov R.M. Probabilities of the Heterogeneous Recombination of Oxygen Atoms in O_2 -Ar Plasma. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(4), 293–296.
- Шикова Т.Г., Холодков И.В., Таланов Е.Н. Исследование характеристик пленок оксида олова, полученных термическим окислением металлических пленок. *Физика и химия обработки материалов*. 2011, **6**, 88–92.
- Шикова Т.Г., Холодков И.В., Джабаи К.А. Свойства пленок оксида олова, полученных окислением тонких металлических пленок в неравновесной плазме. *Материалы VI Межд. симпозиума по теоретической прикладной плазмохимии*. Иваново: ИГХТУ, 2011, 290–293.

Поступила 28.06.13

После доработки 14.03.14

Summary

The electron paramagnetic resonance method is used for investigations of the loss processes oxygen atoms on the aluminum surface in the positive column of a dc glow discharge in oxygen at gas pressures of 50–400 Pa and discharge currents of 5–100 mA. The morphology of the aluminum surface is investigated.

Keywords: heterogeneous recombination, atom, oxygen, surface, aluminum.

Распределение заряда в коронозелктрете на основе бутадиенового каучука

М. Ф. Галиханов, Е. А. Желтухина, Е. А. Фирсова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,
e-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Проведена оценка распределения инжектированного и поляризационного зарядов по объему натрий-бутадиенового каучука после его электретирования в поле коронного разряда. Изготовлена двухслойная пленка из натрий-бутадиенового каучука и полиэтилентерефталата и измерены электретные свойства исследуемого материала до и после удаления верхнего слоя каучука различной толщины с помощью растворителя.

Ключевые слова: гетерозаряд, гомозаряд, каучук, коронозелктрет.

УДК 678.5:621.315.61

ВВЕДЕНИЕ

Согласно феноменологической теории заряд электрета определяется разницей гомозаряда и гетерозаряда. При зарядке в коронном разряде накопление гомозаряда осуществляется в поверхностном слое диэлектрика вследствие осаждения и инъекции носителей заряда [1, 2]. Ими при отрицательной короне являются в основном ионы O_2^- и CO_3^- [3, 4]. Кроме этого, на поверхности диэлектриков осаждаются возбужденные нейтральные молекулы, которые в результате эффекта «коронного ветра» увлекаются потоком ионов из газоразрядного промежутка. Ионизированные молекулы воздуха сорбируются на поверхности полимера, передают свой заряд диэлектрику и десорбируются с поверхности, то есть возвращаются обратно в воздух [1]. Отмечается [5], что, помимо этого механизма, возможно проникновение ионизированных молекул воздуха в приповерхностную область материала, где они удерживаются ионными ловушками, то есть достаточно глубокими потенциальными ямами. К сожалению, вопрос о природе ловушек в полимерах исследован явно недостаточно. Имеющиеся в литературе сведения сводятся к перечислению и классификации возможных типов дефектов полимера, которые потенциально могли бы быть центрами захвата заряда [3].

В величину гетерозаряда полимерных электретов вносят свой вклад дипольные группы, входящие в состав полимера (в объем и в поверхностный слой), которые ориентируются в поле коронного разряда, и дипольные группы (в основном кислородосодержащие), образующиеся в поверхностном слое во время действия коронного разряда.

На сегодняшний день, несмотря на многочисленность работ в области электретных материа-

лов [6–9], нет единственного мнения о глубине распределения гомо- и гетерозарядов в коронозелктретах.

Цель настоящей работы – оценка распределения инжектированного и поляризационного зарядов по объему коронозелктрета на основе натрий-бутадиенового каучука.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) марки СКБ-50Р (ТУ 38.303-04-08-93) и пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ, ТУ 6-06-415-73) толщиной 70 мкм. В качестве растворителя использовали толуол (ГОСТ 5789-78).

Нанесение СКБ на полиэтилентерефталатные пленки производили из 10% раствора в толуоле с помощью ракеля с последующим выпариванием растворителя. Толщина покрытия регулировалась направляющими различной высоты.

Поляризацию двухслойных пленок проводили в поле коронного разряда с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние от коронирующего электрода до испытуемого образца, помещенного на заземленную стальную пластину, составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 с. Перед поляризацией образцы выдерживали в термошкафу в течение 10 мин при 90°С.

Электретную разность потенциалов $U_{ЭРП}$ измеряли ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пластинки до первого измерения составляло 1 час. Электреты хранили в незакороченном состоянии в бумажных пакетах. Эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{эф}$ рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{эф}} = U_{\text{к}} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \delta,$$

где $U_{\text{к}}$ – компенсирующее напряжение ($U_{\text{ЭРП}}$); ε – диэлектрическая проницаемость композиции; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; δ – толщина электрета [1].

Для учета неравномерности осаждения на поверхности электрета избыточного заряда каждый эксперимент повторялся не менее пяти раз. Погрешность измерения электретных характеристик не превышала 3%.

Каучук с поверхности полиэтилентерефталатных пленок удалялся с помощью толуола, после чего пленки просушивались и снова определялось значение эффективной поверхностной плотности зарядов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения распределения как поляризационных, так и реальных зарядов применяются классические методы – секционирования и состругивания и др. [1, 10, 11]. Однако при этом используют срезы, соскабливания, то есть «грубо» нарушаются поверхности образца. И на картину распределения заряда влияет сразу несколько факторов, которыми пренебрегают и, как следствие, вносят существенные оговорки в предлагаемые методики. Следовательно, результаты необходимо интерпретировать с известной осторожностью.

Для оценки пространственного расположения инжектированного гомозаряда в полимерных коронозлектретах нами была предложена следующая методика. Приготавливают двухслойные полимерные пленки на основе различных полимеров с варьирующейся толщиной верхнего слоя. Затем эти образцы подвергаются электретированию в коронном разряде. После измерения параметров электрического поля полученных коронозлектретов верхний слой смывается с помощью растворителя, образцы просушиваются и электретные свойства нижнего слоя измеряются. Предполагается, что при удалении верхнего полимерного слоя такой толщины, на которую проникают инжектированные носители заряда, нижний слой не имеет заряда. Очевидно, что на глубину проникновения влияет и время воздействия коронного заряда. Поэтому для всех образцов продолжительность электретирования была одинаковой – 30 с, что является оптимальным для используемой установки [8]. Естественно, что при применении данной методики подбор полимерных пар должен осуществляться таким образом, чтобы материал нижнего полимерного слоя не только не растворялся в применяемом растворителе, но даже имел минимальную величину набухания.

Согласно проведенным исследованиям на системе «натрий-бутадиеновый каучук – полиэтилентерефталат» (рис. 1), удаление каучукового слоя существенно сказывается на свойствах электретов. Имеют место как увеличение, так и уменьшение электретных характеристик пленок после смывания верхнего слоя.

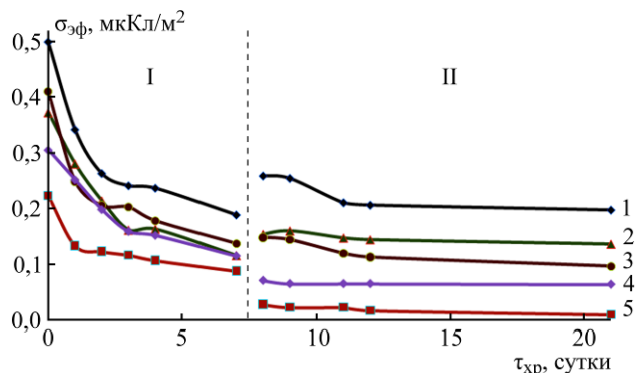


Рис. 1. Изменение эффективной поверхностной плотности зарядов двухслойных коронозлектретов бутадиеновый каучук – полиэтилентерефталат при хранении до (область I) и после (область II) удаления верхнего каучукового слоя с помощью растворителя. Толщина каучукового слоя, мкм: 25 (1), 60 (2), 80 (3), 105 (4) и 120 (5).

При снятии слоя каучука до 80 мкм наблюдаются возрастание эффективной поверхностной плотности зарядов и ее дальнейший медленный спад (рис. 1, кривые 1, 2). При снятии слоя от 100 мкм и больше (рис. 1, кривые 4, 5) происходит спад значений $\sigma_{\text{эф}}$.

Объяснение наблюдаемых закономерностей видится следующим. При удалении верхнего слоя коронозлектрета, где преобладает дипольная поляризация (вследствие окисления полимера под действием коронного разряда), вносящая отрицательный вклад в величину внешнего поля электрета, электретные характеристики материала увеличиваются (рис. 1, кривые 1, 2). Для СКБ толщина этого слоя – около 80 мкм.

При удалении каучукового слоя большой толщины удаляются инжектированные носители заряда, образующие гомозаряд. Это должно привести к полному спаду значений электретных характеристик пленок. Согласно полученным данным, для СКБ глубина залегания инжектированного гомозаряда – около 140 мкм. При данной толщине каучукового слоя электретные свойства полимерных образцов спадают до нулевых значений.

Если удаление слоя каучука не обеспечивает удаление всего гомозаряда, то значение эффективной поверхностной плотности зарядов понижается до величины, определяемой разницей в значениях гомо- и гетерозарядов (рис. 1, кривые 3–5).

Можно заметить, что электретные свойства двухслойных пленок на основе СКБ и ПЭТФ в

начальный период не одинаковы, а зависят от толщины верхнего каучукового слоя, что согласуется с литературными данными [12, 13]. Вышеприведенные данные (см. рис. 1) можно представить в виде не абсолютных, а относительных единиц, то есть в виде временной зависимости отношения значения эффективной поверхностной плотности зарядов к ее начальному показателю (рис. 2).

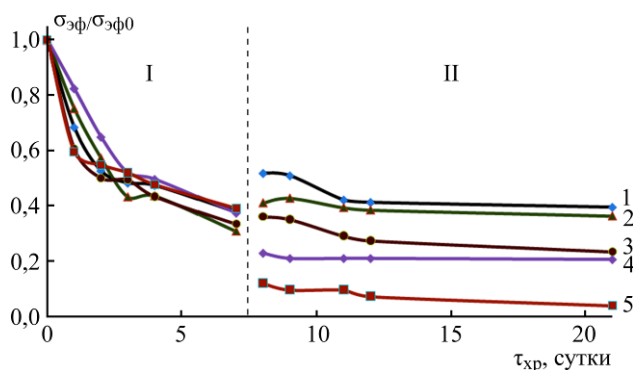


Рис. 2. Изменение относительной эффективной поверхностной плотности зарядов двухслойных коронозэлектретов бутадиеновый каучук – полиэтилентерефталат при хранении до (область I) и после (область II) удаления верхнего каучукового слоя с помощью растворителя. Толщина каучукового слоя, мкм: 25 (1), 60 (2), 80 (3), 105 (4) и 120 (5).

Видно, что приведенные данные не противоречат друг другу.

В [10] при оценке распределения заряда в двусторонне металлизированной пленке политетрафторэтилена, заряжаемой электронным пучком, обнаружена похожая картина – максимальный заряд был не у поверхности электрета, а на некоторой глубине от нее. Следовательно, общая картина распределения заряда, полученная с помощью предлагаемой методики, согласуется с результатами других исследователей.

Таким образом, в работе проведена оценка распределения инжектированного заряда по объему коронозэлектрета на основе натрий-бутадиенового каучука. Новый подход к оценке картины распределения гомо- и гетерозарядов в коронозэлектретах, заключающийся в измерении электретных свойств двухслойных материалов до и после удаления верхнего слоя различной толщины с помощью растворителя, позволил выделить два слоя каучука. В верхнем, толщиной до 80 мкм, преобладает гетерозаряд, во втором, находящемся на глубине от 80 до 140 мкм, гомозаряд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лушейкин Г.А. *Полимерные электреты*. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. *Электретные материалы в машиностроении*. Гомель: Инфотрибо, 1998. 288 с.
3. Рычков А.А., Бойцов В.Г. *Электретный эффект в структурах полимер–металл*. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2000. 250 с.
4. Yovcheva T. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
5. Гороховатский Ю.А. Электретный эффект и его применение. *Соросовский образовательный журнал*. 1997, (8), 92–98.
6. Алиев А.А. Термостимулированная деполяризация коронозэлектретов γ -облученных полиолефинов и их смесей. *ЭОМ*. 2009, **45**(3), 92–95.
7. Magerramov A.M., Nuriev M.A., Veliev I.A. and Safarova S.I. Coronoelectrets Based on Polypropylene Composites Dispersed by a $\text{TlIn}_x\text{Ce}_1 - x\text{Se}_2$ Semiconductor Filler. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(2), 169–172.
8. Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Полимерные коронозэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010, (4), 45–57.
9. Zhigaeva I.A., Galikhanov M.F. Improving the Thermal Stability of the Electret Properties of Corona Electrets Based on Fluoroplastic-32L. *Russian J Applied Chemistry*. 2013, **86**(4), 615–618.
10. Сесслер Г.М. *Электреты*. М: Мир, 1983. 487 с.
11. Лушейкин Г.А. *Методы исследования электрических свойств полимеров*. М.: Химия, 1988. 160 с.
12. Губкин А.Н. *Электреты*. М.: Наука, 1978. 192 с.
13. Борисова М.Э., Койков С.Н., Новиков Г.К., Цобкало Е.Г. Влияние толщины электретных пленок на спектры токов ТСД коронозэлектретов. *Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках*. Межвузовский сборник. М.: Изд. МИЭМ, 1984. С. 70–75.

Поступила 21.06.13

После доработки 29.01.14

Summary

Injected and polarizing charges distribution was evaluated in the bulk of sodium butadiene rubber after polarization in the negative corona discharge. For this purpose a two-layered film was made consisting of sodium butadiene rubber and polyethyleneterephthalate. Electret properties of the material were measured before and after solvent removal of the rubber top-layer of various thickness.

Keywords: heterocharge, homocharge, rubber, corona electret.

Компьютерное моделирование процесса автоматического регулирования параметров рН и Eh промышленных сточных вод в смесителях-реакторах

Л. В. Филипчук

*Национальный университет водного хозяйства и природопользования,
кафедра автоматизации, электротехнических и компьютерно-интегрированных технологий,
Институт автоматизации, кибернетики и компьютерной техники,
ул. Соборная, 11, г. Ровно, 33028, Украина, e-mail: leonmail@ukr.net*

Приведены результаты исследования и компьютерного моделирования процессов комплексного автоматического регулирования параметров рН и Eh многокомпонентных сточных вод в смесителях-реакторах механического и гидравлического типов при реагентном способе обработки стоков.

Ключевые слова: сточные воды, активная реакция среды (рН), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), реагентная обработка стоков, компьютерное моделирование.

УДК 628.16.08.001.57.001.26

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью современных металлосодержащих сточных вод промышленных предприятий является многокомпонентность состава. Для них характерны высокие концентрации загрязнений, их значительные колебания, наличие широкого спектра органических примесей (поверхностно-активных веществ (ПАВ), фенолов, эмульгированных примесей, нефтепродуктов), минеральных солей и комплексообразующих соединений. Многокомпонентность крайне негативно влияет на процессы очистки сточных вод. Для очистки таких стоков применяют введение реагентов, способствующих осаждению металлов, сорбции органических примесей, разрушению комплексов, укрупнению мелких частиц (коллоидов), окислению или восстановлению примесей. В частности, щелочи используются для осаждения тяжелых металлов, кислоты – для подкисления очищенных сточных вод до нейтрального рН перед сбросом в канализацию или водоем. Окислители применяются для разрушения цианидов и органических примесей, восстановители – для обезвреживания такого токсичного элемента, как шестивалентный хром.

При осаждении металлов необходимо учитывать наличие в многокомпонентных сточных водах смеси тяжелых металлов, которые могут иметь различные рН осаждения, а также амфотерные свойства большинства металлов, что может привести к вторичному растворению образовавшихся малорастворимых соединений при превышении рН их осаждения [1–3].

Основными способами воздействия на окислительно-восстановительные процессы очистки многокомпонентных сточных вод является регулирование рН и окислительно-восстановитель-

ного потенциала (Eh) путем дозирования разнотипных реагентов: кислот, щелочей, окислителей или восстановителей. В то же время окислители или восстановители, которые дозируются для регулирования Eh, в силу своих химических свойств одновременно изменяют и величину рН среды. Последующая ее корректировка вызывает обратный сдвиг величины Eh. Кроме того, при протекании химических реакций также происходит изменение рН и Eh. Все это создает значительные трудности в поддержании оптимальных значений этих параметров, требует введения значительных количеств реагентов, а в ряде случаев делает невозможным достижение требуемых величин рН и Eh при использовании наиболее распространенных одноконтурных систем автоматического регулирования [4].

Разработка современных систем автоматического управления параметрами рН и Eh требует совершенствования существующих алгоритмов функционирования систем автоматического регулирования, построения адекватных математических моделей контуров регулирования и проведения компьютерного моделирования как средства оптимизации параметров системы.

Цель работы – компьютерное моделирование процессов комплексного автоматического регулирования параметров рН и Eh многокомпонентных сточных вод в смесителях-реакторах механического и гидравлического типов при реагентном способе обработки стоков.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химический процесс окисления-восстановления токсичных примесей наиболее эффективно осуществлять в смесителе-реакторе непроточного (периодического) типа, оборудованном меха-

нической мешалкой, при использовании ступенчатого регулирования рН и Eh [4]. Это обуславливается тем, что окислительно-восстановительные реакции требуют значительного времени, дозирования нескольких реагентов, особенно при наличии органических примесей в многокомпонентной сточной воде.

В частности, принцип ступенчатого дозирования реагентов для восстановления шестивалентного хрома сульфитом натрия заключается в следующем. После наполнения механического смесителя-реактора хромсодержащими стоками в него при непрерывном перемешивании ступенчато дозируют реагенты для регулирования рН и Eh. Сначала стоки подкисляют соляной кислотой для снижения рН до оптимальной величины $\text{pH} \leq 3,0$ (рис. 1, отрезок 1), необходимой для эффективного протекания реакции восстановления хрома (VI) в хром (III). При этом под действием кислоты величина Eh воды повышается до $+(0,70-0,75)$ В. Далее в воду вводят раствор сульфита натрия для снижения величины Eh к первому промежуточному значению потенциала $\text{Eh} = +(0,55-0,45)$ В (рис. 1, отрезок 2), при котором начинается реакция восстановления. С этого момента подача реагентов прекращается и протекает реакция восстановления хрома (VI) при непрерывном перемешивании сточной воды. В процессе реакции потребляются ионы водорода, в результате чего величина рН сточной воды становится (рис. 1, отрезок 3) выше критического значения $\text{pH} > 3,0$, что приводит к ее торможению. Далее циклы последовательного дозирования кислоты и восстановителя для постепенного ступенчатого снижения Eh и стабилизации рН повторяются до полного восстановления хрома (VI) при заданном конечном значении величины $\text{Eh} = +(0,2)$ В. Реакция восстановления хрома (VI) считается законченной, если на заданном конечном отрезке времени стабилизации химического процесса параметры рН и Eh не будут изменяться выше установленных конечных значений.

Подобным образом ступенчатое дозирование реагентов можно применять с целью окисления цианидов, фенолов, роданидов и других токсичных примесей, которое проводится дозированием окислителей для повышения величины Eh и сопутствующим регулированием величины рН кислотами или щелочами.

Для реализации алгоритма управления и разработки системы комплексного автоматического регулирования величин рН и Eh стоков по приведенным экспериментальным данным составлена математическая модель процессов реагентной обработки стоков в механическом смесителе-реакторе периодического действия как объекте

автоматизации [5]. На основе полученной модели проведено компьютерное моделирование систем автоматического регулирования процессами восстановлением примесей сточных вод с помощью программной среды MatLab Simulink.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показывает, что объект является многомерным, с двумя взаимосвязанными входами и выходами. По данным эксперимента найдены передаточные функции прямых и перекрестных связей между входными и выходными параметрами. Передаточная функция прямого канала регулирования рН отражает влияние расхода кислоты на изменение рН в смесителе-реакторе:

$$W_{11}(s) = \frac{0,01}{22,3s + 1}. \quad (1)$$

Передаточная функция перекрестного канала связи характеризует влияние расхода кислоты на изменение рН:

$$W_{12}(s) = \frac{-0,0012}{15,4s + 1}. \quad (2)$$

Знак «-» показывает, что рост показателя рН приводит к уменьшению показателя Eh. Определим передаточную функцию канала регулирования Eh:

$$W_{22}(s) = \frac{0,0025}{17,1s + 1}. \quad (3)$$

Передаточная функция воздействия расхода восстановителя на смену Eh сточной воды:

$$W_{21}(s) = \frac{-0,01}{32,6s + 1}. \quad (4)$$

На основе найденных передаточных функций проведено моделирование эксперимента в среде прикладного программного обеспечения Simulink (рис. 2).

Модель, представленная на рис. 2, является разомкнутой системой программного автоматического управления, реализующей алгоритм комплексного регулирования величин Eh и рН многокомпонентных сточных вод в смесителе-реакторе периодического действия. Результаты моделирования приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, результаты компьютерного моделирования соответствуют экспериментальным данным (см. рис. 1), а построенная модель объекта может быть использована для отработки алгоритмов управления.

При использовании данных передаточных функций объекта управления в замкнутых системах автоматизации можно улучшить показатели качества регулирования и существенно уменьшить колебания величин рН и Eh (рис. 4). На рис. 5 показаны результаты моделирования

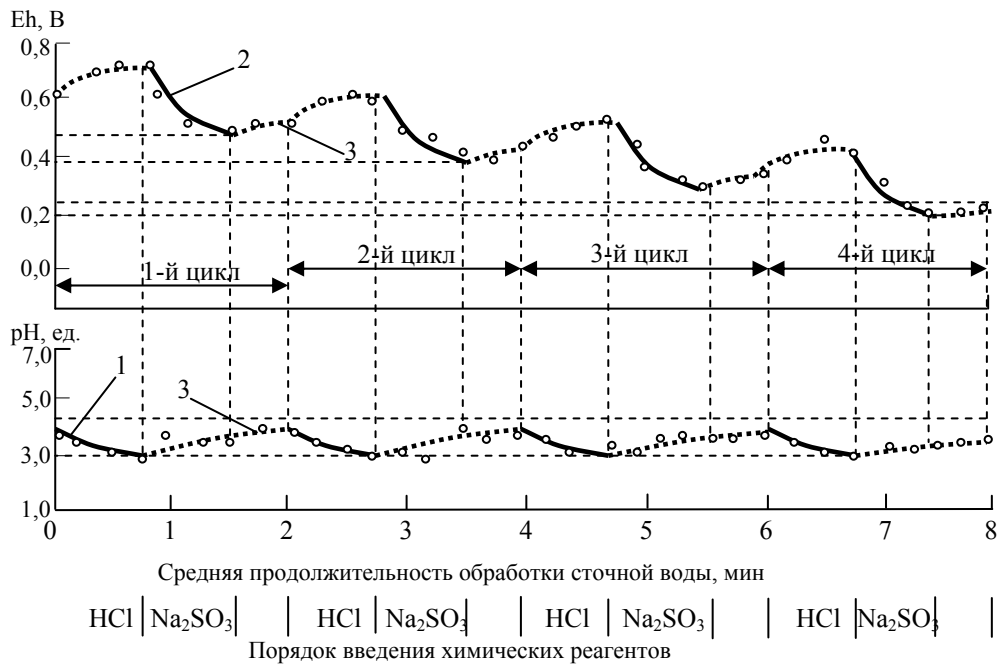


Рис. 1. Экспериментальные данные процесса восстановления шестивалентного хрома в сточных водах: 1 – область дозирования кислоты; 2 – область дозирования восстановителя; 3 – область прохождения реакций без подачи реагентов.

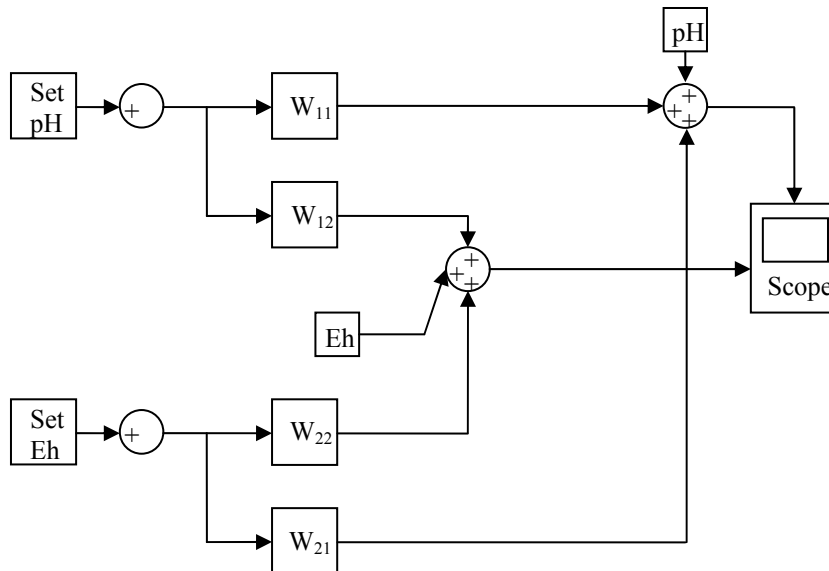


Рис. 2. MatLab модель процессов ступенчатого регулирования параметров pH и Eh хромосодержащих сточных вод, где Set pH – уставка pH, Set Eh – уставка Eh, W_{11} , W_{12} , W_{21} , W_{22} – передаточные функции (см. формулы 1–4), pH, Eh – начальные значения pH и Eh, Scope – осциллограф.

замкнутой системы автоматического регулирования (САР). При моделировании использовался насос-дозатор с расчетным коэффициентом передачи $K_H = 0,046$ мл/с.

Из данных графиков видно, что при использовании замкнутой САР регулирование происходит быстрее и точнее. Применение замкнутой САР с прямыми и перекрестными связями между входными и выходными параметрами позволяет проводить регулирование pH и Eh в смесителе-реакторе периодического действия существенно более плавно и точно, что обеспечивает необходимую степень очистки сточных вод от токсичных примесей.

Для осаждения тяжелых металлов в щелочной среде или окисления-восстановления примесей без изменения pH водной среды можно применять проточные смесители-реакторы гидравлического типа. Это объясняется тем, что время пребывания воды в проточных смесителях-реакторах значительно меньше, чем в непроточных. Однако регулирование величин pH или Eh в проточных смесителях-реакторах значительно усложняется в случае значительных колебаний загрязняющих компонентов в исходной сточной воде. Вследствие этого на очистных сооружениях происходит передозировка реагентов, что при-

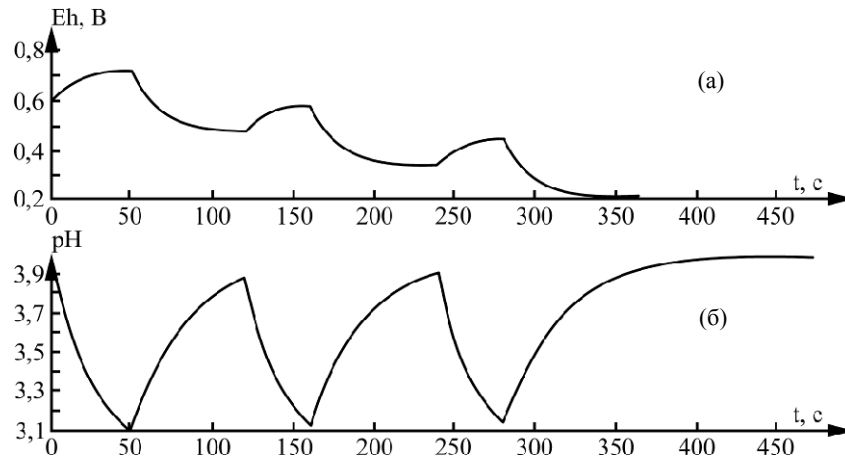


Рис. 3. Переходные характеристики объекта регулирования: (а) – по каналу Eh; (б) – по каналу pH.

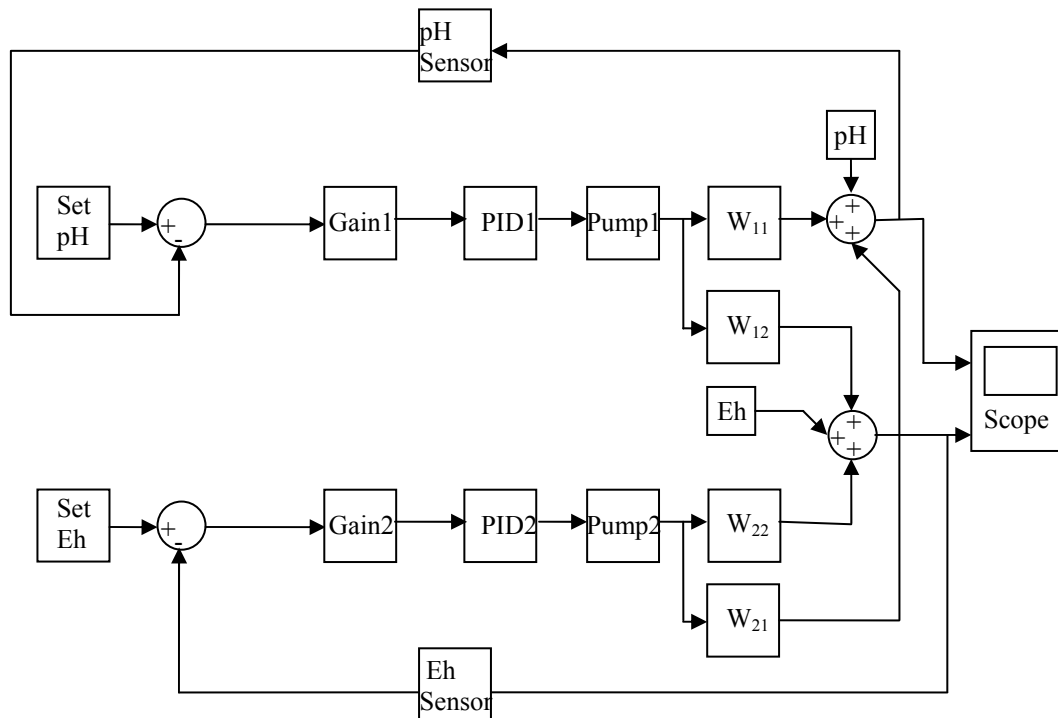


Рис. 4. Модель замкнутой системы автоматического регулирования параметров pH и Eh, где pH/Eh Sensor – соответственно блоки датчиков pH и Eh, Gain1/2 – блоки пропорциональности, PID1/2 – блоки ПИД-регуляторов pH/Eh, Pump1/2 – блоки насосов-дозаторов для дозирования кислоты/восстановителя.

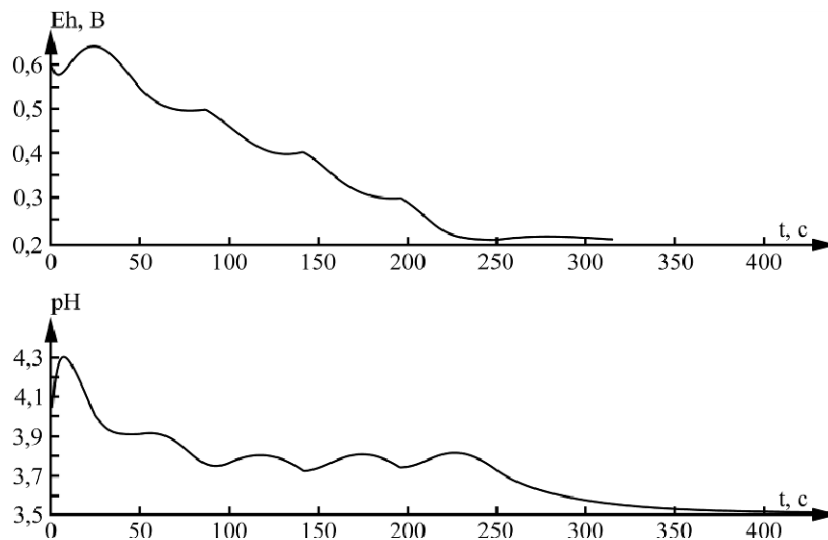


Рис. 5. Переходные характеристики замкнутой системы автоматического регулирования pH и Eh.

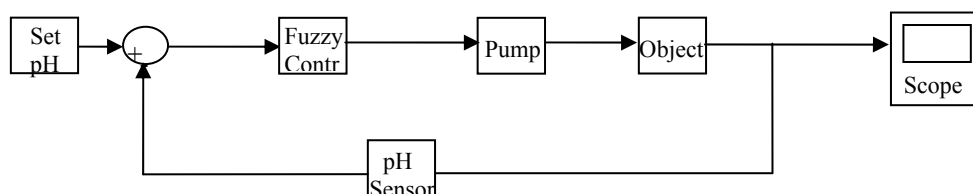


Рис. 6. Модель системы с нечетким регулятором в программе Matlab.

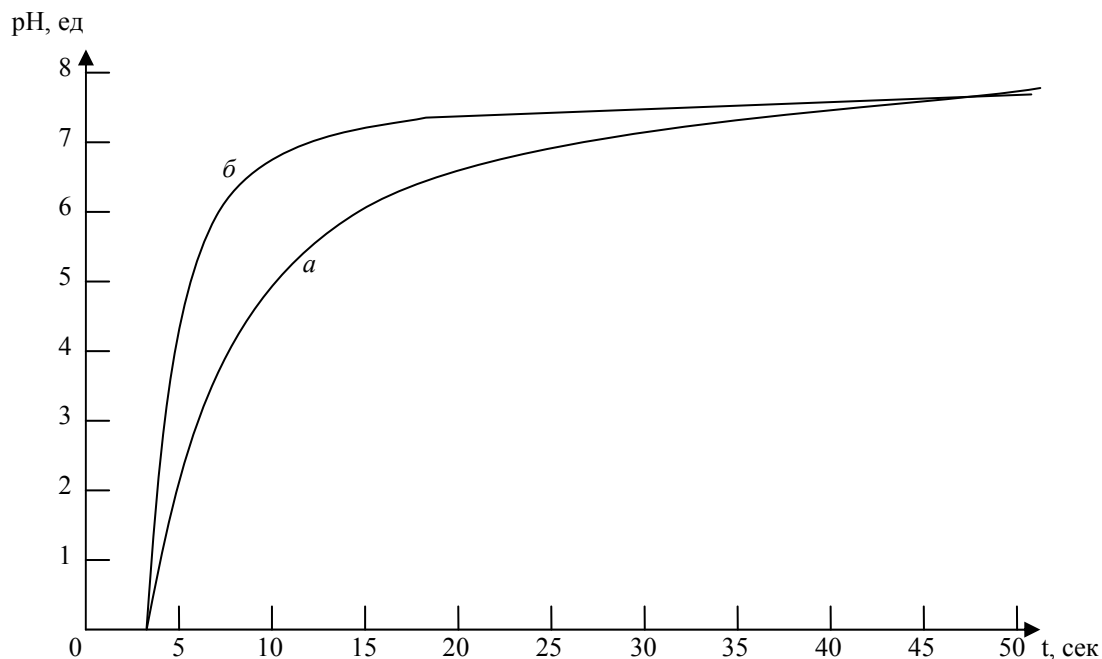


Рис. 7. Графики переходных процессов при моделировании САР с ПИД-регулятором *a* и нечетким регулятором *б*.

водит к снижению степени извлечения загрязняющих компонентов и вторичному загрязнению очищенной сточной воды избытком минеральных солей (анионами или катионами реагентов).

Для регулирования процесса изменения pH в проточных реакторах применяют регуляторы различных типов [6]. Однако использование пропорционально-интегральных (ПИ) регуляторов ограничено диапазоном изменения нагрузки, а также динамикой возмущений. При плохом усреднении стоков и применении смесителя-реактора с неблагоприятной динамической характеристикой рекомендуется пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД) регулятор. Но в условиях периодического сброса сточных вод на современных очистных станциях и многокомпонентности состава металлосодержащих вод даже одноконтурная САР с ПИД-регулятором не может обеспечить заданное качество стабилизации pH.

Для обеспечения быстрого и эффективного прохождения процесса автоматического регулирования pH или Eh предложено использовать САР с «нечетким» («fuzzy») регулятором (рис. 6). Для его сравнения с наиболее распространенным ПИД-регулятором проводилось моделирование САР. Моделируемые САР содержа-

ли одинаковые блоки с передаточными функциями, кроме блоков регуляторов.

При очистке сточных вод в предложенной САР в режиме реального времени ведется автоматический контроль за исходными значениями параметров pH или Eh. Измеренные значения преобразовываются в «нечеткую» форму, например pH = 3 преобразовывается в «мало», pH = 8 – в «средне» и т.д. На основе экспертной информации формируется база данных, где описываются возможные пары значений «четкая» переменная – «нечеткая» переменная, а также варианты решений при разных входящих условиях. Блок логических решений осуществляет процедуру выбора наиболее подходящего «нечеткого» решения из базы данных. Последним этапом нечеткого управления является преобразование «нечетких» данных в конкретные физические управляющие воздействия, которые служат уставками (заданиями) регуляторов [7].

Результаты моделирования показали (рис. 7), что при использовании САР с «нечетким» регулятором время регулирования уменьшилось вдвое по сравнению с САР с ПИД-регулятора. Применение САР с «нечетким» регулятором позволяет повысить точность дозирования и ускорить процесс выхода pH или Eh на заданные

величины, что имеет существенное значение при обработке сточных вод в проточных условиях.

ВЫВОДЫ

Таким образом, компьютерное моделирование процесса автоматического регулирования параметров pH и Eh многокомпонентных промышленных сточных вод в смесителях-реакторах различных типов дает возможность спроектировать системы автоматического дозирования реагентов, которые позволяют сократить время реагентной обработки, обеспечить точность поддержания заданных значений pH и Eh и тем самым повысить степень очистки стоков от токсичных примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maly J., Hlavinek P. *Cistení průmyslových odpadních vod*. Brno: NOEL, 2000. 255 p.
2. Филипчук В.Л. *Очищення багатоконпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств*. Рівне: УДУВГП, 2004. 232 с.
3. *Removal of Metals from Wastewater. Neutralization and Precipitation*. Edited by Georg C. Cushnie. New Jersey, USA: Noyes publication. Park Ridge, 1987. 175 p.

4. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. *Очистка сточных вод в процессах обработки металлов*. М.: Metallurgia, 1989. 224 с.
5. Филипчук Л.В. *Комплексне ступінчатє регулювання pH та Eh стічних вод із застосуванням системи автоматичного введення реагентів*. Рівне: Вісник НУВГП, 2011, 4(56), 64–70.
6. Коптев В.С., Манусова Н.Б. Автоматический контроль процессов электрохимической очистки хромсодержащих сточных вод. *Труды ВНИИ-ВОДГЕО. Автоматизация и управление системами водоснабжения и водоотведения*. М.: ВНИИВОДГЕО, 1988. С. 8–10.
7. Усков А.А., Кузьмин А.В. *Интеллектуальные технологии управления. Искусственные нейронные сети и нечеткая логика*. М.: Горячая Линия–Телеком, 2004. 143 с.

Поступила 15.10.13

После доработки 25.02.14

Summary

The results of research and computer modelling of the processes of complex automatic control of pH and Eh parameters of multicomponent sewages in the mixers-reactors of mechanical and hydraulic type at the reagent method of treatment are presented.

Keywords: sewage, active reaction of environment (pH), redox potential (Eh), reagent treatment of flows, computer modeling.

Влияние водных дисперсных систем с наночастицами серебра и меди на прорастание семян

С. Н. Маслоброд^а, Ю. А. Миргород^б, В. Г. Бородина^б, Н. А. Борщ^б

^аИнститут генетики, физиологии и защиты растений АН Молдовы,
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова, e-mail: maslobrod37@mail.ru

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет»,
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, e-mail: yu_mirgorod@mail.ru

При замачивании семян злаковых и овощных культур (пшеницы, тритикале, томата) в водных дисперсных системах с разной концентрацией наночастиц серебра (NPAg) и меди (NPCu) существенно изменяются энергия прорастания и всхожесть семян, рост проростков и число морфологически правых проростков. Эффект зависит от типа наночастиц, их концентрации, экспозиции и генотипа семян. Обнаружен стимуляционный эффект при использовании ультранизких концентраций NPAg (до 10^{-8} моль/л) и NPCu (до 10^{-17} мг/л). Обработка семян золем способствует повышению их устойчивости к патогенным грибам, вызывающим корневые гнили у проростков. В результате предпосевного замачивания семян тритикале в водной дисперсии с низкой концентрацией NPAg ($16 \cdot 10^{-7}$ моль/л) установлено существенное (на 56%) повышение продуктивности растений в полевых условиях.

Ключевые слова: водные дисперсные системы, наночастицы серебра и меди, ультранизкие концентрации, энергия прорастания и всхожесть семян, длина ростка и корешка проростка, правые проростки, патогенные грибы, пониженная температура, устойчивость и продуктивность растений.

УДК 58.037+58.04+632.116+632.3+581.48+633.11+635.64

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы влияния техногенных наночастиц на жизнедеятельность живых организмов, в том числе растений, приобретают особую остроту в связи с современным развитием и внедрением нанотехнологий. Отметим, что именно растительным объектам было отдано предпочтение в опытах по биотестированию наночастиц [1–4], поскольку они обладают чрезвычайно высокой чувствительностью к внешним слабоинтенсивным факторам, иногда на порядок превышающей чувствительность объектов животного происхождения. Кроме того, характеризуются маломассовостью (например, семена), огромным генетическим и морфологическим разнообразием. С помощью экономичных и оперативных приемов можно в достаточном количестве получать генетически и морфологически выровненный материал. Это позволяет использовать растения в скрининг-исследованиях для оценки специфичности воздействия наночастиц и их дозозависимые эффекты. Таким образом, растения можно рассматривать в качестве индикатора экотоксичности наночастиц и объекта, на который они действуют положительно, повышая его жизнеспособность.

К сожалению, имеющиеся литературные сведения по этому вопросу либо крайне противоречивы, либо трудно сопоставимы как по дозам и

размерности наночастиц, так и по видам растений [1–11]. Вместе с тем необходимость и важность таких исследований очевидны, так как растения составляют основание «пищевой пирамиды», а сохранение оптимальной экологии полноценной «пищевой цепочки», включая человека, – актуальная задача современной науки и природопользования [1–6].

Следует подчеркнуть, что в последние десятилетия селекционеры и генетики растений проявляют повышенный интерес к продуктам нанотехнологии – нанопорошкам металлов, которые оказывают отчетливо выраженные бактерицидное и фунгицидное действия на растительный объект [1–6]. Кроме того, они «работают» и как микроэлементы минерального питания растений пролонгированного действия, повышающих адаптивный потенциал растительного организма (его продуктивность и экологическую устойчивость) [2–6].

Наночастицы металлов электронейтральны, что позволяет им равномерно распределяться в пленкообразователе и тонким слоем обволакивать семена, обеспечивая их надежную защиту от патогенов. Постепенно окисляясь в почве, они создают неблагоприятные условия для патогенных микроорганизмов и в то же время поглощаются растениями как микроэлементы в процессе роста [6, 7].

Нанопорошки металлов, благодаря их чрезвычайно огромной удельной поверхности (порядка нескольких сотен квадратных метров на 1 г), можно эффективно использовать в микродозах. Так, для предпосевной обработки 1 т семян используется всего несколько миллиграммов нанопорошка [5–8]. Это одновременно обеспечивает экологическую безопасность как среды, так и биопродукта. Токсичность нанопорошков металлов в 10–40 раз меньше, чем токсичность солей этих же металлов [5, 6].

Воздействие на семена растений продовольственного, лекарственного и технического назначения дисперсными системами, содержащими нанопорошки металлов, существенно повышает энергию прорастания семян, их полевую всхожесть, ростовую активность проростков и выживаемости растений, что положительно сказывается на всех элементах структуры урожая. Как известно, урожай пшеницы может повышаться до 15%, зеленой массы – до 25, картофеля – до 30% [1–6, 8, 9]. У подсолнечника, рапса, горчицы существенно повышается содержание масла [8–10].

Предпосадочная обработка клубней картофеля ультрадисперсными порошками и солями железа и меди положительно влияет на их урожайность [9]. Показана эффективность препаратов на основе нанопорошков металлов и водорастворимых полимеров [11–14]. Эффективно также совместное применение нанопорошков металлов и пестицидов [12–13]. Показано своеобразие действия наночастиц диоксида титана и оксида алюминия – отсутствие реакции у одних видов растений (фасоли) и наличие специфической реакции у других (у пшеницы повысились урожай и синтез пигментов, у амаранта – синтез амарантина [14]). Опрыскивание вегетирующих растений водными дисперсиями наночастиц также положительно сказывается на продуктивности растений [14, 15]. Обработка последних препаратами, содержащими ультрадисперсные порошки металлов, эффективна для овощных культур. В защищенном грунте опрыскивание растений усиливает их иммунную систему, способствует снижению заболеваний пероноспорозом и гнилями, увеличению урожайности и получению высококачественной продукции [12].

Предпосевное замачивание семян в суспензии ультрадисперсного порошка металлов влияет на дыхание и окислительное фосфорилирование в митохондриях из клеток корней проростков и на фотохимическую активность хлоропластов из листьев в разные фазы онтогенеза. При этом происходит стимуляция активности биоэнергетических систем клеток, что способствует усилению роста и повышению активности фотосинте-

тических процессов [15]. Биологический эффект нанометаллов зависит от: концентрации наночастиц, способа их получения, природы металлов, экспозиции воздействия наночастиц на растительный объект, их формы и размера, генотипа объекта и его состояния, фазы онтогенеза растений и др. [1–11].

Исследований по оптимальному режиму стимулирующего действия нанопорошков металлов на семена и вегетирующие растения крайне недостаточно. Детально и методически грамотно не изучен ни один из перечисленных факторов. В связи с этим остается ещё много вопросов в отношении механизма действия наночастиц металлов на растительный объект.

В данной работе была поставлена задача изучить, как влияют различные концентрации и экспозиции дисперсии, содержащей наночастицы серебра и меди, на жизнеспособность семян некоторых зерновых и овощных культур в норме и при действии неблагоприятных биотических факторов (патогенных грибов). Проведен проверочный опыт в полевых условиях по оценке эффективности предпосевной обработки семян озимого тритикале водной дисперсией наночастиц серебра с концентрацией, стимуляционной в условиях лабораторного опыта.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Наночастицы серебра (NPAg) получали восстановлением ионов серебра экстрактом листьев чая при комнатной температуре [16]. Элементный анализ порошка NPAg осуществляли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Квант-З. В нанопорошке содержалось 95–98% серебра. Размеры NPAg определяли с помощью зондового атомно-силового микроскопа. Их размеры составили 35–60 нм в диаметре.

Для получения наночастиц меди (NPCu) к 10 мл 2М водного раствора гидразина $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, содержащего 0,0006М лимонной кислоты (или глицерина и глюкозы) и 0,006М цетилпиридиний хлорида, добавляли 10 мл 0,02М CuCl_2 , содержащего 0,0006М лимонной кислоты (или глицерина и глюкозы) и 0,006 М ЦПХ, при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. В течение всего эксперимента через реакционную смесь пропускали азот во избежание окисления наночастиц меди. Реакция происходит за 2,5 часа. Получали 20 мл темно-красной коллоидной дисперсии. Ее разбавляли 2 раза дистиллированной водой, переносили в кювету и регистрировали видимый спектр поглощения. Спектр имеет полосу поглощения с максимумом 570 нм. Согласно литературным данным, полоса поглощения соответствует поверхностному плазменному

резонансу наночастиц меди. Со временем дисперсия мутнеет, указывая на быструю агрегацию наночастиц. Для исследования на дифрактометре коллоидный раствор, содержащий частицы меди, центрифугировали и выделяли из него осадок, который сушили под вакуумом. На дифрактограмме медьсодержащего образца присутствуют дифракционные максимумы при углах 2θ : 43,4; 52,0; 76,4, что подтверждает наличие металлической меди в образце (JCPDS 4-0836) [17].

Во избежание быстрого окисления полученные наночастицы меди (с размером 2–3 нм) покрывали пленкой из полипирролома, благодаря чему NPCu окисляются постепенно, по мере растворения пленки, что обеспечивает пролонгированность действия нанофактора на семена и необходимость продолжительной экспозиции (6 час).

Общий вид NPCu и NPAg представлен на рис. 1.

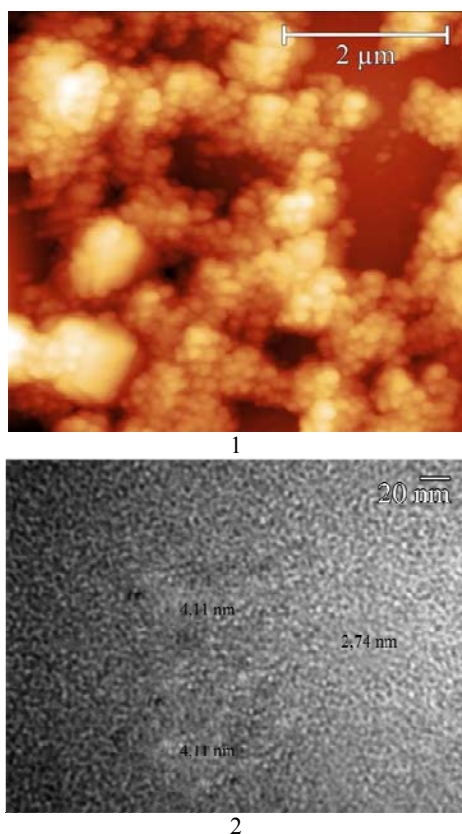


Рис. 1. Общий вид наночастиц серебра (1) и меди (2), использованных в настоящих опытах [16, 17].

Объектами исследования служили семена: 1) зерновых растений – озимого тритикале (сорт Инген-93), озимой пшеницы (сорт Н335) и яровой пшеницы (сорт Арнаутка 7); 2) овощных растений – томата (сорта Юбилейный, Микаэлла, Сюрприз). Сорты растений созданы в Институте генетики, физиологии и защиты растений АН РМ и районированы в Молдове; репродукция семян, использованных в опытах, 2011 года. Отмеченные объекты подвергали воздействию водной

дисперсии нанопорошка серебра, а водной дисперсией нанопорошка меди воздействовали только на семена злаковых растений.

Семена замачивали: 1) в водной дисперсии наносеребра с концентрациями от $2 \cdot 10^{-4}$ до $32 \cdot 10^{-8}$ моль/л (с 5-кратным разбавлением каждого последующего варианта) и экспозициями 5, 30, 60 и 180 мин; 2) в водной дисперсии наномеди с концентрациями от $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л и далее с 5-кратным разбавлением каждого последующего варианта до $2,56 \cdot 10^{-9}$ мг/л и 6-часовой экспозицией замачивания в них семян; в другом опыте применяли концентрации от 10 до 10^{-19} мг/л с 10-кратным разбавлением каждого варианта.

Семена злаковых растений обрабатывали грибом *Helminthosporium avenae*, семена овощных растений – грибом *Alternaria alternate*. Эти грибы – основные патогены для семян злаковых и овощных культур [18]. Они вызывают корневые гнили у проростков, что резко снижает урожай и его качество. Для грибов экспозиция воздействия на семена составляла 18 час. Для сравнения в качестве дезинфицирующего средства использовали 1% раствор перманганата калия при экспозиции 1 час. После предпосевной обработки семена проращивали на дистиллированной воде в чашках Петри в диапазоне температур 18–25°C в термостате. В каждом варианте опытов брали по 100–300 семян. Учитывали энергию прорастания семян (число проросших семян: злаковых – на 2-й день, овощных – на 5-й) и их схожесть (на 7–14-й день), длину ростка, длину главного корешка и число правых проростков у злаковых (у них первый лист заворачивается по часовой стрелке) [21]. Среднеквадратичная ошибка отклика объекта на воздействие не превышала 3–5%.

При проведении полевого опыта семена тритикале (сорт Инген-93) замачивали в водной дисперсии наносеребра с концентрацией $16 \cdot 10^{-7}$ моль/л и экспозицией 1 час. Их высаживали осенью 2012 года на полевом участке Института генетики, физиологии и защиты растений АН Молдовы в трех повторностях (учетная делянка 4 м²). Определяли число всходов (спустя 30 дней после посева). Летом 2013 года проводили уборку и оценивали элементы структуры урожая.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты с использованием водной дисперсии наночастиц серебра. Оценка влияния концентраций и экспозиций воздействия

В опыте с семенами томата (сорт Микаэлла) были апробированы концентрации NPAg от $2 \cdot 10^{-4}$ до $16 \cdot 10^{-7}$ моль/г и экспозиции 5, 30, 60 и

180 мин при температуре проращивания семян +25°C.

Как видно из табл. 1, длина ростка проростка существенно увеличивается по сравнению с контролем с концентрациями дисперсий $4 \cdot 10^{-5}$, $16 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л при экспозициях соответственно 3, 1 час и 30 мин. Данные варианты превышали контроль соответственно на 7,6, 10,0 и 9,8%.

Таким образом, на биоэффект положительно повлияли как концентрация NPAg в дисперсии, так и экспозиция. По результатам опыта с точки зрения технологичности и экономичности лучшим вариантом можно считать концентрацию NPAg $16 \cdot 10^{-7}$ мг/л при экспозиции 1 час.

Оценка фунгицидного действия NPAg на семена овощных и зерновых культур

С учетом прежних данных использовали экспозицию 1 час и три концентрации NPAg $8 \cdot 10^{-6}$; $16 \cdot 10^{-7}$ и $32 \cdot 10^{-8}$ мг/л. Температура проращивания семян 25°C. В опытах совместного действия факторов вначале их обрабатывали дисперсией NPAg, а затем грибом. В опыте с семенами разных сортов томата получено следующее (табл. 2).

Обнаружено влияние генотипа (сортов) на биоэффект. По параметру «длина корешка» при действии дисперсии NPAg на семена лучшие показатели у сорта Юбилейный – стимуляция по двум концентрациям дисперсии наносеребра – $8 \cdot 10^{-6}$ и $16 \cdot 10^{-7}$ мг/л. У семян сорта Микаэлла стимуляция отсутствует, а наблюдается даже ингибирование. У семян сорта Сюрприз получена стимуляция при концентрации NPAg $16 \cdot 10^{-7}$ мг/л на 18%. Гриб отрицательно повлиял на прорастание семян всех трех генотипов. $KMnO_4$ оказал положительное влияние на семена сорта Юбилейный. Действие на семена дисперсии NPAg и $KMnO_4$ до заражения их грибом оказалось неэффективным. Длина корешка у проростков была резко сниженной по сравнению с контролем и находилась на уровне раздельного действия гриба. В то же время предварительная обработка семян сорта Юбилейный дисперсией, содержащей NPAg в концентрации $8 \cdot 10^{-6}$ и $32 \cdot 10^{-8}$ моль/л, приводит к существенному фунгицидному эффекту (критерий Стьюдента в сравнении с вариантом «Гриб» – 3,47 и 4,64).

В опытах с семенами тритикале и пшеницы использовались те же варианты, что и в опытах с семенами томата (табл. 1, 2). Здесь также обнаружено влияние генотипа (сортов) объекта на биоэффект (рис. 2).

В данных опытах прежде всего ставилась задача – оценить эффекты от действия нанофактора на семена с разной исходной всхожестью –

высокой (кондиционные семена) и низкой (некондиционные семена). Исходная всхожесть семян тритикале (сорт Инген-93) составила 90%, семян пшеницы (сорта Н335 и Арнаутка 7) – соответственно 75 и 68%. Были использованы параметры, характеризующие начальные процессы прорастания семян (число проклюнувшихся и проросших семян), то есть параметры энергии прорастания и всхожести последних. Учитывали три срока прорастания семян после их обработки факторами. Как видно из рис. 2, особенно отчетливо видны различия между вариантами в начальный период регистрации параметра. У всех генотипов гриб в несколько раз подавляет процесс прорастания семян, подавляют его и $KMnO_4$, частично – NPAg. Но наблюдается и стимуляция от NPAg – у тритикале (при концентрации NPAg $16 \cdot 10^{-7}$ и $32 \cdot 10^{-8}$ моль/л), а также у озимой и яровой пшеницы (при концентрации NPAg $32 \cdot 10^{-8}$ моль/л). $KMnO_4$ вызывал ингибирующий эффект. Фунгицидное действие NPAg (при сравнении с вариантом «гриб») получено у всех генотипов, в особенности у тритикале и озимой пшеницы. На третий и четвертый день произошло сглаживание вариантов у генотипа тритикале и имело место сохранение фунгицидного эффекта у пшеницы.

Обращает на себя внимание разный характер отклика генотипов на нанофактор. Четкая начальная стимуляция от NPAg получена у семян тритикале, затем – у семян яровой пшеницы и далее – у семян озимой пшеницы. Отмеченные особенности сохранились в последующие сроки прорастания. При этом исходная всхожесть семян тритикале повысилась благодаря NPAg на 7–8%, Арнаутки 7 – на 8–10, а у Н335 она даже снизилась на 4–16%.

Следовательно, стимуляционный и фунгицидный эффекты от обработки семян дисперсиями с наночастицами серебра существенно зависят от их кондиционности (исходной всхожести) и от генотипа (низкая исходная всхожесть семян не всегда гарантирует положительный эффект от воздействия внешнего фактора).

В этом же опыте был продолжен анализ реакции семян на действие нанофактора, гриба и перманганата калия с учетом длины ростков 7-дневных проростков (табл. 3).

При раздельном действии на семена дисперсии NPAg у семян тритикале стимуляция роста получена по всем трем концентрациям. Наибольшая стимуляция роста (на 15–19%) наблюдалась в варианте $16 \cdot 10^{-7}$ мг/л у семян тритикале и озимой пшеницы; кроме того, у семян озимой пшеницы – при концентрации $32 \cdot 10^{-8}$ мг/л NPAg. У семян яровой пшеницы стимуляция полностью отсутствовала. Гриб отрицательно повлиял только на семена яровой пшеницы.

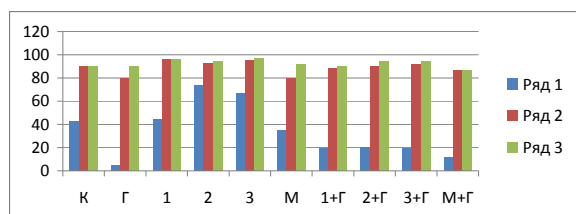
Таблица 1. Длина корешка проростка томата (сорт Микаэлла) при действии на семена водных дисперсий NPAg разной концентрации и разной экспозиции

Концентрация NPAg, моль/л	Экспозиция NPAg, мин	Длина корешка, мм	Экспозиция NPAg, мин	Длина корешка, мм
$2 \cdot 10^{-4}$	5	$45,58 \pm 0,78$	60	$37,89 \pm 1,12^{***}$
$4 \cdot 10^{-5}$		$45,74 \pm 0,88$		$46,79 \pm 0,78$
$8 \cdot 10^{-6}$		$45,30 \pm 0,68$		$44,40 \pm 0,75$
$16 \cdot 10^{-7}$		$43,54 \pm 0,74$		$49,86 \pm 0,82^{***}$
$2 \cdot 10^{-4}$	30	$49,74 \pm 0,79^{***}$	180	$46,96 \pm 0,83$
$4 \cdot 10^{-5}$		$45,58 \pm 0,84$		$48,74 \pm 0,82^{**}$
$8 \cdot 10^{-6}$		$46,93 \pm 1,69$		$45,20 \pm 0,73$
$16 \cdot 10^{-7}$		$44,06 \pm 0,86$		$41,32 \pm 0,87^{**}$
Контроль	0			$45,29 \pm 0,85$

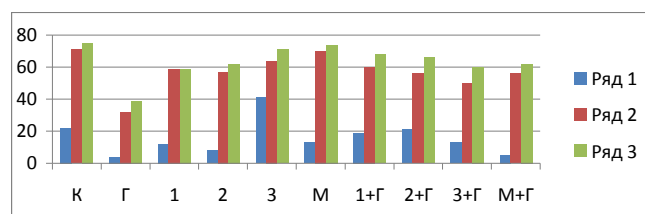
*, **, *** здесь и далее различия существенны по отношению к контролю соответственно при 5%, 1% и 0,1% уровнях значимости.

Таблица 2. Длина корешка проростка разных сортов томата при действии на семена водных дисперсий NPAg разной концентрации

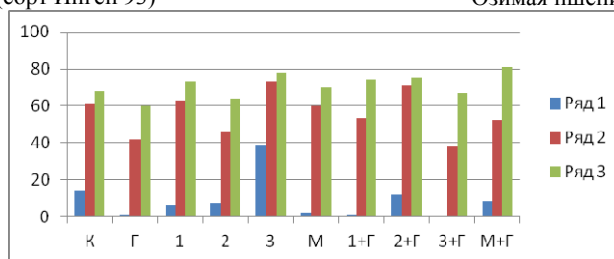
№ п/п	Вариант	Юбилейный	Микаэлла	Сюрприз
1	Контроль	$44,60 \pm 1,74$	$45,00 \pm 1,20$	$54,02 \pm 1,50$
2	Гриб	$7,80 \pm 0,31^{***}$	$8,26 \pm 0,38^{***}$	$12,45 \pm 0,54^{***}$
3	$8 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$48,21 \pm 1,81^*$	$42,87 \pm 1,14$	$51,15 \pm 1,71$
4	$16 \cdot 10^{-7}$ моль/л	$50,65 \pm 1,88^*$	$40,20 \pm 1,17^*$	$58,46 \pm 1,55^*$
5	$32 \cdot 10^{-8}$ моль/л	$46,84 \pm 1,79$	$39,95 \pm 0,95^{**}$	$54,57 \pm 1,49$
6	KMnO ₄	$48,37 \pm 1,54$	$47,23 \pm 1,39$	$53,29 \pm 1,53$
7	$8 \cdot 10^{-6}$ моль/л + Гриб	$9,71 \pm 0,46^{***}$	$7,89 \pm 0,38^{***}$	$10,10 \pm 0,40^{***}$
8	$16 \cdot 10^{-7}$ моль/л + Гриб	$7,68 \pm 0,31^{***}$	$8,31 \pm 0,34^{***}$	$7,95 \pm 0,34^{***}$
9	$32 \cdot 10^{-8}$ моль/л + Гриб	$10,49 \pm 0,49^{***}$	$7,61 \pm 0,32^{***}$	$10,58 \pm 0,49^{***}$
10	KMnO ₄ + Гриб	$15,28 \pm 0,90^{***}$	$13,44 \pm 0,69^{***}$	$11,42 \pm 0,83^{***}$



Озимое тритикале (сорт Инген 93)



Озимая пшеница (сорт H335)



Яровая пшеница (сорт Арнаутка 7)

Рис. 2. Число проросших семян злаковых растений при раздельном и совместном действии дисперсий NPAg, гриба *Alternaria alternate* и KMnO₄, %. К – контроль; Г – гриб; 1, 2, 3 – концентрации NPAg соответственно $8 \cdot 10^{-6}$, $16 \cdot 10^{-7}$, $32 \cdot 10^{-8}$ моль/л; М – KMnO₄; Ряд 1, 2, 3 – число проросших семян соответственно на второй, третий и четвертый дни после обработки факторами.

При совместном действии дисперсии NPAg и гриба были получены неожиданные результаты. Рост проростков тритикале при обработке семян NPAg после действия на них гриба даже усилился по сравнению с контролем при всех концентрациях (на 4–15%). Эффект усиления был присут и проросткам озимой пшеницы для двух концентраций (на 18–26%). В то же время и в семенах яровой пшеницы дисперсии наночастиц

серебра помогли преодолеть ингибирующее действие гриба, причем активность роста проростков в варианте $\ll 8 \cdot 10^{-6}$ мг/л + Гриб \gg превысила контроль на 12%.

Таким образом, было выявлено положительное влияние дисперсии наночастиц серебра на рост проростков. Причем четкая стимуляция наблюдалась даже при самой низкой концентрации NPAg ($32 \cdot 10^{-8}$ моль/л), что является предпо-

сылкой для продолжения опыта с использованием еще более низких концентраций NPAg. Следует подчеркнуть наличие четко выраженного фунгицидного действия NPAg на семена зерновых культур. Для этих же семян традиционный метод обеззараживания семян с помощью перманганата калия оказался совершенно неэффективным.

ОПЫТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Оценка влияния концентраций наночастиц в дисперсии

Выше показано, что у злаковых растений наблюдались четкие стимуляционный и фунгицидный эффекты от сверхнизких концентраций NPAg в водной дисперсии. Была поставлена задача - проверить наличие стимуляционного эффекта при действии на семена сверхнизких концентраций NPCu. Оценивалось влияние водных дисперсий NPCu с концентрациями от 10^1 до 10^{-19} мг/л (с уменьшением концентраций каждого варианта на два порядка) на всхожесть семян пшеницы Арнаутка 7 при экспозиции замачивания семян в дисперсии в течение 6 час. Объект выбрали из соображений, что семена Арнаутки 7 с низкой исходной всхожестью реагируют на воздействие дисперсии NPAg повышением всхожести (рис. 2). Получена нелинейная зависимость всхожести от концентрации наночастотра (рис. 3). При этом ингибирующий эффект отсутствует. Обнаружена существенная стимуляция всхожести по сравнению с контролем (на 12,3%) в варианте ультранизкой концентрации (10^{-17} мг/л). Соответствующие значения параметра – $(70,0 \pm 1,90)\%$ и $(57,7 \pm 4,12)\%$, причем следующая за ней концентрация (10^{-19} мг/л) показала результат на уровне контроля $(57,6 \pm 5,53)\%$. Полученные данные свидетельствуют о чрезвычайно высокой чувствительности семян яровой пшеницы Арнаутка 7 к сверхнизким концентрациям наночастиц металлов (в нашем случае серебра и меди) в водной дисперсии, в которой они замачиваются. По данным [1–6], порог чувствительности семян показан только до концентрации 10^{-7} мг/л нанометаллов в дисперсии.

Оценка фунгицидного действия дисперсий с разными концентрациями NPCu и на семена зерновых культур

Изучали влияние дисперсий нанопорошка меди, гриба *Helminthosporium avenale* и перманганата калия на энергию прорастания семян и линейные размеры проростков озимого тритикале (сорт Инген-93). Использовались девять концен-

траций раствора нанопорошка меди (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $2,56 \cdot 10^{-13}$ мг/л).

По энергии прорастания семян обнаружена общая стимуляция при действии на них дисперсий NPCu (рис. 4). Наибольший эффект получен при концентрации NPCu $32 \cdot 10^{-8}$ мг/л (прибавка по сравнению с контролем составила 39,7%). Гриб и перманганат калия вызывают резкое ингибирование энергии прорастания (на 51,5%). Совместное действие наночастотра и гриба оказалось стимуляционным по сравнению с вариантом «Гриб» практически для всех вариантов концентраций NPCu, в особенности для концентрации $16 \cdot 10^{-7}$ мг/л (прибавка 67,4%). Совместное действие перманганата калия и гриба привело к резкому (в несколько раз) снижению энергии прорастания по сравнению с вариантами совместного действия наночастотра и грибка. При малой среднеквадратической ошибке средней (до 5%) отмеченные различия можно считать существенными.

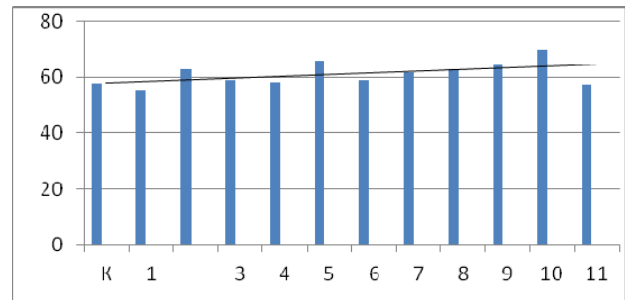


Рис. 3. Всхожесть семян пшеницы Арнаутка 7 при действии на семена дисперсных систем с различными концентрациями NPCu,%. К – контроль; концентрации NPCu, в мг/л: 1 – 10^1 ; 2 – 10^{-1} ; 3 – 10^{-3} ; 4 – 10^{-5} ; 5 – 10^{-7} ; 6 – 10^{-9} ; 7 – 10^{-11} ; 8 – 10^{-13} ; 9 – 10^{-15} ; 10 – 10^{-17} ; 11 – 10^{-19} .

Таким образом, на семенах тритикале с помощью параметра «энергия прорастания семян» выявлена оптимальная стимуляционная концентрация NPCu в дисперсии ($32 \cdot 10^{-8}$ мг/л), показана способность NPCu противостоять угнетающему действию гриба на семена, то есть повышать их устойчивость к грибковым заболеваниям, причем в большей степени, чем традиционно используемый для этих целей перманганат калия.

По всхожести семян на 7-й день различия между вариантами сгладились, как и в случае с действием дисперсий NPAg, гриба и перманганата калия на семена тритикале (рис. 4).

Можно говорить о наличии существенных различий только между контролем и вариантом NPCu $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л + Гриб. Соответствующие значения всхожести семян – $(91,3 \pm 2,66)\%$ и $(76,0 \pm 1,15)\%$. В данном опыте вновь подтверждена более высокая информативность параметра энергии прорастания семян по сравнению с параметром их всхожести при оценке влияния

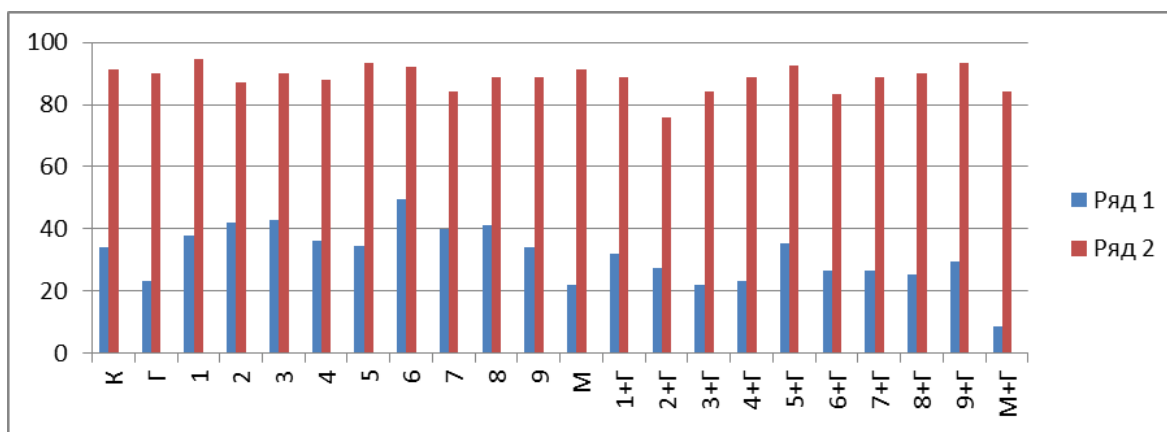


Рис. 4. Энергия прорастания и всхожесть семян тритикале (сорт Инген-93) при раздельном и совместном действии на семена дисперсий с различными концентрациями NPCu, перманганата калия и гриба *Alternaria alternata*, %. К – контроль; Г – гриб *Helminthosporium avenale*; М – KMnO_4 ; концентрации растворов наносеребра соответственно, в мг/л: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $2 \cdot 10^{-4}$; 3 – $4 \cdot 10^{-5}$; 4 – $8 \cdot 10^{-6}$; 5 – $16 \cdot 10^{-7}$; 6 – $32 \cdot 10^{-8}$; 7 – $64 \cdot 10^{-9}$; 8 – $128 \cdot 10^{-10}$; 9 – $256 \cdot 10^{-11}$.

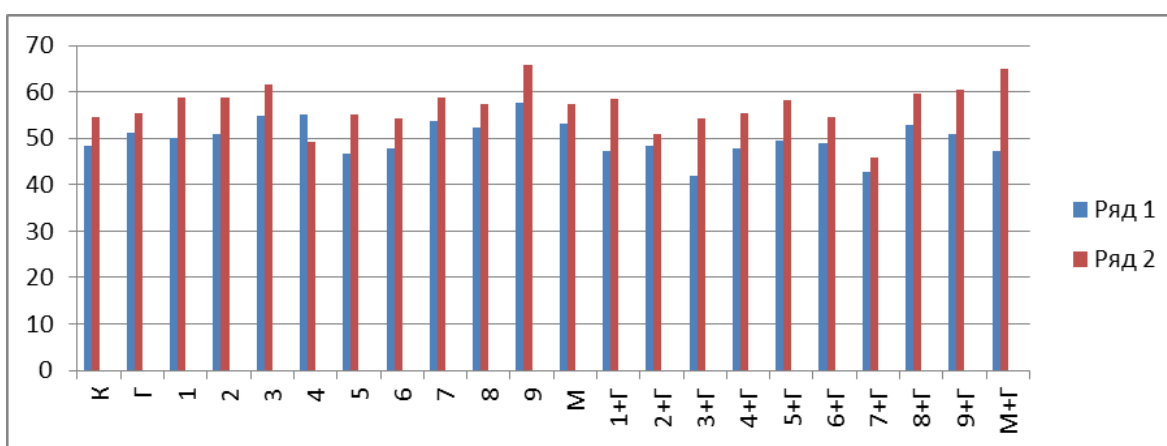


Рис. 5. Длина ростка и корешка проростка тритикале (сорт Инген-93) при раздельном и совместном действии на семена дисперсий с различными концентрациями NPCu, перманганата калия и гриба *Alternaria alternata*, %. Ряд 1 – росток; Ряд 2 – корешок; К – контроль; Г – гриб; М – KMnO_4 ; концентрации растворов наносеребра соответственно, в мг/л: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $2 \cdot 10^{-4}$; 3 – $4 \cdot 10^{-5}$; 4 – $8 \cdot 10^{-6}$; 5 – $16 \cdot 10^{-7}$; 6 – $32 \cdot 10^{-8}$; 7 – $64 \cdot 10^{-9}$; 8 – $128 \cdot 10^{-10}$; 9 – $256 \cdot 10^{-11}$.

наночастиц металлов на жизнеспособность семян растений.

В этом же опыте по параметру «длина корешка проростка» также обнаружена стимуляция в большинстве вариантов (рис. 5). Наибольший стимуляционный эффект получен при концентрации $2,56 \cdot 10^{-9}$ мг/л (прибавка 20,3%). При этой концентрации наночастиц добавление гриба не только не снижает длину корешка, но даже увеличивает её по сравнению с контролем на 10,8%, а по сравнению с вариантом раздельного действия гриба – на 18,7%.

По параметру «длина ростка» также наибольшим стимуляционным эффектом характеризуется концентрация наночастиц $2,56 \cdot 10^{-9}$ мг/л (прибавка 21,6%). Совместное действие наночастиц с этой концентрацией и гриба также было стимуляционным по сравнению с действием только гриба (прибавка 9,3%).

Таким образом, наибольший положительный эффект по ростовой активности проростков при действии различных концентраций наночастиц

меди раздельно и совместно с грибом получен на самой низкой использованной в опыте концентрации наночастиц – $2,56 \cdot 10^{-9}$ мг/л.

Дополнительно рассмотрим параметры «отношение длин корешка и ростка» и «число правых проростков». Поскольку гриб вызывает у проростков корневые гнили, следует ожидать, что это приведет к уменьшению длины корешка по сравнению с длиной ростка, то есть уменьшится отношение длин корешка и стебля. В свою очередь, NPCu, характеризующиеся фунгицидным эффектом, могут привести к увеличению этого отношения. Действительно, согласно рис. 5, данное отношение увеличивается в вариантах «NPCu + Гриб» ($1,18 \pm 0,026$)% и « MnO_2 + Гриб» (1,45%) по сравнению с контролем (1,14%) и вариантом «Гриб» (1,09%).

По числу правых проростков варианты «NPCu» ($54,4 \pm 1,44$)% и «NPCu + Гриб» ($54,2 \pm 1,04$)% превышали контроль ($50,0 \pm 1,47$)%. Следовательно, стимуляционное и фунгицидное действия NPCu отразились на уве-

Таблица 3. Длина ростка проростка злаковых растений при раздельном и совместном действии на семена дисперсий NPAg, гриба *Alternaria alternate* и $KMnO_4$

№ п/п	Вариант	Тритикале (сорт Инген-93)	Пшеница (сорт Н335)	Пшеница (сорт Арнаутка 7)
1	Контроль	101,94 ± 3,49	75,47 ± 3,26	94,88 ± 2,90
2	Гриб	96,56 ± 4,24	79,40 ± 3,06	73,30 ± 3,48***
3	8·10 ⁻⁶ моль/л	91,53 ± 2,38*	92,41 ± 3,10***	96,83 ± 4,55
4	16·10 ⁻⁷ моль/л	113,13 ± 3,85*	78,67 ± 2,79	98,22 ± 3,34
5	32·10 ⁻⁸ моль/л	81,43 ± 2,14***	94,00 ± 5,90**	90,09 ± 2,70
6	$KMnO_4$	97,67 ± 3,08	84,60 ± 3,48**	88,60 ± 3,00
7	8·10 ⁻⁶ моль/л + Гриб	107,60 ± 2,68	89,19 ± 3,78**	111,54 ± 3,98***
8	16·10 ⁻⁷ моль/л + Гриб	117,02 ± 2,17***	94,95 ± 2,85***	101,89 ± 3,06
9	32·10 ⁻⁸ моль/л + Гриб	105,60 ± 2,78	77,02 ± 2,81	69,78 ± 3,49***
10	$KMnO_4$ + Гриб	101,55 ± 2,81	106,50 ± 4,23***	84,62 ± 2,24**

Таблица 4. Элементы структуры урожая озимого тритикале (сорт Инген-93) на полевом участке при предпосевной обработке семян водной дисперсией, содержащей NPAg

Вариант	Число правых проростков в лабораторном опыте, %	Число всходов на полевом участке, %	Длина главного стебля, см	Число продуктивных стеблей растения, выросшего из одного зерна, шт	Вес 1000 зерен, г	Урожай с делянки 4 м ² , г	% по отношению к контролю
Контроль	41,5 ± 3,7	65,9 ± 1,2	95,6 ± 1,03	2,05 ± 0,21	51,5	1551	100
Опыт	60,2 ± 2,7**	75,4 ± 2,0**	96,3 ± 1,23	2,21 ± 0,20	50,5	2426**	156,4

личении числа правых проростков, что подтверждает наши прежние данные о корреляции этого параметра с активностью роста злаковых растений [21].

Оценка продуктивности растений в полевых условиях при замачивании в водной дисперсии NPAg

Была проведена предварительная оценка эффективности предпосевной обработки семян озимого тритикале Инген-93 дисперсией NPAg с концентрацией $16 \cdot 10^{-7}$ моль/л и экспозицией 1 час. Данный режим был стимуляционным в лабораторном опыте (табл. 3, [19, 20]). Предварительно эффективность этого режима вновь была проверена в лабораторных условиях по критерию числа правых проростков. Этот параметр существенно превысил контроль на (18,7%). Поскольку он коррелирует с активностью роста злаковых растений [21], следовало ожидать, что выбранный режим будет стимуляционным и в полевых условиях. Семена высевали осенью 2012 года на учетных делянках площадью 4 м². Спустя 30 дней определяли число всходов, а летом 2013 года – элементы структуры урожая. Получено превышение урожая зерна в 1,56 раза по отношению к контролю. Как видно из табл. 4, эффект обусловлен в основном боль-

шим числом выживших растений опытного варианта и большим числом продуктивных стеблей растения, выросшего из одного зерна.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено существенное влияние водных дисперсий наночастиц серебра и меди на процессы прорастания семян и роста проростков некоторых зерновых и овощных культур, что согласуется с литературными данными.

2. Впервые наблюдались четкие эффекты стимуляции энергии прорастания и всхожести семян, роста надземной и подземной частей проростков и числа правых проростков при замачивании их в дисперсной системе с ультранизкой концентрацией наночастиц серебра (до 10^{-8} моль/л) и меди (10^{-17} мг/л).

3. Обнаружен заметный фунгицидный эффект нанофактора. При этом происходит практически полное восстановление (до контрольного уровня) ростовой активности опытных вариантов, обработанных патогенными грибами.

4. В результате предпосевной обработки семян тритикале водной дисперсией наночастиц серебра в концентрации, стимуляционной для лабораторных условий, существенно повышается урожай растений в полевых условиях.

5. Полученные данные могут быть использованы при разработке перспективного экономич-

ного и экологически чистого метода предпосев-ной стимуляционной обработки семян ультра-низкими концентрациями наночастиц металлов, содержащихся в водной дисперсии.

ЛИТЕРАТУРА

- Ling Y., Yatts D. Particle Surface Characteristics May Play an Important Role in Phytotoxicity of Alumina Nanoparticles. *Toxicology Letters*. 2005, **158**, 122–132.
- Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y. Uptake, Translocation and Accumulation of Manufactured Ironoxide Nanoparticles by Pumpkin Plants. *Journal Environment Monitoring*. 2008, (10), 713–717.
- Yatts D., Ling Y. Nanoparticles Could Have a Negative Effect on Plant Growth. *Nanotechn. News*. 2007, (3), 86–92.
- Моргалёв Ю.Н., Хоч Н.С., Моргалёва Т.Г. и др. Биотестирование наноматериалов: о возможности транслокации наночастиц в пищевые сети. *Российские нанотехнологии*. 2010, **5** (11–12), 131–135.
- Райкова А.П., Паничкин Л.А., Райкова Н.Н. Исследование влияния ультрадисперсных порошков металлов, полученных различными способами, на рост и развитие растений. *Материалы Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века»*. 2006, Москва, Россия, С. 108–111.
- Глуценко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П. Сравнительная токсичность солей и наночастиц металлов и особенность их биологического действия. *Материалы Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века»*. 2006, Москва, Россия, С. 93–95.
- Володина Л.А., Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Зотова Е.С., Глуценко Н.Н. Влияние физико-химических характеристик модифицированных поверхностей наноразмерных частиц меди на ингибирование роста культуры клеток и электростатические свойства поверхности бактерий. *Биофизика*. 2013, **58**(3), 507–515.
- Сушилина М.М. Влияние предпосевной обработки семян ультрадисперсными порошками металлов на урожайность зеленой массы рапса и содержание в ней биологически активных веществ. Автореф. дис. канд. с.-х. н., М., 2003. 21 с.
- Зорин Е.В. Особенности влияния предпосадочной обработки клубней картофеля ультрадисперсными порошками и солями железа и меди на их урожайные свойства. Автореф. дис. канд. с.-х. н., М., 2009. 21 с.
- Паничкин Л.А., Райкова А.П. Использование нанопорошков металлов для предпосевной обработки семян с.-х. культур. *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 2009, (1), 59–65.
- Райкова А.П. Экологически чистая технология выращивания льна. *Материалы Международной научно-практической конференции*. 2004, Вологда, Россия, С. 15–20.
- Егоров Н.П., Шафронов О.Д., Егоров Д.Н., Сулейманов Е.В. Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2008, (6), 94–99.
- Астафурова Т.П., Моргалёв Ю.Н., Зотикова А.П. и др. Влияние наночастиц диоксида титана и оксида алюминия на морфофизиологические параметры растений. *Вестник Томского государственного университета*. 2011, (1), 113–122.
- Сидоренко О.Д., Райкова А.П. Бактеризация семян овощных культур. *Мир теплиц*. 1997, 45–48.
- Давронов К.С., Усманов Р.М., Кучкарев К.К. Активность энергетических систем клеток у растений хлопчатника при действии ультрадисперсных порошков металлов и ферростимулятора. *Сельскохозяйственная биология*. 2008, (1), 65–69.
- Mirgorod Yu.A., Borodina V.G. Preparation and Bactericidal Properties of Silver Nanoparticles in Aqueous Tea Leaf Extract. *Inorg. Mat.* 2013, **49**(10), 980–983.
- Миргород Ю.А., Борщ Н.А., Бородин В.Г., Юрков Г.Ю. Получение и характеристика хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами меди. *Химическая промышленность*. 2012, **89**(6), 310–316.
- Билай В.И. *Методы экспериментальной микологии*. Киев: Наукова думка. 1982. 550 с.
- Maslobrod S.N., Mirgorod Yu.A., Lupashku G.A., Borsch N.A. Stimulation of Seed Viability by Means of Dispersed Solution of Silver Nano-Particles. *Proceedings 2nd Intern. Conf. on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Chisinau, Moldova, 2013, p. 455–458.
- Maslobrod S.N., Mirgorod Yu.A., Lupashku G.A., Borsch N.A. Stimulation of Seed Viability by Means of Dispersed Solution of Copper Nano-Particles at Extremely Low Concentration. *Proceedings 2nd Intern. Conf. on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Chisinau, Moldova, 2013, p. 527–531.
- Maslobrod S.N., Korletyanu L.B., Ganya A.I. Influence of Millimetric Radiation on the Viability of Plants: Changing the Metabolism of Seeds at the Factor's Influence on Dry Seeds. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(5), 477–488.

Поступила 04.12.13

После доработки 14.01.14

Summary

After soaking the seeds of grain and vegetable crops (wheat, triticale, tomato) in water dispersed solutions of copper silver nanoparticles (NPAg) and nanoparticles

(NPCu) at different concentrations, an essential increase in the germinating energy and seed viability, sprout growth and number of right sprouts were revealed. The effect depends on the nature of nanoparticles, their concentration, the impact time and the genotype of the claimed seeds. The stimulation was revealed under the action of the dispersed solutions at extremely low concentrations of NPAg (up to 10^{-8} mol/L) and of NPCu (up to 10^{-17} mg/L). The sol treatment of seeds promoted an increase in the degree of their resistance to pathogenic fungi (causing root rots in sprouts). Treatment of the

seeds by the dispersed nanosilver solution at low concentration (10^{-7} mol/L) led to an essential increase (up to 56%) of the plant productivity in field conditions.

Keywords: water dispersed solutions, nanoparticles of copper and silver, seed viability, ultra low concentrations, low temperature, antifungal effect, germinating energy, length of the main root and the stem of the sprout, number of right sprouts, pathogenic fungi, resistance and productivity of plants.