

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДОВЫ – 50 ЛЕТ

Академия наук – единственное публичное учреждение общенационального значения в области науки и инноваций, полномочный координатор научной и инновационной деятельности, высший научный форум страны и научный консультант публичных властей Республики Молдова, имеет автономный статус и функционирует на основе принципов самоуправления.

Академия наук осуществляет свою деятельность в соответствии с Конституцией Республики Молдова, Кодексом о науке и инновациях, Договором о партнерстве с правительством страны, своим Уставом.

В ходе своего развития АНМ стала истинно научным форумом, подлинно исследовательским и творческим учреждением. В настоящее время академический корпус объединяет 52 действительных членов (академиков), 48 членов-корреспондентов и 47 почетных членов АНМ. В составе академии функционируют исследовательские институты, осуществляющие фундаментальные, прикладные научные исследования, инновационную деятельность и трансфер технологий, результаты которых материализуются в новых научных знаниях, технологических и технических разработках, освоении национального достояния, продвижении научных и культурных ценностей на национальном и мировом уровнях, проводит подготовку научных кадров высшей квалификации.

Становление академического сектора науки Республики Молдова началось после Второй мировой войны (1939–1945), на основании Постановления от 11 марта 1946 года Правительства СССР об организации в Кишиневе Научно-исследовательской базы АН СССР. 12 июня 1946 года Совет Министров и Бюро ЦК КП Молдавии принимают решение № 583 «О создании Молдавской научно-исследовательской базы АН СССР в г. Кишиневе». 29 июня Президиум АН СССР рассмотрел и утвердил структуру, основные направления исследований и руководящие органы Научно-исследовательской Базы.

Позже, в 1949 году, База была преобразована в Молдавский филиал АН СССР (МФ АН МССР), ее директором был утвержден акад. Вячеслав Волгин, вице-президент АН СССР, ответственный за координацию деятельности баз и филиалов АН СССР, которого в 1949 году сменил чл.-кор. АН СССР Павел Бородин, назначенный на должность председателя Президиума Молдавского филиала. На должность зам. директора был назначен Макарий Радул, а в 1947 году – Яким Гросул, доктор исторических наук, впоследствии с 1954 г. – исполняющий обязанности председателя Президиума Молдавского филиала.

После образования Молдавской базы был предпринят ряд мер по созданию и укреплению материально-технической базы, организации исследовательских институтов, подготовке научных кадров, определению основных направлений исследований, совершенствованию организации научной деятельности. Развитие и углубление научных исследований сопровождалось совершенствованием организационной структуры Молдавского филиала, который к 1960 году стал крупным научным центром республики, объединившим 9 институтов, Ботанический сад и другие самостоятельные учреждения. Численность научных сотрудников составляла около 900 человек, среди них 250 научных сотрудников, в том числе 20 докторов хабилитат и 110 докторов наук.

26 июля 1960 года Правительство СССР приняло постановление «О создании Академии наук Молдавской ССР» на базе научно-исследовательских институтов Молдавского филиала АН СССР. Подобное постановление было принято 29 ноября 1960 года Президиумом Верховного Совета и Советом Министров МССР.

Торжественное открытие Академии наук МССР состоялось 2 августа 1961 года. С момента основания и до провозглашения независимости Республики Молдова (27 августа 1991 года) Академия наук была составной частью советской академической системы, находясь в подчинении как Президиума АН СССР, так и Совета Министров МССР.

Решением правительства от 1 августа 1961 года из числа выдающихся ученых и представителей культуры были избраны 11 действительных членов (академиков) и 13 членов-корреспондентов Академии наук. Действительными членами АН МССР стали: Антон Аблов, Владимир Андрунакиевич, Василий Червинский, Прокопий Дворников, Яким Гросул, Борис Лазаренко, Георгий Лазурьевский, Андрей Лупан, Яков Принц, Алексей Спасский, Иосиф Вартичан; членами-корреспондентами: Георгий Чалый, Николай Корлэтяну, Иван Дикусар, Лазарь Дорохов, Николай Фролов, Михаил Ярошенко, Анатолий Коварский, Юрий Ляликов, Константин Морару, Юрий Петров, Макарий Радул, Евгений Русев, Петр Унгуряну.

Первый президент Академии наук – чл.-кор. АН СССР, академик АНМ Яким Гросул (1961–1976), затем этот пост занимал чл.-кор. АН СССР, академик АНМ Александр Жученко (1977–1989), академик АНМ Андрей Андриеш (1989–2004) и академик АНМ Георгий Дука (с 2004-го).

Организация Академии наук оказала конструктивное влияние на дальнейшее развитие науки в республике, диверсификацию областей исследования, развитие фундаментальных исследований в современных отраслях науки, выявление ценностей научного, исторического и культурного наследия, использование в национальной экономике результатов научных исследований. За сравнительно короткий срок академия прошла трудный, но плодотворный путь консолидации, утверждения, поисков и достижений.

С 1961 по 1990 год был отмечен неизменный рост роли научных учреждений в решении различных проблем развития национальной экономики и культуры, повышении уровня и конкурентоспособности научных исследований, значительной консолидации научного потенциала, научно-технической и экспериментальной базы, подготовке кадров высшей квалификации, создании во многих областях исследований престижных научных школ, получивших признание и высокую оценку как в стране, так и за рубежом, достигнувших европейских высот и открытых для мировых. Этот период отмечен также установлением и консолидацией научных связей и сотрудничества с академиями наук, научными учреждениями и высшими учебными заведениями постсоветского пространства, странами Европы, Америки, Азии. Научно-технические разработки ученых Молдовы были запатентованы в США, Германии, Франции, Японии, Швеции, Италии, Австралии и в др.

К концу 80-х годов Академия наук становится главным научным центром в Молдове. Научная деятельность была сосредоточена в 31 научной, научно-экспериментальной и сервисной организации, среди которых 21 научно-исследовательский институт, численность академии составляла более 5300 человек, из них 1312 научных сотрудников, в т. ч. 125 докторов хабилитат и 824 доктора наук.

Принципиально новый этап в развитии Академии наук, время надежд и поиска – это период после провозглашения суверенитета (23 июня 1990 года) и независимости (27 августа 1991 года) Республики Молдова, благодаря которой АНМ стала подлинно республиканским научным форумом, национальным научным центром с адекватной автономией для решения своих внутренних проблем. Он ознаменовался созданием и развитием нормативной базы научно-исследовательской сферы и Академии наук, изменением и совершенствованием организационно-институциональной системы управления науки и научно-исследовательской деятельности. Были образованы Отделения сельскохозяйственных, медицинских, технических наук, созданы новые исследовательские институты за счет реорганизации ряда автономных исследовательских отделов. Утверждались и продвигались демократические принципы организации и управления научно-исследовательской деятельностью через предоставление институтам автономии в вопросах определения структуры и механизмов функционирования, выбора методов и средств деятельности. Расширились возможности интеграции в европейское и мировое научное сообщество.

В то же время реструктуризации экономики Республики в последнее десятилетие XX века, разработанные и продвигаемые нередко без научного обоснования, научной экспертизы и прогнозов, спровоцировали разрушительные явления как в реальном секторе национальной экономики, так и в социальной, культурной и духовной жизни, включая сферу науки и инноваций.

Финансовая недостаточность и нестабильность, отсутствие опыта управления наукой в деффектных условиях рыночной экономики на стадии становления вызвали негативные явления и повлияли разрушительно на научно-технический потенциал. Разрушилась материально-техническая база, наблюдались отток специалистов из сферы науки и сокращение притока молодых кадров; разрушилось единство технологической цепочки: научные исследования – разработки – использование научно-технических результатов в производстве и т.д. Вместе с тем были предприняты значительные усилия для сохранения человеческого научного потенциала. Численность научных сотрудников, в том числе с учеными степенями в Академии наук, снизилась на 25%.

Несмотря на трудности, с которыми столкнулось академическое сообщество, наблюдалось относительное увеличение эффективности научной деятельности, выраженное в увеличении числа научных публикаций на одного научного работника, в том числе за рубежом. Научно-технологические разработки, представленные на национальных и международных ярмарках и выставках, были отмечены различными престижными наградами. Это в значительной степени объясняется так называемым "эффектом инерции" (использование научной информации и результатов исследований, аккумулированных ранее) и в первую очередь расширением и консолидацией международных научных связей, кооперирования и сотрудничества.

2004 год является поворотным в развитии Академии наук Молдовы. С принятием Кодекса о науке и инновациях существенно изменилась функциональная и институциональная парадигма (роль) Академии наук благодаря делегированию ей полномочий правительством для осуществления государственной политики в области науки и инноваций, роли координатора в продвижении инноваций и трансфера технологий, присвоению статуса публичного государственного учреждения национального значения в области науки и инноваций, диверсификации статуса организаций в качестве членов АНМ, более широкому привлечению научной общественности к деятельности по организации и управлению наукой в стране, сохранению и развитию академических свобод. Благодаря значительным усилиям руководства Академии наук, пониманию и поддержке со стороны руководства Республики Молдова существенно увеличилось финансирование из государственного бюджета сферы науки и инноваций, что создало реальные предпосылки для обновления материально-технической и экспериментальной базы, переоснащения лабораторий современным научным оборудованием, оживления и мобилизации инновационной деятельности и трансфера технологий, улучшения условий и оплаты труда научных сотрудников, чья средняя заработная плата увеличилась в 1,5–2 раза.

Высшим руководящим органом АНМ является Ассамблея Академии наук, состоящая из действительных членов (академиков), членов-корреспондентов и 78 докторов хабилитат, избранных сроком на 4 года в соответствующих Отделениях Академии.

Исполнительным органом Ассамблеи АНМ является Высший совет по науке и технологическому развитию, состоящий из 17 человек: президента, первого вице-президента, вице-президентов, главного ученого секретаря Академии наук, координаторов отделений и шести представителей научного сообщества, высших учебных заведений и Государственного агентства по интеллектуальной собственности, избираемые ассамблеей.

Общее собрание действительных членов и членов-корреспондентов является Высшим форумом академического корпуса (действительных членов, членов-корреспондентов и почетных членов), состоящим из виднейших представителей академической, университетской и отраслевой науки.

В составе АНМ осуществляли свою деятельность шесть отделений: экономики и математики, биологии, химии и экологии; физики и инженерии, медицины и сельского хозяйства, гуманитарных наук и искусств, объединяющих в своем составе действительных членов, членов-корреспондентов, почетных членов АНМ, научных сотрудников (исследователей), а также учреждения сферы науки и инноваций со статусом институциональных, профильных и аффилированных членов Академии, работающих в соответствующих областях науки и инноваций. Впоследствии после совершенствования структуры управления были утверждены следующие три отделения – естественных наук и наук о жизни; точных и экономических наук; общественных и гуманитарных наук, возглавляемые вице-президентами Академии наук.

В составе АНМ функционируют также Центр университетского, постуниверситетского образования и переподготовки кадров, Центр международных проектов, Центр информационных сетей и ресурсов, Центр метрологии и автоматизации научных исследований, Агентство по инновациям и трансферу технологий, Национальный фонд поддержки науки, Консультативный совет по экспертизе, Центральная научная библиотека, Центральный научный архив, Издательско-полиграфическое предприятие "Штиинца", предприятие Типография АНМ, экспериментальные предприятия и другие научно-технологические структуры для обеспечения деятельности Академии наук. Через свои Отделения Академия участвует в научно-методической координации деятельности организаций из сферы науки и инновации, подчиненные центральному публичным административным учреждениям.

Основные направления деятельности Академии наук в качестве публичной организации национального значения в сфере науки и инноваций охватывают:

- разработку и продвижение стратегии развития науки и инновационной деятельности, реализацию государственной политики и развитие концептуальной деятельности в области науки и инноваций;
- определение стратегических направлений развития в области науки и инноваций;
- организацию и осуществление фундаментальных прикладных научных исследований, разработку передовых технологий и новой техники;
- организацию разработки концепций, государственных программ и проектов, международных научных и научно-технических программ, механизмов их реализации, а также стимулирование внедрения результатов научных исследований в национальную экономику;
- организацию деятельности по составлению обобщений о тенденциях социально-экономического, технологического и человеческого развития страны, а также прогнозов развития сферы науки и инноваций;

- распределение бюджетных ассигнований в соответствии со стратегическими направлениями в области науки и инноваций;
- подготовку кадров высшей квалификации, поддержку и продвижение национальных научных школ, национальных и мировых ценностей в области науки и культуры;
- поддержку и продвижение внутреннего и внешнего научного сотрудничества, мероприятий по кооперации и интеграции в европейском и мировом пространстве.

Для реализации основных целей Академии наук научно-исследовательские учреждения осуществляют свою деятельность для достижения запланированных результатов, вытекающих из стратегических направлений развития науки и инноваций на 2006–2010 годы:

- а) построение правового государства и выявление значения культурного и исторического достояния Молдовы в контексте европейской интеграции;
- б) освоение человеческих, природных и информационных ресурсов для устойчивого развития;
- в) биомедицина, фармацевтика, сохранение и укрепление здоровья;
- г) сельскохозяйственные биотехнологии, плодородие почвы и пищевая безопасность;
- д) нанотехнологии, промышленная инженерия, новые продукты и материалы;
- е) повышение эффективности энергетического комплекса и обеспечение энергетической безопасности, в том числе путем использования возобновляемых ресурсов.

Фундаментальные и прикладные исследования выполняются в таких областях науки, как математика и информатика, теоретическая физики, физика твердого тела, микро- и оптоэлектроника, процессы переноса в магнитных полях, геофизические и геологические процессы, физические и технические процессы в энергетике, химия координационных соединений, бионеорганическая химия, аналитическая и экологическая химия, биоорганическая химия, теоретическая химия, физиология и биохимия, зоология, микробиология, ботаника, география, экология, возобновление и рациональное использование флоры и фауны, физиология стресса, санокреатология, генетика, медицина, история, лингвистика и литература, философия, социология, экономика, политология, право, археология, этнография, искусство и др.

Одной из главных забот Академии наук является подготовка и продвижение научных кадров высшей квалификации. В докторантуре АНМ готовят исследователей в 17 областях науки, охватывающих более 80 научных специальностей. Ежегодно более 50 выпускников продолжают свою работу в научно-исследовательских институтах и в высших учебных заведениях, предпринимательских структурах, банковско-финансовом секторе, органах центрального и местного публичного управления.

Особое внимание уделяется расширению и углублению отношений сотрудничества с университетами страны, министерствами и другими административными профильными структурами путем заключения соответствующих соглашений и через разнообразные формы сотрудничества.

Стратегическим приоритетом деятельности АНМ являются развитие и укрепление международных научных связей, поддержание двусторонних отношений с академиями наук и научными организациями многих стран, путем заключения соглашений о научном сотрудничестве и продвижения мероприятий по интеграции в европейское и мировое научное сообщество. Учреждения Академии наук ежегодно делегируют в другие страны десятки и сотни научных сотрудников, принимают ученых из-за рубежа. Расширяется сотрудничество с международными организациями, такими как ALLEA, INTAS, UNESCO, TACIS, PNUD, Мировой банк, MRDA–CRDF, Евразийский фонд, Фонд Сороса, Александра фон Гумбольдта, Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ), Научный комитет НАТО и т.д.

В последнее время были заключены и/или возобновлены соглашения о сотрудничестве с Академией наук Румынии, Польши, Венгрии, Болгарии, России, Украины, Белоруссии, Академией сельскохозяйственных наук России, Академией сельскохозяйственных наук и лесного хозяйства Румынии и Украины, Российским Фондом фундаментальных исследований и Российским Гуманитарным научным фондом. АНМ является членом Международной ассоциации академий наук (МААН) и Международного совета научных союзов (МСНС).

В настоящее время в АНМ предприняты дальнейшие шаги по повышению эффективности науки, созданы благоприятные условия труда для академического научного сообщества, реконструирован корпус ВЦ, переведена и переоснащена Научная библиотека, завершен ремонт главного здания Академии, перестроен Большой конференц-зал, открыты лицей для одаренных детей и академический университет для подготовки молодых исследователей. Начали издаваться журнал «Akademos» и книжные серии "Academica", "Выдающиеся личности", вновь стали выходить журналы отделений

АНМ, предприняты конкретные шаги для компьютеризации академических институтов, оптимизирована инфраструктура науки и инноваций с целью реализации задач, стоящих перед обществом.

Деятельность Высшего совета по науке и технологическому развитию, отделений, научных учреждений сконцентрирована на:

- формировании резерва кадров высокой квалификации для нужд науки и инноваций, воплощении в жизнь мер по удержанию молодых специалистов и исследователей;
- интеграции исследователей Молдовы в единое европейское исследовательское сообщество;
- совершенствовании управления наукой – упрочнении многостороннего сотрудничества академии наук с отраслевыми институтами и университетами, организации конкурсного отбора проектов, их финансирования и оценки достижений;
- использовании и внедрении Европейских статистических показателей в качестве основы для применения мер по стимулированию наиболее релевантных результатов;
- обеспечении интеграции науки и образования, инициировании инновационной подготовки специалистов для отраслей национальной экономики и непрерывной переподготовке кадров в зависимости от нужд реальной экономики;
- расширении инновационного процесса в рамках Агентства по инновациям и трансферу технологий через создание новых парков и инкубаторов;
- увеличении вклада научного сообщества страны через предложения start up, spin off и создании технологических платформ для развития предприятий малого и среднего бизнеса в контексте регионального развития страны с использованием мер стимулирования конкурентоспособности местных продуктов и продвижения их на международный рынок;
- разработке коммуникационной стратегии АНМ и продвижении через средства массовой информации образа исследователя, популяризации результатов, полученных научным сообществом в стране и за рубежом;
- логистическом обеспечении исследований в рамках АНМ;
- сотрудничестве АНМ с ВАК, Агентством по изобретениям и авторским правам и другими организациями, которые взаимодействуют с наукой.

(Raport privind activitatea Consiliului Suprem pentru Știința și Dezvoltare Tehnologică și rezultatele științifice principale, obținute în sfera știință și inovării în perioada anilor 2006–2010, Chișinău, 2011.)

С изменением ситуации в сфере науки и инновации возрос авторитет научного сообщества, улучшилась творческая обстановка в научных коллективах, появилась уверенность в завтрашнем дне науки. Академия наук в полном смысле слова считается главным научным форумом страны.

Расширение масштабов, географического ареала и разнообразие научных связей Академии наук Молдовы на международном уровне являются важным показателем интеллектуального потенциала научного сообщества, неизменного роста качественного уровня научных исследований, возрастания степени вовлечения академической науки в процессы кооперирования и интегрирования в мировое научное сообщество.

(Выступление Президента АНМ, академика Г.Г. Дука на Торжественном собрании, посвященном 65-летию создания первых академических организаций в Молдове, 13.06.2011.)

E-mail: consiliu@asm.md

<http://www.asm.md>

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ
С КЛАСТЕРАМИ АТОМОВ НИКЕЛЯ В КРЕМНИИ**

Х.М. Илиев, З.М. Сапарниязова, К.А. Исмаилов, О.Э. Саттаров, С. Нигмонхаджаев

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская-2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, mzlix@mail.ru*

Одним из простейших способов, не требующих дорогостоящего технологического оборудования для создания наноструктур в полупроводниках, является формирование в объеме кристаллической решетки кластеров примесных атомов с управляемой концентрацией и структурой [1, 2].

В работе [3] показано, что при определенных термодинамических условиях легирования так называемой «низкотемпературной диффузии» могут формироваться кластеры примесных атомов (Ni, Gd, Mn, S) в решетке кремния. В таких материалах обнаружен ряд новых физических явлений [3–4], свидетельствующих об интересных функциональных возможностях полупроводников с нанокластерами, которые могут быть использованы при разработке принципиально новых приборов электроники и наноэлектроники.

Поэтому представляет определенный научный и практический интерес исследование влияния радиационного облучения γ -квантами на состояние примесных кластеров и на свойства кремния с такими кластерами. Такие исследования, с одной стороны, позволяют оценить радиационную стойкость материала с кластерами и возможность использования приборов, изготовленных на основе таких материалов в условиях повышенной радиации, а с другой стороны – определить состояние кластеров при облучении и взаимодействие их с радиационными дефектами.

На основе новой технологии [3] нами были изготовлены образцы кремния, легированные никелем. При этом исходным образцом служил промышленный монокристаллический кремний *n*-типа с удельным сопротивлением $\rho=20\text{--}100$ Ом·см и *p*-типа с $\rho\sim 100$ Ом·см. Условия легирования выбирались такими, чтобы получить образцы с различной плотностью кластеров и концентрацией электроактивных атомов. Состояние и плотность кластеров атомов никеля в кремнии исследовались инфракрасным микроскопом МИК-5 с максимальной кратностью увеличения. Концентрация электроактивных атомов никеля определялась из измерения эффекта Холла с учетом энергетических уровней никеля в запрещенной зоне кремния. На основе этих результатов образцы были разделены на три группы. Первая – образцы с максимальной концентрацией электроактивных атомов $N\sim 2\cdot 10^{14}$ см⁻³ и с максимальной плотностью кластеров $f\sim 10^6\text{--}10^7$ см⁻², полученные на основе кремния КЭФ-20. Вторая – образцы на основе кремния *p*-типа с $\rho\sim 200$ Ом·см и концентрацией электроактивных атомов никеля $N\sim (5\text{--}7)\cdot 10^{13}$ см⁻³ и плотностью кластеров $f\sim 10^4$ см⁻². Третья – образцы, полученные на основе кремния *n*-типа, с $\rho\sim 60$ Ом·см и такой же плотностью кластеров электроактивных атомов никеля, как у II группы образцов. Основные электрофизические параметры этих образцов до и после легирования приведены в таблице.

Электрические параметры образцов после диффузии и облучения

Группа образцов	До диффузии		После диффузии		После γ -облучения							
	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	$10^6 P$		$10^7 P$		$10^8 P$		$10^9 P$	
					ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см
I	<i>n</i>	20	<i>n</i>	$1,4\cdot 10^4$	<i>p</i>	$9,7\cdot 10^3$	<i>p</i>	$8\cdot 10^2$	<i>p</i>	19	<i>p</i>	10
II	<i>p</i>	$2\cdot 10^2$	<i>p</i>	$2,8\cdot 10^2$	<i>p</i>	$1,9\cdot 10^2$	<i>p</i>	$1,75\cdot 10^2$	<i>p</i>	$2\cdot 10^2$	<i>p</i>	$2,5\cdot 10^2$
III	<i>n</i>	$2\cdot 10^2$	<i>n</i>	$4,2\cdot 10^4$	<i>n</i>	$4,4\cdot 10^4$	<i>n</i>	$4,2\cdot 10^4$	<i>n</i>	$4,1\cdot 10^4$	<i>n</i>	$4,6\cdot 10^4$
I _к	<i>n</i>	20	<i>n</i>	20	<i>n</i>	25	<i>n</i>	27	<i>n</i>	30	<i>n</i>	48
II _к	<i>p</i>	10^2	<i>p</i>	10^2	<i>p</i>	10^2	<i>p</i>	10^2	<i>p</i>	$8\cdot 10^2$	<i>p</i>	$1,5\cdot 10^2$
III _к	<i>n</i>	$2\cdot 10^2$	<i>n</i>	$2\cdot 10^2$	<i>n</i>	$2\cdot 10^2$	<i>n</i>	$3,2\cdot 10^2$	<i>n</i>	$9\cdot 10^4$	<i>n</i>	$5\cdot 10^4$

Примечание. I_к, II_к, III_к – контрольные образцы, ТП – тип проводимости, ρ – электрическое удельное сопротивление

На рис. 1 представлено распределение кластеров в полученных образцах. Расчет показывает, что плотность кластеров можно изменить в зависимости от условий легирования ($f \sim 10^4 - 10^7 \text{ см}^{-2}$). Размеры кластеров $d = 0,1 - 10 \text{ мкм}$. Если учесть, что основная часть введенных атомов никеля в кремний находится в электронейтральном состоянии (99,9%), а максимальная концентрация электроактивных атомов составляет $N \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [5], то можно предполагать, что кластеры состоят в основном из электронейтральных атомов.

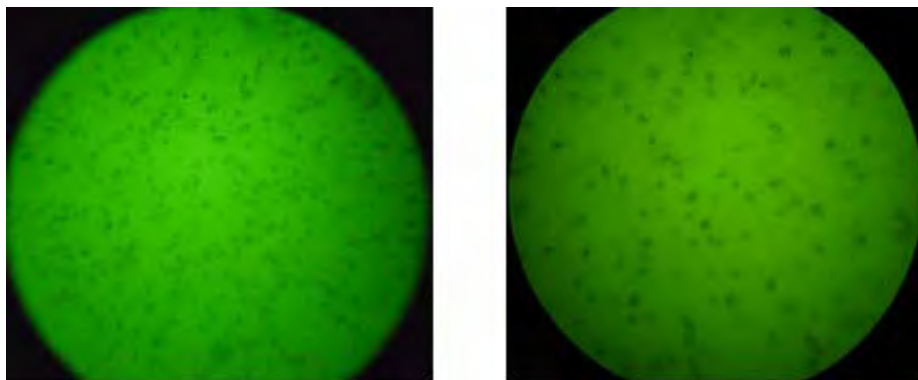


Рис. 1. Распределение кластеров атомов никеля в образцах $\text{Si}\langle\text{Ni}\rangle$

Образцы I, II и III групп подвергались γ -облучению Co^{60} с $E=1,17 \text{ МэВ}$ и интенсивностью 3000 р/с в идентичных условиях. После каждого этапа облучения измерялись электрические параметры и распределение кластеров.

Следует отметить, что кластеры по всему объему кристалла распределены равномерно, о чем свидетельствуют результаты исследования состояния кластеров в образцах, которые подвергались поэтапной шлифовке с поверхности по 50 мкм до половины толщины образцов.

Как видно из таблицы, первая группа образцов после легирования становится n -типа с $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, и с ростом дозы облучения в ней происходит инверсия типа проводимости, то есть материал становится p -типа, а удельное сопротивление уменьшается и достигает 10 Ом·см при высоких дозах облучения.

Исследование температурной зависимости постоянной Холла и фотопроводимости таких образцов показало, что в них наблюдается энергетический уровень с энергией ионизации $E = E_v + 0,2 \text{ эВ}$, который соответствует уровню атомов никеля в кремнии [6]. Таким образом, можно утверждать, что в таких образцах в процессе облучения увеличивается концентрация электроактивных атомов никеля.

Эти результаты можно объяснить тем, что вакансия, возникающая при облучении, видимо, взаимодействует с кластерами и захватывает атомы никеля, что и приводит к увеличению концентрации электроактивных атомов никеля. Установлено, что с помощью облучения концентрацию электроактивных атомов никеля можно увеличить на 1,5–2 порядка. Результаты исследования состояния кластеров в таких образцах показали, что существенных изменений в них практически не происходит. Это, видимо, связано с тем, что концентрация электроактивных атомов никеля составляет около 0,5–1% от общей концентрации никеля, введенного в кремний.

Во второй и третьей группах образцов наблюдаются очень интересные явления. Так, с ростом дозы облучения электрические параметры этих образцов практически не меняются, хотя они имели достаточно высокие удельные сопротивления после легирования как n -типа (II группа образцов), так и p -типа (III группа образцов). В то же время свойства контрольных образцов без кластеров атомов никеля с такими же электрическими параметрами существенно изменяются (см. таблицу). На основе этих результатов можно утверждать, что при формировании небольшой плотности кластеров примесных атомов и концентрации электроактивных атомов никеля можно получить материал с высокой радиационной стойкостью до достаточно высоких доз облучения 10^9 Р . Исследования методом ИК микроскопии показали, что в образцах II и III групп в процессе облучения существенно меняются состояние и плотность кластеров, то есть вместо однородного распределения кластеров появляются так называемые «вакансионные петли» с различной ориентацией. Эти вакансионные петли состоят из многочисленных взаимосвязанных кластеров (рис. 2).

Эти результаты показывают, что, когда плотность кластеров невысокая, они могут захватывать как вакансии, так и междоузельные атомы кремния, то есть они являются центрами аннигиляции для радиационных дефектов.

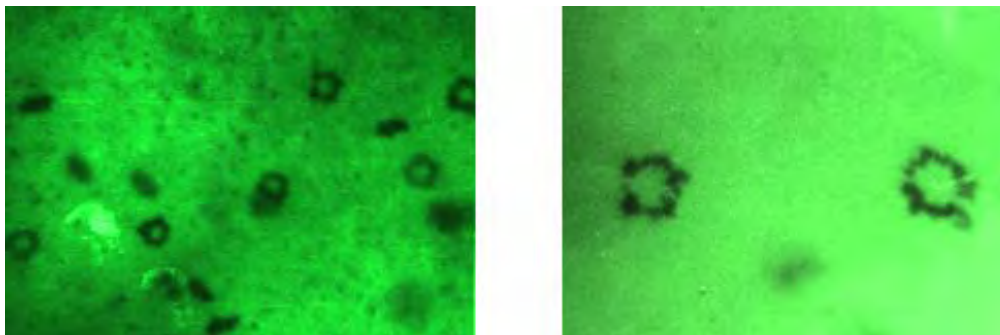


Рис. 2. Образование вакансионных петель, состоящих из кластеров атомов никеля

Таким образом, можно однозначно утверждать, что, управляя плотностью кластеров (когда $f \sim 10^6 \div 10^7 \text{ см}^{-3}$) атомов никеля в решетке кремния, можно заметно увеличить концентрацию электроактивных атомов никеля и существенно повысить радиационную стойкость кремния при $f \sim 10^5 \div 10^4 \text{ см}^{-3}$, что трудно достигнуть другими методами.

Авторы выражают благодарность профессору М.К. Бахадырханову за обсуждение и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. *Физика и техника полупроводников*. 1998, **32**(5), 513–522.
2. Суздалев И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: Ком Книга, 2006. 592 с.
3. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Мавлонов Г.Х., Саттаров О.Э. Влияние электрического поля, освещенности и температуры на отрицательное магнетосопротивление в кремнии, легированном по методу «низкотемпературной диффузии». *Письма в ЖТФ*. 2010, **36**(16), 11–18.
4. Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б. Отрицательное магнетосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца $[\text{Mn}]_4$. *Физика и техника полупроводников*. 2010, **44**(9), 1181–1184.
5. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Арзукулов Э.У., Сражев С.Н., Тошбоев Т.У. Термические свойства кремния с кластерами атомов никеля. *Известия высших учебных заведений. ФИЗИКА*. ТГУ. 2008, (11/3), 170–172.
6. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий С.С., Куликов Г.С. *Компенсированный кремний*. М.: Наука, Л., 1972. 120 с.

Поступила 10.02.11
После доработки 09.03.11

Summary

In the article on the base of infrared microscopic investigations it is shown that clusters of nickel atoms impurity are equally distributed on the whole volume of the silicon crystal, as well as at gamma irradiation by changing density of clusters in silicon it is possible to control the concentration of electroactive atoms, as well clusters structure of nickel. It is shown, that presence of clusters in lattice essential increase radiation stability of silicon.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАКРОСИСТЕМ ДИЭЛЕКТРИК ПОЛИПРОПИЛЕН (ПП) – ПОЛУПРОВОДНИК α - (Fe_2O_3)

Ф.И. Ахмедов, А.З. Асадова, М.Э. Гусейнова, А.Д. Кулиев

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА,
пр. Ходжалы, 30, г. Баку, 1025, Республика Азербайджан, fazil9@rambler.ru*

Введение. На сегодняшний день трудно назвать область деятельности человека, где бы не использовались диэлектрические материалы. Они нашли широкое применение в таких важных областях промышленности, как радиотехника, электроника, автоматика, ядерное и космическое машиностроение, и т.д.

Нарастающая тенденция использования таких материалов в современной индустрии ставит перед физиками–материаловедами задачу повышения качества уже существующих материалов и разработку диэлектрических материалов с совершенно новыми свойствами. Исследования в этом направлении показывают, что такими диэлектрическими материалами могут служить композиционные диэлектрики.

В настоящее время исследования электрофизических свойств композиционных материалов приобретают особый интерес для материаловедения [1–3]. Значительные изменения электропроводности, температурного коэффициента сопротивления и т. д. в области перколяционного перехода позволяют получить материалы с отличительными свойствами [4].

С учетом вышесказанного, нами были исследованы зависимость объемного удельного сопротивления от температуры композита полипропилен (ПП) с наполнителем α - Fe_2O_3 , а также изменение объемного удельного сопротивления от объемной концентрации проводящей фазы.

Методика эксперимента

Образцы композитов в виде пленок толщиной 200 ± 20 мкм были получены путем горячего прессования (при давлении 15 МПа в течение 5 минут и при температуре на 10 – 15° выше $T_{\text{пл}}$ полимерной матрицы) предварительно смешанных порошков полимера и наполнителя. Содержание наполнителя в композите варьировалось в пределах 1 – 20% об.

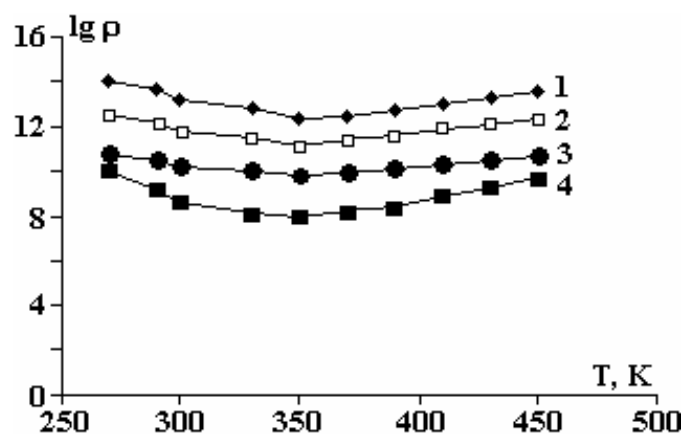
Исследование проводилось в системе электродов двухзажимного типа. Измерения сопротивления образцов проводились на тераомметре Е6-13А при линейном росте температуры со скоростью $2,0$ К/мин. Наличие оксида железа в композитах контролировалось с помощью рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы были сняты на дифрактометре ДРОН-3М, ИК-спектры – на FT-IR Spektrum ВХ.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Рентгеновские анализы оксида железа и композитов, приготовленных на основе ПП с различным содержанием оксида железа, показали, что железо в оксиде находится в виде α - Fe_2O_3 (гематит). На рентгенограммах образцов с содержанием оксида железа 5% и выше хорошо просматриваются полосы с $d = 2,69; 2,51; 1,69; 2,201; 1,838$ и др., соответствующие основным линиям указанной фазы Fe_2O_3 . На рентгенограммах образцов с меньшим содержанием оксида железа, где линии, соответствующие гематиту, были выражены очень слабо или вовсе отсутствовали, о его наличии судили по ИК-спектрам – по поглощению в области $1003 \text{ см}^{-1}; 1153 \text{ см}^{-1}$, соответствующему поглощению Fe-O.

На рисунке представлены температурные зависимости удельного сопротивления приготовленных композитов.

Как видно из зависимостей, тенденция поведения электропроводности сохраняется. Поэтому зависимости можно разбить на низкотемпературные и высокотемпературные участки. Из зависимостей видно, что значения удельного сопротивления при температурах от 293 до 360 К уменьшаются, следовательно, увеличивается электропроводность, а после температуры 360 К электропроводность уменьшается.



Зависимости удельного сопротивления композитов от температуры при разных концентрациях оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, %: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20

Как известно [5], проводящая цепочечная структура образуется лишь в том случае, когда на части поверхности частицы соблюдается условие $E_{12} > E_{11}$, но при этом имеются участки, для которых справедливо условие $E_{22} > E_{12}$ (где E_{11} – энергия взаимодействия кинетических единиц полимерной макромолекулы друг с другом, E_{12} – энергия взаимодействия кинетической единицы полимера с частицей наполнителя, а E_{22} – энергия взаимодействия частиц наполнителя друг с другом).

Если $E_{11} > E_{12}$ и $E_{12} < E_{22}$, то после перемешивания компонентов образуется большое число агломератов частиц наполнителя, затрудняющих формирование непрерывной проводящей структуры. Если же $E_{12} > E_{11}$ и $E_{12} > E_{22}$, то образуются прочные связи полимера с наполнителем, в результате чего каждая частица будет покрыта изолирующим слоем полимера и композит будет обладать низкой электропроводностью. Значит, при низкотемпературном интервале (293–360 К) в нашей системе выполняется условие $E_{11} < E_{12}$ и $E_{22} > E_{12}$, а для высокотемпературного интервала – условие $E_{12} > E_{11}$ и $E_{12} > E_{22}$.

Как видно из зависимостей, при увеличении процентного содержания наполнителя тенденция поведения зависимостей сохраняется, но электропроводность увеличивается с увеличением процентного содержания наполнителя. А это, согласно литературным данным [6], означает, что при увеличении процентного содержания наполнителя в композите начинается образование конгломератов, которые, смыкаясь, образуют разветвление цепи, причем развитие таких проводящих цепей в конечном итоге зависит от сопротивления оболочек на поверхности проводника.

Для выяснения структурных особенностей композитов использовался метод количественного анализа – рентгеноструктурный анализ, были сняты дифрактограммы.

Согласно данным дифрактограммы, в исходном полипропилене в кристаллической части максимумы проявляются при интервале 15–28°, максимумы острые и интенсивные. А в аморфной части интенсивность максимумов уменьшается, при этом пик становится широким. Так как $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает высококристаллической структурой, при введении наполнителя в полипропилен его кристаллическая часть разрушается, но полностью не исчезает.

В зависимости от процентного количества наполнителя $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, введенного в полипропилен, интенсивность максимумов увеличивается. А это согласуется с вышеуказанным обсуждением.

Заключение. В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) для композитов ПП с наполнителем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ исследованы температурные зависимости удельного сопротивления. Установлена взаимосвязь между частицами полимера и наполнителя;
- 2) исследования зависимостей $\lg \rho$ показали, что при низких температурах (293–360 К) электропроводность увеличивается за счет образования дополнительных проводящих металлических каналов и вследствие релаксации аморфной структуры металлической фазы, а при высоких температурах >360 К электропроводность уменьшается, что предположительно связано с объединением металлических гранул, увеличением диэлектрической прослойки между ними и снижением среднего числа локализованных состояний между гранулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов Е.В. *Диэлектрические материалы с неоднородной структурой*. М.: Радио и связь, 1983.

2. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия (обзор). *Высокомолекулярные соединения*. 1994, **36**(4), 699–713.
3. Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.-П. Влияние распределения гранул по размерам и притяжения между гранулами на порог перколяции в гранулированных сплавах. *ФТП*. 2002, **44**(9), 1537–1539.
4. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик-проводник, диэлектрик-полупроводник. *ФТП*. 2005, **39**(2), 269–275.
5. Гуль В.Е., Шенфель Л.З. *Электропроводящие полимерные композиции*. М.: Химия, 1984. 240 с.
6. Шкловский Б.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях. *ФТП*. 1979, **13**(1), 93–97.

Поступила 22.12.10

Summary

The dependence of the volumetric specific resistance on the volumetric concentration of conductivity phase was studied and the interdependence between molecular units of polymers and fillers was shown. It was established that at low temperatures the electroconductivity increases at the expense of the formation of supplementary channels and in the consequence of the relaxation of amorphous structure of the semiconductor phase, and at high temperatures the decrease of the electroconductivity is presumably connected with the combination of semiconductor particles of fillers.

ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НА ТОНКИХ ПЛЕНКАХ TlInSe_2

Э.М. Годжаев, К.Д. Гюльмамедов, Х.С. Халилова, С.О. Гулиева

Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, А31000, Республика Азербайджан, geldar-04@mail.ru

Открытие эффекта переключения в халькогенидных полупроводниках [1, 2] и разработка на основе последних быстродействующих приборов [3] послужили толчком к целенаправленному изучению их состава. Полупроводниковые приборы на основе эффекта переключения или приборы с отрицательным сопротивлением (ОС) позволяют значительно упростить схемные решения. Наиболее полно преимущества приборов с ОС проявляются при использовании их в микроэлектронике. В этой связи в последние годы уделяется огромное внимание исследованию ВАХ тройных соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, где A^{III} - Tl, B^{III} - In, Ga C_2^{VI} - Se, Te, и твердых растворов на их основе. При этом выявлено, что вышеуказанные материалы обладают переключающими свойствами с памятью; исследования в основном на поликристаллах и монокристаллах. Среди соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ наиболее перспективны TlInSe_2 . Такая фаза обладает высокими коэффициентами фоточувствительности, тензочувствительности и переключающими свойствами с памятью [4–7]. Однако ВАХ тонких пленок TlInSe_2 практически не исследовались, и целью настоящей работы является восполнение этого пробела.

Тонкие пленки получены путем конденсации из паровой фазы, поскольку этот способ обеспечивает относительно простые условия технологического процесса и достаточно хорошую воспроизводимость физических параметров.

ВАХ тонких пленок TlInSe_2 снимались на постоянном токе по стандартной методике (рис. 1), где E_1 – источник постоянного тока, R_1 – потенциометр, K_1 – ключ для смены полярности источника постоянного напряжения, K_2 – ключ коммутации переменного и K_3 – постоянного напряжений с диодом Д – для подачи напряжения на схему моста, который обеспечивает режим генератора тока для переключающего элемента. Сопротивление R калибровано по току и определяет начальный ток включения элемента.

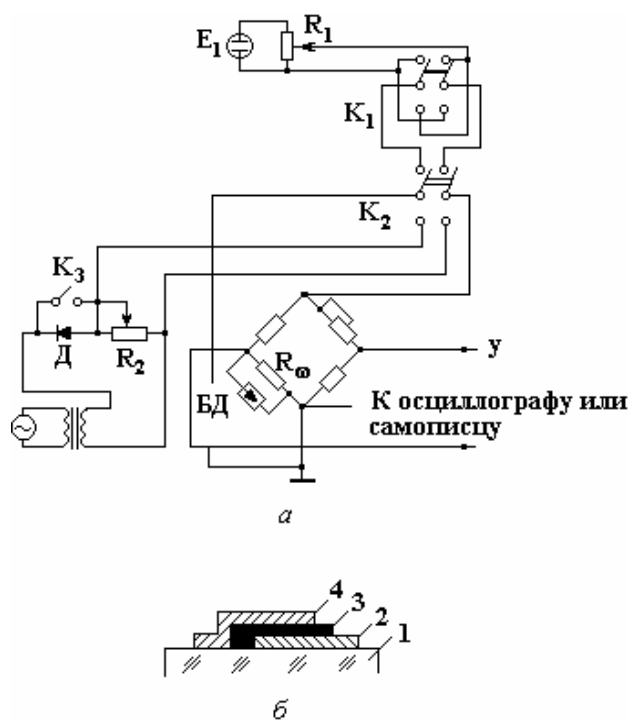


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения ВАХ в статическом режиме (а), устройства прибора (б)

Для исследования поведения характерных точек ВАХ образцов с различными геометрическими размерами необходимо было получить образцы, в которых формовка является незначительной либо не происходит вообще, в противном случае смысл геометрических размеров образцов, определенных как площадь сечения и расстояние между контактами, теряется. Эксперименты проводились на неформирующихся образцах. В пленках TlInSe_2 , когда величина электрического поля становится достаточно высокой, наблюдается экспоненциальный рост тока с напряжением. Первоначальное возрастание тока часто связывают с шоттковской эмиссией из контактов (дающих барьеры с основным веществом), при этом $I = B \exp(\beta V^{1/2})$. При более высоких полях неомические эффекты обусловлены объемом и $I \approx \exp\left(\frac{V}{V_0}\right)$.

Исследовались зависимости плотности тока от напряжения для пленок TlInSe_2 одинаковой длины с разной площадью контактов (рис. 2). Область экспоненциального возрастания тока не объясняется существующими механизмами неомических контактов. Появление полевой линейности ВАХ в различных образцах, по-видимому, обусловлено локальным развитием S-отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) и переключения, в результате чего появляется узкий проводящий канал-статический шнур.

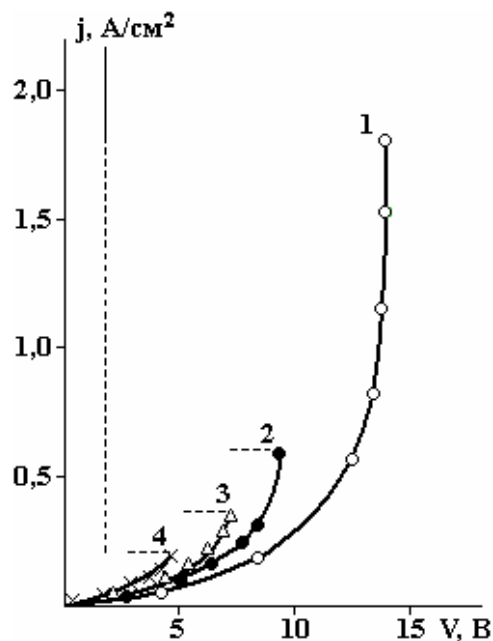


Рис. 2. Зависимость плотности тока от напряжения для образцов TlInSe_2 длиной 10 мкм и площадью контакта, см^2 : 1 – 2×10^{-3} ; 2 – 2×10^{-4} ; 3 – 3×10^{-4} ; 4 – 13×10^{-4}

Отметим, что объяснение нелинейности ВАХ формированием статического шнура является лишь одним из многих возможных, и для доказательства его существования нужны дополнительные исследования.

Как следует из рис. 2, пороговые плотности и величина порогового падения напряжения на образце заметным образом уменьшаются с ростом площади контакта. Это удовлетворительно согласуется с моделью, так как с уменьшением площади контакта однородность образца возрастает. Двухступенчатое переключение, наблюдаемое при такой площади контакта, типично для пленок TlInSe_2 и связано с невыполнением в точке порога критерия возникновения шнура.

Таким образом, локальное развитие S-образной характеристики в неоднородности может повышать среднюю проводимость образца, приводить к формированию статических шнуров и уменьшению перепада напряжения при переключении.

Важной особенностью ВАХ в пленках TlInSe_2 является то, что шнур, возникающий при переключении, также статический, хотя в отдельных случаях наблюдались нерелаксационные колебания напряжения на образцах в состоянии со шнуром. Такой шнур, по-видимому, аналогичен захваченному на аноде домену сильного электрического поля в диоде Ганна. При достаточно большой неоднородности S-образный участок ВАХ вырождается, то есть статический шнур со своим параметром приближается к стабильному.

При небольших неоднородностях переход от статического шнура к стабильному происходит при флуктуации неустойчивости шнура, определенной током шнура, и если ток внестатического шнура превышает ток поддержания статического шнура. На рис. 3 приведена статическая ВАХ для $TlInSe_2$. Отметим следующие основные особенности ВАХ пленок соединения $TlInSe_2$:

- они симметричны относительно приложенного напряжения. Наблюдается двухступенчатый характер переключения независимо от того, переходит образец после второго переключения в состояние с памятью или переключение является обратным;
- гистерезис ВАХ после первого переключения весьма мал, и его величина не зависит ни от состава пленок, ни от температуры и величины тока, с которой снимается обратный ход ВАХ;
- переходная область между первым и вторым переключениями стабильна и воспроизводима при многократном снятии ВАХ;
- в диапазоне токов, соответствующих переходной области, имеется участок статической ОДП (отрицательная дифференциальная проводимость), значение которой зависит от состава образца и уменьшается с ростом температуры до появления одноступенчатого переключения.

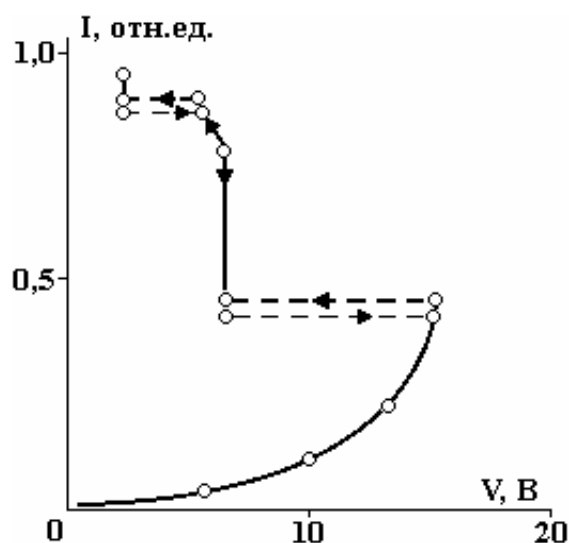


Рис. 3. Статическая ВАХ для $TlInSe_2$

Для наблюдения двухступенчатого переключения измерительная схема и образец должны удовлетворять следующим требованиям:

- в образце не должна наблюдаться формовка. Проведенные исследования показали, что формовка обусловлена наличием и последующим пробоем барьеров на границах микронеоднородностей;
- важным фактором для получения двухпорогового переключения является площадь контакта, которая в рассматриваемом случае не превосходила $2 \times 10^{-6} \text{ см}^2$. Увеличение площади контакта приводило к вырождению двухпорогового переключения;
- при исследовании образцов, удовлетворяющих первым двум условиям, обеспечивался режим генератора тока.

Исследовалась зависимость ток-напряжение при значениях собственной паразитной емкости измерительной схемы 100 пФ, подключаемой параллельно образцу (рис. 4). Полученные результаты имеют следующие особенности:

- емкость влияет на величину порогового тока, и в результате в допороговой области образца возникают осцилляции. Так как в измерительной цепи осцилляции не фиксируются, они являются собственными осцилляциями образца и не имеют релаксационного характера;
- независимо от природы S-ОДС переключения в изученных пленках наступают при достижении определенной величины тока, необходимой для стабилизации неустойчивости, и могут не совпадать с появлением ОДС;
- в образцах с малой площадью контакта в режиме генератора тока либо на импульсах малой длительности получение истинного предпорогового участка зависимости ток-напряжение требует обязательного учета реактивной схемы.

Так как при работе в режиме генератора тока изменение тока через образец всегда сопровождается изменением напряжения на нем, разделить влияние этих двух параметров смещения

трудно. Поэтому проведен эксперимент, в котором изменился лишь ток через образец. С этой целью параллельно образцу подключалось переменное сопротивление достаточно большой величины, чтобы образец не шунтировалось полностью. Эта цепочка включалась в цепь ГТ (генератора тока); напряжение на ней всегда оставалось постоянным. В результате ток через образец можно было менять, изменяя величину переменного сопротивления. Увеличение сопротивления приводило к росту тока через образец, что в свою очередь вызывало линейный рост частоты осцилляции первого типа. Так как при этом RC схемы даже несколько возрастала, то можно считать, что поведение образца в режиме неустойчивости определяется величиной тока.

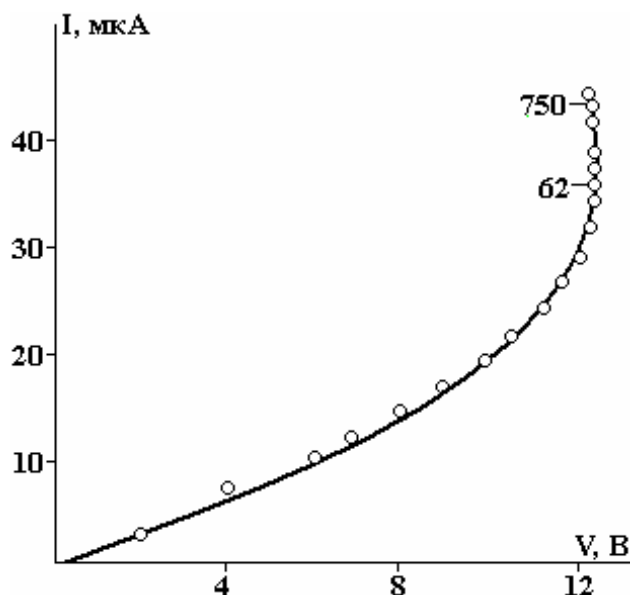


Рис. 4. Измерение допорогового участка ВАХ для образцов $TlInSe_2$

Таким образом, для получения стабильного переключения необходимо, чтобы пороговый ток превышал ток стабилизации состояния с неоднородным распределением тока по сечению.

Выше изучено влияние геометрических размеров образцов на их свойства в целом. Покажем теперь, как изменяются параметры отдельных участков ВАХ. Рассмотрим предпороговую область ВАХ, где реализуются эффекты сильного электрического поля. На рис. 5 приведена ВАХ для образцов с различными длинами и площадями контакта.

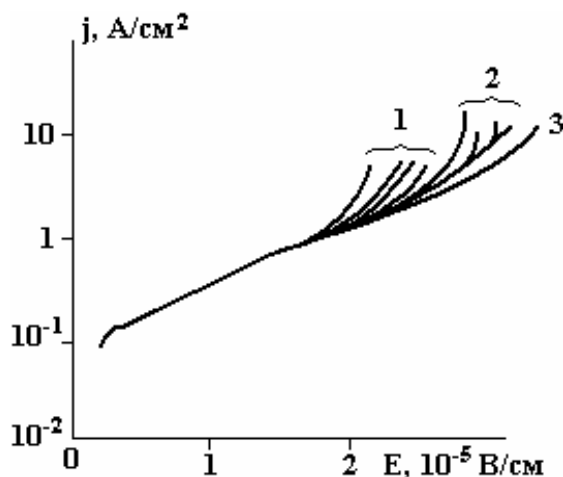


Рис. 5. Допороговые участки ВАХ для образцов "с памятью" состава $TlGaTe_2$ длиной 0,5(1), 1,4(2) и 2,6 мкм (3); диаметр контакта изменялся в диапазоне 5–40 мкм

В образцах малого сечения уменьшение длины приводит к уменьшению порогового поля. В образцах большой длины уменьшаются как пороговое поле, так и пороговая плотность тока. В образцах малой длины изменение сечения в пределах 5–40 мкм не вызывало изменения допорогового участка ВАХ. Приведенные данные свидетельствуют, что в предпороговой области возможно расслоение электрического поля в образце.

С ростом диаметра контакта или сечения в образцах малой длины наблюдается лишь уменьшение порогового поля. В образцах большой длины пороговая плотность тока сильно уменьшается. В широком диапазоне длин образца (0,5–3 мкм) пороговая плотность не зависит от площади контакта.

Для пороговых переключателей при любой длине образца пороговое поле не зависит от площади контакта. Таким образом, наиболее универсальное явление в изученных образцах из различных материалов – это отсутствие радиальных неоднородностей плотности тока в довольно широком интервале длин (0,5–3 мкм). В более длинных образцах, изготовленных из материалов "с памятью", появляется радиальная неоднородность тока в допороговой области. В однородных материалах неоднородности в допороговой области возникают лишь в непосредственной близости к точке срыва.

Перечислим основные особенности влияния поперечных и продольных размеров на вид ВАХ.

1. Уменьшение поперечных размеров образца изменяет как допороговую, так и послепороговую части ВАХ.

2. При увеличении продольных размеров образцов размерные эффекты в допороговой части ВАХ сохраняются, а в послепороговой исчезают.

3. Размерные эффекты не могут быть обусловлены реактивностью образца, так как и уменьшение площади контакта, и увеличение продольных размеров уменьшают собственную емкость образца, но в соответствии с предыдущим пунктом имеют противоположные влияния на виды ВАХ в свойствах образца.

4. Пролетные эффекты играют существенную роль в формировании шнуров только в том случае, когда увеличение длины образца влечет за собой увеличение пролетного времени носителей или снижает величину тока получения стабильного шнура.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маилов А.А. Переключающие приборы на основе аморфных полупроводниковых материалов. *Электронная техника, серия VI, «Микроэлектроника»*, 1971, (3), 3–13.
2. Усов Н.Н., Гредасов А.Ф., Ефимова Т.А. Переключатели из стеклообразных полупроводников. *Электронная техника, серия 2, «Полупроводниковые приборы»*, 1973, (4), 81–86.
3. А.С. 607502(СССР). *Полупроводниковый переключатель* (Абдуллаев Г.Б., Абдуллаев А.Г., Гусейнов Г.Д., Азимов З.А. и Карнаухов А.М.). 1978.
4. Годжаев Э.М., Абдуллаев З.М., Гусейнова Ш.М. *О переключающих свойствах тройных и четвертных халькогенидов типа TlSe*. М.: ЦНИИ „Электроника”, 1976, депонирован, № 3975/76.
5. Годжаев Э.М., Зарбалиев М.М. Эффект переключения в сплавах системы $TlInTe_2 - TlLnTe_2$. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1979, **15**(9), 1558–1560.
6. Годжаев Э.М., Садыгова Х.О. Вольт-амперные характеристики систем $TlInTe_2 - InGaTe_2$. *Изв. РАН. Неорганические материалы*. 1993, **29**(3), 337.
7. Haniyas M., Anagnostopoulos A.N. Negative –differential –resistance effects in the $TlGaTe_2$ ternary semiconductor. *Phys.Rev. B*. 1993, **160**(8), 4261–4266.

Поступила 14.02.11

Summary

The article deals with the results of research of current-voltage characteristic of $TlInSe_2$ thin films in a static mode depending on the length and the area of the contact. It has been found out that the effect of switching with memory is observed on $TlInSe_2$ thin films and that in order to get a stable switching it is necessary for the threshold current not to exceed the current of stabilization of a state with non-uniform current distribution over the cross-section.

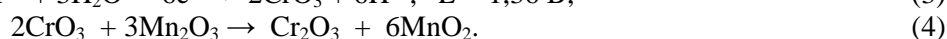
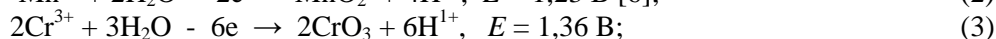
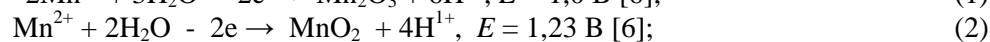
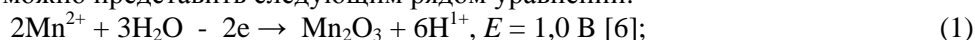
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ СООСАЖДЕНИЕ ОКСИДОВ Mn и Cr**В.М. Нагирный, С.В. Петриченко**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, petal@res.dp.ua*

В последнее время электролитические бинарные оксидные соединения привлекают к себе внимание более высокими удельными электрохимическими характеристиками по сравнению с соответствующими индивидуальными оксидами, что позволяет рассматривать их как перспективные катодные материалы для литиевых аккумуляторов. По данным работы [1], легирование электролитического V_2O_5 оксидами марганца и никеля повышает его разрядную емкость на 10–15 мас.%. Не менее существенным является тот факт, что электролитические оксиды MnO_2 и Cr_2O_3 , не проявляющие склонности к циклированию без предварительного термохимического литирования, в составе двойного оксида обнаруживают способность к многократному реверсированию тока с сохранением достаточно высокой устойчивой обменной емкости [2]. В этом аспекте особый интерес вызывают электролитические биоксиды Mn, Cr, характеризующиеся рядом специфических электрохимических характеристик [3], в определенной степени связанных с тем, что Cr_2O_3 самостоятельно не выделяется из собственного раствора. Эта проблема частично затронута в работе [4], однако приведенные в ней данные, касающиеся кинетики анодных процессов и фазообразования, нуждаются в уточнении и более углубленной интерпретации. В настоящей работе предпринята попытка заполнить этот пробел, что представляется целесообразным для оптимизации условий электролитического получения соответствующих биоксидов Mn, Cr и расширения представлений о природе протекающих на аноде процессов.

Электролиз проводили в стеклянной термостатированной ячейке объемом 0,2 дм³. Катодами служили гладкие пластины из технического титана ВТ-1. Анодные осадки получали в виде компактных покрытий на пластинчатых образцах из стали 12Х18Н9Т размером 10x10x0,3 мм при соотношении $S_a:S_k = 1:5$. Растворы готовили из реактивов марок Ч, ЧДА и дистиллированной воды. Для исследования использовали смешанные растворы сульфатов марганца и хрома с суммарной концентрацией 0,3–0,4 моль·л⁻¹ при соотношениях Mn:Cr=5:1–1:3. Опыты проводили при температуре $85 \pm 3^\circ C$ и pH 2,0–2,5, значения которых выбраны на основе предварительной экспериментальной проверки. Выход по току анодных осадков определяли весовым методом исходя из допущения, что весь полезный ток расходуется на выделение диоксида марганца (электрохимический эквивалент $1,64 \text{ г} \cdot (\text{А} \cdot \text{ч})^{-1}$). Поляризационные кривые (приведены в координатах $E-IgI_a$) снимали в трехкамерной ячейке на гладком пластинчатом аноде из стали 12Х18Н9Т ($S_a = 1 \text{ см}^2$) с шероховатостью поверхности, отвечающей классу V 7–8, при $S_a:S_k = 1:4$ в интервале $I_a = 0,5–50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Значения потенциалов измерены с помощью цифрового прибора ИЦ-4315 и приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения ($E = +0,225 \text{ В}$). Рентгеновский анализ анодных осадков осуществляли на установке ДРОН-2. Морфологию и микроструктуру осадков исследовали с помощью наноскопа (Digital instruments III) на тонких покрытиях анодных материалов (1,5–3,5 мкм). Для приближенной оценки количественного состава осадков использовали оксалатный метод химического анализа [5].

Зависимости выхода анодных осадков по току (ВТ) от плотности тока (I_a) представлены на рис. 1 в виде дугообразных кривых с максимумом при $I_a \approx 15 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, которые располагаются почти параллельно друг другу с понижением экстремальных точек в порядке увеличения относительного содержания хрома в растворе. Наблюдаемый при этом характер изменения ВТ обусловлен торможением скорости выделения MnO_2 замедленно протекающими совместно с ним реакциями образования Cr_2O_3 , которые сопровождаются заметным повышением анодной поляризации. Возможные в этом случае анодные реакции можно представить следующим рядом уравнений:



Реакции (1)–(3) могут протекать в две и более стадий, как, например, реакция (1) при участии хемосорбированного на анодной поверхности кислорода:

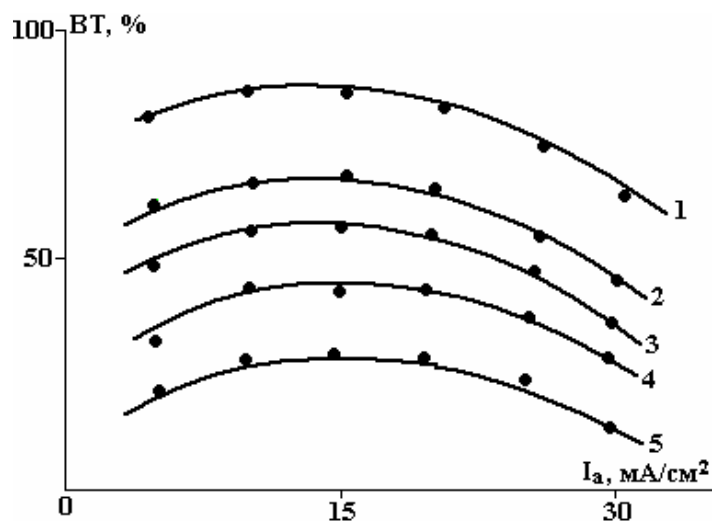
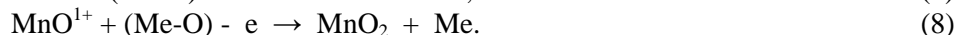
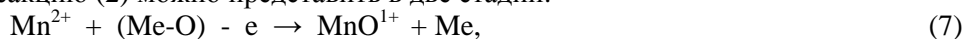


Рис. 1. Зависимость ВТ от I_a при осаждении MnO_2 и комбинации оксидов Mn, Cr из сульфатных растворов. Температура 85°C , pH 2-3. 1 – MnO_2 ; 2-5 – смешанные оксиды Mn, Cr при соотношениях $\text{Mn}:\text{Cr}$ в растворе: 2 – 5:1; 3 – 3:1; 4 – 1:1; 5 – 1:5

Исходя из этого реакцию (2) можно представить в две стадии:



Реакции (3), (4) указывают вероятный путь образования Cr_2O_3 , входящего в качестве легирующего компонента в состав биоксидного Mn, Cr -содержащего осадка.

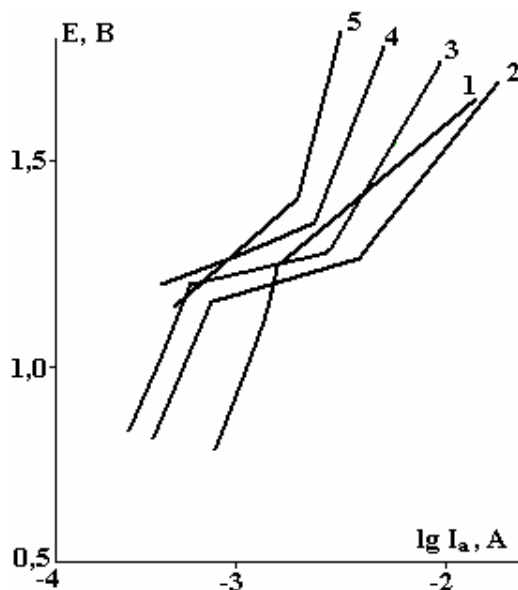
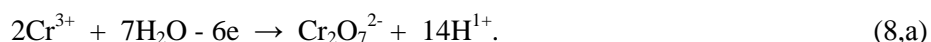


Рис. 2. Зависимости $E-\lg I_a$ суммарных анодных процессов выделения MnO_2 (1) и смешанных оксидов Mn, Cr при соотношении $\text{Mn}:\text{Cr}$ в растворе: 2 – 3:1; 3 – 1:3; 4 и 5 соответственно частные кривые осаждения MnO_2 и смешанных оксидов Mn, Cr из раствора MnSO_4 и из смеси его с $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с суммарной концентрацией $0,3-0,4$ моль \cdot л $^{-1}$. Температура 85°C , pH 2-3

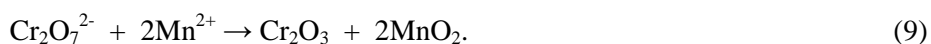
Приведенные соотношения находятся в удовлетворительном согласии с поляризационными характеристиками исследуемых анодных процессов. На рис. 2 представлены зависимости $E-\lg I_a$ суммарных (1-3) и частных (4, 5) процессов анодного образования монофазного MnO_2 и соосажденных Mn, Cr -оксидов из смешанных в разных соотношениях растворов MnSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Зависимости имеют вид ломаных кривых. Характер кривых и относительное расположение отдельных их участков свидетельствуют о сложной кинетике рассматриваемых анодных процессов. Так, кривая 1 анодного выделения оксида марганца в зависимости от величины поляризующего тока состоит из нижнего

восходящего участка, переходящего в верхний участок через небольшой промежуточный участок. Расположение и наклон нижнего участка кривой 1 связаны, очевидно, с изменением скорости диффузии и насыщением приповерхностного слоя раствора ионами Mn^{2+} , а также ростом концентрационной поляризации при увеличении анодной плотности тока. При этом возникают благоприятные энергетические условия для разряда ионов Mn^{2+} , обуславливающие переход на второй участок. Сравнительно низкий уровень анодной поляризации на данном участке ($\partial E/\partial \lg I_a = 0,18$ В) позволяет предполагать, что протекающий в этом случае анодный процесс реализуется наиболее вероятно по механизму (5)–(6) с образованием молекул Mn_2O_3 при незначительных энергетических затратах. Это согласуется с литературными данными [6], из которых следует, что выделению MnO_2 предшествует предварительное образование Mn_2O_3 . С повышением анодной поляризации достигаются предельный ток по ионам Mn^{3+} и возможность образования MnO_2 по схеме (7)–(8), реализующегося на верхнем восходящем участке кривой. Это достигается за счет скачкообразного качественного перехода через промежуточный соединительный участок, в пределах которого происходят усиление диффузии ионов Mn^{2+} и повышение их концентрации в приэлектродном слое раствора. Протекающий на этом участке процесс сопровождается увеличением анодной поляризации ($\partial E/\partial \lg I_a = 0,23$), что связано с повышенными энергозатратами электронного перехода и образования молекул MnO_2 .

Нижний и верхний прямолинейные участки кривой 2 из раствора с соотношением $Mn:Cr=3:1$ располагаются почти параллельно аналогичным участкам кривой 1 выделения оксида марганца. Различие заключается в наличии промежуточной площадки достаточно большой протяженности с наклоном, отвечающим угловому коэффициенту около 0,1 В. Верхний участок кривой 2 относительно кривой 1 расположен в области более низких анодных потенциалов, а нижний, наоборот, смещен в сторону некоторого их повышения. Нижний участок обязан, по-видимому, диффузионному насыщению поверхности анода ионами Mn^{2+} и частично Cr^{3+} при одновременном достаточно интенсивном выделении кислорода, что способствует некоторому снижению анодной поляризации. Соответствующие процессы реализуются уже на промежуточном участке кривой с преобладающей скоростью разряда Mn^{2+} и образования MnO_2 . Верхний участок кривой 2 отражает уже собственно процесс совместного образования оксидов Mn , Cr . Одновременно с этим происходит изменение структуры двойного слоя. Внедряясь в его плотную обкладку, ионы Cr^{3+} , обладающие большим, чем у ионов Mn^{2+} , ионным радиусом, стремятся вытеснить их из внешней обкладки благодаря электростатическому отталкиванию, что создает дополнительный энергетический барьер для разряда ионов базисного компонента. Однако природа этих процессов может быть значительно сложнее, так как ионы Cr^{3+} способны окисляться на аноде согласно реакции:



Адсорбция бихромат-ионов, образующихся в результате этой реакции на анодной поверхности, может приводить к возникновению своеобразного электростатического заслона, преодоление которого связано с дополнительными затратами энергии, обуславливающими соответствующее повышение анодной поляризации. Кроме этого, определенную роль в рассматриваемом аспекте может играть прямое химическое взаимодействие между ионами $Cr_2O_7^{2-}$ и MnO_2 в соответствии с реакцией:



При этом следует учитывать также влияние побочного выделения кислорода, возрастание интенсивности которого приводит к снижению ВТ основного процесса вследствие замедляющего эффекта совместной реакции образования Cr_2O_3 . Кривая 3 из раствора с соотношением $Mn:Cr = 1:3$ располагается в области более высоких анодных потенциалов по сравнению с кривой 2, однако по расположению она является почти точной копией последней с некоторым отклонением верхнего участка в сторону более высоких анодных потенциалов ($\partial E/\partial \lg I_a = 0,27$ В). Природа отвечающих кривой 3 анодных процессов аналогична выраженной соответственно в рамках кривой 2. Однако при этом скорость образования анодного продукта значительно понижается вследствие воздействия «замедляющего эффекта», обуславливающего рост анодной поляризации при совместном выделении MnO_2 и Cr_2O_3 .

Это подтверждается характером частных кривых выделения MnO_2 (4) и Mn, Cr (5). Соответствующие кривые сдвинуты в область более высоких анодных потенциалов и свидетельствуют о том, что основные процессы протекают при значительной анодной поляризации. На это указывают и достаточно высокие значения угловых коэффициентов участков кривых – 0,3 и 0,35 В соответственно.

Рассмотренная выше кинетика анодных процессов при осаждении диоксида марганца и совместно с легирующим компонентом Cr_2O_3 получает свое качественное выражение в структуре соответствующих анодных осадков. Характерной для осадков MnO_2 является крупнозернистая структура со слабо сглаженной поверхностью зерен, которую можно отнести к структуре блочного типа. Каждое зерно представляет собой сложный кристаллический агрегат со своей субструктурой. Ее образование связано с напластованием друг на друга многослойных кристаллических пакетов, боковые грани которых выступают в виде ступенек роста, отчетливо наблюдаемых на рис. 3,а. Формирование такой структуры возможно при зарождении кристаллов путем изначального образования двумерных кристаллических зародышей. Нарастивание их друг на друга приводит к образованию многослойных кристаллических агрегатов в виде упакованных пакетов, составляющих основу роста кристаллических зерен. Рост последних прекращается при обеднении прилегающей зоны ионами Mn^{2+} , что сопровождается усилением миграции ионов SO_4^{2-} , интенсивной адсорбцией кислорода, молекул воды и др.

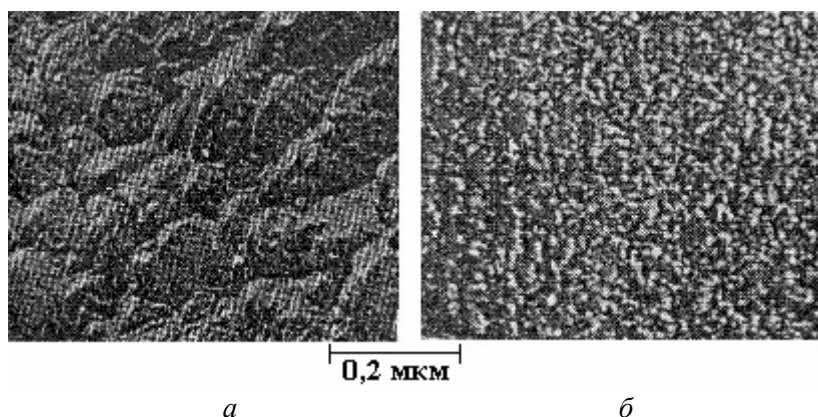


Рис. 3. Микроструктура осадков MnO_2 (а) и комбинации оксидов Mn, Cr (б), полученных из растворов с суммарной концентрацией $0,3\text{--}0,4$ моль \cdot л $^{-1}$ при температуре 85°C , pH 2–3 и соотношении $\text{Mn}:\text{Cr}$ в смешанном растворе 1:3

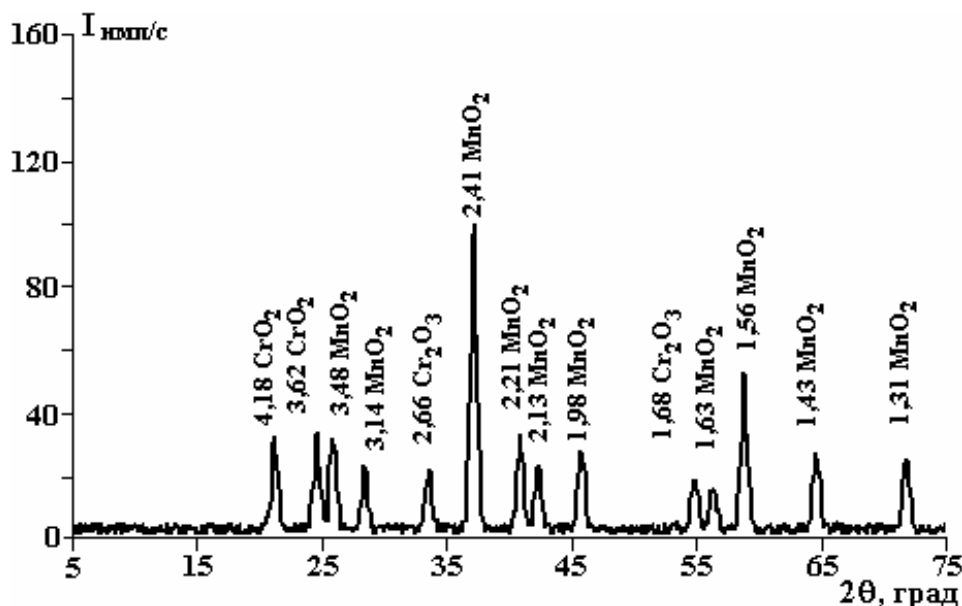


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма осадков комбинации оксидов Mn, Cr , полученных при соотношении концентраций $\text{Mn}:\text{Cr} = 1:3$ в растворе. I – интенсивность отражения; 2θ – угол Брегга (градус)

При соосаждении с MnO_2 легирующего компонента Cr_2O_3 структура осадков становится тонкозернистой, состоящей из нитеобразных кристаллитов, вытянутых нормально к поверхности анода (рис. 3,б). Величина впадин между ними и выступающих пиков почти одинакова. Кристаллические нити равномерно распределены на поверхности анода, образуя сглаженный однородный рельеф. Образование соответствующей структуры можно объяснить тем, что возникающие с опережением двумерные зародыши MnO_2 блокируются соосаждающимися молекулами Cr_2O_3 , препятствуя их про-

дольному развитию по поверхности основы. Это приводит соответственно к нормальному росту кристаллов путем быстрого наложения двумерных зародышей друг на друга в направлении зоны раствора с наиболее благоприятным диффузионным режимом.

По данным рентгеноструктурного анализа исследуемые Mn-Cr-содержащие оксидные осадки представляют собой смесь оксидов марганца и хрома (рис. 4). Это укрупненные оксидные агрегаты MnO_2 и обрамляющих их мелкие кристаллики оксидов Cr_2O_3 с включениями CrO_3 . Содержание оксидов хрома в комбинированных осадках колеблется в пределах 5–10 мас.% с более высокой его концентрацией при относительном увеличении содержания хрома в растворах.

Благоприятные условия для получения комбинированных оксидных осадков Mn,Cr с удовлетворительной адгезией к металлической основе достигаются путем их отложения на аноде из смешанного раствора $MnSO_4$ и $Cr_2(SO_4)_3$ в соотношении Mn:Cr = 3:1-1:1 при температуре 80–85°C, pH 2–3 и анодной плотности тока $I_a = 7,5-15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Заключение

Методом поляризационных кривых в координатах $E-\lg I_a$ исследована кинетика анодных процессов при электроосаждении монофазного MnO_2 и MnO_2 , соосажденного с оксидами хрома. Установлено снижение ВТ и скорости образования основного анодного продукта MnO_2 при соосаждении с Cr_2O_3 , выявлены закономерности изменения электродного процесса при электролитическом синтезе MnO_2 совместно с оксидом Cr_2O_3 .

Рассмотрены структура образующихся на аноде осадков и возможный механизм процесса фазообразования, проявляющегося в резком различии строения соответствующих осадков монофазного оксида MnO_2 и комбинации оксидов Mn и Cr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Le gal La Salle A., Guyomard D., Verbaerre A., Piffard Y. Syntesis Characterization and Elektrochemical Behavior of New V_2O_5 (Mn) Oxides. *Abstracts of the 9th Int. Meeting on Lithium Batt.* 12–17 Juli, 1998. Edinburg p. II, Thur 91.
2. Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagirny V.M. et al. Electrochemical synthesis of the cathode materials based on metal oxides for lithium secondary batteries. *Abstracts of the 197th Meeting of the Electrochemical Society.* Toronto, May 14–18, 2000. P. 105.
3. Ольшанская Л. Н., Попова С. С. Электрохимические характеристики металлооксидных материалов. *Материалы IV междунар. конференции „Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”*, Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С. 55–56.
4. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Литвин П.М., Шембель Е.М. Электролитический синтез бинарных оксидных систем на основе оксида марганца (II). *ЖПХ.* 2002, **75**(2), 221–226.
5. Кольтгоф И.М., Бельгер В.А., Спенсер В.А., Матсуяма Дж. *Объемный анализ.* М: ГИТИХИЛ, 1961. 840 с.
6. Агладзе Р.И. *Электрохимия марганца.* Тбилиси: АН Груз. ССР, 1969. 372 с.

Поступила 02.09.10

После доработки 11.04.11

Summary

Using the method of polarization curves ($E-\lg I_a$), kinetics of anodic processes at electrolytic co-deposition of MnO_2 and chromium oxides was investigated. It was found that co-deposition of chromium oxides led to substantial reduction of the current yield and speed of generation of the basic anodic product. Structure of combined residues of Mn and Cr formed on the anode differs from MnO_2 structure considerably, which is manifested by reduction in size of crystalline grains with simultaneous transformation thereof into columnar configuration. Formation of columnar (filamentary) structure is explained by advanced nucleation and growth of MnO_2 crystals, development of which along the base surface is blocked by molecules and microcrystalline aggregates of chromium oxide compounds. That provides for growth of developing grain normally to substrate surface by means of superposition of MnO_2 two-dimensional nuclei.

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ. Часть I. ЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА В МЕДНЫХ ОБОЛОЧКАХ

В.Н. Варюхин, П.К. Хиженков, И.М. Макмак, В.В. Сироткин, Л.К. Панченко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, skychyn@gmail.com

Введение

Малые частицы как функциональные материалы используются в технике и науке с первой половины XX века. В настоящее время спектр их применения чрезвычайно широк – от металлургии, машино- и приборостроения до химической промышленности, биологии и медицины. Качественные характеристики этих материалов (пластмассы, керамики, металлы и др. в чистом или комбинированном виде) отличаются большим разнообразием, а размерные могут колебаться от нано- до микрометров и более. В технологических процессах частицы используются как сырье, рабочее тело или исполняют инструментальные функции.

В современных технологиях часто возникает необходимость сочетания в частицах таких свойств, которыми могут обладать только различные по своей природе материалы.

Настоящая работа посвящена рассмотрению некоторых приемов, в основе которых лежат специфические свойства частиц. Увеличению этой специфической активности путем придания частицам магнитных свойств, например таких, какими обладает железо.

Металлическая медь как катализатор химических реакций

В современной электронной технике эпитаксиальные феррит-гранатовые пленки (ЭФГП) и монокристаллы зарекомендовали себя как в достаточной степени необходимые элементы в производстве средств памяти, микроволновой и магнитооптической техники [1–3]. Во многих случаях химическое травление таких пленок и монокристаллов является необходимой технологической ступенью в процессе изготовления конкретных технических устройств.

Наиболее широкое распространение в качестве травителя для феррит-гранатовых материалов получила ортофосфорная кислота, в которой при 170° С скорость травления достигает ~1 мкм/мин, а пороговой температурой, ниже которой реакция не идет, является 140° С. Высокая химическая стойкость ферритов – гранатов делает технологию их обработки достаточно сложной, что приводит к необходимости поиска новых методов интенсификации процессов травления в первую очередь путем увеличения скорости травления и расширения интервала рабочих температур травителей в сторону более низких. В [4] подробно исследовано влияние добавок ионов восстановителей (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+}) в смеси 85% ортофосфорной и 10% соляной кислоты в отношении 2:1 на скорость травления ЭФГП при различных температурах. Показано, что скорость травления можно существенно увеличить, однако при этом травильный раствор должен интенсивно перемешиваться, что необходимо для минимизации диффузионных приграничных слоев, препятствующих нормальному ходу реакции. Кроме того, наиболее эффективные растворы, как указывает сам автор работы [4], быстро разлагаются и теряют специфическую активность.

В [5] нами был предложен гетерогенный травитель для ЭФГП, основой которого является 80% ортофосфорная кислота, а в качестве катализатора используются частицы металлической меди размером от 1 до 10 мкм. Травитель прост в приготовлении и долговечен, но представляет собой неустойчивую, быстро расслаивающуюся под действием силы тяжести суспензию. По этой причине для поддержания частиц во взвешенном состоянии необходимо механическое перемешивание. Существует еще одна причина, по которой частицы катализатора в процессе травления должны находиться в подвижном состоянии. Скорость травления максимальна в точках контакта ЭФГП одновременно с кислотой и медью. По мере увеличения расстояния r между поверхностью ЭФГП и частицей меди скорость травления C падает. Зависимость $C(r)$ для $t = 140^\circ\text{C}$ приведена на рис. 1. Отсюда ясно, что любая неподвижная частица на поверхности ЭФГП станет причиной образования неровностей на обрабатываемой поверхности.

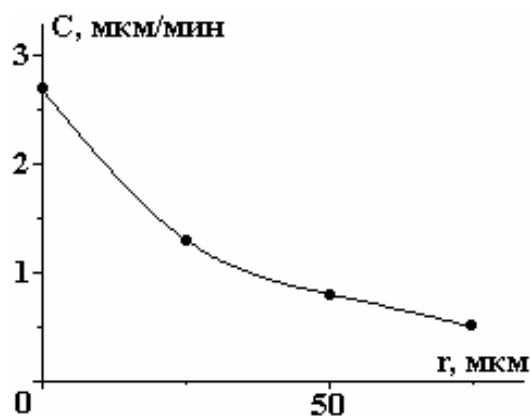


Рис. 1. Зависимость скорости травления ЭФГП от расстояния до частицы катализатора

Возможны два пути механического перемешивания частиц относительно обрабатываемой поверхности. Первый – это перемешивание кислоты, которая будет увлекать за собой частицы, и второй – придание вращательного (или возвратно-поступательного) движения обрабатываемому образцу в объеме травителя. Оба эти пути и даже их комбинированное применение недостаточно эффективны, так как частицы исполняют пассивную роль и могут возникнуть (и часто возникают) условия, при которых частица и ЭФГП оказываются неподвижными относительно друг друга. Из сказанного следует, что для устранения названных недостатков необходимо придать частицам катализатора собственную механическую активность, что можно достичь только одним способом – сделать частицы магнитными и, воздействуя на них переменным магнитным полем, перевести их в магнитооживленное состояние [6].

В экспериментах использовали намагниченные до насыщения частицы феррита бария, на которые методом вакуумного напыления наносились оболочки из металлической меди толщиной до 1 мкм. Контейнер с обрабатываемым образцом, кислотой, катализатором и нагревателем помещался в переменное магнитное поле соленоида, питаемого от сети переменного тока и генерирующего поле амплитудой 500 Э. Специфическая активность травителя испытывалась в интервале температур от 100 до 170°C [6]. В контроле травление осуществлялось без катализатора. В результате экспериментальной проверки было показано, что скорость травления многократно возрастает, а рабочий интервал температур травителя расширяется в сторону низких температур более чем на 50°.

Данный способ травления ЭФГП пригоден в основном для обработки малоразмерных объектов.

Лабораторные испытания показали, что эффект магнитооживления не ухудшает свойств травителя [5] и одновременно способствует улучшению качества обработки материалов, исключая возможность локальных растратов поверхности [6]. Однако описанный метод имеет один серьезный недостаток. Как известно, металлическая медь при вакуумном напылении отличается неудовлетворительными адгезивными свойствами, что особенно ярко проявляется при напылении ее на какие-либо материалы, находящиеся в микродисперсном состоянии. Кроме того, имеют место и другие технические трудности – частицы, на которые напыляется медь, должны находиться в вакууме во взвешенном состоянии. Такое состояние чаще всего достигается путем вибрационного псевдооживления. В итоге при тщательном соблюдении всех технических условий доля частиц с некачественным медным покрытием, выявляемая в процессе химической и магнитной сепарации, оказывается достаточно высокой и часто достигает 80–90% и более.

Медь в виде оболочек на частицах железа

Давно известен и успешно практикуется метод химического меднения крупноразмерных деталей и изделий из железа путем обработки поверхности в электролите, содержащем серную кислоту и сернокислую медь [7]. Как показали наши исследования, химическое меднение может применяться для получения высококачественных медных покрытий на микро- и наночастицах железа. Методом химической и магнитной сепарации установлено, что объем брака составляет не более 1–3%. По внешнему виду частиц определить толщину медного покрытия невозможно, поэтому для этого использовали следующую методику. Полученные и прошедшие сепарацию и отмывку частицы высушивали при комнатной температуре, прессовали под давлением $10\text{--}11 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$. Получали таблетки диаметром ~4 мм и толщиной 0,3 мм, которые в дальнейшем полировали и исследовали методами оптической микроскопии.

На рис. 2 приведена микрофотография шлифа, на которой хорошо видны зерна железа в объеме спрессованной до монокристаллического состояния медной матрицы. По полученной микрофотографии легко определить средние толщины медных оболочек на частицах железа, которые составляют примерно 1 мкм при среднем диаметре частиц ~ 3 мкм. Из вышесказанного видно, что метод химического меднения частиц железа существенно проще и эффективнее, чем метод вакуумного напыления.



Рис. 2. Микрофотография шлифа (пояснения – в тексте)

Здесь следует отметить, что микрочастицы меди, содержащие железное ядро, не могут быть приведены в подвижное состояние методом магнитооживления в переменном магнитном поле по причине малой коэрцитивности металлического железа. В работе [8] дается описание технического приема, изначально разработанного для несколько иных целей [9], который решает эту проблему. Суть приема заключается в том, что для перевода намагничивающихся частиц во взвешенное состояние используется не переменное магнитное поле, а магнитное поле с переменным направлением градиента. Наглядно это было продемонстрировано в следующем простом эксперименте [8]. Намагничивающиеся частицы помещали в пробирку и располагали ее между двумя электромагнитами, включающимися поочередно, частицы втягивались в межполюсное пространство и совершали вынужденные перемещения от полюса одного магнита к полюсу другого. При этом, в отличие от магнитооживления в переменном поле, допустимо использование как магнитотвердых, так и магнитомягких материалов, а слой можно локализовать в любом участке пробирки. С целью достижения последовательной во времени очередности включения электромагнитов последние подключались к цепи питания параллельно и через диоды. Эксперименты показали, что для нано- и микрочастиц железа одной из наиболее эффективной частоты является $f = 50$ Гц, что существенно упрощает технологию процесса за счет исключения необходимости использования генерирующей и усиливающей аппаратуры.

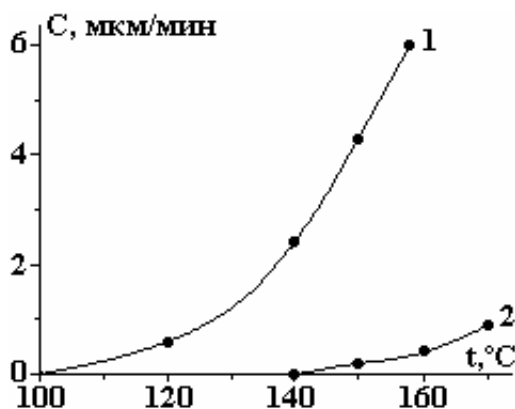


Рис. 3. Зависимость скорости травления ЭФГП от температуры при наличии (1) и отсутствии (2) катализатора

Экспериментально исследованы зависимости скорости травления ЭФГП от температуры в ортофосфорной кислоте при наличии и отсутствии катализатора, находящегося в магнитооживленном

состоянии (рис. 3). Приведенная зависимость, полученная при использовании химически медненных микрочастиц железа, приводимых в движение переменным градиентом магнитного поля, качественно и количественно не отличается от ранее полученных аналогичных зависимостей [6].

Использование частиц железа с медным покрытием, получаемым химическим путем, естественно, не ограничивается описанными примерами и может оказаться полезным в большом ряду химических процессов, протекающих с применением твердофазных катализаторов.

Заключение

Медные оболочки, наращенные на частицы железа, могут служить не только в качестве катализатора, но выполнять и другие функции. В стоматологии для улучшения качества obturation канала зубного нерва такие частицы можно использовать в качестве магнитного наполнителя пломбировочного материала. В [10, 11] было показано, что использование ферронаполненных цементов при одновременном действии магнитных полей значительно улучшает качество obturation корневого канала, что предотвращает вероятность последующих осложнений и возникновения хронических верхушечных периодонтитов. При прессовании покрытых медными оболочками частиц железа легко получить композиционный материал, сочетающий электрические свойства металлической меди и ферромагнетизм железа. Такой материал может найти применение в электротехнике. Кроме того, дискретное распределение в объеме меди частиц железа изменяет акустические характеристики композита, делая их отличными от свойств как чистой меди, так и чистого железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балбашов Л.М., Червоненкис А.Я. *Магнитные материалы для микроэлектроники*. М., 1979. 216 с.
2. Эшенфельдер А. *Физика и техника цилиндрических магнитных доменов*. М., 1983. С. 253, 256.
3. О'Делл Т. *Магнитные домены высокой подвижности*. М., 1987. 197 с.
4. Klages С.Р. Dissolution of iron garnet LPE layers in acidic solutions containing reducing agents. *Mat. Res. Bull.* 1984, **19**(10), 1329–1336.
5. Автор. свид. СССР № 1215387. *Травитель для феррит-гранатов*. Хиженков П.К. Заявл. 03.07.1984.
6. Khizhenkov P.K. Magnetizing particles in the chemical treatment catalysis of epitaxial ferrite-garnet films. *Magnetohydrodynamics*. 1995, **31**(1), 105–107.
7. Попилов Л.Я. *Советы заводскому технологу: Справочное пособие*. Л.: Лениздат, 1975. 264 с.
8. Khizhenkov P.K., Makmak I.M., Mironova G.I. Self-scattering and space localization of a magnetic fluidization layer. 2. *Magnetohydrodynamics*. 1996, **32**(3), 372–374.
9. Khizhenkov P.K., Makmak I.M., Mironova G.I., Svirchkov V.N. The improved method magnetic fluidization for medical application. Abstract of the International Conference on Magnetism. 1997. 27 July–1 august 1997. Cairus Convention Centre, Australia. ICM, 1997. K2–49.
10. Khizhenkov P.K., Svirchkov V.N., Magonov B.V. Test of the application of magnetizable fluids and suspensions in experimental medicine. 3. Obturation of the tooth canal. *Magnetohydrodynamics*. 1993, **29**(1), 107–108.
11. Хиженков П.К., Енглезі Г.В. Індуктивна радіочастотна гіпертермія та наднизькочастотна магніто-терапія апікальних періодонтитів. *Медицина транспорту України*. 2005, (3),(15). С. 75–78.

Поступила 24.11.10

Summary

The catalytic properties of metal copper in chemical reactions between ferrite – garnet materials and orthophosphoric acid are described. It is shown that the most qualitative reactions are with copper coated nano- and microparticles of iron and etching agent stirred by magnetic fields. The metal copper is formed on iron particles by electro less method through reaction between iron particles and aqueous solution of copper vitriol and sulphuric acid, the stirring is the most effective with the application of variable magnetic field gradient.

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ. Часть II. ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

В.Н. Варюхин, П.К. Хиженков, И.М. Макмак, В.В. Сироткин, Л.К. Панченко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, skychyn@gmail.com

Введение

В первой части этой работы [1] была показана возможность химического формирования оболочек меди на микрочастицах железа и приведены примеры их использования в качестве катализаторов химических реакций, исходного сырья для получения композиционных материалов и другие. Однако медь не является единственным металлом, для которого в мелкодисперсном состоянии можно найти (и находят) практическое применение в технике и науке. Такие металлы, как, например, золото, серебро, платина, в силу своей уникальной коррозионной стойкости, высокой электропроводности или каталитической активности считаются незаменимыми в определенных технических отраслях. Придание частицам этих металлов ферромагнитных свойств может способствовать расширению их технологических возможностей. В современной технике широко распространены электро- и гальванохимические методы нанесения покрытий на разнообразные изделия с целью повышения их коррозионной и износостойкости, электропроводности и других свойств поверхности. Как показывает опыт работы, химические технологии металлизации и пассивирования поверхностей крупногабаритных изделий легко переносятся на микро- и даже нанодисперсные материалы. В то же время информации о применении более эффективных технологий, например гальванических для формирования высококачественных оболочек на поверхностях малых частиц, в научной и технической литературе недостаточно. Описанию отдельных конкретных примеров химической модификации поверхностей микрочастиц и новых направлений их практического использования и посвящена настоящая работа. Приведена также разработанная нами гальванохимическая технология формирования металлических оболочек на поверхностях токопроводящих микро- и наноразмерных феррочастиц.

Химические методы модификации поверхности микрочастиц железа и других материалов

В современной химии широко известны каталитические свойства платины и палладия, которые с целью увеличения специфической активности часто используют в виде черной (тонкодисперсных порошков) или сеток. Эффективность работы таких катализаторов и спектр их применений можно существенно увеличить за счет придания им ферромагнитных свойств, как это было показано на примере меди в [1].

Палладирование частиц железа легко осуществить следующим способом. Готовят электролит: соль двухвалентного палладия – 10–12 г/л; аммиак 25% – 8–10 мл; гипофосфит натрия – 3–5 г/л; пирофосфат натрия – 50–80 г/л; фторид аммония – 13–15 г/л [2]. В полученный электролит вносят необходимое количество порошка железа (размер частиц 0,1–5,0 мкм). Реакцию проводят при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 20–30 мин. Перемешивание осуществляется как механически, так и путем действия магнитного поля с переменным градиентом.

Для получения платиновых покрытий можно использовать электролит следующего состава [2]: платина хлорная – 10 г/л; натрий хлористый – 200 г/л. Готовый раствор при перемешивании доводят до кипения, после чего вносят в него порошок железа, не прекращая перемешивания. Время реакции подбирают таким образом, чтобы толщина покрытия составляла ~ 1 мкм.

Полученные таким образом порошковые катализаторы используют в виде подвижных нитчатых структур, формирующихся под действием внешних магнитных полей с переменным направлением градиента напряженности поля ($H_{\Delta\Delta}$). Скорость реакции увеличивается в 2–5 и более раз. Увеличение эффективности (скорости) катализа достигается за счет микроперемешивания частиц, которые в объеме «нитей» хаотически перемещаются относительно друг друга, обеспечивая ускорение от-

вода от каталитических поверхностей продуктов реакции и попадание на освобожденные поверхности новых порций исходных реагентов. Нитевидные структуры, состоящие из движущихся относительно друг друга частиц, находятся во взвешенном состоянии и также перемещаются относительно друг друга, дрейфуя в межполюсном пространстве и при достаточно большом количестве заполняют это пространство практически равномерно, образуя однородный слой кипящих частиц. Приведенный тип магнитного перемешивания частиц в растворах реагирующих веществ в отличие от традиционного магнитооживления обеспечивает локализацию катализатора в межполюсном пространстве электромагнитов (а не разброс частиц за пределы действия магнитного поля), что делает возможным непрерывную прокачку (одно- или многократную) реагирующей смеси. Данное преимущество магнитооживления в $N_{\Delta\Delta}$ позволяет выполнять непрерывный отбор продуктов реакции и делает возможным поступление новых реагентов в реактор без его остановки, то есть превращает дискретный во времени процесс в безостановочный.

Бурное развитие электротехники требует постоянного расширения ассортимента функциональных материалов, соединяющих в себе самые разнообразные свойства, например ферромагнетизм с высокой электропроводностью, электропроводность с высокой износостойкостью и др. Поставленные цели достигают, как правило, с помощью создания новых композиционных материалов. Получение таких материалов легко осуществлять путем химического осаждения одного металла на поверхность частиц другого металла с последующей их обработкой методами прессования, спекания и др. Таким образом, на поверхности частиц железа легко получить оболочки из серебра, золота и других металлов, обладающих высокой электропроводностью. Магнитной фазой подобных композиционных материалов, кроме железа, могут служить никель, кобальт и их сплавы. Такого рода композиты могут использоваться в качестве контактов реле, герконов и таких подвижных контактов, как, например, токосъемники в электрическом транспорте. В последнем случае предпочтительнее брать композиционный материал из графитовых микрочастиц в медных оболочках; при этом в процессе трения и разрушения контактирующей поверхности графит будет выполнять функцию сухой токопроводящей смазки. В этом и многих других случаях использование химических методов нанесения покрытий может оказаться (и часто оказывается) качественно недостаточным для нормального функционирования изделия. Существенно более высокие качественные характеристики покрытий получаются при использовании гальванохимических методов.

Метод гальванического нанесения покрытий на микрочастицы

Одна из целей настоящей работы – разработка гальванических методов нанесения металлических покрытий на поверхность магнитных токопроводящих микрочастиц. Главным отличием гальванотехники является использование электрических токов, и в случае осаждения металлов на поверхность каких-либо деталей или изделий последние представляют собой катод.

Необходимость непрерывного подведения электрического тока к каждой отдельной микрочастице при одновременном движении ее с целью предотвращения неравномерного нарастания покрытия представляет собой одно из основных препятствий применения гальванических методов для работы с микрочастицами. Традиционными способами перемешивания (механическим, барбатированием, вибрационным) добиться устранения отмеченных недостатков невозможно, так как частицы либо увлекаются потоком электролита и уносятся в объем и утрачивают контакт с катодом, либо принудительно перемещаются по поверхности катода, сохраняя при этом кластерное состояние. С целью устранения факторов, препятствующих нормальному течению процесса гальванической обработки частиц, мы использовали метод магнитооживления в поле с переменным направлением градиента напряженности [3].

Лабораторные испытания гальванохимического метода осаждения металлических покрытий на микрочастицы железа проводили по следующей схеме. Под дном гальванической ванны помещали два электромагнита, которые подключались к цепи питания через диоды таким образом, чтобы магниты включались по очереди на каждом полупериоде колебания переменного тока. На дне ванны над полюсами электромагнитов помещали плоский графитовый катод, который одновременно выполнял функцию подложки для частиц. Анод располагали над катодом, включали питание электромагнитов, питание для гальванической ванны и заполняли ее электролитом. При включении электромагнитов частицы железа начинали двигаться, совершая возвратно-поступательное перемещение по поверхности катода, не образуя при этом стабильных агрегатов. Таким образом, каждая частица непрерывно контактирует с катодом, становясь практически его составной частью (его продолжением). Находясь в движении, каждая частица постоянно меняет свою ориентацию в межэлектродном пространстве, что способствует равномерному по всей ее поверхности формированию покрытия. Амплитудно-

частотные характеристики электромагнитов зависят от многих параметров (размеров и материала частиц, вязкости и объема электролита) и выбираются опытным путем.

С использованием этой методики были получены медные оболочки на частицах графита, в состав которого предварительно вводили наноразмерные ($r \sim 5\text{--}10$ нм) частицы железа при объемном соотношении Fe: графит – 1:4. Из омедненных частиц графита методом прессования получали токо-съемники, предназначенные для работы в скользящем режиме. При этом содержащиеся в композиционном материале графит и наночастицы железа в процессе эксплуатации выполняют функцию смазки.

Такие скользящие контакты более прочны и долговечны, чем выполненные из чистого графита, и превышают их по электротехническим характеристикам: удельное сопротивление ρ графита равно $800 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а полученного нами композиционного материала – $2\text{--}3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Меднографитовые токосъемники в отличие от графитовых не являются хрупкими и по пластичности приближаются к пластичности меди и практически не уступают ей по твердости (для меди $H_B = 52 \cdot 10^7$ Н/м², для нашего прессованного композиционного материала $H_B = (44 \pm 2) \cdot 10^7$ Н/м²). Срок эксплуатации прессованных композиционных медь-железо-графитовых токосъемников увеличивается в 12–15 раз.

Химическое пассивирование нано- и микрочастиц железа

Перспективность применения ферроколлоидов и суспензий в медико-биологических исследованиях и клинике в настоящее время не вызывает сомнений, а спектр этих применений чрезвычайно широк [4–6]. В этой части работы приведены примеры применения рентгеноконтрастных частиц в медицинских экспериментах. Так, магнитные жидкости (МЖ) служат рентгеноконтрастными агентами для диагностики полостных органов, в частности желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) [7, 8].

Область применения рентгеноконтрастных средств не ограничивается исследованиями ЖКТ. Например, в экспериментальной травматологии существенное место занимает микроангиография. Репаративная регенерация кости после перелома тесно связана с васкуляризацией и зависит от степени расстройства кровоснабжения и скорости его восстановления. Углубленное исследование характера васкуляризации в таких случаях позволит решить проблему управления процессом репаративной регенерации целенаправленным воздействием на регионарное кровообращение.

Одной из трудностей, связанных с изучением внутрикостной кровеносной системы в эксперименте, является контрастирование сосудистого русла. Суть проблемы заключается в том, что после введения в кровеносную систему рентгеноконтрастной взвеси кость необходимо декальцинировать в растворе азотной кислоты. По этой причине долгое время единственным подходящим контрастным агентом оставался сульфат бария [9], явно не удовлетворявший требованиям экспериментаторов. В [10] был предложен новый способ получения анатомических препаратов, согласно которому для заполнения сосудов использовали взвеси сульфата свинца или нитрата висмута, а реакция с декальцинирующим раствором предотвращалась путем предварительного насыщения раствора азотной кислоты этими же соединениями. Несмотря на ряд недостатков, например возможность брака в результате коагуляции частиц в микрососудах, применение этого способа позволило получить ряд новых результатов [11, 12], но, как показал опыт, оставалась еще возможность повышения качества препаратов за счет увеличения плотности и равномерности заполнения сосудистой сети контрастной взвесью. Применение ультразвуковой и механической вибрации в этом случае неэффективно. Однако если использовать магнитные рентгеноконтрастные частицы, то желаемое уплотнение взвеси в сосудах можно осуществить за счет воздействия переменного магнитного поля.

Здесь возникает необходимость подбора материала частиц, сочетающего коррозионную стойкость с высоким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей. Среди веществ, отвечающих предъявленным требованиям, выделяются применяемые в магнитоэлектронике редкоземельные ферриты гранатов и ортоферриты $R_3Fe_5O_{12}$ и $RFeO_3$, где R – редкоземельный элемент. Магнитные свойства соединений этого класса подробно описаны в [13]. Положение лантаноидов в системе элементов в комплексе с высокой удельной плотностью d их ферритов (для гранатов в ряду R от лантана до лютеция d возрастает от 5,67 до 7,14 г/см³ [13]) обеспечивает им коэффициент поглощения рентгеновских лучей в 2–3 раза более высокий, чем у сульфата бария. Благодаря этому свойству соединения лантаноидов в качестве рентгеноконтрастных сред успешно конкурируют с традиционно применяемыми препаратами [14].

Феррогранаты и ортоферриты лантаноидов обладают уникальной коррозионной стойкостью: при комнатной температуре они не реагируют ни с одной кислотой. Исключение составляют лишь ортофосфорная и серная кислоты при температуре 140–160°C. Это свойство, оцениваемое в нашем случае как достоинство, в технике создает множество проблем, и поиск эффективных путей химиче-

ской обработки ферритов гранатов и ортоферритов представляет собой самостоятельное направление в технологии магнитомикроэлектроники [1].

Для частиц ферритов гранатов и ортоферритов частота 50 Гц является докритической, то есть вызывает заметную вибрацию частиц. Это позволяет использовать в качестве источника поля электромагнит, питаемый непосредственно от сети переменного тока. В экспериментах использовали эрбиевый, иттербиевый и самариевый ферриты со структурой граната, а также самариевый ортоферрит.

Несмотря на высокое качество получаемых препаратов, данный метод обладает одним весьма существенным недостатком – труднодоступностью и высокой стоимостью лантаноидов. Однако указанный недостаток не является непреодолимым. Хорошо известно, что многие металлы и некоторые их соединения реагируют с разбавленными кислотами (например, серной и азотной) и растворяются в них. Эти же металлы и их соединения не реагируют с концентрированными кислотами, а некоторые из них, в частности железо, пассивируются. После обработки железа концентрированной азотной кислотой оно теряет способность реагировать и с разбавленной HNO_3 . Данный способ пассивирования используется в технике для обработки крупноразмерных деталей, но, как показали наши эксперименты, он пригоден и для обработки железа в порошковом (нано- и микроразмерном) состоянии. Обработка мелкодисперсного порошка (0,1–1,0 мкм) в концентрированной азотной кислоте в течение 10–20 мин приводит к потере способности реагировать с 10% раствором HNO_3 в H_2O . Наблюдения проводились в течение утроенного времени, необходимого для полного технологического цикла получения рентгеноконтрастного препарата костной ткани, то есть 30–50 и более дней.

В целом технология получения рентгеноконтрастных анатомических препаратов внутрикостной кровеносной системы и контактных топоангиограмм сводится к следующим операциям. Частицы железа с пассивированной в концентрированной HNO_3 поверхностью промывали дистиллированной водой методом декантации, переносили в 1–2% водный раствор желатина и диспергировали до однородного состояния. Голень собаки (так как особый интерес представляют двойные переломы длинных трубчатых костей) помещали в поле электромагнита с переменным направлением градиента, обеспечивающего величину напряженности $H \sim 500$ Э, и через бедренную артерию под физиологическим давлением вводили полученную взвесь. Через сутки исследуемую кость извлекали из мягких тканей вместе с надкостницей и фиксировали в 10% растворе формалина в течение 3–5 суток. Далее ее декальцинировали в 10% растворе азотной кислоты. Полученную декальцинированную кость в зависимости от цели эксперимента рассекали на срезы необходимой толщины (как правило, до 5 мм) и проекции, которые в дальнейшем исследовали рентгенологическими методами.

Согласно полученным экспериментальным данным плотность заполнения частицами сосудистой сети может достигать 70–75% по объему. Как известно, качество контактных топоангиограмм зависит не только от коэффициента ослабления рентгеновского излучения применяемого контрастирующего вещества, но и от длины волны излучения, и в конечном итоге – от чувствительности используемых фотоматериалов.

В силу этих причин получаемые по приведенной методике рентгенограммы не уступают по качеству рентгенограммам, получаемым по методам, предложенным ранее в работах [10, 15]. Кроме того, исключается возможность появления бракованных препаратов, что очень важно, так как характер ревазуляризации отломков исследуют в различные сроки после перелома (1, 25, 75, 100 и 160 дней [11]), и для успешного проведения эксперимента ранее приходилось дублировать количество животных.

Заключение

Частицы железа в качестве носителей металлов-катализаторов, таких как, например, платина, палладий и др., увеличивают скорости катализируемых реакций в 2–5 и более раз при микроперемешивании в магнитном поле с переменным градиентом. С помощью электрохимического серебрения и золочения феррочастиц легко получить композиционные материалы, обладающие высокой электропроводностью и магнитными свойствами. Полученные из таких материалов контакты более дешевы и эффективны, чем получаемые путем напыления на уже готовые изделия или изготовленные из чистого серебра или золота. В случае невозможности нанесения качественных металлических покрытий на токопроводящие частицы электрохимическим путем можно использовать разработанный авторами и приведенный в данной работе гальванический метод металлизации частиц.

В экспериментальной медицине пассивирующие частицы железа способны с успехом заменить применяемые до настоящего времени малоэффективные или дорогостоящие рентгеноконтрастные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варюхин В. Н., Хиженков П. К., Макмак И. М., Сироткин В. В., Панченко Л.К. Нано- и микрочастицы железа с модифицированной поверхностью и перспективы их практического использования.

- Часть I. Частицы железа в медных оболочках. *Электронная обработка материалов*, 2011, **47**(5), 28–31.
2. Попилов Л.Я. *Советы заводскому технологу: Справочное пособие*. Л.: Лениздат, 1975. 264 с.
 3. Khizhenkov P. K., Makmak I. M., Mironova G.I. Self-scattering and space localization of a magnetic fluidization layer. 2. *Magneto hydrodynamics*. 1996, **32**(3), 346–348.
 4. Фертман В. Е. *Магнитные жидкости: Справочное пособие*. Минск: Вышэйшая школа. 1988, 184 с.
 5. Хиженков П.К., Билобров В.М., Поляк М.С., Крюков Н.В. Рентгеноконтрастная ферросуспензия. *Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине*. Сухуми, 1989. 129–133.
 6. Хиженков П.К., Проскура В.Б., Сверчков В.Н. Магнитная вибрация в медицинском эксперименте. *Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине*. Сухуми, 1991. 136–138.
 7. Проскура В.Б., Хиженков П. К., Билобров В.М. Достижения в области применения магнитных жидкостей в экспериментальной травматологии и хирургии. *Вопросы травматологии и ортопедии*. Донецк, 1994. 162–167.
 8. Khizhenkov P.K., Bilobrov V.M., Proskura V.P. Test of the application of magnetizable fluids and suspensions in experimental medicine. 1. X-ray contrasting of cavity organs and vessels. *Magneto hydrodynamics*. 1993, **29**(1), 94–96.
 9. Дубров Я.Г., Оноприенко Г.А. Метод контрастной микроангиографии при изучении сосудов костной ткани в эксперименте. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 1968, № 8, 56–59.
 10. СССР Автор. свид. № 995794. Хиженков П.К., Проскура В.Б., Билобров В.М., Барьяхтар Ф.Г. Способ получения рентгеноконтрастных анатомических препаратов. *Открытия. Изобретения*. 1983, № 6, 16.
 11. Проскура В.Б. Рентгенологические особенности сосудистой сети отломков двойного перелома длинной кости. *Вестник рентгенологии и радиологии*. 1987, (4), 42–46.
 12. Проскура В. Б., Билобров В. М., Чугай А. В., Хиженков П.К. Закрытые двойные переломы диафиза большеберцовой кости в эксперименте. *Закрытые диафизарные переломы длинных трубчатых костей*. Л., 1989. 137–144.
 13. Яковлев Ю. М., Генделев С.Ш. *Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике*. М.: Сов.радио, 1975. 360 с.
 14. US 4647447 1987. 03. 03, Gries H., Rosenberg D., Weinman H. –J. *Diagnostic media*.
 15. СССР Автор. свид. № 1803125. Хиженков П.К., Проскура В.Б., Червинский А.Ю., Билобров В.М. Способ получения рентгеноконтрастных анатомических препаратов кости. *Открытия. Изобретения*. 1993, (11), 22.

Поступила 25.02.11
После доработки 03.05.11

Summary

A possible application of the iron nano- and microparticles as carriers of palladium and platinum catalysts is shown. The increase of efficiency of the catalytic activity by a factor of 2 up to 5 is achieved by micromixing the reactive medium by means of magnetic fields with variable direction of magnetic intensity gradient. It is also possible to prepare such composite materials as iron – silver, iron – gold for application in electrical engineering. Procedures are described for the obtaining of catalytic and conducting materials based on chemical deposition of metals on iron particles. A possibility is shown for using the galvanic and engineering methods to form metallic sheathing on particles of magnetic current – carrying materials. The resistivity of copper sliding contacts obtained with using of the suggested method and containing graphite and iron microinclusions is $\rho = 2-3 \cdot 10^{-6}$ Ohm-cm, whereas graphite sliding current collectors are of $\rho = 800 \cdot 10^{-6}$ Ohm-cm. At the same time, the wear resistance becomes 12–15 times higher as well as the operation life. It is shown that chemical passivation of the surface of nano- and microparticles of iron can prevent them from reaction with diluted nitric acid. Prospects for the iron particles utilization in X-ray contrasting anatomical preparations of intraosteal blood system have been investigated. To increase the density of capillary net filling with contrast particles it is proposed to apply the magnetic field with variable direction of magnetic intensity gradient in the course of technological process. It enables the density of intraosteal capillary net filling to reach 75% of the nolume.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Н.Д. Кошель*, М.В. Костыря**

* Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, kkknd@ua.fm

** Институт транспортных систем и технологий НАН Украины,
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина, kmv@westa-inter.com

Введение

Для построения любых математических моделей химических источников тока необходимыми элементами являются уравнения кинетики электродных процессов. Они имеют вид локальной поляризационной характеристики $E(i, \tau)$ на малом однородном участке поверхности электрода.

Для процессов в жидких растворах теоретически сформулированы строгие закономерности электрохимической и диффузионной кинетики. В твердофазных реакциях ситуация сложнее. Главное влияние на кинетику процесса оказывают строение, физико-химические свойства и условия массопереноса в объеме твердофазного реагента. Из-за различия типов активных веществ химических источников тока и механизмы электродных процессов в них разнообразны. Поэтому можно утверждать, что единого кинетического механизма в твердофазных системах не существует. Поэтому и кинетические модели конкретных процессов требуют индивидуального подхода.

Математическая модель кинетики процесса на твердофазном электроде $E(i, \tau)$ должна учитывать размер частиц, удельную электропроводность, коэффициент диффузии подвижного компонента в кристаллической решетке. Некоторые параметры могут изменяться в зависимости от степени заряженности активного вещества. Такая кинетическая модель является нестационарной и достаточно сложной. Она может быть решена только численными методами, хотя известны и современные попытки аналитического описания некоторых простых систем [1, 2]. Обычно же для описания локальной кинетики аналогичных сложных объектов приходится использовать в разной мере формализованные соотношения с эмпирическими параметрами [3].

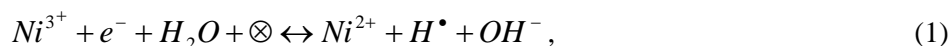
В настоящем сообщении представлена локальная кинетическая модель оксидно-никелевого электрода $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, основанная на использовании понятия коэффициентов активности участников реакции в твердой фазе.

Объект исследований

Рассматривается модель единичной частицы NiOOH в виде плоского кристалла толщиной h [4]. Кристалл моделирует повторяющийся фрагмент частицы с удельной поверхностью $S/V = 1/h \text{ см}^2/\text{см}^3$. Через одну грань кристалла протекает разрядный ток плотностью $i_s \text{ А}/\text{см}^2$. Объемная плотность тока равна $i_v = i_s/h \text{ А}/\text{см}^3$. Протоны при разряде перемещаются в направлении, перпендикулярном рабочей грани, в глубь кристалла. Тильная плоскость, параллельная рабочей грани, является электронным контактом. Такая модель соответствует тонкому пористому электроду, изготовленному из частиц диаметром $2h$, в котором можно принять распределение по глубине однородным.

Расчет потенциалов

Электродную реакцию, определяющую потенциал, можно записать в ионной форме таким образом [5]:



где H^\bullet – протон; \otimes – нейтральная протонная вакансия, заполняемая в разрядном процессе ионом водорода.

Равновесный термодинамический потенциал E_p реакции (1) в соответствии с уравнением Нернста определяется состоянием поверхностного слоя кристалла. Он может быть представлен выражением

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^{\otimes} \cdot C_{H_2O}}{C^{\bullet} \cdot C_{OH}}, \quad (2)$$

где C^{\otimes}, C^{\bullet} – переменные концентрации подвижных частиц (протонных вакансий и протонов) в поверхностном слое. В силу правила электронейтральности твердой фазы отношение C^{\otimes}/C^{\bullet} эквивалентно отношению концентраций окисленной и восстановленной форм активного вещества $[Ni^{+3}]/[Ni^{+2}]$. Обе эти формы физически являются одними и теми же неподвижными атомами никеля с одинаковой постоянной концентрацией. Поэтому единичное отношение концентраций обеих форм входит как константа в постоянную часть уравнения (2).

Для удобства записи под знак логарифма в (2) введем множитель, равный единице и содержащий предельные значения концентраций протонов и протонных вакансий $C_{MAX}^{\bullet}, C_{MAX}^{\otimes}$:

$$\frac{C_{MAX}^{\bullet}}{C_{MAX}^{\bullet}} \times \frac{C_{MAX}^{\otimes}}{C_{MAX}^{\otimes}} = 1. \quad (3)$$

Константы $C_{MAX}^{\bullet}, C_{MAX}^{\otimes}$ приблизительно одинаковы и равны концентрации ионов никеля. Небольшое различие связано с разной плотностью кристаллов $NiOOH$ и $Ni(OH)_2$. С учетом множителя (3) уравнение (2) можно переписать, вводя отдельные слагаемые–константы:

$$E_p = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{MAX}^{\otimes}}{C_{MAX}^{\bullet}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{OH^-}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C^{\otimes}}{C_{MAX}^{\otimes}} \times \frac{C_{MAX}^{\bullet}}{C^{\bullet}} \right). \quad (4)$$

В стандартных условиях щелочного электролита сумма первых двух слагаемых является известной константой E^0 , равной + 0,49 В. При избытке электролита изменения концентрации воды и OH^- -ионов малы. Это позволяет ввести и третье слагаемое в постоянную часть. Такая форма записи уравнения (2) с аргументом логарифма $C^{\otimes}/C^{\bullet} = \alpha_z / (1 - \alpha_z)$, где α_z – степень заряженности электрода, общеизвестна.

Однако уравнения (2) и (4) неприменимы в расчетных алгоритмах. Стандартная величина $E^0 = +0,49$ В соответствует в уравнении (2) условию $C^{\otimes}/C^{\bullet} = 1$. Так как обе эти величины взаимосвязаны соотношением

$$C^{\otimes} + C^{\bullet} = C_{MAX} \approx \text{const}, \quad (5)$$

то стандартное состояние должно наблюдаться при $\alpha_z \approx 0,5$. В граничных же состояниях, при $C^{\bullet} \rightarrow 0$ или $C^{\otimes} \rightarrow 0$, согласно (4) $E_p \rightarrow \infty$. Однако в действительности термодинамическое значение потенциала $E^0 = +0,49$ В наблюдается именно на полностью заряженном электроде $C^{\bullet} \rightarrow 0$. Указанное противоречие иногда устраняют [6,7] путем введения в уравнение Нернста (2) дополнительного слагаемого $A \cdot (1 - \alpha_z)$, содержащего эмпирический параметр A .

В [8] для использования в алгоритмах моделирования было предложено аппроксимационное уравнение, которое устраняло указанное противоречие. Однако оно было построено по формальному алгоритму и не обосновано физическими соображениями.

Концепция равновесного потенциала

Рассмотрим более логичную и термодинамически обоснованную форму выражения для равновесного потенциала оксидно-никелевого электрода. Предположим, что и концентрация протонов, и концентрация протонных вакансий в кристаллической решетке в выражениях (2–4) есть эффективные величины, не совпадающие с аналитическими или расчетными значениями. Воспользуемся термодинамическим понятием активности, которое ввел Льюис (Levis) для жидких растворов. По аналогии введем понятия *активности протонов* и *протонных вакансий* в кристаллической решетке твердофазной системы $NiOOH/Ni(OH)_2$ и соответствующие коэффициенты активности ξ^{\bullet} и ξ^{\otimes} . Так как концентрации протонов и протонных вакансий в кристалле взаимосвязаны соотношением (5), оба коэффициента по мере разряжения должны изменяться в противоположных направлениях:

$$\xi^{\bullet} + \xi^{\otimes} = \text{const} \sim 1. \quad (6)$$

Тогда уравнение Нернста (4) можно было бы представить в форме

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \left(\frac{\alpha_z \cdot \xi^{\otimes}}{(1 - \alpha_z) \cdot \xi^{\bullet}} \right). \quad (7)$$

Функция $\xi^{\bullet} = f(\alpha_z)$ должна учитывать, что между входящими в кристаллическую решетку протонами действуют силы кулоновского взаимодействия. Поэтому можно полагать, что коэффициент активности частиц максимален ($\xi \rightarrow 1$), если их концентрация мала ($C \rightarrow 0$), и стремится к нулю при $C \rightarrow C_{MAX}$. Указанное требование наиболее удобно отражает экспоненциальная функция $0 < \xi^{\bullet} < 1$:

$$\xi^{\bullet} = 1 - \left[\exp\left(\frac{\alpha_z - 1}{A}\right) - 1 \right] / \left[\exp\left(\frac{1}{A}\right) - 1 \right], \quad (8)$$

где A – коэффициент, определяющий форму функции. При отрицательных значениях A резкое изменение значений ξ^{\bullet} происходит в области больших α_z , при положительных A – в области малых α_z . При $A \rightarrow \pm \infty$ функция приобретает линейную форму: $\xi^{\bullet} \rightarrow 1 - \alpha_z$.

Анализ уравнения (7) показывает, что оно соответствует реальной форме зависимости $E_p(\alpha_z)$ лишь в том случае, если учитывать изменение коэффициента активности только одной из частиц. Эта особенность согласуется с тем фактом, что протонные вакансии являются условными, а не физическими частицами. Поэтому можно определить их концентрацию, но термодинамическое понятие активности к ним, по-видимому, неприменимо.

Так как функция $\xi^{\bullet} = f(\alpha_z)$ в форме (8) выбрана нами формально из логических соображений, уравнение (7) тоже является по существу эмпирической аппроксимацией. Однако оно термодинамически обосновано и допускает возможность теоретического расчета зависимости коэффициента активности протона от степени заряженности кристалла, $\xi^{\bullet} = f(\alpha_z)$.

С помощью уравнения (7) можно определить два нернстовских потенциала.

Равновесный нернстовский потенциал E_p рассчитывается по (7) и (8) для произвольного значения $\alpha_z < 1$ при отсутствии тока и при однородном распределении протонов в объеме кристалла, $C^{\otimes} = \text{const}$ и $C^{\bullet} = \text{const}$. Экспериментально измерить значение E_p можно было бы после длительной выдержки кристалла без тока в состоянии частичной заряженности.

Неравновесный нернстовский потенциал E_c рассчитывается по (7) и (8) в произвольный момент времени заряда или разряда при мгновенном значении концентраций C^{\otimes} и C^{\bullet} в поверхностном слое кристалла. Величина E_c соответствует мгновенному значению степени заряженности $\alpha_z = (C^{\otimes} / C^{\otimes}_{MAX})$ на поверхности кристалла. Потенциал E_c может быть измерен экспериментально в момент отключения тока, когда активационная поляризация и омическое падение напряжения в кристалле скачкообразно принимают нулевое значение.

Концентрационная поляризация – разность между равновесным и неравновесным потенциалами, $\eta_c = E_p - E_c$. К кристаллической решетке неприменимы классическая теория концентрационной поляризации, понятия диффузионного слоя и предельного тока. Поэтому аналогия параметра η_c с концентрационной поляризацией жидкофазных электродов заключается только в одном: в обоих случаях после отключения тока концентрационная поляризация асимптотически стремится к нулю.

Активационная составляющая поляризации. Поскольку в акте электрохимической реакции через двойной электрический слой переходит заряженная частица – ион водорода, это дает основание считать возможным существование и некоторой активационной составляющей поляризации. Для описания этой составляющей удобно воспользоваться уравнением замедленного разряда

$$i(E) = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta(E - E_p)}{RT/F}\right) - \exp\left(+\frac{(1 - \beta)(E - E_p)}{RT/F}\right) \right]. \quad (9)$$

Хотя в твердофазной реакции (1) механизм элементарного акта иной, чем при переносе электрона, параметры i_0 и β в (9) по физическому смыслу достаточно близкие аналоги плотности тока обмена и коэффициента переноса электрона в жидкофазных реакциях.

Сумму концентрационной и активационной поляризации можно определить другим способом – из уравнения Фольмера через концентрационные множители слагаемых в (9), с учетом одного из коэффициентов активности:

$$i(E) = i_0 \left[\frac{C^\otimes}{C_{MAX}^\otimes} \exp\left(-\frac{\beta(E - E_p)}{RT/F}\right) - \frac{C^* \xi^*}{C_{MAX}^*} \exp\left(+\frac{(1-\beta)(E - E_p)}{RT/F}\right) \right]. \quad (10)$$

Отметим, что значения потенциала E в уравнениях (9) и (10) различны. В (9) значение E определяется условием $\eta_A = E - E_p$, а в (10) – условием $\eta_A + \eta_C = E - E_p$.

Омическое падение напряжения в кристалле – третья составляющая поляризации. Эта величина есть падение напряжения на сопротивлении ρ твердой фазы электронному потоку. Его можно определить как интеграл

$$\Delta U = \int_0^h (i_G \cdot \rho)_x dx, \quad (11)$$

где плотность тока i_G и эффективное удельное сопротивление твердой фазы ρ изменяются по толщине кристалла. Значение ρ зависит от степени заряженности α_Z активного вещества:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\alpha_Z}{\rho^\otimes} + \frac{1 - \alpha_Z}{\rho^*}, \quad (12)$$

где ρ^* и ρ^\otimes – удельные сопротивления соответственно $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH .

Суммарную поляризацию электрода, таким образом, можно представить как сумму трех составляющих – концентрационной η_C , активационной η_A и омической ΔU :

$$\eta = (E_p - E_c) + \eta_A + \Delta U. \quad (13)$$

Концентрационные профили протонов в кристалле

Все составляющие поляризации определяются концентрацией протонов $C^*(x, \tau)$, которая изменяется и во времени, и по глубине кристалла.

Для нестационарных условий уравнение переноса протонов можно записать как функцию координаты x глубины плоского кристалла:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{i_x \mu}{F} \right]. \quad (14)$$

Здесь первое слагаемое в скобках – диффузионный поток протонов в кристаллической решетке, второе – параллельный миграционный перенос по механизму Гротгуса через молекулы воды внутри кристалла [9], i_x – габаритная плотность тока в точке x , μ – доля тока, переносимая миграционным механизмом.

Граничное условие на фронтальной поверхности ($x=0$) определяется двумя процессами – потоком протонов внутрь кристалла из раствора при разряде с плотностью тока i и диффузионно-миграционным потоком протонов от границы внутрь кристалла:

$$g = \frac{i}{F} + \left[-D \cdot \frac{dC}{dx} + \frac{i\mu}{F} \right]_{x=0}. \quad (15)$$

Условие на тыльной поверхности ($x=h$) описывает отсутствие массовых потоков:

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=h} = 0. \quad (16)$$

Сформулированная таким образом задача решалась численным интегрированием на пространственно-временной сетке с шагом dx по координате толщины h и с шагом по времени dt .

Обсуждение

Динамика изменения поверхностной концентрации протонов. Первичные решения диффузионной задачи имеют форму профилей концентрации протонов $C^*(x, \tau)$, изменяющихся во времени и по толщине кристалла (рис. 1).

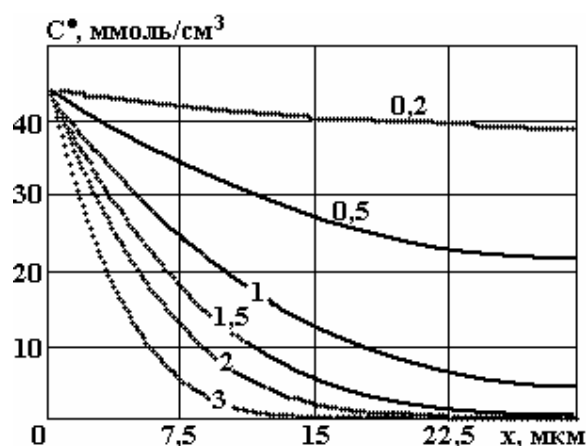


Рис. 1. Концентрационные профили протонов в кристалле в момент насыщения поверхностного слоя. $D = \text{const} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $h = 30 \text{ мкм}$, $\mu = 0$, числа на кривых – объемная плотность тока, $\text{А}/\text{см}^3$

Точность решения контролировали путем сравнения значений α_z , полученных двумя независимыми способами. Первый способ – по закону Фарадея как отношение фактически полученной емкости ($Q = i \cdot \tau$) к теоретическому значению $Q_T = C_{\text{MAX}}^{\circ} \cdot h \cdot F$. Второй – как отношение общей массы

протонов в кристалле $m^{\circ} = \int_{x=0}^h C^{\circ}(x) dx$ к предельной массе $m_{\text{MAX}}^{\circ} = C_{\text{MAX}}^{\circ} \cdot h$. В расчетах расхождение

между обоими значениями α_z не превышало 0,5%, что свидетельствует о хорошей точности решений.

Можно видеть, что при малых скоростях разряда ($i = 0,2 \text{ А}/\text{см}^3$) концентрация протонов, то есть степень разряженности по всей глубине кристалла, приблизительно одинакова и постепенно увеличивается во времени. При больших же скоростях разряда быстро увеличивается только концентрация протонов вблизи рабочей поверхности, а в глубине сохраняется активное вещество в неразряженном состоянии.

В том случае, если коэффициент диффузии изменяется по глубине кристалла как функция степени заряженности α_z , очень резко изменяются характер процесса и форма концентрационного профиля протонов – он становится более крутым. Так как в наибольшей мере диффузия тормозится вблизи фронтальной поверхности кристалла, где концентрация протонов максимальна, процесс быстро блокируется уже при незначительной степени разряженности кристалла в целом. Реально же такой эффект не наблюдается, и это позволяет предполагать, что степень заряженности кристалла не оказывает существенного влияния на величину коэффициента диффузии протонов.

Действие электромиграционной составляющей протонного переноса эквивалентно увеличению коэффициента диффузии протонов. Для условий, указанных на рис. 1, в ряду значений $\mu = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ при $i = 1 \text{ А}/\text{см}^3$ время достижения на поверхности предельной концентрации протонов равно соответственно 27, 29, 32, 35 минутам. Из этих оценок видно, что электромиграция протонов играет несущественную роль в массопереносе при умеренных плотностях тока.

Для последующих рассуждений представляет интерес только динамика изменения поверхностной концентрации протонов. Именно с ней связан дрейф потенциала во времени в гальваностатическом режиме разряда в соответствии с уравнением (7). Эти данные показаны на рис. 2.

При малых токах обмена, когда концентрационная поляризация незначительна, наблюдается четко выраженная логарифмическая зависимость активационной поляризации от плотности тока обмена.

По данным моделирования, омическая составляющая поляризации в умеренных режимах разряда незначительна и не превышает единиц милливольт в конце разряда. Ранее [4] мы установили, что омическое сопротивление твердой фазы в электроде при измерениях проявляется слабо из-за шунтирования сопротивления решетки меньшим сопротивлением межслоевой воды.

Описанные результаты моделирования благодаря точному расчету концентрационной поляризации можно использовать для оценки кинетических характеристик системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ – плотности тока обмена, удельного омического сопротивления, коэффициента диффузии протонов.

Следует отметить, что кинетический анализ системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, по данным гальваностатических измерений, не очень удобен, так как требует рассмотрения серии разрядных кривых при разных плотностях тока. При повторных разрядах электрода его характеристики способны изменять-

ся, а эти изменения могут быть источником неконтролируемой погрешности.

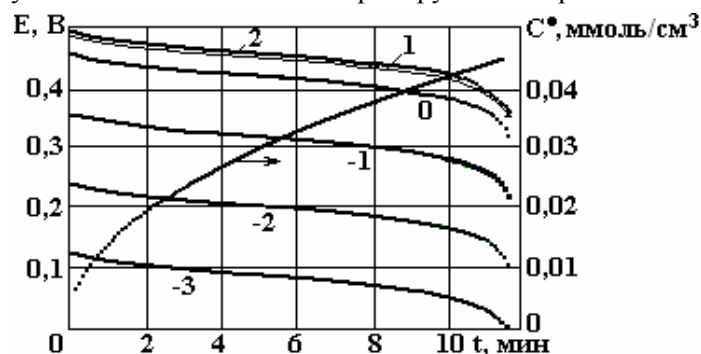


Рис. 2. Динамика изменения поверхностной концентрации протонов и потенциалов при гальваностатическом разряде. $D=1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $h=30 \text{ мкм}$, $i=1,5 \text{ А/см}^2$, $A_1 = -0,3$, $\mu=0$. Числа на кривых $E(t)$ – десятичный логарифм объемной плотности тока обмена, А/см^2

Более удобным в этом смысле является метод циклической вольтамперометрии, который дает бóльший объем информации из одного кратковременного эксперимента. Однако для моделирования хроновольтамперограмм необходим специальный алгоритм, в котором описанная здесь локальная кинетическая модель процесса $E(i, \alpha_z)$ является частным элементом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев В.В. Пористый электрод с труднорастворимыми неэлектропроводными реагентами. Поляризационная характеристика элементарной ячейки. *Электрохимия*. 1997, **33**(8), 911–918.
2. Matveyev V.V. *Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives*. NATO Science Series, NATO-ASI. New York: Kluwer Academic Book Publishers. 2006. P. 453–471.
3. Кошель Н. Д., Костыря М.В. Математическое моделирование разрядного процесса в пористом электроде с твердофазными реагентами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003, (4), 111–115.
4. Koshel' N.D. and Malyshev V.V. Measurement of the Resistivity of the Electrode NiOOH/Ni(OH)_2 Solid Phase Active Substance during the Discharge Process. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(4), 348–351.
5. Луковцев П.Д. О роли протонов в электрохимическом превращении окислов. *Электрохимия*. 1968, **4**(4), 379–384.
6. Barnard P., Randell C.F., Tye F.L. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 1980, **10**, 127–133.
7. Venkat Srinivasan, John W. Weidner, Ralph E. White. Mathematical Models of nickel hydroxide active material. *Journ. of Solid State Electrochemistry*. 2000, **4**, 367–382.
8. Кошель Н.Д., Коток В.А. Математическое моделирование кинетических закономерностей быстрого разряда однородного пористого оксидно-никелевого электрода. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007, (2), 170–175.
9. Кошель Н. Д., Коток В. А. Оценка кинетической активности твердофазной редокс-системы NiOOH/Ni(OH)_2 . *Электрохимическая энергетика*. 2010, **10**(2), 91–96.

Поступила 02.02.11

После доработки 18.03.11

Summary

A new mathematical model of the local kinetic characteristic $E = f(i, \tau)$ of nickel oxide electrode NiOOH/Ni(OH)_2 is presented. An object of the analysis is a flat crystal of an active substance of the "h" thickness which models a particle in the limits of "2h" size. A mathematical model of the processes is based on the conception concerning the potential and polarization as the functions of protons concentration in the superficial layer of a crystal. Polarization shall be considered as a sum of concentrated, activated and ohmic components. A concept of coefficients of protons activity and proton vacancies of a crystal lattice is used. The electrode potential during discharge is determined by changing superficial concentration of protons. A diffusion coefficient, speed of protons electromigration and specific resistance of a solid phase are changed within a thickness of the crystal according to the change of protons concentration and coefficients of activity. Distribution of protons concentration is determined by numerical decision of one-dimensional sum of diffusional and electromigration transference.

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА
УСТОЙЧИВОСТЬ СТРУИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ,
ДВИЖУЩЕЙСЯ КОЛЛИНЕАРНО ОДНОРОДНОМУ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМУ ПОЛЮ**

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

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

Введение. Проблемы спонтанного капиллярного и электростатического распада струй представляют значительный интерес в связи с многочисленными приложениями феномена электродиспергирования жидкости в технике и технологии [1–7]. В частности, исследование феноменов стабилизации капиллярных волн продольным электростатическим полем [8–15] и дестабилизации движением относительно материальной внешней среды [5, 16–17] представляет значительный интерес благодаря попыткам физической трактовки многочисленных режимов электродиспергирования жидкости, наблюдаемых экспериментально [3, 18–20]. В связи со сказанным представляется интересным исследовать устойчивость цилиндрической струи при одновременном влиянии обоих вышеупомянутых факторов: стабилизирующего влияния внешнего однородного коллинеарного струе электростатического поля и дестабилизирующего влияния движения струи относительно внешней материальной среды.

Формулировка задачи. Пусть бесконечная цилиндрическая струя идеальной несжимаемой диэлектрической жидкости с массовой плотностью ρ_2 , диэлектрической проницаемостью ϵ_{in} и коэффициентом поверхностного натяжения σ , имеющая радиус R , движется параллельно однородному электростатическому полю \vec{E}_0 с постоянной скоростью \vec{U}_0 . Массовую плотность внешней среды обозначим ρ_1 , а её диэлектрическую проницаемость – ϵ_{ex} . Зададимся целью исследования устойчивости капиллярных волн с произвольной симметрией (с произвольными значениями азимутального числа m) на поверхности такой струи.

Перейдем в инерциальную систему отсчета, движущуюся вместе со струей с такой же скоростью \vec{U}_0 . В такой системе отсчета поля скоростей течения жидкости в струе и окружающей среде полностью определяются капиллярными волнами на ее поверхности и в безразмерных переменных $\rho_2 = \sigma = R = 1$, где будет проведено все рассмотрение, являются величинами такого же порядка малости, что и амплитуды волн. Движение жидкости в струе и среде будем принимать потенциальным, а потенциалы полей скоростей волновых течений жидкости и среды обозначим $\psi_2(r, t)$ (или ψ_{in}) и $\psi_1(r, t)$ (или ψ_{ex}) соответственно.

Весь анализ проведем в цилиндрической системе координат $\{r, \varphi, z\}$ с осью OZ , совпадающей по направлению с осью симметрии цилиндрической струи, направленной вдоль вектора скорости \vec{U}_0 . Уравнение свободной поверхности струи, возмущенной тепловым капиллярным волновым движением бесконечно малой амплитуды, запишем в виде

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

где $\xi(\varphi, z, t)$ – возмущение цилиндрической поверхности струи, вызванное капиллярным волновым движением.

Математическая формулировка задачи имеет вид [8–14]:

$$\Delta\psi_{in}(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\psi_{ex}(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\Phi_{in}(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\Phi_{ex}(\vec{r}, t) = 0;$$

$$\begin{aligned}
r=1+\xi: \quad \frac{dF}{dt} &\equiv \frac{\partial F}{\partial t} + (\nabla \Psi_j, \nabla) F = 0; \quad (\vec{n}, \nabla) \Psi_{in}(\vec{r}, t) = (\vec{n}, \nabla) \Psi_{ex}(\vec{r}, t); \\
P_{in}(\vec{r}, t) - P_{ex}(\vec{r}, t) + P_E(\vec{r}, t) &= P_\sigma(\vec{r}, t); \\
P_{in}(\vec{r}, t) &\equiv P_{in}^{(0)} - \partial_t \Psi_{in}(\vec{r}, t) - \frac{1}{2} (\nabla \Psi_{in}(\vec{r}, t))^2; \\
P_{ex}(\vec{r}, t) &= -\rho \partial_t \Psi_{ex}(\vec{r}, t) - \frac{\rho}{2} (-\vec{U}_0 + \nabla \Psi_{ex}(\vec{r}, t))^2; \\
\varepsilon_{in} [(\vec{n}, \nabla) \Phi_{in}(\vec{r}, t)] &= \varepsilon_{ex} [(\vec{n}, \nabla) \Phi_{ex}(\vec{r}, t)]; \\
(\vec{\tau}, \nabla) \Phi_{in}(\vec{r}, t) &= (\vec{\tau}, \nabla) \Phi_{ex}(\vec{r}, t); \\
r \rightarrow 0: \quad \nabla \Psi_{in}(\vec{r}, t) &\rightarrow 0; \quad \Phi_{in}(\vec{r}, t) < \infty; \\
r \rightarrow \infty: \quad -\nabla \Phi_{ex}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0; \quad \nabla \Psi_{ex}(\vec{r}, t) \rightarrow -\vec{U}_0; \\
&\int_{z_0}^{z_0+\lambda} \int_0^1 \int_0^{2\pi} dz r dr d\varphi = \pi \lambda,
\end{aligned}$$

$\vec{\tau}$ и \vec{n} – единичные векторы касательной и нормали к возмущенной поверхности струи; λ – длина волны; $\Psi_{in}(\vec{r}, t)$, $\Phi_{in}(\vec{r}, t)$ и $\Psi_{ex}(\vec{r}, t)$, $\Phi_{ex}(\vec{r}, t)$ – гидродинамические и электростатические потенциалы в струе и среде соответственно; $P_{in}(\vec{r}, t)$ и $P_{ex}(\vec{r}, t)$ – поля давлений в струе и внешней среде; $P_{in}^{(0)}$ – постоянное давление в цилиндрической струе в отсутствие волнового движения на её поверхности; $\rho \equiv \rho_1/\rho_2$ – безразмерная плотность среды; $P_\sigma(\vec{r}, t)$ – давление сил поверхностного натяжения [13]:

$$P_\sigma(\vec{r}, t) \equiv \text{div } \vec{n} \equiv - \left(\xi + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \varphi^2} \right);$$

$P_E(\vec{r}, t)$ – давление электрического поля на поверхность струи [6, 7]:

$$\begin{aligned}
P_E(\vec{r}, t) &= -\frac{\varepsilon_{ex}}{8\pi} \left[(\nabla \Phi_{ex}(\vec{r}, t))^2 + 2((\vec{n}, \nabla) \Phi_{ex}(\vec{r}, t))^2 \right] + \\
&+ \frac{\varepsilon_{in}}{8\pi} \left[(\nabla \Phi_{in}(\vec{r}, t))^2 - 2((\vec{n}, \nabla) \Phi_{in}(\vec{r}, t))^2 \right].
\end{aligned}$$

Дисперсионное уравнение. Решение сформулированной задачи ищется в виде разложений искомых функций по $I_m(kr)$ и $K_m(kr)$ – модифицированным функциям Бесселя первого и второго рода соответственно [21] по схеме, подробно описанной в [4, 6–8, 13]. Здесь $k \equiv 2\pi/\lambda$ – волновое число. Процедура отыскания решения не сложна, но достаточно громоздка, а потому, имея в виду цель настоящего рассмотрения, заключающуюся в исследовании устойчивости капиллярных волн на поверхности струи, сразу выпишем дисперсионное уравнение задачи в окончательном виде:

$$\begin{aligned}
&[\rho_1 G_m(k) - H_m(k)] S^2 - 2k\rho_1 U_0 G_m(k) S + \\
&+ H_m(k) G_m(k) \left\{ \frac{k^2 \rho_1 U_0^2}{H_m(k)} + \frac{1}{4\pi} \frac{(\varepsilon_{ex} - \varepsilon_{in})^2 k^2 E_0^2}{[\varepsilon_{in} G_m(k) - \varepsilon_{ex} H_m(k)]} - 1 + k^2 + m^2 \right\} = 0;
\end{aligned}$$

$$H_m(k) \equiv m - \frac{k K_{m+1}(k)}{K_m(k)}; \quad G_m(k) \equiv m + \frac{k I_{m+1}(k)}{I_m(k)}.$$

Решения дисперсионного уравнения легко выписываются:

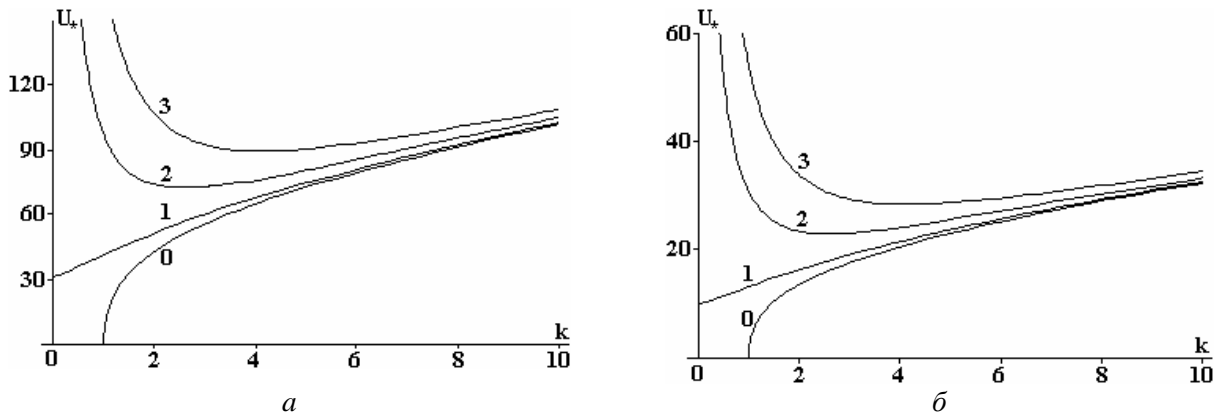
$$S_{1,2} \equiv \omega \pm i\lambda \equiv -\frac{k\rho U_0 G_m(k)}{\rho G_m(k) - H_m(k)} \pm \left\{ \frac{\rho^2 k^2 U_0^2 G_m^2(k)}{[\rho G_m(k) - H_m(k)]^2} - \frac{H_m(k)G_m(k)}{\rho G_m(k) - H_m(k)} \left[\frac{k^2 \rho U_0^2}{H_m(k)} + \frac{(\varepsilon_{ex} - \varepsilon_{in})^2 k^2 E_0^2}{4\pi[\varepsilon_{in} G_m(k) - \varepsilon_{ex} H_m(k)]} - 1 + k^2 + m^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

При изменении физических параметров системы волны на поверхности раздела среды будут сохранять устойчивость до тех пор, пока частоты $S_{1,2}$ остаются вещественными, то есть пока подкоренное выражение в (1) положительно. Когда подкоренное выражение станет отрицательным, у частот $S_{1,2}$ появится мнимая часть, и они образуют пару комплексно-сопряженных корней: $S \equiv \text{Re } S \pm i \text{Im } S \equiv \omega \pm i\gamma$. Амплитуда волны с отрицательной мнимой частью частоты будет экспоненциально со временем увеличивать свою амплитуду, что приведет к распаду струи на отдельные капли. Амплитуда волны с положительной мнимой частью частоты будет экспоненциально во времени затухать.

Приравнявая в (1) подкоренное выражение нулю, получим критическую величину скорости движения струи относительно среды U_* , при которой происходит переход от устойчивых волн к неустойчивым:

$$U_* = \sqrt{\left(1 - k^2 - m^2 - \frac{k^2 (\varepsilon_{ex} - \varepsilon_{in})^2 E_0^2}{4\pi[\varepsilon_{in} G_m(k) + \varepsilon_{ex} H_m(k)]} \right) \frac{[H_m(k) - \rho G_m(k)] H_m(k)}{[3\rho G_m(k) + H_m(k)] \rho k^2}}. \quad (2)$$

Обсуждение полученных результатов. На рис. 1 приведены результаты расчетов по (2) в виде зависимостей $U_* = U_*(k)$ для волн с первыми четырьмя азимутальными числами m (с различной симметрией), выполненных в отсутствие электрического поля при различных безразмерных плотностях окружающей среды. Прежде всего бросается в глаза то обстоятельство, что, хотя приведенные кривые при малых значениях волновых чисел k существенно различаются, с ростом k все кривые асимптотически сближаются. Это означает, что при больших значениях k волны с произвольной симметрией будут возбуждаться потоком окружающей среды, имеющим фиксированную скорость U_0 внутри весьма узкого диапазона волновых чисел Δk , который легко найти, пересекая приведенные кривые прямой параллельной оси k (при больших k). Видно также, что с ростом плотности окружающей среды критические значения скорости снижаются при всех k . Рис. 1,г иллюстрирует ситуацию, когда плотности струи и среды примерно равны (такая ситуация встречается, например, в канале разряда молнии). Несложно видеть, что граница раздела таких сред будет неустойчива уже при достаточно малых значениях скорости относительного движения так же, как и в ситуации, проиллюстрированной рис. 1,д, характерной, например, для струи газа в жидкости. Капиллярная неустойчивость канала разряда линейной молнии может привести к образованию структуры типа четочной молнии [22].



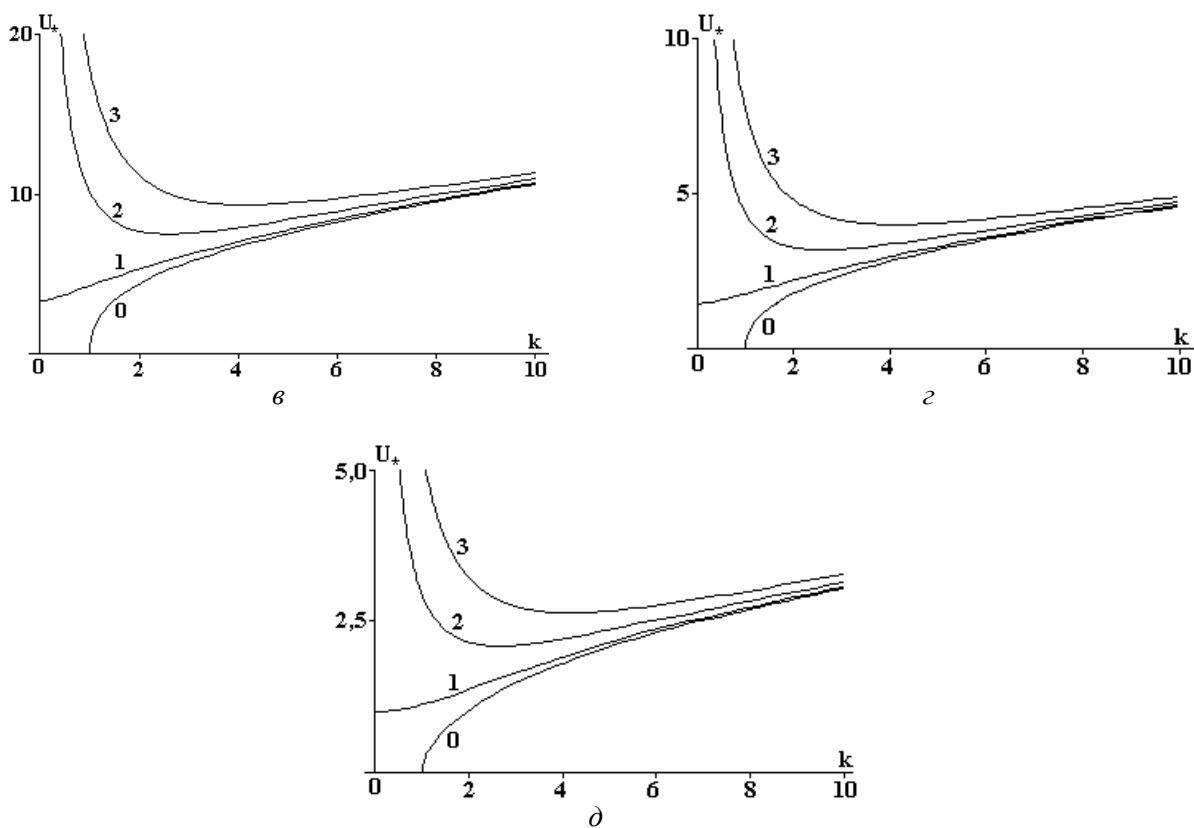


Рис. 1. Зависимости $U_* = U_*(k)$ для неосесимметричных волн с первыми четырьмя азимутальными числами t , рассчитанные при $E_0=0$, $\epsilon_{ex} = 1, \epsilon_{in} = 80$ и различных безразмерных плотностях окружающей среды: а) $\rho = 0,001$; б) $\rho = 0,01$; в) $\rho = 0,1$; з) $\rho = 0,9$; д) $\rho = 1000$. Цифра у кривой соответствует азимутальному числу

Рис. 2 представляют те же зависимости, что и на рис. 1, но построенные уже при наличии внешнего электростатического поля. Видно, что продольное электростатическое поле заметно повышает устойчивость осесимметричных волн, особенно для волн с малыми значениями волновых чисел (для длинных волн). Согласно рис. 2,б существует диапазон волновых чисел (при $k < 2$), в котором изгибная и изгибно-деформационная моды возбуждаются потоком среды раньше, чем осесимметричная.

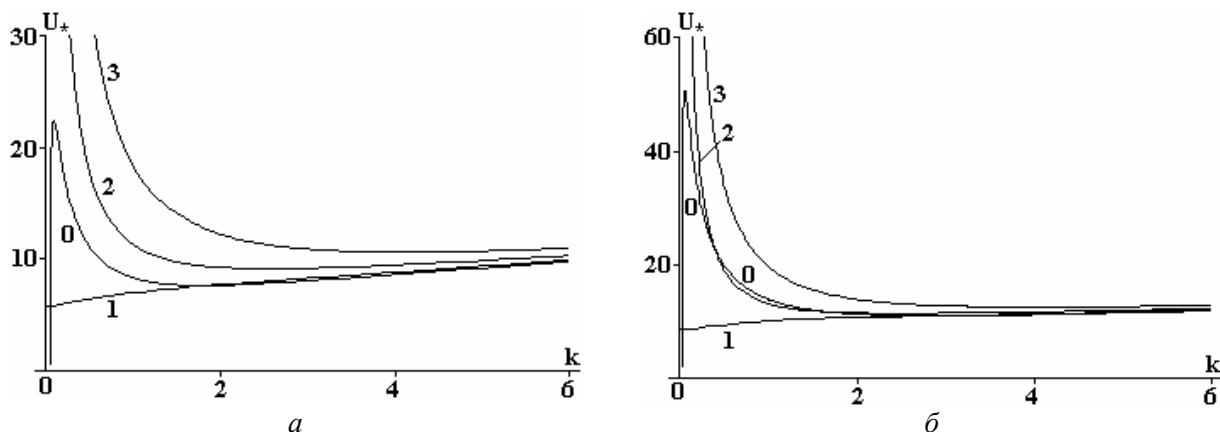


Рис. 2. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1, но рассчитанные при $\rho = 0,1$ и наличии продольного электростатического поля: а) $E_0 = 0,6$; б) $E_0 = 1$

На рис. 3 приведены зависимости $U_* = U_*(k)$ для осесимметричных волн, рассчитанные при трех различных значениях напряженности продольного электрического поля E_0 и трех различных плотностях среды. Из рисунка несложно видеть, что 9 кривых разбиваются на три группы,

соответствующие различным плотностям окружающей среды. В каждой группе с одним значением плотности окружающей среды собираются кривые с различными значениями напряженности внешнего электрического поля, которое существенно сказывается на длинных волнах (волнах с малыми волновыми числами). Стабилизирующее влияние продольного электрического поля проявляется в сокращении роста напряженности поля диапазона волновых чисел неустойчивых волн в окрестности начала координат и повышении критического значения скорости движения струи относительно среды, при котором начинается неустойчивость.

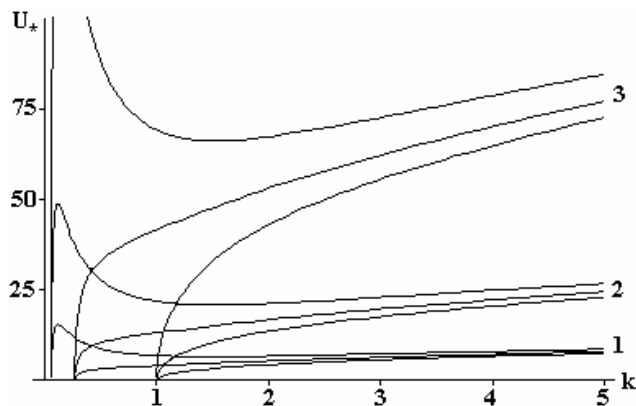


Рис. 3. Зависимости $U = U_*(k)$ для осесимметричных волн, рассчитанные при $\epsilon_{ex} = 1$, $\epsilon_{in} = 80$, различных безразмерных плотностях внешней среды: 1) $\rho = 0,1$; 2) $\rho = 0,01$; 3) $\rho = 0,001$ и напряженности внешнего продольного электростатического поля E_0 : 0 – крайние нижние кривые; 0,3 – средние; 0,5 – крайние верхние

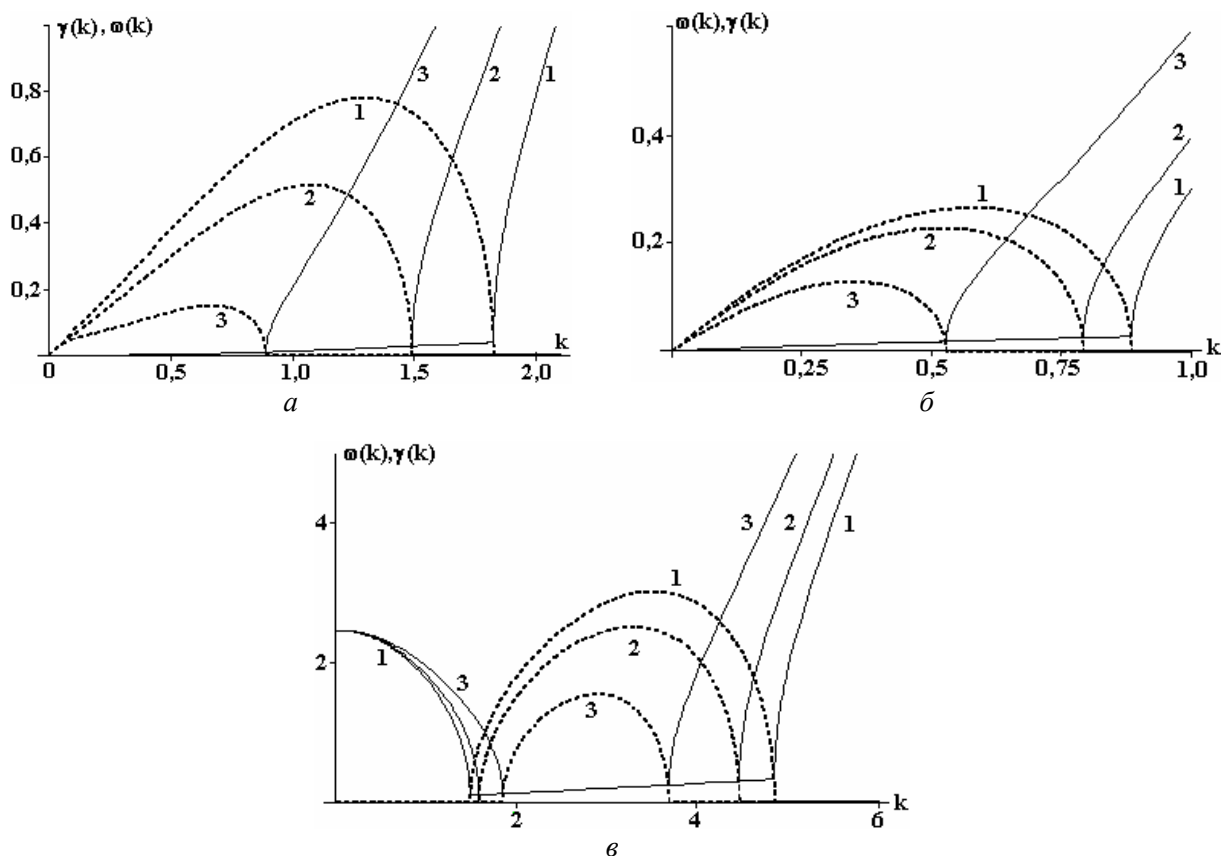


Рис. 4. Зависимости $\omega = \omega(k)$ (сплошные кривые) и $\gamma = \gamma(k)$ (пунктирные кривые), рассчитанные при $\epsilon_{ex} = 1$, $\epsilon_{in} = 80$; $\rho = 0,001$. а) $t = 0$; $U_0 = 40$; 1) $E_0 = 0$; 2) $E_0 = 0,2$; 3) $E_0 = 0,3$; б) $t = 0$; $U_0 = 40$; 1) $E_0 = 0$; 2) $E_0 = 0,1$; 3) $E_0 = 0,2$; в) $t = 2$; $U_0 = 80$; 1) $E_0 = 0$; 2) $E_0 = 0,2$; 3) $E_0 = 0,33$

На рис. 4 приведены результаты расчетов по формуле (1) в виде зависимостей $\omega = \omega(k)$ и $\gamma = \gamma(k)$ для волн с первыми тремя азимутальными числами m , выполненных для трех различных

значений напряженности внешнего продольного электрического поля при фиксированных величинах скорости струи и плотности окружающей среды. Видно, что решения делятся на два типа: устойчивые и неустойчивые волны. Частоты неустойчивых волн, порождаемых тангенциальным скачком поля скоростей на поверхности струи, определяются выражением

$$\omega \equiv -\frac{k\rho U_0 G_m(k)}{\rho G_m(k) - H_m(k)}, \quad (3)$$

стоящим в (1) перед радикалом (на рис. 4 они приведены отрезками сплошных прямых, проведенных под углом к оси k), а инкремент γ – самим радикалом, когда подкоренное выражение становится отрицательным. Решения в виде неустойчивых волн соответствуют реализации неустойчивости типа Кельвина-Гельмгольца. Сплошные кривые, отходящие вверх от прямых (3), соответствуют обычным капиллярным волнам. Из рис. 4 видно, что с ростом E_0 величины инкрементов неустойчивости снижаются, а диапазоны волновых чисел, соответствующие неустойчивым волнам, сужаются независимо от симметрии волн (независимо от величины азимутального числа m).

Заключение. Проведен анализ дисперсионного уравнения для капиллярных волн с произвольной симметрией на поверхности струи, движущейся коллинеарно внешнему однородному электростатическому полю в идеальной несжимаемой диэлектрической среде. Исследовано влияние отношения плотностей окружающей среды и жидкости струи на устойчивость капиллярных волн с произвольной симметрией на поверхности струи. Показано, что увеличение относительной плотности среды носит дестабилизирующий характер для волн на поверхности струи независимо от их симметрии, так же как и увеличение скорости движения струи относительно струи. Внешнее продольное электростатическое поле повышает устойчивость волн на поверхности струи.

Работа выполнена при поддержке грантов Рособрнауки № РНП 2.1.1/3776 и РФФИ № 09-08-00148.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Егорова Е.В. О некоторых особенностях нелинейного резонансного взаимодействия мод заряженной струи. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(1), 42–50.
2. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Воронина Н.В., Егорова Е.В. Об осцилляциях и спонтанном распаде заряженных жидких струй. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(6), 23–34.
3. Шутов А.А. Формирование и устойчивость заряженной вязкой струи в сильном электрическом поле. *Изв. РАН. МЖГ*. 2006, (6), 52–67.
4. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. *Спонтанный капиллярный распад заряженных струй*. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 2007. 340 с.
5. Eggers J., Willermaux E. Physics of liquid jets. *Rep. Prog. Phys.* 2008, **71**(036601), 1–79.
6. Shiryayeva S.O. and Grigor'ev A.I. On stabilization of capillary instability of dielectric liquid jet by volume electric charge. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(5), 357–363.
7. Grigor'ev A.I. and Shiryayeva S.O. On electrostatic instability of a space-charged jet of dielectric liquid. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(6), 465–470.
8. Глонти Г. А. К теории устойчивости жидких струй в электрическом поле. *ЖЭТФ*. 1958, **34**(5), 1328–1330.
9. Nayyar N.K., Murty G.S. The stability of a dielectric jet in a presence of a longitudinal electric field. *Proc. Phys. Soc.* 1960, **75**(Pt.3., 483), 369–373.
10. Saville D.A. Electrohydrodynamic stability: fluid cylinders in longitudinal electric fields. *Phys. Fluids*. 1970, **13**(12), 2987–2994.
11. Шкадов В.Я., Шутов А.А. Устойчивость поверхностно заряженной вязкой струи в электрическом поле. *Изв. РАН. МЖГ*. 1998, (2), 29–40.
12. Shiryayeva S.O. and Grigor'ev A.I. and Volkova M.V. On the possibility of the full stabilization of the capillary instability of a dielectric liquid jet by a longitudinal static field. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(3), 193–198.
13. Ширяева С.О. О капиллярной устойчивости цилиндрической струи диэлектрической жидкости в продольном электростатическом поле. *ЖТФ*. 2010, **80**(2), 47–51.
14. Григорьев А.И., Воронина Н.В., Ширяева С.О. Асимптотическое исследование нелинейных неосесимметричных волн на поверхности незаряженной диэлектрической струи в продольном электростатическом поле. *ЖТФ*. 2010, **80**(10), 22–29.

15. Ширяева С.О. Об устойчивости объемно заряженной струи диэлектрической жидкости, ускоренно движущейся в коллинеарной струе электрического поля. *Изв. РАН. МЖГ*. 2010, (3), 57–68.
16. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Петрушов Н.А., Волкова М.В. О влиянии плотности внешней среды на устойчивость капиллярных волн на поверхности жидкой струи, движущейся относительно среды. *Электронный журнал "Исследовано в России"*, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/017.pdf> 2010, 232–240.
17. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O., Petrushov N.A. and and Volkova M.V. Instability of the lateral surface of strongly charged jets in a collinear flow of material environment. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(3), 218–222.
18. Cloupeau M., Prunet Foch B. Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. *J. Electrostatics*. 1990, **25**, 165–184.
19. Jaworek A., Krupa A. Classification of the modes of EHD spraying. *J. Aerosol Sci.* 1999, **30**(7), 873–893.
20. Kim O.V., Dunn P.F. Controlled production of droplets by in-flight electrospraying. *Langmuir*. 2010, **26**, 15807–15813.
21. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям*. М.: Наука, 1979. 830 с.
22. Барри Дж. *Шаровая молния и четочная молния*. М.: Мир, 1983. 286 с.

Поступила 21.02.11

Summary

On the basis of the analysis of the dispersion equation for nonaxisymmetric capillary waves on a surface of cylindrical jet ideal incompressible conductive liquids moving collinear to a uniform electrostatic field in a material environment medium, is shown, that increasing of an environment medium density carries destabilizing character. The instability of a nonaxisymmetric waves has threshold character on speed of a jet relative to medium.

АКУСТО-РАДИОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

В. В. Ажаронок*, С. В. Гончарик*, Н. И. Чубрик*, Н. Х. Белоус**, С. П. Родцевич**,
В. Д. Кошевар**, В.В. Рубаник***, О.Н. Махановская***, А.И. Орлович****

**Институт физики НАН Беларуси,*

пр. Независимости, 68, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, azharonok@imaph.bas-net.by

***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,*

ул. Сурганова, 9, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, tavgen@igic.bas-net.by

****Институт технической акустики НАН Беларуси,*

пр. Людникова, 13, г. Витебск, 210023, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by

*****Белорусский национальный технический университет,*

пр. Независимости, 65, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, v.orlovich@dragon.bas-net.by

Введение и постановка задачи

Несмотря на широкое применение керамики и полимерных материалов, бетон на портландцементном связующем остается одним из основных материалов современной строительной индустрии. Увеличение прочности, плотности, коррозионной стойкости бетона позволяет продлить срок службы изготавливаемых из него строительных конструкций, снижая этим эксплуатационные расходы по содержанию возводимых зданий и сооружений.

Одним из наиболее важных этапов формирования бетонов, определяющим качество изготавливаемых строительных изделий, является приготовление бетонных смесей. Любая технология, позволяющая экономить компоненты бетонных смесей, исключая или упрощая какие-либо технологические операции их приготовления, дает возможность сократить финансовые затраты или при тех же затратах увеличить объем строительства.

В настоящее время, наряду с химической модификацией портландцементных систем путем введения в них органических и минеральных добавок, интенсивно разрабатываются методы физической обработки воды затворения [1–3]. Последнее связано с тем, что присутствующая в бетонной смеси вода является ее наиболее активной составляющей [4, 5]. Образую физико-химические связи и адсорбционные контакты, вода задает скорость и глубину гидратации цемента, условия формирования и твердения цементного камня, темпы набора прочности бетона, которые влияют в конечном итоге на стоимость строительных конструкций [6, 7]. В свою очередь известно, что активность воды зависит от ее энергетического состояния и разного рода физические воздействия на воду интенсифицируют протекающие с ее участием процессы. В частности, магнитная, электромагнитная или акустическая обработка воды приводит к изменению ее ионного состава, величины показателя активности ионов водорода, вязкости, поверхностного натяжения и удельной электрической проводимости. При этом вода приобретает высокую химическую и гидратационную активность, результатом чего является возможность направленного регулирования технологических свойств затворяемых с ее использованием цементных систем.

Одним из перспективных способов управления твердением и свойствами портландцементных бетонов считается магнитная обработка (МО) воды затворения в постоянном магнитном поле [8, 9], в результате которой происходит изменение ориентации гидратных ионных оболочек растворенных в воде солей, величины адсорбции поверхностно-активных добавок, а также формируются высокоплотные мелкокристаллические цементные структуры [10–12]. Максимальное влияние магнитной обработки воды на ее свойства наблюдается при развитии микротурбулентном течении водного потока через неподвижную зону воздействия или же перемещении зоны магнитного воздействия относительно объема воды, то есть условием усиления эффекта активации является движение потока воды перпендикулярно постоянному магнитному полю. При этом в процессе движения воды в магнитном поле происходит ее разупорядочение с увеличением энтропии и структурной температуры [13]. Отмечено [14], что управлять свойствами воды и, как следствие, затворяемых с ее использованием бетонов можно путем варьирования напряженности и конфигурации поля, а также скорости

водного потока. В работах, посвященных выбору режимов магнитного воздействия, определена оптимальная величина напряженности постоянного магнитного поля $H \approx 155\text{--}170$ кА/м и скорости движения воды относительно поля $V \approx 1$ м/с [2, 3]. Результатами использования активированной таким образом воды затворения являются формирование мелкокристаллической структуры бетонов, увеличение их ранней прочности в среднем на 20–40%, величин конечной прочности на 12–18%, повышение подвижности и сохраняемости бетонных смесей [9–11]. Кроме этого, авторами [12] делается вывод о перспективности введения в воду перед воздействием магнитного поля «стабилизаторов» магнитного эффекта – поверхностно-активных веществ, которые могут обеспечивать улучшение технологических свойств бетонов (увеличение прочности, плотности, морозо-, соле- и водостойкости).

С учетом концепции ресурсоэнергосбережения наиболее технологически доступной и экономически целесообразной является низкоэнергетическая активация воды и портландцементных систем под воздействием слабых электромагнитных полей. Известно, что водные системы могут иметь аномально повышенную чувствительность к слабым переменным полям в диапазоне низких частот [13, 14]. Уменьшение напряженности магнитного поля при обработке воды может вызывать сильный, неаддитивный отклик в системе [13], причем для каждой системы существует свой оптимальный режим воздействия. Полученные нами результаты показали приемлемость для активации воды затворения слабоинтенсивного ($H \approx 600$ А/м) переменного магнитного поля с частотой $f = 5,28$ МГц и позволили заключить, что наиболее эффективно этому воздействию подвержена водопроводная вода, содержащая достаточно большое количество примесей пара- и диамагнитной природы [15]. Следует, однако, отметить, что, несмотря на многолетние и достаточно многочисленные исследования в этом направлении, основные механизмы такой активации до сих пор остаются невыясненными.

Число работ, посвященных изучению влияния акустических воздействий на свойства воды, невелико [16–18]. Авторами выполненных исследований отмечено, что независимо от природы растворенных в воде веществ при ее акустической обработке наблюдаются повышение показателя активности ионов водорода, снижение общей жесткости воды, изменение ее плотности, электропроводности, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения, увеличение числа свободных ионов и радикалов. Работы по применению активированной в звуковом поле воды в качестве жидкости затворения строительных композиций (бетонов, различного рода керамик, гипсовых материалов) также немногочисленны. Вместе с тем отмечено [19], что применение ультразвука приводит к разрушению исходной коагуляционной структуры формовочной массы, а также позволяет воздействовать на дисперсную систему как в макрообъеме, так и на микроуровне, что дает возможность рассматривать ультразвук в качестве эффективного инструмента управления процессами, протекающими на границе раздела фаз. В частности, этими авторами установлено увеличение подвижности бетонных смесей, полученных при введении в них активированной ультразвуком воды, формирование мелкопористой и однородной структуры цементного камня, возрастание его прочности при сжатии на 30–37%, прочности при изгибе на 35–38%, адгезии бетонов на 20–28%, повышение морозостойкости к циклическому замораживанию-оттаиванию. В работе [20] показано, что оптимальными величинами удельной ультразвуковой мощности, обеспечивающей эффективность активации воды затворения бетонов (повышение удобоукладываемости бетонных смесей и прочности бетонов), является диапазон от 3 до 40 кВт/ч на кубометр воды.

Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что последствия влияния комплексного воздействия на воду магнитного поля и ультразвука не аддитивны, а характеризуются синергетическим эффектом. Однако результатов целенаправленных исследований в этом направлении нами не выявлено.

В связи с вышеизложенным задача настоящей работы – исследование влияния комплексного акусто-радиоволнового воздействия на степень активации водопроводной воды и технологические свойства затворяемых с ее использованием бетонных смесей и бетонов.

Эксперимент

Принципиальная схема экспериментальной установки, использовавшейся для акусто-радиоволновой обработки воды, приведена на рис. 1.

Электромагнитное воздействие на воду проводилось на частоте $f = 5,28$ МГц. Поле было локализовано в водоохлаждаемом спиралеобразном трехвитковом индукторе с внутренним диаметром $D = 80$ мм и длиной $L = 90$ мм, подключенном в качестве индуктивной нагрузки к выходу высокочастотного генератора ВЧИ-63/5,28 ИГ-801. Перед включением установки стеклянная емкость 2, заполненная обрабатываемой водой, устанавливалась в осевую зону индуктора 3 на диэлектрическую подставку 4. Среднеквадратичные величины напряженности магнитной H и электрической E составляющих электромагнитного поля, возбуждаемые на оси индуктора, составляли 590 А/м ($B \approx 1$ мТл с по-

грешностью $\sim 6\%$) и $12\,700\text{ В/м}$ (с погрешностью $\sim 4\%$) соответственно. Амплитудные значения H и E достигали 835 А/м ($B \approx 1,5\text{ мТл}$) и $17\,960\text{ В/м}$. Погрешность воспроизведения режима работы генератора не превышала $0,5\%$, с учетом чего суммарная погрешность определения величины электромагнитного поля, действующего на образец, составляла не более 10% . Значение напряженностей полей в краевой зоне на расстоянии $\sim D/2$ от оси индуктора было оценено расчетным путем с использованием данных [21] для магнитной составляющей и отличалось от осевых значений не более чем на 15% . Следует отметить, что величина H была более чем на порядок выше фоновой индукции магнитного поля Земли ($B_z \approx 0,05\text{ мТл}$). Воздействие проводилось на воздухе при атмосферном давлении по циклограмме (рис. 2).

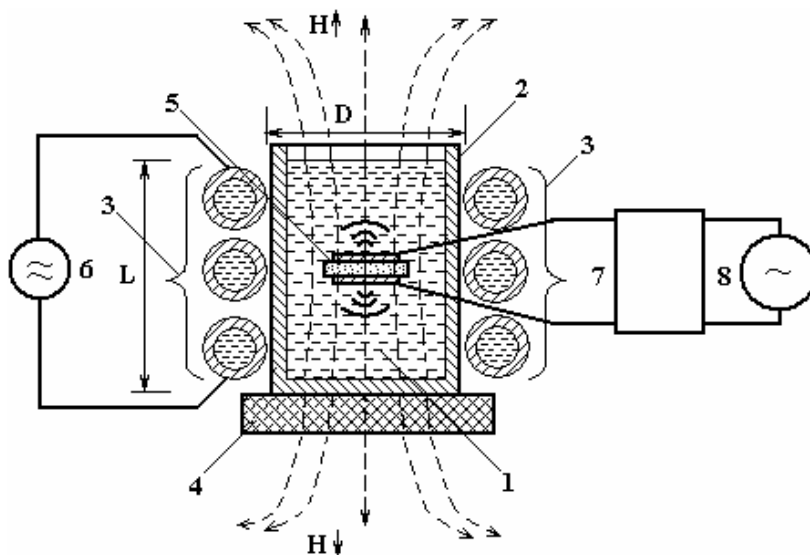


Рис. 1. Принципиальная схема акусто-радиоволновой обработки воды: 1 – вода; 2 – стеклянная емкость; 3 – охлаждаемый индуктор; 4 – диэлектрическая подставка; 5 – акустический излучатель; 6 – высокочастотный генератор; 7 – заграждающий фильтр; 8 – ультразвуковой генератор; H – силовые линии высокочастотного магнитного поля; L , D – высота и диаметр индуктора соответственно

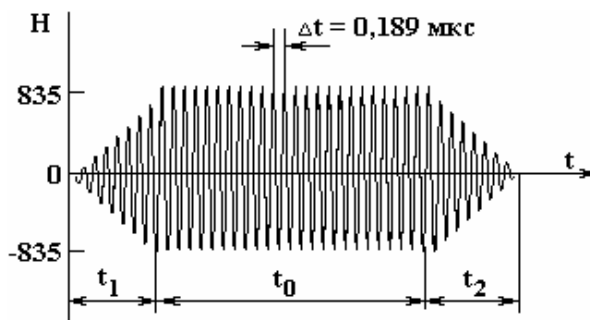


Рис. 2. Циклограмма обработки воды в высокочастотном электромагнитном поле

Длительности t_1 вывода генератора на стационарный режим генерации поля и возврата t_2 в исходное состояние в сумме не превышали 3 с . Продолжительность t_0 стационарной стадии воздействия на воду синусоидального магнитного поля с частотой $5,28\text{ МГц}$ и амплитудой 835 А/м изменялась от 1 до 16 мин , при этом нагрев воды практически отсутствовал.

Комплексная акусто-радиоволновая активация воды проводилась путем одновременного воздействия на обрабатываемый объем жидкости электромагнитного ($f=5,28\text{ МГц}$) и акустического полей. Частоты акустического поля f выбирались равными 44 кГц и 1 МГц и соответствовали резонансным частотам используемых излучателей.

Для осуществления комплексной активации внутрь заполненной водой стеклянной емкости 2 вносился акустический излучатель 5 с рабочей частотой $f=44\text{ кГц}$. В случае акустического воздействия на частоте $f=1\text{ МГц}$ применялся пьезокерамический излучатель, который был встроен в дно стеклянной емкости 2. Защита излучателей от наведенного в процессе работы генератора ВЧИ-63/5,28 ИГ-801 высокочастотного напряжения была организована с использованием заграж-

дающих LC-фильтров 7. Питание излучателей осуществлялось от специальных генераторов звуковых колебаний, изготовленных в Институте технической акустики НАН Беларуси.

Значения интенсивностей (I , Вт/м²) генерируемых акустических полей оценивались с помощью соотношения [22]:

$$I = P^2 / 2C\rho, \quad (1)$$

где P – значение создаваемого излучателем звукового давления, Па; C – скорость звука в воде, м/с; ρ – плотность воды, кг/м³.

В свою очередь амплитудная величина давления P оценивалась с использованием приведенного в [23] соотношения

$$P = 2\pi f \rho C A, \quad (2)$$

в котором f – частота акустической волны, Гц; A – амплитуда смещения торцевой поверхности излучателя, м. Следует отметить установленное авторами [23] хорошее (в пределах 15%) соответствие расчетных величин P с результатами экспериментальных измерений акустического давления, выполненных с помощью аттестованного миниатюрного гидрофона.

Результаты оценок значений P и I для используемых типов излучателей приведены в таблице. Амплитуда A смещения торцевой поверхности излучателей была определена с помощью оптического измерителя микротолщин ИЗВ-1.

Значения акустического давления P и интенсивности I акустических полей, возбуждаемых в воде при ее комплексной акусто-радиоволновой активации

f , кГц	A , м	P , Па	I , Вт/м ²
44	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^5$
1000	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$

Ослабление интенсивности ультразвука в воде после прохождения расстояния длиной l , м, может быть оценено соотношением

$$I_l = I \exp(-2\alpha l), \quad (3)$$

где α – коэффициент поглощения ультразвука в воде, м⁻¹ [24].

Используя соотношение (3) и данные [24], нетрудно убедиться, что в нашем случае ($l = 0,09$ м) величина ослабления I_l / I пренебрежимо мала.

Алгоритм проводимой акусто-радиоволновой обработки был двухэтапный. Сначала обрабатываемый объем воды в течение 4 минут подвергался комплексному воздействию высокочастотного и акустического полей (первый этап). Затем акустическое поле убиралось, а вода продолжала подвергаться воздействию высокочастотного электромагнитного поля (ВЧЭМП, второй этап). Продолжительность второго этапа составляла 2 и 4 минуты.

Сразу после обработки осуществлялся контроль изменения показателя активности ионов водорода (рН) воды. Измерения рН проводили с помощью прецизионного рН-метра типа ОР-205/1 фирмы Padelkis (Budapest). Погрешность измерения не превышала 2%.

В дальнейшем необработанная и активированная вода использовалась для затворения цементно-песчаных составов на основе портландцемента М 500ДО, произведенного «ОАО Красносельстройматериалы» (г. Красносельск, РБ) [25]. Цемент характеризовался коэффициентом нормальной густоты – 0,273, началом схватывания – 160 мин, концом схватывания – 240 мин (ГОСТ 310.3). Заполнителем служил песок 1-го класса (из карьера «Крапужино» Логойского района Минской области) с модулем крупности 2,2, средней плотностью зерен 2650 кг/м³, плотностью в виброуплотненном состоянии 1746 кг/м³, удельной поверхностью 8,9 м²/кг. Перед применением песок высушивали до постоянной массы и просеивали, используя его фракции с поперечным размером 0,16–3 мм. Массовое соотношение цемента и песка в смеси составляло 1:1,5.

После затворения составов активированной и неактивированной водой были изучены подвижность и сохраняемость формируемых смесей, а также плотность и прочность при сжатии получаемых мелкозернистых бетонов.

С целью снижения водоцементного отношения, увеличения удобоукладываемости смесей, повышения плотности, прочности при сжатии бетонов, а также эффективности физической модификации воды в качестве «стабилизатора» магнитного эффекта [12] использовали поликарбоксилатный

отечественный суперпластификатор ГП-1 [26]. Введение данной добавки при небольшом ее содержании (0,2–0,3% от массы цемента) позволяет на 30% снизить водоцементное отношение цементно-песчаных смесей и существенно увеличить их подвижность и удобоукладываемость.

Подвижность (удобоукладываемость) l_n затворенных смесей и ее сохраняемость во времени оценивали по СТБ 1545-2005, определяя диаметр расплыва цементно-песчаной смеси из миниконуса, образуемого на горизонтальной поверхности сразу после приготовления смеси и последовательно через каждые 30 мин в течение 2 ч. Диаметр расплыва образцов измеряли как минимум два раза с погрешностью не более 0,1 см.

Для определения плотности ρ получаемых бетонов и их прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ из цементно-песчаной смеси формовали кубы размером 4x4x4 см и отверждали их в нормальных температурно-влажностных условиях ($T = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, относительная влажность $\approx 80\text{--}90\%$). Далее образцы подвергали испытаниям в соответствии с ГОСТ 12730.1-78 (определение ρ) и ГОСТ 10 180-90 (определение $\sigma_{сж}$). При этом значения $\sigma_{сж}$ определяли как на ранних стадиях твердения бетонов (через 1 и 3 суток), так и через 7, 14, 21 и 28 суток твердения.

Погрешность определения величины подвижности не превышала 2,5%, плотности – 3%, прочности при сжатии – 3,5%.

Величины изменения ΔX контролируемых параметров рассчитывались из соотношения

$$\Delta X = \{(X - X_0) / X_0\} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где X_0 и X – показатель рН до и после акусто-радиоволновой обработки воды или подвижность l_n , плотность ρ , прочность $\sigma_{сж}$ бетонов, затворенных неактивированной и активированной водопроводной водой соответственно.

Результаты и обсуждение

Зарегистрированные изменения показателя активности ионов водорода воды в зависимости от режимов ее акусто-радиоволновой обработки представлены на рис. 3.

Как видно из рисунка, в отличие только от радиоволнового воздействия [15] зависимости рН воды от продолжительности комплексной акусто-радиоволновой обработки могут быть аппроксимированы достаточно гладкими кривыми. При этом более значительный рост рН имеет место на первом этапе обработки при воздействии ультразвуком частотой 1 МГц. Для второго этапа ($t \in 4\div 8$ мин) характерны замедление роста рН воды после комплексной 4-минутной акусто-радиоволновой обработки с ультразвуковой частотой 1 МГц и усиление роста при частоте ультразвука 44 кГц.

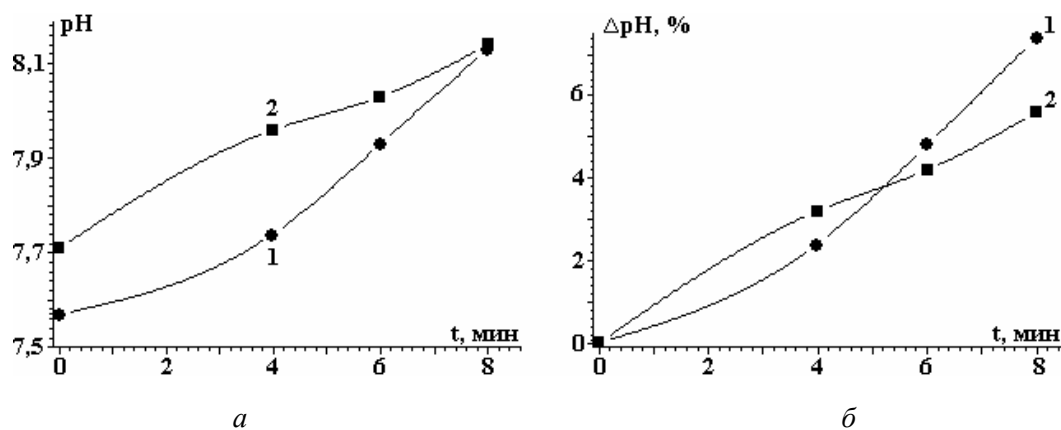


Рис. 3. Влияние продолжительности и частоты акусто-радиоволновой обработки водопроводной воды на показатель активности ионов водорода рН (а) и его изменение ΔpH (б) по отношению к неактивированной воде: 1 и 2 – комплексное акусто-радиоволновое воздействие продолжительностью 4 мин электромагнитным ($f=5,28$ МГц) и акустическим ($f = 44$ кГц и $f = 1$ МГц соответственно) полями с последующим 4-минутным воздействием только электромагнитным ($f=5,28$ МГц) полем

В отсутствие активации основной причиной изменения рН дистиллированной воды является процесс диссоциации $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ с образованием протона водорода и гидроксил-иона. В водопроводной воде значение рН может колебаться из-за диссоциации содержащихся в ней различных солей [27]. Однако величины этих колебаний даже на протяжении суток не превышают 0,2 рН [13].

При распространении в жидкостях акустических колебаний с интенсивностью, превышающей некоторое пороговое значение $I_{пор}$, наблюдается эффект кавитации, связанный с возникновением акустического давления и заключающийся в нарушении сплошности жидкости и образовании полого пространства – кавитационного пузырька, разрушение которого сопровождается возникновением

гидравлического удара силой ~ 1 ГПа и возрастанием температуры в микрообъеме жидкости \sim до 200^0 К [16, 19, 28]. Как следует из численных оценок [29], развитие кавитации в воде начинается в том случае, когда акустическое давление P превышает $3 \cdot 10^4$ Па, что соответствует пороговому значению интенсивности акустического поля $I_{\text{пор}} \sim 3,4 \cdot 10^4$ Вт/м². Экспериментально найденные значения $I_{\text{пор}}$ в килогерцовом частотном диапазоне не превышают величин порядка 10^4 Вт/м², в мегагерцовом – 10^6 Вт/м² [24, 28]. Как видно из таблицы, интенсивности I акустических полей, возбуждаемых в настоящей работе в воде при ее комплексной акусто-радиоволновой активации, значительно больше пороговых величин $I_{\text{пор}}$, то есть обработка воды происходит в кавитационном режиме.

При наличии кавитации в схлопывающемся кавитационном пузырьке развивается процесс ионизации находящихся в нем паров воды $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e$ с распадом образующихся ионов H_2O^+ по схеме $\text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^*$, прилипанием появившегося электрона к молекуле воды $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}^-$ с последующей диссоциацией отрицательного иона $\text{H}_2\text{O}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$ или же рекомбинацией электрона с ионом водорода $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$ [30]. Длительность схлопывания кавитационного пузырька по порядку величины близка к полупериоду воздействующей акустической волны [30] и в нашем случае составляет $\tau_1 \sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ и $\tau_2 \sim 0,23 \cdot 10^{-4}$ с для акустических волн с частотой $f=1$ МГц и $f=44$ кГц соответственно. Образовавшиеся же радикалы и ионы являются вполне устойчивыми частицами, и при отсутствии в системе веществ, способных с ними реагировать, могут существовать весьма долго (более 10^{-3} с), то есть после схлопывания пузырька окружающая его водная среда обогащается гидроксил-ионами OH^- и протонами H^+ .

Следует отметить, что в настоящее время считается общепризнанным более чем 50% присутствие в воде при комнатной температуре надмолекулярных образований (нанокластеров) типа $(\text{H}_2\text{O})_n$, где n – целое число от нескольких до сотен единиц [31, 32]. Причем эти структуры имеют достаточно устойчивую плоскую и трехмерную геометрию и характеризуются частотами осцилляций f килогерцового диапазона, в частности для $(\text{H}_2\text{O})_{11 \pm 1}$ величина $f \approx 22$ кГц; для $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ – $f \approx 7$ кГц [33, 34]. Находясь в ультразвуковых полях с частотами f , близкими к частотам осцилляций, кластеры с соответствующими величинами f , по-видимому, могут разрыхляться с ослаблением структурообразующих водородных связей или разваливаться на более мелкие фрагменты.

Электромагнитное поле воздействует на присутствующие в воде протоны, гидроксил-ионы и протонсодержащие группировки, вносит изменения в структуру водородных связей в результате деполимеризации ассоциатов молекул воды с образованием моно- и димерных структур, разрушает гидратные оболочки ионов солей, приводит к разрыву старых и образованию новых водородных связей, изменяя этим величину рН.

Синергетический характер акусто-радиоволнового воздействия на воду, описанный в [2, 3], не позволяет надежно интерпретировать наблюдаемые изменения водородного показателя. Однако можно предположить, что превышение рН воды, подверженной комплексному акусто-радиоволновому воздействию с ультразвуковой частотой $f = 1$ МГц над соответствующими величинами при частоте ультразвукового воздействия 44 кГц, связано с более эффективным ее обогащением гидроксил-ионами OH^- и протонами H^+ в результате схлопывания кавитационных пузырьков, образующихся в акустическом поле на частоте $f = 1$ МГц, так как частота их схлопывания $1/\tau_1 \gg 1/\tau_2$ и, кроме этого, интенсивность поля $I_{1\text{МГц}} \gg I_{44\text{кГц}}$.

Более сильный рост рН на втором этапе ($t \approx 4 \div 8$ мин) обработки воды ВЧЭМП после 4-минутного комплексного воздействия с частотой звукового поля $f = 44$ кГц в сравнении с зависимостью при частоте звукового поля $f = 1$ МГц может быть связан с более эффективными изменениями в структуре водородных связей под действием ВЧЭМП из-за разрыхления килогерцовым акустическим полем на первом этапе обработки присутствующих в воде кластеров.

Проведенные авторами [11, 19] исследования показали, что после акустической активации воды отмечаются рост смачивания поверхности цемента, улучшение адсорбции поверхностно-активных компонентов, увеличение концентрации диффундирующих в воду из цемента ионов, что приводит к повышению удобоукладываемости и подвижности затворяемых бетонных смесей.

В выполненной нами работе [15] было установлено, что для бетонных смесей, затворенных водопроводной водой, активированной в течение 3–5 мин высокочастотным электромагнитным полем, величина подвижности l_n по сравнению с контрольными образцами увеличивалась более чем на 30%. При этом уменьшение времени активации до 1 мин, так же как и его увеличение до 8–16 мин, приводило к заметному снижению пластифицирующего эффекта бетонных смесей. Подобный пластифицирующий эффект за счет активации воды затворения в постоянном магнитном поле наблюдали авторы [9, 14], связывая его с более равномерной адсорбцией поверхностно-активных веществ,

содержащихся в жидкости затворения, на частицах цементного клинкера и поверхности формирующихся новообразований.

Применение для затворения бетонных смесей воды после ее комплексной акусто-радиоволновой обработки приводит к более значительному увеличению их подвижности и сохранности (рис. 4). При этом оптимальным режимом обработки является 4-минутное комплексное {ВЧЭМП(5,28МГц) + УЗ(1МГц)}-воздействие с последующей дополнительной ВЧЭМП-обработкой в течение 4 минут. В результате такого воздействия на воду увеличение подвижности бетонных смесей составляет ~45%. Уменьшение времени дополнительной ВЧ-обработки воды приводит к заметному ухудшению реологических свойств затворяемых цементно-песчаных смесей.

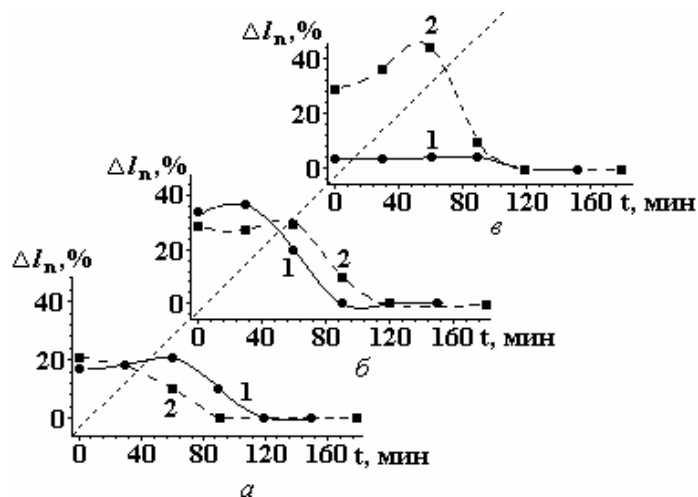


Рис. 4. Изменение во времени подвижности ΔI_n бетонных смесей, затворенных активированной водопроводной водой, при комплексном акусто-радиоволновом воздействии на воду: а – в течение 4 мин; б и в – с последующей ВЧ-обработкой в течение 2 и 4 мин соответственно; 1 – $f = 44 \text{ кГц}$, 2 – $f = 1 \text{ МГц}$

Известно, что твердение портландцементных систем проходит через стадии формирования коагуляционных, а затем конденсационно-кристаллизационных структур. На стадии существования коагуляционных структур коллоидные частицы гидратных новообразований объединяются посредством сольватных оболочек, а при образовании конденсационно-кристаллизационных структур гидратация определяется скоростью диффузии воды через оболочку новообразований. Наиболее характерной особенностью поведения активированных пересыщенных водных растворов при выделении из них кристаллической фазы является повышение дисперсности твердой фазы и однородности структурных образований по сравнению с контрольными образцами [2, 3, 9, 11, 14, 19].

Изменение свойств воды оказывает влияние на все этапы твердения цементного камня, что находит отражение в некоторых характеристиках структуры твердеющих портландцементных систем [35–37]. Зависимость изменения плотности бетонов $\rho(t)$ от продолжительности t обработки воды затворения ВЧ-полем коррелирует с изменением $pH(t)$ для данной обработки, с максимумом прироста $\Delta^{\text{max}} \rho \leq 8\%$ при времени обработки $t = 3\text{--}5 \text{ мин}$ [15]. Наиболее рыхлой структурой с низкой величиной плотности ($\rho_{\text{min}} = 1,5 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$) характеризуются образцы бетонов, полученные на воде, активированной высокочастотным электромагнитным полем в течение 16 минут.

Как видно из рис. 5, значения плотности бетонов на активированной воде при комплексном воздействии ВЧЭМП и ультразвука частотой 44 кГц (кривые 1) более высокие, чем для портландцементных составов, содержащих неактивированную воду. Наибольший прирост плотности бетонов (~ 10–12%) в 7- и 28-суточном возрасте для режимов с ультразвуковой частотой 44 кГц наблюдается при 4-минутной дополнительной ВЧ-обработке (рис. 5, в).

При использовании ультразвука в мегагерцовом частотном диапазоне ($f = 1 \text{ МГц}$, кривые 2) в процессе комплексной 4-минутной акусто-радиоволновой активации в режиме проведения дополнительной 2-минутной ВЧ-обработки воды увеличение плотности бетонов до 2–3% зарегистрировано лишь на ранней стадии твердения (рис. 5, б). Другие режимы комплексного акусто-радиоволнового воздействия с использованием ультразвука частотой 1 МГц сопровождаются снижением величины плотности на 5–6%.

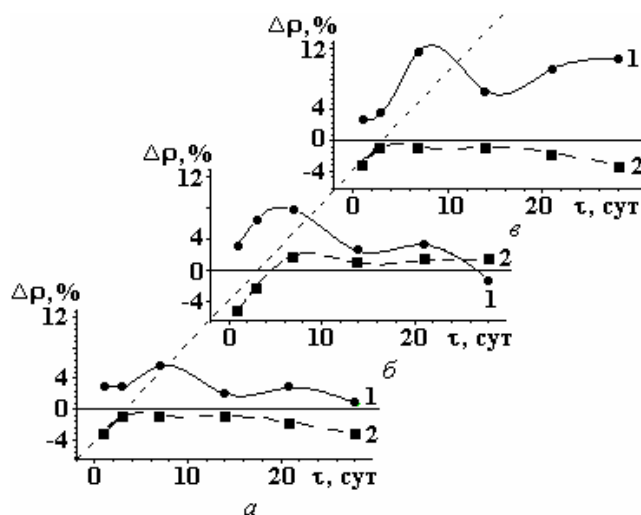


Рис. 5. Изменение плотности $\Delta\rho$ бетонов, затворенных активированной водопроводной водой при их твердении: а – комплексное акусто-радиоволновое воздействие на воду в течение 4 мин, б и в – с последующей ВЧ-обработкой в течение 2 и 4 мин соответственно; 1 – $f=44$ кГц, 2 – $f=1$ МГц

В работе [15] было отмечено, что максимальные значения прочности $\sigma_{сж}$ при сжатии бетонов характерны для портландцементных систем, содержащих воду, активированную радиоволновой обработкой в течение 3–5 мин, при этом прочность тестовых образцов в 28-суточном возрасте на 35–40% превышала прочность контрольных образцов. Кинетика изменения набора прочности бетонов при использовании воды, активированной в различных режимах комплексного акусто-радиоволнового воздействия, представлена на рис. 6.

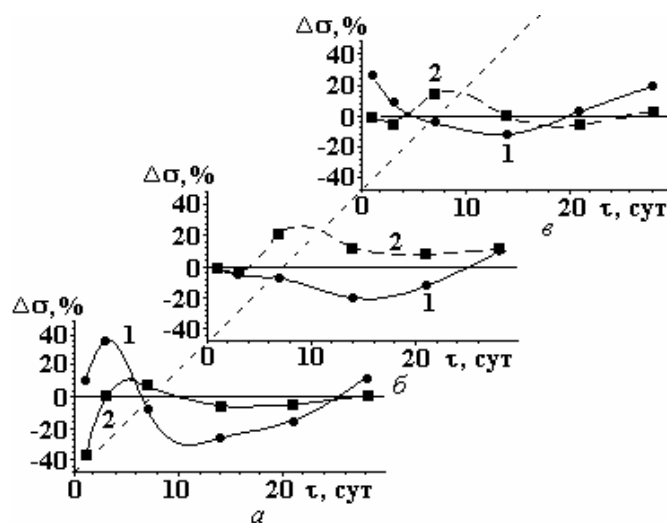


Рис. 6. Изменение прочности при сжатии $\Delta\sigma$ бетонов, затворенных активированной водопроводной водой: а – комплексное акусто-радиоволновое воздействие на воду в течение 4 мин, б и в – с последующей ВЧ-обработкой в течение 2 и 4 мин соответственно; 1 – $f=44$ кГц, 2 – $f=1$ МГц

Из приведенных данных видно, что при комплексной акусто-радиоволновой обработке воды с частотой ультразвукового поля $f=44$ кГц для двух режимов обработки (рис. 6,а,в; кривые 1) наблюдается заметное увеличение (до 40%) прочности при сжатии бетонов на ранних стадиях их твердения (1–3 сут), а также на поздних стадиях набора прочности пространственно-кристаллизационных структур в 28-суточном возрасте (до 20%). Эффект повышения прочности характерен только для бетонов, содержащих воду, обработанную в режиме 4-минутного комплексного и комплексного с последующим дополнительным 4-минутным ВЧ-воздействием. На ранних стадиях твердения бетонов, содержащих воду, активированную дополнительно ВЧ-полем в течение 2 мин, имеет место ухудшение прочностных свойств, связанное с развитием в активированной системе внутренних напряжений. Лишь в 28-суточном возрасте значения прочности при сжатии несколько превышают прочности контрольных составов.

В случае комплексной акусто-радиоволновой активации воды с частотой ультразвукового поля $f=1$ МГц на ранних стадиях твердения затворяемых бетонов наблюдается снижение прочности при сжатии, и лишь после 7 суток твердения проявляется некоторое увеличение $\sigma_{сж}$ (в среднем на 15%), причем наиболее эффективно в режиме 4-минутного комплексного воздействия с последующей 2-минутной дополнительной ВЧ-обработкой.

Таким образом, в результате выполненных исследований выявлены оптимальные режимы комплексной акусто-радиоволновой активации водопроводной воды для затворения бетонных строительных смесей. Установлено, что максимальный эффект влияния на показатель активности ионов водорода воды, сохраняемость затворяемых ею бетонных смесей, плотность и прочность при сжатии получаемых бетонов обеспечивают 4-минутная комплексная акусто-радиоволновая {ВЧ(5,28 МГц) + УЗ(44 кГц)}-обработка воды с последующим 4-минутным дополнительным ВЧ-воздействием, а также 4-минутная комплексная {ВЧ(5,28 МГц) + УЗ(1 МГц)}-обработка с последующим 2-минутным ВЧ-воздействием.

Детальный анализ причин, которые обуславливают активацию воды затворения при комплексном акусто-радиоволновом воздействии, так же как и механизмы влияния активации на процесс гидратации и структурообразования портландцементных систем, требует дальнейших систематических экспериментальных исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант №Т10-063) и Государственной программы «Научное сопровождение развития атомной энергетики в Республике Беларусь на 2009 – 2010 годы и на период до 2020 года» (задания 4.1.13 – 4.1.15 мероприятия 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткина В.И., Федосов С.В., Акулова М.В. Влияние механомагнитной активации водных систем на свойства бетона. *Строительные материалы*. 2007, (11), 58–59.
2. Помазкин В.А. Физическая активация воды затворения бетонных смесей. *Строительные материалы*. 2003, (2, приложение), 14–16.
3. Помазкин В.А., Макеева А.А. Перспективные направления применения магнитной активации. *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2001, (1), 109–114.
4. Тейлор Х. *Химия цемента*. М.: Стройиздат, 1996. 200 с.
5. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. *Добавки в бетон*. М.: Стройиздат, 1978. 190 с.
6. Батраков В.Г. *Модифицированные бетоны*. М.: Стройиздат, 1998. 748 с.
7. Рамачадран В.С., Фельдман Р.Ф., Каллепарди М. *Добавки в бетон*. Под ред. А.С.Болдырева, В.Б.Ратинова. М.: Стройиздат, 1988. 572 с.
8. Гранковский И. Г., Круглицкий Н.Н., Пасечник Г.А. Сочетание обработки воды затворения в магнитном поле и последующей оптимальной виброактивации для улучшения физико-механических свойств дисперсий минеральных вяжущих веществ. *Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем*. Новочеркасск: Изд-во Новочеркасского политехнического института, 1975. С. 213–217.
9. Гранковский И.Г., Круглицкий Н.Н., Пасечник Г.А. Кинетика структурообразования в водных цементных и цементно-песчаных дисперсиях под влиянием магнитного поля. *Докл. АН УССР. Сер. Б*. 1973, (8), 751–754.
10. Зеленков В.Е. Электромагнитная активация воды в процессе приготовления твердеющей закладки. *Горный журнал*. 1978, (6), 41–48.
11. Гранковский И.Г. *Структурообразование в минеральных вяжущих системах*. Киев: Наукова думка, 1984. С.58.
12. Гульков А.Н., Заславский Ю.А., Ступаченко П.П. *Применение магнитной обработки воды на предприятиях Дальнего Востока*. Владивосток: Изд-во Дальневосточн. ун-та, 1990. С. 134.
13. Семенов В.Д., Семенова Г.Д., Павлова А.Н., Саркисов Ю.С. *Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем*. Томск: ТУСУР, 2007. 250 с.
14. Горленко Н.П. *Низкоэнергетическая активация цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями*: Автореф. дис. д-ра техн. наук. Томск, 2007. 46 с.
15. Ажаронок В.В., Белоус Н.Х., Родцевич С.П., Кошевар В.Д., Гончарик С.В., Чубрик Н.И., Орлович А.И. Высоочастотная магнитно-импульсная обработка воды как способ улучшения технологических свойств мелкозернистых бетонов. *Инженерно-физический журнал*. 2009, **82**(6), 1086–1092.
16. Логанина В.И., Фокин Г.А., Вилкова Н.Г. Повышение активности воды затворения цементных систем акустическим полем. *Строительные материалы*. 2008, (11), 14–16.

17. Карасева Я.А. *Повышение эффективности цементных дисперсных систем водой в метастабильном состоянии*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Пенза, 2008. 24 с.
18. Фокин Г.А., Лошканова-Карасева Я.А. Повышение физико-механических свойств цементных систем акустической активацией воды затворения. *Известия вузов. Строительство*, 2008, (4), 16–20.
19. Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П. *Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях*. Киев: Наукова думка, 1983. 220 с.
20. Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С. О возможности оперативного управления свойствами цементобетонов. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2010, 2(9), 44.
21. Монтгомери Д. Б. *Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов*. М.: Мир, 1971. 256 с.
22. Маргулис М.А. *Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях)*. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
23. Гривин Ю.А., Зубрилов С.П. *Кавитация на поверхности твердых тел*. Л.: Судостроение, 1985. 124 с.
24. Зубрилов С.П. *Ультразвуковая обработка воды и водных систем*. Л.: Транспорт, 1973. 100 с.
25. ГОСТ 10178-85. *Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия*.
26. Блещик Н.П. Особенности и технические проблемы новых видов конструкционных бетонов. *Строительная наука и техника*. 2005, (1), 53–60.
27. ГОСТ Р 52963-2008. *Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов*.
28. Ахвердов И.Н., Плющ Б.А., Глущенко В.М., Каплан Э.Л. *Акустическая технология бетонов*. М.: Стройиздат, 1976. 144 с.
29. Долгополов Н.Н. *Звукохимические методы в технологии строительных материалов*. М.: Госстройиздат, 1962. 209 с.
30. Шибашов А.В., Шибашова С.Ю. Изучение влияния ультразвукового поля на окислительно-восстановительный потенциал перексида водорода. *Химия и химическая технология*. 2007, 50(12), 80–82.
31. Габуда С.Н. *Связанная вода: факты и гипотезы*. Новосибирск: Наука, 1982. 68 с.
32. Moro R., Rabinovich R., Xia Ch. and Kresin V. Electric Dipole Moments of Water Clusters from a Beam Deflection Measurement. *Physical Review Letters*. 2006, 97, 123401(1)–123401(4).
33. Зубов А.В., Зубов К.В., Зубов В.А. Исследование распределения кластеров воды в овощах, фруктах и природных водах, используемых для орошения, методом спектроскопии мерцаний в шумах. *Биофизика*. 2007, 52(4), 585–592.
34. Дроздов С.В., Востриков А.А. Особенности строения и энергии малых кластеров воды. *Письма в ЖТФ*. 2000, 26(9), 81–86.
35. Гранковский И.Г., Круглицкий Н.Н. О кинетике твердения минеральных вяжущих веществ. *Докл. АН СССР*. 1970, 194(1), 147–148.
36. Каушанский В.Е. Роль свойств жидкой фазы в процессе гидратации вяжущих материалов. *Журнал прикладной химии*. 1982, 55(9), 1934–1939.
37. Бирюков А.И., Плугин А.Н., Сацук Т.Г. О роли структуры воды при гидратации цемента и кислотно-основном взаимодействии. *Тезисы докладов конференции Реализация региональной комплексной научно-технической программы «Бетон»*. Харьков, 1983. С. 53–56.

Поступила 20.01.11

Summary

Influence of complex acoustic-radio wave treatment of water on an index of activity of ions of hydrogen, rheological specifications prepared by a cement-sand mixtures and technological parameters of the obtained plasticized fine-grained concrete studied. Two methods used to reach the maximum influence on an index of activity of ions of hydrogen of water, mobility, keeping of the prepared concrete compounds, density and durability at compression of concrete. The first method – four -minute complex acoustic-radio wave treatment of water (high frequency (5.28 MHz) + ultra sound (44 kHz)), with the subsequent four minute additional impact of a high-frequency field. The second used method – four-minute complex treatment of water (high frequency (5.28 MHz) + ultra sound (1 MHz)) with the subsequent two-minute additional impact of a high frequency field. Assumptions about the mechanism of acoustic-radio-wave activation of water and its impact on the process of hardening and structure of Portland cement systems are stated.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, Ф.В. Гаджиева, С.Г. Алиева

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ1148, Республика Азербайджан,
nanomaterials@bsu.az, mamed_r50@mail.ru*

Введение

В последние десятилетия стремительно развиваются исследования по разработке новых полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы (НРЧ) металлов их оксидов или сульфидов [1–5]. Это обусловлено потребностями нанотехнологий в самых различных областях: от медицины до телекоммуникационных систем. Актуальность проблемы синтеза таких нанокomпозитов в значительной мере связана с перспективностью создания на их основе разнообразных устройств, в частности оптического назначения, миниатюрных переключателей, сенсоров, модуляторов, высокоскоростных оптических приборов, компонентов так называемых «случайных» лазеров, а также устройств для трехмерной оптической записи информации.

Известно, что в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации композиции меняется их физическая структура, а это меняет межфазные взаимодействия между компонентами композиций [6, 7].

В данной работе нами изучено влияние температурно-временного режима кристаллизации композиции на структуру, прочностные и фотолюминесцентные свойства нанокomпозитов на основе ПП+CdS.

Методика эксперимента

Образцы нанокomпозитов ПП+CdS получены следующим образом. В качестве полимерной матрицы использовались порошки ПП с размером частиц 0,5–1,0 мкм для повышения активности по отношению к ионам переходного металла, в частности Cd^{2+} полимерный порошок подвергали обработке в электрическом разряде на воздухе в течение различного времени по технологии [8]. Обработку порошка проводили в кварцевой пробирке диаметром 15 мм с толщиной стенки 1 мм, на ее поверхности располагался заземленный электрод. Второй электрод диаметром 2 мм, на который подавалось высокое напряжение, через фторопластовую трубку вводился в пробирку. Зазор между электродом и внутренней поверхностью пробирки заполнялся порошком ПП со средним диаметром 50 мкм. Нанокomпозиты полимер+CdS получали путем перемешивания определенного количества порошков ПП магнитной мешалкой в растворе $CdCl_2$ различной концентрации в течение 30 мин, после чего порошок отфильтровывали и промывали водой для удаления слабо связанных ионов Cd^{2+} . Затем этот порошок обрабатывали в растворе Na_2S различной концентрации. Нанокomпозитные порошки сушили в течение суток. Образцы выдерживаются 3–5 мин при $T_{пл}$ полимера под небольшим давлением, а затем при этой же температуре давление медленно поднимается до 15 МПа, и в таком состоянии образец выдерживается 10–15 мин. Далее снимается давление и композиция охлаждается.

С целью получения образцов с различными надмолекулярными структурами использовали два режима: в первом случае образцы, полученные горячим прессованием, охлаждали медленно до комнатной температуры со средней скоростью 2 град/мин. Эти образцы называются «медленно охлажденные» (МО). Во втором случае композиции охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50 град/мин. Эти образцы называются «быстро охлажденные».

Результаты и обсуждение

Изучены рельефы образцов нанокomпозитов ПП+CdS, полученных при различных температурно-временных режимах кристаллизации методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 1 приведены АСМ изображения нанокomпозитов ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» и медленное охлаждение. АСМ исследование рельефа образцов нанокomпозитов ПП+CdS, полученных при различных температурно-временных режимах кристаллизации, показывает, что на

поверхности образцов меняются структурные элементы нанокomпозиций. Видно, что при медленно охлажденных образцах рельеф нанокomпозиций становится более упорядоченным, чем при быстро охлажденных. Известно, что при медленном охлаждении полимеров и композиций на их основе увеличиваются надмолекулярные структуры композитных материалов, то есть крупносферолитные образования намного увеличиваются по сравнению с быстро охлажденными. Уменьшение упорядоченных областей в образцах нанокomпозиций, полученных в режиме быстрого охлаждения, видимо, связано с мелкими хаотическими кристаллическими структурами. Согласно АСМ исследованию образцов с изменением температурно-временного режима кристаллизации размеры наночастиц CdS в ПП изменяются.

На рис. 2 показаны анализ свойств поверхности и гистограмма значений элементов изображений нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2). Отмечено, что среднеквадратичная шероховатость поверхности нанокomпозиций ПП+CdS в зависимости от режима получения меняется, то есть для образцов, полученных в режиме «закалка в воде», шероховатость составляет 10–20 нм, а для образцов, полученных в режиме медленного охлаждения, – 20–40 нм.

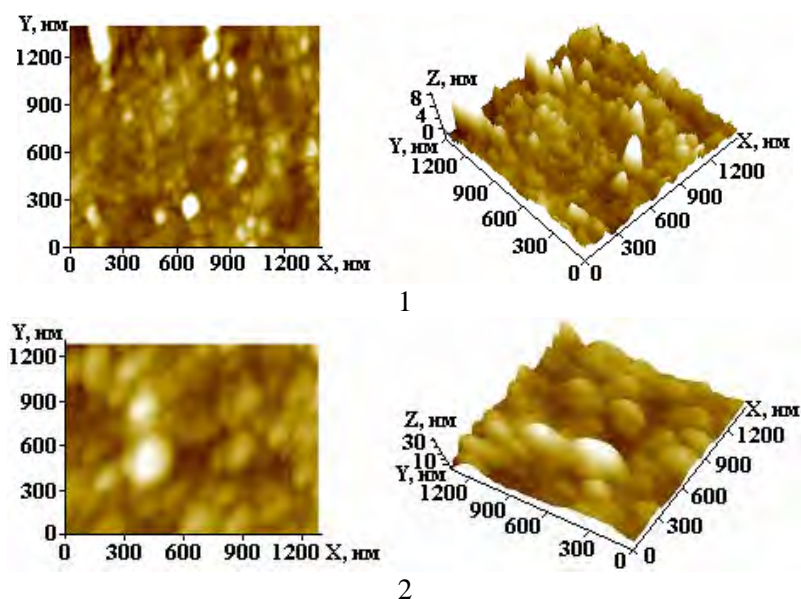


Рис. 1. АСМ изображения нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2)

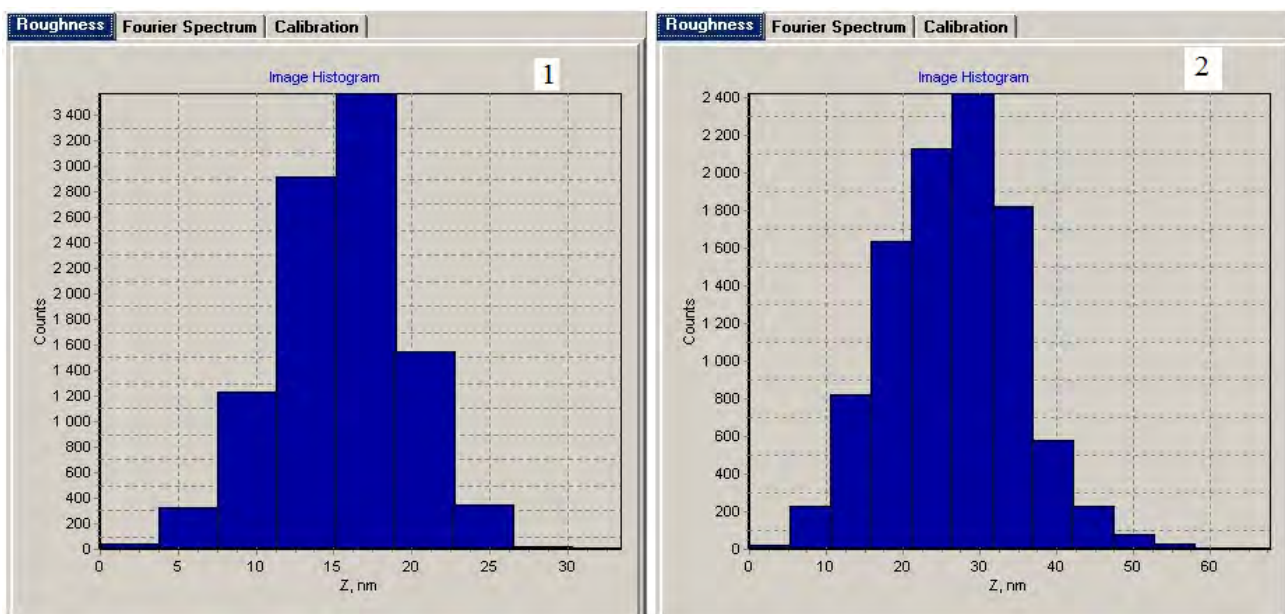
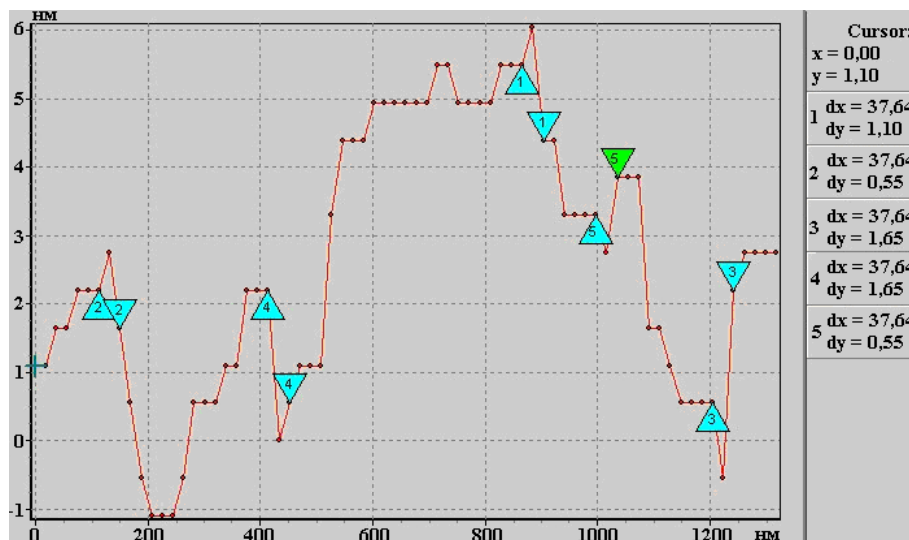
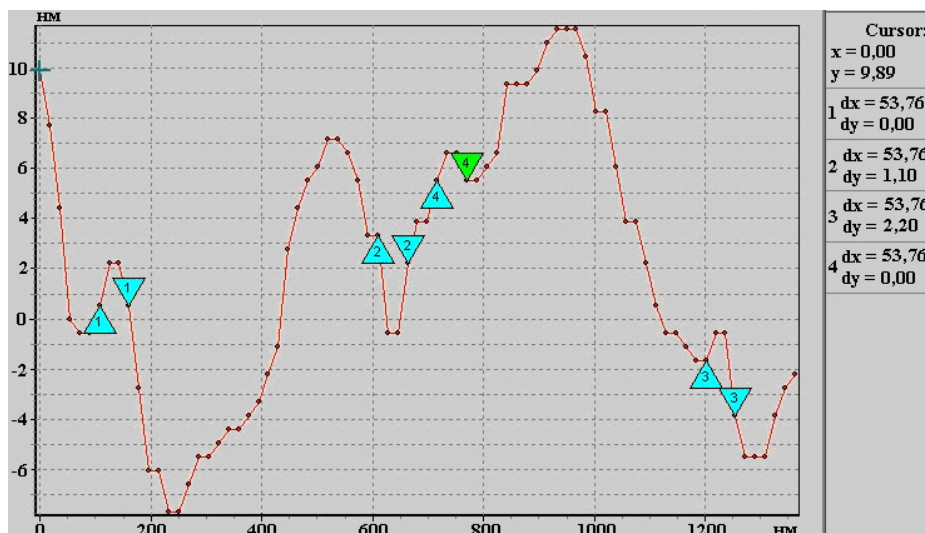


Рис. 2. Анализ свойств поверхности и гистограмма значений элементов изображений нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2)

Размеры пор в полимерной матрице и наночастиц CdS в матрице ПП изучены на сканирующем атомном силовом микроскопе и приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что размеры наночастиц CdS в ПП для образцов, полученных в режиме «закалка в воде», составляют 35–37 нм, а для образцов, полученных в режиме медленного охлаждения, – 55 нм.



a



б

Рис. 3. Размеры наночастиц CdS в матрице ПП, полученных в режимах «закалка в воде» (а) и медленное охлаждение (б)

Исследовано влияние температурно-временного режима кристаллизации на электрическую прочность полимерных нанокомпозиций ПП+CdS и установлено, что электрическая прочность образцов нанокомпозиций, полученных в режиме медленного охлаждения, больше, чем для образцов нанокомпозиций, полученных в режиме «закалка в воде» (рис. 4). Закономерность изменения электрической прочности нанокомпозиций в зависимости от объемного содержания CdS сохраняется. Увеличение электрической прочности нанокомпозиций образцов, полученных в режиме медленного охлаждения скорее всего связано с увеличением межфазных взаимодействий компонентов композиций. Рост электрической прочности нанокомпозиций до 0,6% об.сод. концентрации CdS, по нашему мнению, связан со структурированием полимерной матрицы вокруг частиц CdS. До 0,6% об.сод. добавок CdS в полимерную матрицу наночастицы CdS играют роль центра кристаллизации для полимерных матриц. Дальнейшее уменьшение электрической прочности с увеличением концентрации наночастиц CdS связано с уменьшением доли полимерной матрицы и с разрушением ее структуры. Увеличение электрической прочности образцов нанокомпозиций, полученных в режиме

медленного охлаждения, связано с увеличением межфазного взаимодействия компонентов композиций, а увеличение размеров наночастиц – с повышением вероятности коагуляции частиц CdS. Известно, что образование химической связи между атомами фотополупроводника и отдельными функциональными группами полимера приводит к высокой адгезионной прочности, тогда как лишь физическое взаимодействие посредством ван-дер-ваальсовых или электростатических сил сопровождается слабой адгезией. Адгезионная прочность фотолюминесцентного полупроводника и полимерной матрицы определяется характером взаимодействия на межфазной границе. Так как наночастицы проявляют большую химическую активность, то степень взаимодействия для компонентов наноконпозиций больше, межфазные взаимодействия между компонентами наноконпозиций должны повлиять на фотолюминесцентные свойства наноконпозиций.

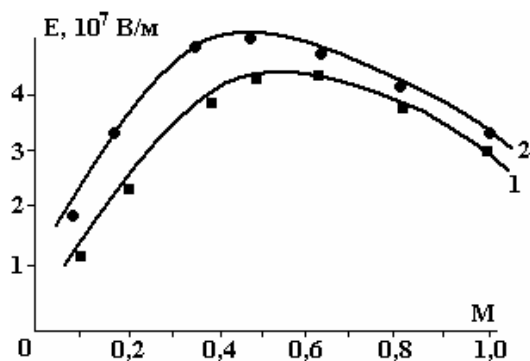


Рис. 4. Зависимость электрической прочности наноконпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2) от концентрации исходных растворов

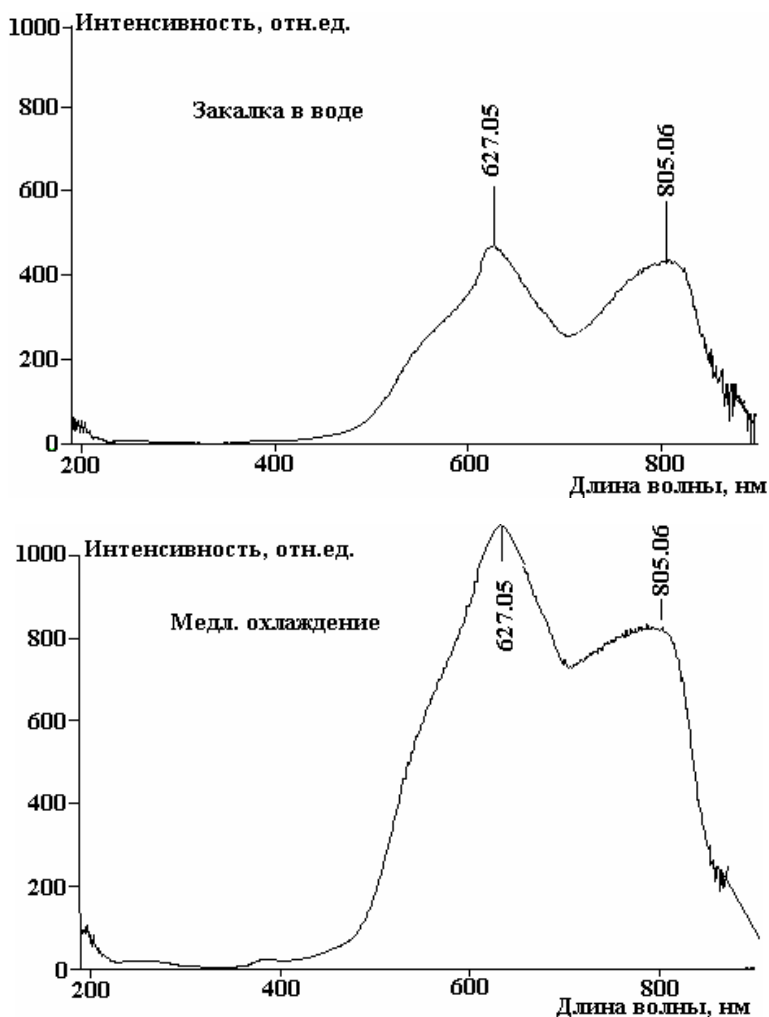


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции наноконпозиций ПП+CdS, полученных в режиме медленного охлаждения и в режиме «закалка в воде»

Изучены спектры люминесценции нанокomпозиций ПП+CdS в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации. На рис. 5 приведены спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режиме медленного охлаждения и в режиме «закалка в воде».

Из рис. 5 видно, что наблюдаются три максимума в области длин волн 534, 627 и 805 нм, а амплитуда максимумов в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации меняется. Амплитуда ФЛ увеличивается с уменьшением скорости охлаждения расплава нанокomпозиций.

Увеличение амплитуды ФЛ образцов нанокomпозиций, полученных в режиме медленного охлаждения, связано с увеличением межфазного взаимодействия компонентов композиций, которые приводят к возбуждению в CdS новых дополнительных люминесцентных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд У.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 671 с.
2. Сергеев Г.Б. *Нанохимия*. М.: Изд-во Московского университета, 2003. 286 с.
3. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V. Photoluminescence in the polymer nanocomposites on the basis of PP+CdS. *The Journal of American Science*. 2007, **3**(4), 62–67.
4. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Структура и фотолюминесценция полимерных нанокomпозиций с сульфидом кадмия и полипропиленом. *Физика и химия обработки материалов*. 2008, (1), 71–74.
5. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V. Role of phase interactions in formation of photoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites. *Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications*. 2009, **3**(12), 1348–1353.
6. Ramazanov M.A., Ismailov A.A. Influence of temperature condition of crystallization and discharge processing on spectra of photoluminescence of compositions on the basis of polymer-semiconductor. *Fizika*. 2002, **8**(2), 16–18.
7. Абасов С.А., Ибрагимова Х.С., Рамазанов М.А. Влияние температурно-временного режима кристаллизации и электрического поля на теплофизические и прочностные свойства композиций на основе полимеров и пьезокерамиков. *Fizika*. 2007, **13**(1–2), 137–138.
8. Шахтагинский М.Г., Мамедов А.И., Курбанов М.А., Рамазанов М.А., Гасанов А.Ш., Алиев Н.Г., Алиев Н.Н. *Способ получения материалов для пьезоэлементов*. А.С. СССР №14816 З. 22.01.1989. Б.И., 1989, (4).

Поступила 02.02.11

После доработки 23.02.11

Summary

In this work is given results of influence of temperature and time regimes of crystallization on the structures and properties nanocompositions on the basis of polypropylene and cadmium sulphide, prepared from polymer, treated by electrical discharge in air quality. Has been shown temperature and time of crystallization and other technological regimes change supramolecular structure of the polymer, interphase interactions between components of compositions and thickness of interphase layer.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДА ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ. Часть II. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Л.З. Богуславский, Н.И. Кускова, А.П. Малюшевская, А.А. Смалько, С.А. Хайнацкий

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

В первой части работы определены условия получения наноуглеродных композитов при электрическом разряде в растворах органических кислот, включающие в себя требования к виду разряда и особенностям его реализации, выбору рабочей жидкости и параметров энергоузла. Ниже приведены результаты экспериментальных исследований возможности зажигания коронного разряда в растворах органических кислот и зависимости свойств и количества получаемых материалов от различных параметров и факторов.

Методика проведения эксперимента. В опытах использовался генератор импульсных токов с емкостным накопителем энергии, в качестве коммутирующего устройства – управляемый воздушный разрядник. В процессе разряда накопителя на нагрузку осциллографировались ток и напряжение с помощью двухлучевого запоминающего осциллографа С8-17, датчиком тока служил коаксиальный шунт, напряжением – омический делитель. Для измерения сопротивления рабочего промежутка и сравнительного анализа удельного сопротивления растворов электролитов применялся реохордный мост Р-38. Фоторегистрация разряда проводилась камерой Sony Cyber-Shot DSC-H7.

Микроструктура полученных в результате электроразрядной обработки растворов органических кислот наноматериалов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV, оборудованного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 Premium с кремниевым дрейфовым детектором, спектрометром с волновой дисперсией INCA Wave 500 и детектором дифракции обратно отраженных электронов HKL Channel 5 EBSD. Концентрации элементов по полученным спектрам рассчитывались методом матричных исправлений. Ряд микрофотографий получен с помощью просвечивающего электронного микроскопа JSM-6700F.

Для проведения экспериментов нами были разработаны реакторы (разрядные камеры цилиндрической формы) пяти типов. Их основные характеристики приведены в табл. 1. Токосвод в изоляторе располагался по оси цилиндра, наконечники электродных систем различной формы во всех случаях имели положительную полярность. Такой выбор был обусловлен тем, что, как уже указывалось в I части статьи, при прочих равных условиях коронный разряд развивается предпочтительно с положительного электрода.

Таблица 1. Характеристики реакторов для электроразрядного синтеза наноуглерода

№ п/п	Материал камеры	D_k , мм	H_k , мм	Тип эл. системы		Характеристики анода				Расположение п/э	l_p , мм
				(+)	(-)	d_e , мм	h_e , мм	s_e , мм	l_e , мм		
1	Стекло	150	170	О	О	1	3	-	10	↙	50
2	Фторопласт	100	150	Д	П	8	3	-	8	⊙	42
2а	- « -	100	150	О	П	1	3	-	10	↙	40
2б	- « -	100	150	С	П	35	1	3	35	⊙	33
3	- « -	65	210	О	П	3	3	-	3	⊙	30
4	Полиэтилен	145	300	О	П	3	3	-	3	↓	110
5	Сталь	130	300	Д	П	60	2		1	⊙	35
5а	- « -	130	300	О	П	3	2		1,5	↓⊙	60

Здесь D_k и H_k – диаметр и высота разрядной камеры, (+) – анод, (–) – катод, d_e – диаметр неизолированной части анода, h_e – толщина (стержня, диска, спирали и т.п.) анода, s_e – ширина (спирали), l_e – длина выступающей (неизолированной) части анода, \lrcorner – катод сбоку (на стенке камеры), \downarrow – катод снизу (на днище камеры), \odot – коаксиальные электроды, l_p – длина межэлектродного промежутка, O – острие, Π – плоскость, D – диск, C – спираль, п/э – противоэлектрод. Материал камеры 1 позволял производить фоторегистрацию разряда, а 2–4 – визуально контролировать зажигание разряда по свечению в прианодной области. Поскольку камеры 1–4 выполнены из изолирующих материалов, противоэлектроды в камере № 1–3 были сделаны в виде алюминиевых фрагментов цилиндра на стенках камеры, а в камере № 4 – в виде титановой пластины $d = 115$ мм на днище камеры. Варианты исполнения разрядных камер (2а, 2б и т.п.) касались типа исполнения электродных систем. К примеру, для разрядной камеры № 2 использовались «упрощенные» электродные системы, где «острие» было образовано кромкой металлической пластины либо кромкой спирали.

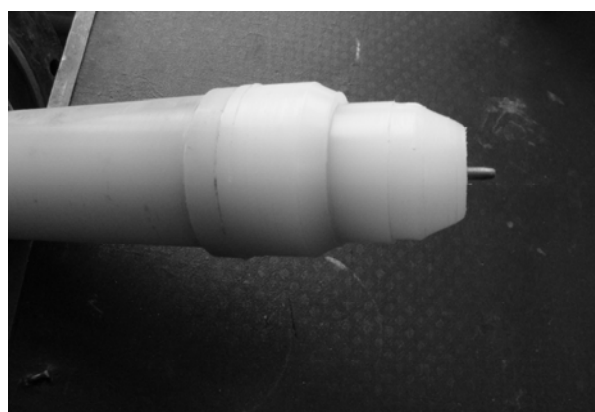
Камера 5 представлена на рис. 1. Корпус камеры стальной. На рис. 2 представлены варианты исполнения электродных систем для этой камеры.



Рис. 1. Внешний вид разрядной камеры 5



а



б

Рис. 2. Варианты исполнения электродных систем для камеры 5: а – дисковый электрод; б – острие

Для увеличения объема жидкости, подверженной объемному электроразрядному воздействию путем реализации импульсного коронного разряда (ИКР) или лидерного пробоя с большим количеством лидеров, в качестве рабочих жидкостей нами в основном использовались растворы органических кислот, обладающих относительно высокой (до 8 См/м – см. часть I статьи) удельной электропроводностью. В этой части статьи представлены результаты исследования разряда в растворах щавелевой и лимонной кислот, для остальных кислот, указанных в табл. 1 (см. I часть статьи), результаты близки к указанным выше (к той или иной).

Параметры разрядного контура выбирались в соответствии с полученными в I части статьи соотношениями для зависимости размеров плазменного поршня от внешних регулируемых параметров. Примерный набор параметров в опытах приведен в табл. 2.

Таблица 2. Параметры опытов

№ п/п	№ оп.	Параметры раствора			Параметры опыта					Вид разр.	R, Ом	m ₂ , г
		В-во	Растворитель	Конц., г/л	U ₀ , кВ	C, мкФ	L, мкГн	f, Гц	N			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	Щ	Вода	70	10	0,1	3	-	100	+	-	-
2	2	Щ	“-“	70	20	0,1	3	-	100	+	-	-
3	2а	Щ	“-“	70	12,5	0,1	3	-	100	+	-	-
4	2б	Щ	“-“	70	15	0,1	3	-	100	+	-	-
5	3а	Щ	“-“	70	24	0,1	3	-	100	к	-	-
6	3б	Щ	“-“	70	18	0,1	3	-	100	к	-	-
7	3	Щ	“-“	100	14	0,1	3	2	500	к	-	0,6
8	3	Щ1	Этанол	150	14	0,1	3	2	500	л	-	1,4
9	4	NaCl	Вода	50	5	106	10	-	10	к	17	-
10	4	Щ	“-“	70	5	106	10	-	10	к	17	-
11	4	Л	“-“	50	5	106	10	-	10	к	370	-
12	5а	Щ3	“-“	70	10	23	4	4	1000	к	23	0,8
13	5	Щ7	“-“	100	26	3	4	5	1000	к	13	1,35
14	5	Л8	“-“	200	26	9	4	5	1000	к	120	3,6
15	5а	Щ9	“-“	100	26	3	4	4	1000	к	36	1,6
16	5а	Л10	“-“	200	26	9	4	4	1000	к	300	4,3
17	5	Щ11	Этанол	100	27	3	4	5	1000	л	115	6,4
18	5а	Щ12	“-“	200	27	3	4	4	1000	л	90	6,9

Во втором столбце таблицы указан номер опыта в соответствии с табл. 1, где представлены характеристики разрядной камеры, тип электродной системы и т.п. В столбцах 3, 4 и 5 представлены некоторые параметры рабочих жидкостей, использовавшихся в опытах, в частности тип растворителя и растворяемое вещество, концентрация раствора. В таблице используются обозначения: Щ – щавелевая кислота H₂C₂O₄*2H₂O, при этом Щ1 (Л1) и т.п. – код образца, прошедшего полный цикл исследований, начиная с электрофизических и заканчивая электронно-оптическими или дифрактометрическими; Л – лимонная кислота C₆H₈O₇.

Электрофизические параметры представлены в столбцах 6–8. Напряжение на конденсаторной батарее U₀ изменялось от 3 до 35 кВ с шагом 2,5–5 кВ, поэтому в столбце 6 указано только одно из начальных напряжений в опыте; емкость накопителя C – от 0,25 до 200 мкФ; индуктивность разрядного контура L была равной примерно 3 мкГн, за исключением случаев, когда она искусственно увеличивалась до больших значений. Буквой f обозначена частота разрядов, N – общее их количество в опыте. Вид разряда определялся либо визуально по наличию свечения (обозначено в таблице значком +), либо приборно – по характеру осциллограмм тока и напряжения. Для обозначения вида разряда в таблице использованы символы «к» – коронный разряд и «л» – лидерный пробой промежутка. Для определения характера разряда по соотношениям, приведенным в I части статьи, использовалось также измерение низковольтного сопротивления рабочего промежутка R, приведенное в некоторых случаях в столбце 12.

После проведения серии электрических разрядов рабочую жидкость, содержащую продукты разряда в растворе и в виде взвеси наночастиц, сливали из разрядной камеры и центрифугировали в течение двадцати минут. Полученный после центрифугирования материал сушили при умеренных температурах (до 400 К) до образования сухого порошка. Нерастворимый в воде порошок промывали в органических растворителях, фильтровали, сушили и взвешивали. Масса сухого порошка в таблице обозначена как m₂.

Результаты экспериментальных исследований. Исследования возможности зажигания разряда в насыщенном водном растворе щавелевой кислоты (опыты 1–7) показали, что разряд реализуется в камерах I–4-го типа для всех электродных систем, представленных в табл. 1, начиная с напряжений 10 кВ при C = 0,1 мкФ. Материал камеры и ее конструктивные особенности – такие, как размеры камеры, конструкция анода, тип и расположение катода, не оказывают определяющего значе-

ния на условия зажигания разряда и его вид. Влияние оказывает только площадь катода. Замеры сопротивления промежутка в камере № 5 с изолированными боковыми стенками показали, что оно примерно в 5 раз больше, чем без изоляции. Наличие изолирующей вставки может существенно повлиять на характер разряда.

В опыте 8 нами проверена возможность зажигания разряда в насыщенном растворе щавелевой кислоты в этаноле. При указанных параметрах разряд имеет характер лидерного пробоя с сильно развита кистевой лидерной ветвью, то есть объем плазмы, формирующейся в процессе такого разряда, существенно больше, чем при разряде в этаноле. В чистом этаноле при прочих равных условиях такой промежуток начинает пробиваться при напряжениях 25–30 кВ, при этом формируется одиночный лидер практически без ветвления.

Влияние количества атомов углерода в молекулах органических жидкостей на массу получаемых материалов исследовалось в двух группах опытов. Так, в опытах 7 и 8, кроме рабочей среды, все остальные параметры были одинаковые. В качестве рабочей среды в опыте 7 использовался 10% водный раствор щавелевой кислоты, для приготовления которого в 900 мл дистиллированной воды растворяли 100 г кристаллической (71,4 безводной) щавелевой кислоты. Для каждого опыта раствор готовился непосредственно перед ним, поскольку он разлагается на свету при доступе кислорода. В опыте 8 использовался 15% раствор щавелевой кислоты в этаноле, приготовленный аналогично. Масса сухого порошка, полученного в этих опытах, соотносится как 1:2,3, что хорошо коррелирует с результатами, полученными ранее в [1] для разряда в органических жидкостях с количеством атомов углерода в молекулах 2 и 6. Там это отношение составляет 1:1,8. Увеличение этого отношения для разряда в растворах щавелевой кислоты, как и общее увеличение «выхода» углеродных наноматериалов, в нашем случае можно связать с увеличением объема плазмы канала разряда при реализации коронного разряда или лидерного разряда в жидкости с проводимостью, большей на 7–8 порядков.

Опыты 9–11 проводились с целью определения влияния состава электролита на характер разряда. В ряде работ (см., например, [2]) показано, что состав солей электролита не влияет на характеристики пробоя. Однако в этих работах преимущественно использовались растворы сильных электролитов, свойства которых, как указывалось выше, существенно отличаются от свойств слабых электролитов в наших опытах. Кроме того, опыты там проводились при достаточно малых концентрациях солей или кислот, то есть практически при бесконечном разбавлении (исследовались в основном «идеальные» электролиты), в то время как в наших опытах используются насыщенные растворы кислот.

На рис. 3 представлены осциллограммы тока (нижняя кривая) и напряжения при разряде в пятипроцентных водных растворах поваренной соли и лимонной кислоты и 7% щавелевой. Концентрация щавелевой кислоты выбиралась такой, чтобы совпали удельные электропроводности растворов NaCl и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и соответственно интегральные сопротивления рабочих промежутков. Масштабы напряжения $m_U = 1 \text{ V/d}$; тока $m_I = 0,2 \text{ V/d}$ и времени $m_t = 1 \text{ ms/d}$ при коэффициентах деления $K_U = 5000 \text{ V/V}$; $K_I = 4,76 \text{ kA/V}$. Разряды в растворе NaCl производились для того, чтобы мы имели возможность сравнить характеристики разряда в растворах щавелевой и лимонной кислот с достаточно хорошо известными нам результатами для NaCl. На рис. 3,2 представлена «рабочая» осциллограмма разряда, параметры которого специально подбирались.

Сравнение осциллограммы тока и напряжения при разряде в растворах щавелевой кислоты и поваренной соли показывает, что развитие разряда происходит в них примерно одинаково. Для лимонной кислоты не удается подобрать такую концентрацию раствора, при которой ее проводимость тоже совпала бы с раствором NaCl, поскольку она значительно ниже при любых концентрациях. Исследования качественной зависимости сопротивления рабочего промежутка R для 5% водных растворов органических кислот и NaCl от длины промежутка l_p свидетельствуют о том, что удельное сопротивление растворов лимонной кислоты, по-видимому, как минимум на порядок выше, чем для поваренной соли и щавелевой кислоты. В то же время разница между сопротивлениями для двух последних растворов не так уж и велика. Сопротивление промежутка от его длины для пятипроцентных водных растворов поваренной соли и щавелевой кислоты растет примерно по логарифмическому закону, при этом значения сопротивления для раствора соли почти в полтора раза меньше. Соответствующие значения сопротивления промежутка с раствором лимонной кислоты выше более чем на порядок. Это дает основание считать, что для растворов щавелевой кислоты можно реализовать коронный разряд примерно для тех же параметров, при которых он зажигался в растворах поваренной соли. Например, при $C = 6 \text{ }\mu\text{F}$, $U_0 = 10 \text{ kV}$, $L = 21 \text{ }\mu\text{H}$ и $l_p = 110 \text{ mm}$ осциллограммы тока и напряжения разряда в насыщенном растворе щавелевой кислоты имеют почти «классический» для коронного разряда куполообразный вид (рис. 3,2).

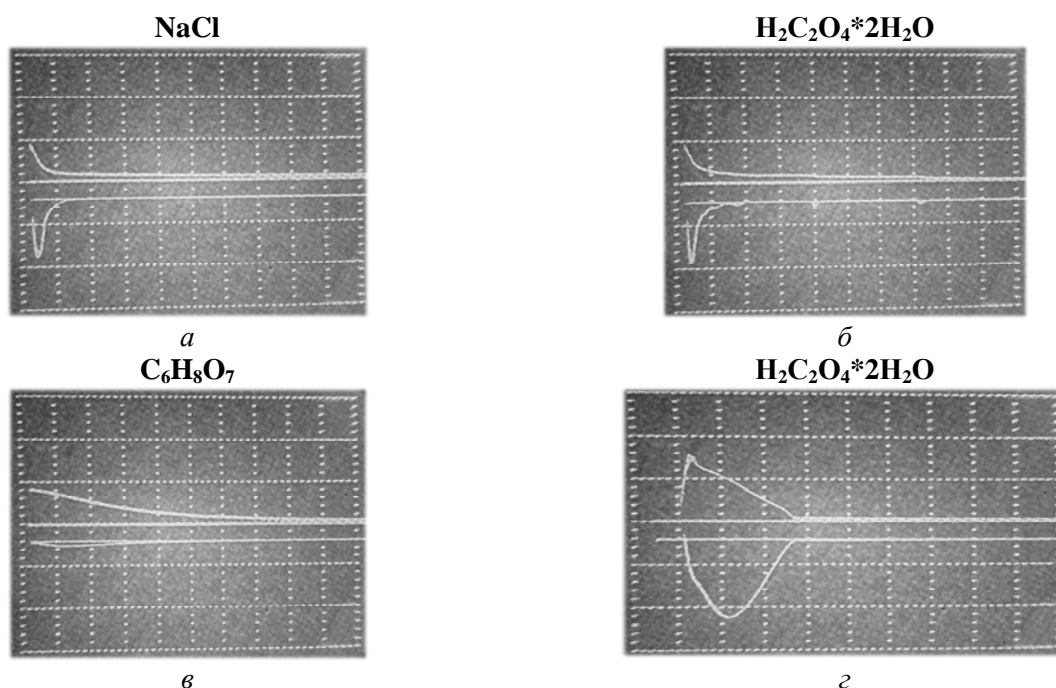


Рис. 3. Осциллограммы тока (нижняя кривая) и напряжения при разряде в водных растворах поваренной соли, щавелевой и лимонной кислот

Зависимость массы получаемых материалов от длины рабочего промежутка исследовалась в следующей серии опытов (№ 12 в табл. 2). Все другие параметры разряда, камеры и рабочей среды фиксировались. Межэлектродный промежуток увеличивался от 20 до 110 мм с шагом 10 мм. Зависимость растет по степенному закону, при длине промежутка $l_p = 90$ мм выходит на насыщение, то есть дальнейшее увеличение промежутка не приводит к приросту массы получаемых продуктов. Это может свидетельствовать о том, что на прирост массы оказывает влияние не только амплитуда тока или напряжения, но и длительность разряда.

В опыте 13 исследовалось влияние запасаемой энергии на количество получаемой массы при изменении емкости конденсаторной батареи, которая изменялась от 3 до 9 мкФ с шагом 3. Длина рабочего промежутка в опытах $l_p = 60$ мм. При увеличении емкости конденсаторной батареи до 9 мкФ на осциллограммах амплитуда и крутизна нарастания тока увеличиваются (вместо купола – резкий подъем с перегибом), за «купол» появляется колебательный «хвост» на 2–3 периода с незначительными амплитудами, то есть в рамках наших представлений время обработки и соответственно количество вовлеченной в плазмохимический синтез рабочей жидкости существенно увеличились. Масса материала (Щ7) возросла до 3 г. Зависимость количества сухой массы от энергии линейная, при увеличении запасаемой энергии в три раза масса увеличивается более чем вдвое.

В тех же условиях, при полном сохранении всех параметров, нами проведены опыты с насыщенным водным раствором лимонной кислоты. Сопротивление разрядного промежутка с 20% раствором лимонной кислоты оказалось на порядок выше, чем в предыдущем опыте. Разряд носит аperiodический характер. Длительность разряда растет с увеличением количества импульсов. При увеличении начального напряжения до 30 кВ характер разряда меняется – осциллограммы тока и напряжения приобретают форму купола, но амплитуда тока по-прежнему небольшая. Масса сухого порошка, получаемого при разрядной обработке насыщенного раствора лимонной кислоты, при прочих равных условиях почти в два раза больше, чем щавелевой.

Для растворов лимонной и щавелевой кислот проводился также ряд опытов по влиянию геометрии разрядного промежутка и конструкции анода на количество получаемых наноматериалов. В камере № 5, как видно из табл. 1 и 2, использовались электродная система «острие-плоскость» с полусферическим анодом диаметром 3 мм (рис. 2,б) и коаксиальная система с протяженным дисковым электродом (рис. 2,а). В качестве катода в первом случае выступало днище камеры, во втором – ее боковые стенки. Параметры этих опытов представлены в табл. 1 и 2.

В целом характер зависимости количества материалов, получаемых в опытах, от длины промежутка и введенной энергии практически одинаков для обеих электродных систем. Отличия носят количественный характер и состоят в том, что при всех одинаковых исходных параметрах сопротивление промежутка в коаксиальной системе примерно вдвое выше, чем в системе «острие-плоскость».

Соответственно амплитуды напряжения на осциллограммах больше, а тока – меньше. Характер разряда, судя по осциллограммам, одинаков. Зато количество (масса) получаемых материалов выше примерно на 20% для протяженного электрода.

Учитывая хорошую растворимость щавелевой кислоты в этаноле, мы предприняли более детальные исследования разряда в этой рабочей жидкости, хотя заведомо было известно, что реализовать коронный разряд в ней вряд ли удастся. Исследовались 10- и 20-процентные растворы. По нашим оценкам (в том числе и по измерениям реохордным мостом Р-38), удельное сопротивление этих растворов составляло примерно 2200 Ом·см и 1300 Ом·см соответственно. Это диапазон водопроводной воды, поэтому следовало ожидать и подобный характер разряда. В то же время удельное сопротивление чистого этанола при 18°C составляет $6,4 \cdot 10^8$ Ом·см, то есть более чем на 5 порядков больше, чем у водопроводной воды, и примерно на 3–4 порядка больше, чем у дистиллированной воды, характер разряда в которой нам также хорошо известен. Соответственно предполагалось, что в растворах щавелевой кислоты в этаноле следует ожидать лидерный пробой промежутка с высокой степенью ветвления лидерной короны, в то время как при пробое этанола в неоднородных полях должны наблюдаться одиночные каналы без ветвления, то есть объем плазмы, формирующейся в этих разрядах и участвующей в плазмохимическом синтезе, существенно разный.

Особенности разряда в растворе щавелевой кислоты в этаноле исследовались в камере № 5 в обеих электродных системах – опыты № 17. При $\rho \approx 2200$ Ом·см разряд носит аperiодический характер, промежуток $l_p = 35$ мм является оптимальным по электротехническим параметрам [3] для этой электродной системы. Предразрядная полка на осциллограмме напряжения длительностью 15 мкс по амплитуде соответствует начальному напряжению $U_m \approx 27$ кВ и не имеет наклона, то есть предпробойные потери практически равны нулю. С увеличением концентрации вдвое удельное сопротивление падает до 1300 Ом·см, разряд становится периодическим (1-й период), $T \approx 20$ мкс, полка уменьшается до 10 мкс, но амплитуда та же, и потери по-прежнему отсутствуют. Масса сухого порошка увеличилась на 20%. В этой же серии опытов исследовалась зависимость массы получаемых материалов от длины разрядного промежутка. Качественный вид зависимости практически такой же, как для водного раствора. При длине промежутка 90 мм разряд при этих параметрах прекращается.

В серии №18 исследованы все те же зависимости в электродной системе «острие-плоскость». Они также качественно соотносятся с результатами обработки водных растворов, при этом количественные пропорции сохраняются такие же, как в предыдущем случае. Сохраняется та же тенденция небольшого увеличения массы при увеличении промежутка и при переходе к коаксиальной системе.

Свойства полученных материалов. На рис. 4 представлены микрофотографии фрагментов различных образцов. На рис. 4,а показана микрофотография образца ЩЗ с увеличением $\times 3000$. Как видно, участки поверхности образца, содержащего наночастицы углерода, сильно загрязнены довольно большими (до 10 μm) фрагментами посторонних примесей. Химический состав этих примесей частично представлен в табл. 3.

Наличие большого количества металла на поверхности образца можно связать с эрозией стальных электродов в процессе разрядов в агрессивной среде.

Визуально получаемый при электроразрядной обработке материал представляет собой серый порошок с вкраплениями бесцветных кристаллов щавелевой кислоты. Основная масса материала – это, как указывалось выше, наноструктурный углерод, агрегированный в силу высокого поверхностного натяжения в заметные глазом частицы. Наличие кристаллов щавелевой кислоты объясняется методикой дальнейшей обработки материала – после центрифугирования остатки воды выпариваются при температуре до 150°C. Количество получаемого материала на единицу введенной энергии, как указывалось выше, больше, чем получено в [1] при электроразрядной обработке углеводородного сырья с одинаковым количеством атомов углерода в молекуле. Однако отношение этих масс значительно ниже ожидаемого, прогнозирувавшегося по отношению размеров плазменных областей, участвующих в обработке сырья, в разрядах разного типа. Это может быть связано со слишком низкой термической стойкостью молекул щавелевой и лимонной кислот, которые разлагаются на CO, CO₂, H₂O при температурах, ненамного превышающих температуры кипения раствора [4]. Это означает, что даже в не слишком близкой к разряду зоне часть углерода уходит из раствора в виде газа и не участвует в плазмохимическом синтезе, что соответственно и снижает общее количество получаемого наночастиц углерода.

На рис. 4,б показана микрофотография образца ЩЗ с увеличением $\times 100000$. Фотография получена с помощью просвечивающего электронного микроскопа JSM-6700F. Выбран участок (029 на рис. 4,а) без посторонних включений. Вид наночастиц характерен для образцов аморфного углерода, полученного методом электрического пробоя углеводородных жидкостей [5].

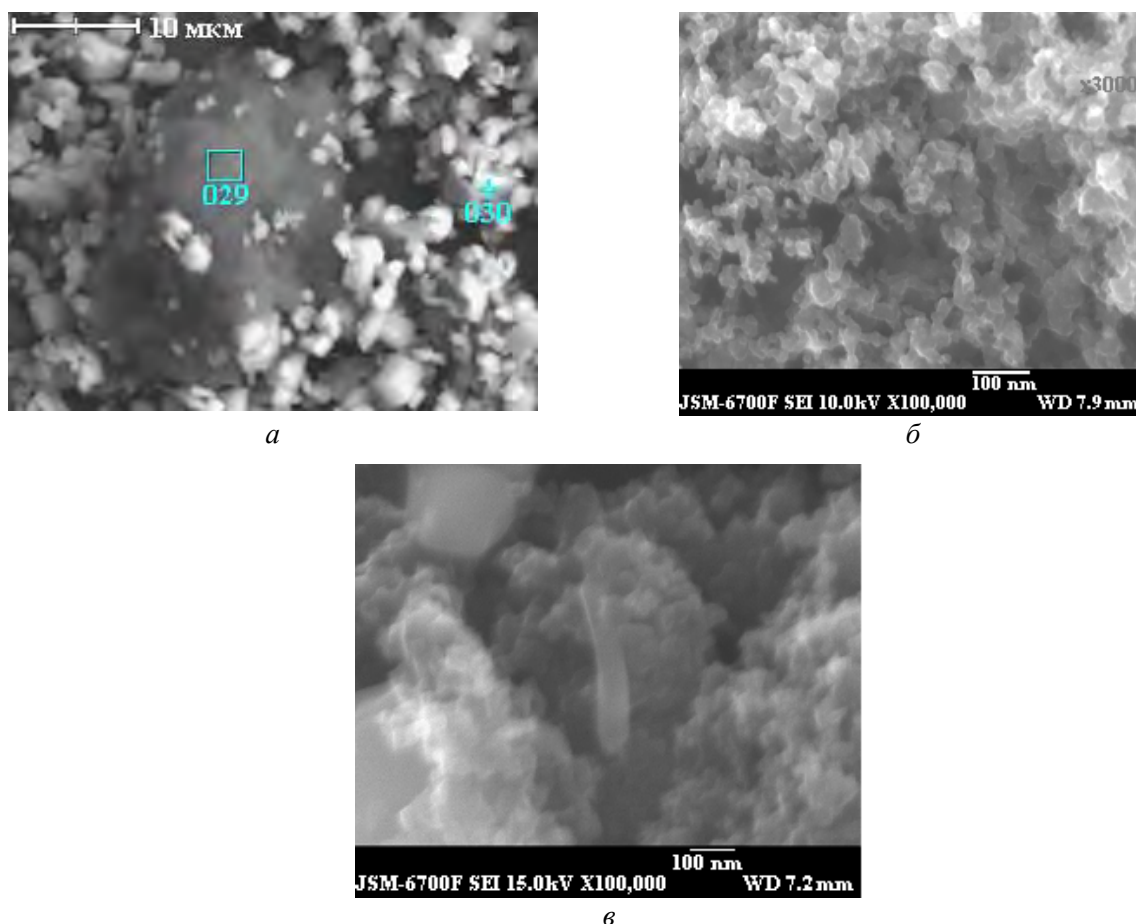


Рис. 4. Микрофотографии различных образцов: а – образец ЦЗ x3000; б – образец ЦЗ (участок 029 на рис. 4,а) x100000; в – образец Ц11 x100000

Таблица 3. Состав примесей на поверхности образца ЦЗ

Мемо	C	O	Si	Ca	Fe	Ni	Zn	Total
29	84,1	6,08	0,8	0,77	8,25			100
30	3,58	10,8	0,16	0,64	79,81	1,96	3,06	100

Микрофотография образца Ц11, синтезированного при электроразрядной обработке раствора щавелевой кислоты в этаноле, представлена на рис. 4,в. Вид глобул, из которых состоят частицы полученного порошка, также характерен для наноуглерода, полученного электроразрядным способом [1]. Отличие состоит в размере этих глобул – в нашем случае он в среднем составляет менее 50 нм, что вчетверо меньше, чем в [1].

На микрофотографии, кроме достаточно однородно распределенных наноуглеродных глобул, видны и другие элементы, которые, как и в случае образца ЦЗ, являются посторонними, загрязняющими включениями. Однако анализ большого числа фотографий с различным разрешением позволяет сделать вывод, что удельный вес их в общей массе полученного наноуглерода невелик. Масса наноуглерода в среднем на 15% выше, чем при электроразрядной обработке чистого этанола [1].

Выводы. Таким образом, в результате экспериментальных исследований нами установлено, что реализация коронного разряда при определенных условиях возможна и в водных растворах слабых электролитов, таких, например, как многоосновные органические кислоты. При их электроразрядной обработке синтезируется материал, содержащий наноуглерод. Исследование влияния различных факторов на количество синтезируемого при электроразрядной обработке растворов лимонной и щавелевой кислот позволило выявить следующие закономерности:

- растущая зависимость массы получаемых материалов от длины рабочего промежутка, при определенных значениях длины рост прекращается;
- изменение запасаемой энергии путем изменения емкости конденсаторной батареи приводит к линейному увеличению количества получаемой массы;

- масса сухого порошка, получаемого при разрядной обработке насыщенного раствора лимонной кислоты, при прочих равных условиях почти в два раза больше, чем щавелевой;
- электродные системы с протяженными анодами (коаксиальная, «нож» – плоскость и т.п.) эффективнее систем «острие-плоскость» с точки зрения количества получаемых материалов как минимум на 20%;
- разряд в насыщенном растворе щавелевой кислоты в этаноле качественно похож на разряд в водопроводной воде, отличием является отсутствие предпробойных потерь;
- количество получаемого материала на единицу введенной энергии при коронном разряде больше, чем получено в [1] при электроразрядной обработке углеводородного сырья с одинаковым количеством атомов углерода в молекуле, однако отношение этих масс значительно ниже ожидаемого, прогнозирувавшегося по отношению размеров плазменных областей, участвующих в обработке сырья, в разрядах разного типа;
- разряд в насыщенном растворе щавелевой кислоты в этаноле эффективнее разряда в чистом этаноле на 15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноуглерода методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(4), 46–52.
2. Бродская Б., Эйскоп Р., Паю А. Особенности развития импульсных разрядов в сильнопроводящих жидкостях. *Известия АН ЭССР. Химия. Геология*. 1968, **17**(3), 251–256.
3. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 1986. 206 с.
4. *Справочник по электрохимии*. Под ред. д.х.н., проф. А.М.Сухотиной. Л.: Химия, 1981. 485 с.
5. Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И., Зелинская Г.М., Уваров В.Н., Мельничук Е.Е. Структура аморфного углерода, полученного методом электрического пробоя углеводородных жидкостей. *Известия высших учебных заведений, серия "Химия и химическая технология"*. 2010, **53**(10), 38–43.

Поступила 03.02.11

После доработки 23.03.11

Summary

It is experimentally set that realization of crown digit is possible in water solutions of weak electrolytes, such as polybasic organic acids. It is explored, as different factors on the amount of the synthesized nanocarbon at electro-bit treatment of solutions of oxalic and lemon acids is influenced.

ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Е.Д. Першина*, В.В. Коханенко**, Л.Н. Маслюк**, К.А. Каздобин**

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина

** Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, kazdobin@ionc.kiev.ua

Загрязнение водоемов относится к наиболее ощутимым факторам нарушения экологического равновесия. С каждым годом тратится все больше средств на очищение природной среды от загрязнений, созданных деятельностью человека. Разрабатываются интенсивные технологии локального и общего очищения выбросов и стоков, которые нуждаются во все больших капитальных и эксплуатационных затратах. При этом в природе имеются отработанные тысячелетиями собственные механизмы самоочищения, обусловленные действием энергии солнца и ветра, то есть фото- и механохимическими факторами [1, 2].

Основная доля процессов самоочищения протекает на границе раздела вода–минералы, где происходит диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием перекисных соединений, способных в дальнейшем окислять органические загрязнения. Роль минералов сводится к оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций. В подавляющем большинстве редокс-процессы протекают при участии природных алюмосиликатов [3]. Эти минералы обладают двумя уникальными особенностями: "мягкой" кристаллической структурой и включениями ионов металлов переменной валентности, способных к обмену электрона в воде. С учетом сложного гетерогенного строения природной воды можно сказать, что подобные реакции будут протекать без броуновского движения, то есть в условиях низкой энтропии. При этом возникает вопрос энергетической «дотации» подобных систем, необходимой для самопроизвольных редокс-реакций и генерации сильных окислителей. Нахождение источников энергии, позволяющих осуществлять такие реакции, даст возможность проконтролировать и усилить природные механизмы без существенных материальных затрат.

Ранее нами показано, что в условиях перемешивания (механохимическая активация) в воде и разбавленном электролите, содержащих кислород, возможно возникновение активных окислителей [4]. Настоящая задача моделирования редокс-реакций усложнена присутствием суспензий природных алюмосиликатов.

Цель работы – исследование возможности генерации активных окислителей в системе вода–кислород–разбавленная суспензия алюмосиликата в условиях воздействия переменных электромагнитных полей.

Методика эксперимента

Моделирование природных водных сред проведено на примере разбавленных водных суспензий природного и модифицированного бентонита в дистиллированной воде. В качестве основного компонента использовали материал Дашуковского месторождения (Украина): глина бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89, размер частиц менее 100 мкм. Модификацию бентонита проводили фосфорной кислотой до достижения pH≈3. Из бентонита готовили водные суспензии с содержанием 0,1 и 0,5% вес. дисперсной фазы. Изготовление и поддержание стабильности суспензий проводились на орбитальном микшере IKA MS 3 basic (Германия). Состав исследованных образцов приведен в табл. 1.

Исследования водных суспензий бентонита в условиях воздействия электромагнитных полей проводили с использованием циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса на инертных платиновых электродах.

Вольтамперные характеристики суспензий снимали на потенциостате ПИ-50-1 при скорости развертки 10 мВ/с перемешиванием электролита со скоростью движения вдоль индикаторной сферы 6 см/с. Поток такой скорости моделировал проточный водоем. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +1В относительно стационарного потенциала $E_{ст}$, а затем – в катодную до –0,6 В относительно $E_{ст}$. Воспроизводимость измерений достигалась пятикратным снятием кривых с точностью ± 5%. Рабочим электродом служил микрозонд для сканирования суспензионных систем

[4]. Он представлял собой Pt-сферу диаметром 1,1 мм на изолированном токоподводе с плотно подведенным капилляром электрода сравнения. Такая конструкция позволила устранить омические потери в разбавленных растворах, характерных для стандартной методики. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода. Истинная поверхность платинового электрода рассчитывалась после стабилизации цикла в фоновом растворе 0,1 М Na₂SO₄ по площади кислородной области потенциодинамической *E-I* кривой. Расчет проводился в предположении, что поверхность платины при обратимом водородном потенциале покрыта монослоем водорода, для снятия которого с 1 см² поверхности требуются затраты электричества в количестве 218 мкКл. Величина истинной поверхности Pt-сферы составила 4,6×10⁻⁵ см².

Таблица 1. Компонентный химический состав природного (1) и модифицированного (2) бентонита (%)

№	Влажн. (110°С)	Потери при прокал. (1000°С)	Na ₂ O + K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	(P)
1	9,3	9,1	0,5	58,3	12,8	1,6	1,45	6,8	–	1,07
2	Без высуш.	16,4	0,28	52,2	11,4	1,2	1,0	6,0	2,3	1,0

Расчет степени заполнения поверхности Θ_0 электрода адсорбированным кислородом проводился интегральным методом по площади пиков адсорбции кислорода в анодной области потенциалов.

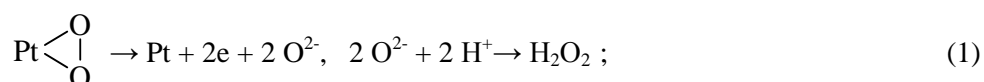
Электродные реакции в присутствии суспензий с разным размером частиц исследовались путем моделирования эквивалентных схем спектров импеданса 0,5% суспензий природного бентонита. Снятие спектров осуществлялось в двух режимах: 1 – непосредственно после перемешивания взвеси; 2 – при оседании в течение 15 мин.

Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см² на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30, Eкоchemie BV (Нидерланды), оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer), в интервале 10⁻³–10⁶ Гц. Управление модулем осуществляли с помощью программы Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ±5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.1.

Результаты и обсуждение

Известно, что адсорбция кислорода на платине носит необратимый характер и приводит к снижению активности кислорода как окислителя [5, 6]. Это обусловлено увеличением прочности связи кислорода с поверхностью платины с увеличением анодного потенциала, а также времени экспозиции. При снятии вольт-амперных характеристик суспензий бентонита (рис. 1, 2) зафиксировано увеличение пика адсорбции кислорода при повышении концентрации бентонита (табл. 2), что указывает на возможность участия суспензии в генерировании обратимо адсорбирующегося кислорода на электроде [7]. Увеличение количества кислорода на электроде в кислой среде свидетельствует о появлении окислителя, стабилизирующегося протонами. Наиболее вероятным окислителем в данном случае является пероксид водорода [10].

Образование H₂O₂ в приэлектродном пространстве в этом случае может быть вызвано обратимой диссоциативной адсорбцией кислорода на платине в присутствии суспензионного электрода, устраняющего лимитирующую стадию диффузии протонов к электроду:



Формирование суспензионного электрода обусловлено следующими факторами [8]: 1 – при перемешивании суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы, и можно считать, что электродный потенциал ее частиц одинаков в различных точках; 2 – вероятность столкновения частицы с электродом – токосборником – не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, и обменом зарядами между сталкивающимися частицами практически

можно пренебречь. Кроме того, суспензии алюмосиликатов имеют протонную проводимость, что является отличительной особенностью данного суспензионного электрода. Таким образом, в рассматриваемых системах формируются условия интенсификации процесса генерирования кислорода в условиях его обратимой адсорбции [8, 9].

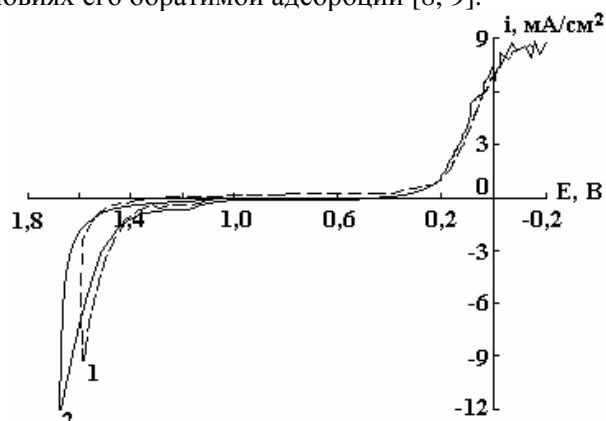


Рис. 1. Вольтамперометрия суспензии природного бентонита при перемешивании (скорость потока 6 см/с, рН 7,5). 1 – 0,1%, 2 – 0,5%

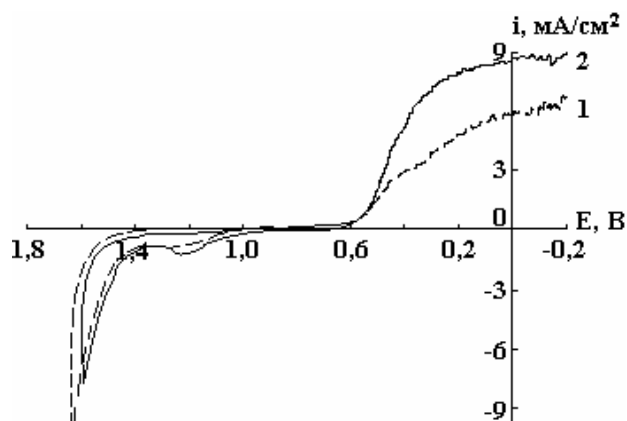


Рис. 2. Вольтамперометрия суспензии модифицированного бентонита при перемешивании (скорость потока 6 см/с, рН 3). 1 – 0,1%, 2 – 0,5%

Таблица 2. Степень заполнения кислородом поверхности платинового зонда в суспензиях бентонитов

Материал	Конц., вес. %	Потенциал, E, В	Степень заполнения кислородом Θ , %
Природный бентонит	0,1	1,2–1,5	$30 \pm 0,04$
–“–	0,5	1,2–1,6	$40 \pm 0,04$
Модифицированный бентонит	0,1	1,0–1,5	$53 \pm 0,04$
–“–	0,5	1,0–1,6	$60 \pm 0,04$

Анализ спектров импеданса суспензий различного фракционного состава подтвердил возможность реализации обратимой адсорбции кислорода на электроде и образование H_2O_2 . Проведены расчет и моделирование 10 эквивалентных схем, содержащих следующие элементы: сопротивление, конденсатор, элемент Варбурга (открытый и закрытый), элемент постоянной фазы. Наибольшую сходимость дала модель, представленная на рис. 3. Эквивалентная схема этого спектра состоит из последовательного омического сопротивления электрода и элемента постоянной фазы, которые указывают на неидеальность емкости двойного слоя, вызванную неоднородностью его состава (не столько фазового, сколько компонентного) (рис. 3), потому что фазовый состав не изменил вид спектра. Интересно появление параллельного сопротивления катушки индуктивности в эквивалентной схеме (рис. 3).

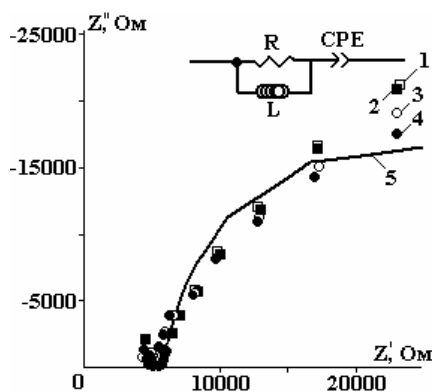


Рис. 3. Спектр импеданса 0,5% суспензий различных фракций природного бентонита при $20 \pm 2^{\circ}C$. 1 – свежеприготовленная легкая фракция; 2 – оседающая легкая фракция; 3 – свежеприготовленная тяжелая фракция; 4 – оседающая тяжелая фракция; 5 – результат моделирования

Такое сопротивление является аналогом сопротивления сердечника катушки. Этими свойствами обладают либо оксиды Fe^{3+} (табл. 1), либо активные кислородсодержащие радикалы. Однако с

учетом отсутствия специфической адсорбции оксидов Fe^{3+} на платине в силу их малой растворимости в широком диапазоне рН [11] можно заключить, что основной вклад в формирование сопротивления «сердечника катушки» будут вносить активные формы кислорода, образующиеся в результате обратимой диссоциативной адсорбции кислорода, а также распада пероксида водорода. Роль растворенного кислорода в такой системе оценивалась исходя из соображений, что растворимость кислорода значительно уменьшается с ростом температуры [12]. Следовательно, изменение значений сопротивления индуктивности системы с температурой дает возможность оценить содержание активных окислителей в системе.

Спектры импеданса 0,5% суспензий природного и модифицированного бентонита при различных температурах (рис. 4, 5) показали, что при увеличении частоты сопротивление суспензии можно аппроксимировать прямой с некоторым пороговым значением при постоянном токе, а при повышении температуры наблюдается повышение проводимости при одновременном уменьшении индуктивности системы. Параметр сопротивления индуктивности находится в зависимости от концентрации кислорода в данном температурном диапазоне. Из спектров импеданса рассчитаны проводимости систем (табл. 3).

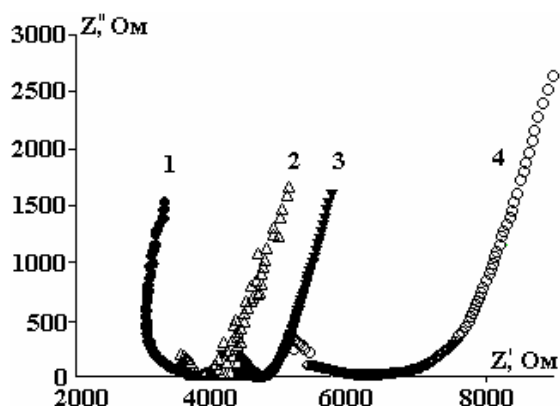


Рис. 4. Спектр импеданса 0,5% суспензии природного бентонита при различных температурах $t, ^\circ C$: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 35

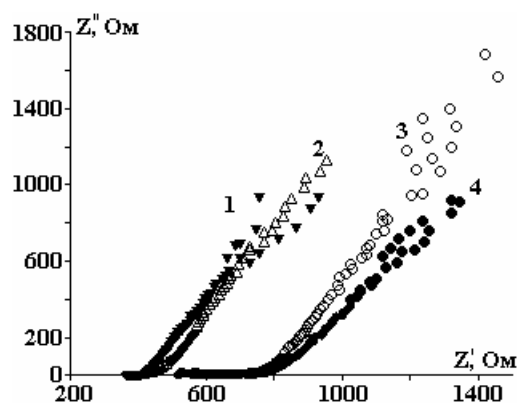


Рис. 5. Спектр импеданса 0,5% суспензии фосфатированного бентонита при различных температурах $t, ^\circ C$: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 35

Таблица 3. Температурная зависимость параметров эквивалентных схем суспензий

Параметры	$t, ^\circ C$			
	2	9	20	35
$R, \text{ Ом}$	-45,6E2	-46,5E2	882,2	735
$\epsilon_R, \%$	4,8	4,9	0,16	0,66
$R_L, \text{ Ом}$	-21,7E2	-17,4E2	-158	-80,21
$\epsilon_L, \%$	9	9	6	5
$R_{CpeT}, \text{ Ом}$	16,8E-5	16,1E-5	4,3E-4	7,7E-4
$\epsilon_{CpeT}, \%$	4,3	4,2	11	9
$R_{CpeP}, \text{ Ом}$	5,8E-3	9,0E-3	0,626	0,37
$\epsilon_{CpeP}, \%$	4,3	4,3	2,8	5
$R_2, \text{ Ом}$			-1114	-822
$\epsilon_{R2}, \%$			1,1	1,3

Наличие сопротивления индуктивности в эквивалентной схеме, вероятнее всего, вызвано тем, что в системе Pt–кислород–вода–алюмосиликат молекулы кислорода достаточно плотно группируются на границе раздела электрод–вода за счет различий в вязкости воды и суспензии, что удерживает активные формы кислорода в приэлектродном пространстве. Такая группировка частиц в объеме воды невозможна в отсутствие внешнего электромагнитного поля и диссоциативной адсорбции кислорода в силу электростатического отталкивания ионов кислорода и компенсации магнитных моментов кислорода и водорода, объединенных в молекулы.

Поскольку любая физическая система стремится минимизировать потенциальную энергию, то при достаточно плотном расположении магнитных частиц их магнитные моменты выстраиваются определенным образом. Если сольватная оболочка молекулы кислорода достаточно плотная – вероятно, также происходит выстраивание магнитных моментов, что может дать «катушку-кластер» с

сердечником–частицей. Отрицательные значения сопротивлений индуктивности (см. табл. 3) доказывают это утверждение.

Пороговые значения сопротивления элементов эквивалентных схем перечислены в табл. 3. Таким образом, величину сопротивления индуктивности можно расценивать как меру окислительной обстановки в природной системе вода – минерал – растворенный кислород.

Температурные зависимости спектров импеданса суспензий бентонита (рис. 4, 5) по своему виду напоминают температурные зависимости проводников 1-го рода [6]. С учетом химического состава бентонита (см. табл. 1), который является оксидной системой, такой тип проводимости может быть обусловлен только присутствием свободных протонов в исследуемых образцах. Этим подтверждается формирование суспензионного электрода с протонной проводимостью.

В пользу влияния протонной проводимости на скорость образования активных окислителей свидетельствует корреляция между увеличением проводимости при механическом воздействии на систему и фиксируемыми токами окисления в пересчете на пероксид водорода (см. рис. 1 и 2).

Концентрацию H_2O_2 оценивали как

$$C = \frac{\delta i}{zFD}, \quad (3)$$

где C – концентрация электроактивного компонента; M , δ – толщина приэлектродного диффузионного слоя, равная $1,5 \times 10^{-3}$ см [13, 14]; D – коэффициент диффузии H_2O_2 , равный $8,7 \times 10^{-5}$ см²/с [15]; z – число электронов, участвующих в процессе окисления пероксида водорода; F – постоянная Фарадея.

Данные расчетной концентрации H_2O_2 , образующейся при механохимическом воздействии на водные суспензии бентонитов, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Оценка окислительной способности исследованных суспензионных систем в пересчете на содержание H_2O_2

Система	Предельный ток, мА/см ²	Концентрация H_2O_2 , М
0,1% суспензия бентонита, рН 7,85	0,20	$1,7 \times 10^{-5}$
0,5% суспензия бентонита, рН 7,85	0,16	$1,45 \times 10^{-5}$
0,1% суспензия фосфатированного бентонита, рН 4,5	0,24	$2,10 \times 10^{-5}$
0,5% суспензия фосфатированного бентонита, рН 4,5	0,33	$3,02 \times 10^{-5}$

Выводы

Активные формы кислорода образуются в приэлектродном пространстве водных суспензий бентонита в результате реализации условий протонного суспензионного электрода и фиксируются здесь же благодаря обратимой диссоциативной адсорбции кислорода. Наличие активных форм кислорода – причина появления сопротивления индуктивности в эквивалентной схеме образующейся электрохимической цепи и определяет возможность генерирования пероксида водорода в системе. В этом случае величину сопротивления индуктивности можно расценивать как меру окислительной обстановки в природной системе вода – минерал – растворенный кислород. Поэтому эвристическая модель самоочищения природного водоема в условиях воздействия электромагнитных полей выглядит следующим образом: на поверхности, обладающей способностью к диссоциативной адсорбции кислорода, в суспензиях природных алюмосиликатов происходит интенсивная генерация активных окислителей.

Применение подобной модели позволит не только упростить процедуры мониторинга (создание датчиков сопротивления индуктивности), но и применить более безопасные и недорогие технологии для водных систем, находящихся в зоне экологического риска.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богдановский Г.А. *Химическая экология*. М.: Изд-во МГУ, 1994. 237 с.
2. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings*. Cishinau: Ed. Gh. Duca, 2006. 792 p.
3. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. N.Y.: Harper & Row, 1965. 450 p.
4. Kazdoba K.A., Pershina K.D., Kokhanenko E.V., Duma V.Yu. Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects. *J. Water Chem. & Tech.* 2009, **31**(3), 337–349.

5. Видович Г.Л., Культин Д.Ю., Силаева М.А., Лебедева О.К., Л.М. Кустов. Электрокаталитическое окисление 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина и 2,7-дихлорфлуоресцеина адсорбированным на платине кислородом. *Вестн. Моск. ун-та сер. 2. Химия*. 2007, **48**(2), 115–117.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М., 2001. С. 623.
7. Bogdanovsky G.A., Vidovich G.L., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Zakharov A.N. Chemical model for dioxin destruction in aqueous medium: Electrocatalytic oxidation of dioxin-like substance simulating natural pollutant. *Applied Catalysis. A: General*. 2002, **232**, 137–145.
8. Лосев А.В., Петрий О.А. Суспензионный и псевдооживленный электрод. В сб. *Итоги науки и техники. Электрохимия*. 1979, **14**, 120–67.
9. Kumar B., Rodrigues S.J. Ionic conductivity of colloidal electrolytes. *Solid State Ionics*. 2004, **167**(1), 91–97.
10. Critenden J.C., Hu S., Hand W.D., Creen A.S., A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactors. *Wat. Res.* 1999, **33**(10), 2315–2328.
11. Батлер Дж. *Ионные равновесия*. Л.: Химия, 1973. 448 с.
12. Растворимость кислорода: <http://www.fix.net/surf/salmon/waterqual/do.html> (3/17/98).
13. Городыский А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А. Массоперенос к псевдооживленному электроду. *Электрохимия*. 1986, **22**(2), 147–151.
14. Shvab N., Stefaniak N., Kazdobin K., Wragg A.A. Mass transfer in fluidized beds of inert particles. *J. Appl. Electrochemistry*. 2000, **30**(11), 1285–1292.
15. www.H2O2.com : физико-химические свойства пероксида водорода.

Поступила 11.03.11
После доработки 03.05.11

Summary

At studies of electrochemical properties of diluted suspensions of natural and treated bentonite the correlation between the inductive component of system resistance and temperature is found. It serves the confirmation of a hypothesis on presence of paramagnetic species in the system which solubility falls with propagation of temperature. Such species could be active forms of adsorbed oxygen in the near-electrode space. It is shown, that in modeled systems the hydrogen peroxide is formed in near-electrode space due to reversible dissociative adsorption of oxygen on platinum in presence of a suspension electrode with proton conductivity.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ КЕРОСИНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Н.И. Кускова, А.П. Малюшевская, С.В. Петриченко, А.Н. Ющишина

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

Анализ состояния и тенденций развития объектов наноиндустрии в настоящее время показывает, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ), представляющих собой новые аллотропные формы углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных структур.

Большое практическое значение имеют физические методы получения углеродных наноматериалов, при которых образование наночастиц происходит в экстремальных условиях (высокие температуры и скорость процесса). В первую очередь обращают на себя внимание технологии, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы. Один из перспективных путей получения углеродных материалов является реализация электроразрядных методов в виде дуги между графитовыми электродами для получения фуллеренов и углеродных нанотрубок [1], электровзрыва графитовых проводников в однородном режиме, обеспечивающего целенаправленные фазовые превращения углерода [2, 3], высоковольтной электроразрядной обработки органических жидкостей, в ходе которой возникают пробой и условия, необходимые для деструкции молекул углеводородов [4, 5].

Основными достоинствами электроразрядной обработки органических жидкостей по отношению к другим физическим методам получения углеродных наноматериалов являются:

а) высокий КПД передачи энергии – при реализации электроразрядной обработки энергия импульсно вводится непосредственно в объем плазмы, при этом расход энергии на нагрев окружающей среды относительно низок;

б) возможность гибкого регулирования параметров процесса и соответственно характеристик получаемых наноматериалов;

в) универсальность метода – электроразрядная обработка позволяет получать широкий спектр наноразмерных углеродных материалов.

В случае использования метода высоковольтной электроразрядной обработки органических жидкостей к этому перечню добавляются простота обслуживания технологической части оборудования, его малые массогабаритные показатели и возможность организации циклического технологического процесса, что служит весомым аргументом для промышленного внедрения метода.

Цель настоящей работы – сравнение эффективности различных технологических схем реализации электроразрядной обработки органических жидкостей: повторно-периодической и непрерывной циклической.

Методика проведения эксперимента по повторно-периодической обработке керосина марки ТС-1 (ГОСТ 10227-86) с дальнейшей фильтрацией и сушкой до постоянного веса полученного порошкообразного материала на воздухе при температурах 295 и 400 К подробно изложена в [4]. Керосин ТС-1 – это продукт перегонки нефти, представляющий собой смесь углеводородов смешанного типа с невысокими зольностью и массовым содержанием общей серы, массовая доля ароматических углеводородов в нем составляет около 0,22. Выбор такого исходного материала обусловлен обнадеживающими данными предшествующих исследований и соображениями техники безопасности.

Экспериментальные исследования по непрерывной электроразрядной обработке того же исходного сырья проводились на опытной установке для получения углеродных наноматериалов [6] с проточной системой циркуляции органической жидкости. В соответствии с предложенной нами схемой обработки (рис. 1) органическая жидкость из напорного бака (НБ) по трубопроводу 1, сочленен-

ному с НБ и электроразрядной камерой (РК), при помощи резьбовых муфт 2 подавалась в РК. Объемная скорость потока жидкости изменялась запорно-регулирующим клапаном 3. В РК жидкость поступала через днище и поднималась, проходя сквозь кольцевой зазор, образованный дисковым электродом-анодом 4 и внутренней цилиндрической стенкой РК. В кольцевом зазоре дозированные за счет варьирования скорости потока порции жидкости обрабатывались разрядными импульсами, следующими с определенной частотой.

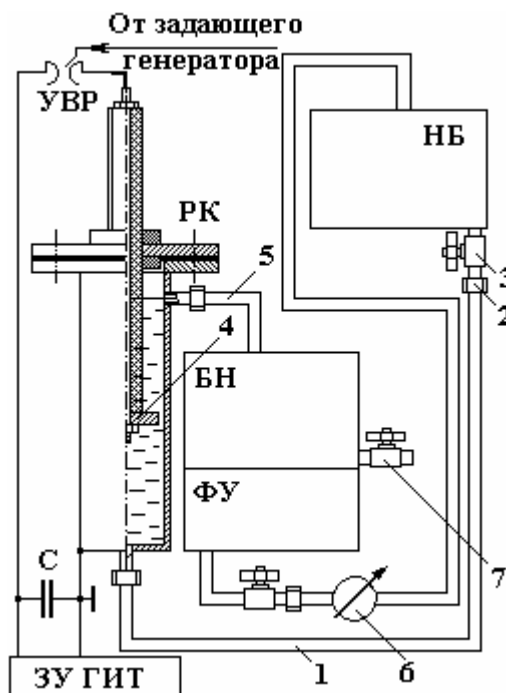


Рис. 1. Схема непрерывной электроразрядной обработки органической жидкости для получения углеродных наноматериалов

Обработанная жидкость, содержащая УНМ, через трубопровод 5 поступала в бак-накопитель (БН), совмещенный с фильтровальным устройством (ФУ).

Очищенное сырье после ФУ при помощи бензонасоса 6 подавалось в напорный бак, замыкая, таким образом, систему рециркуляции жидкости.

Силовая часть зарядного устройства (ЗУ) опытной электроустановки состояла из выпрямителя-трансформатора установочной мощностью 5 кВ·А и сменного блока токоограничивающих элементов в зарядной цепи конденсатора. Замена блоков позволяла регулировать длительность зарядного процесса и обеспечивала необходимую частоту следования разрядных импульсов, а возможность использования в установке реакторов разного типа обеспечивала определение необходимых для сравнительного анализа геометрических параметров электродных систем и величины разрядного промежутка.

Основные энергетические характеристики обработки органической жидкости в обеих технологических схемах сохранялись одинаковыми. Обработанная жидкость после фильтрации исследовалась фотоколориметрическим методом с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2-УХЛ4.2 (ТУ 3-3.1766-82).

Результаты и их обсуждение. Несомненный практический интерес представляют исследование таких показателей технологического процесса обработки, как массовый выход твердого углеродного порошкообразного материала, полученного в результате деструкции и разложения молекул углеводородной жидкости, а также проверка предположения о растворении части продуктов электроразрядного синтеза в исследуемой органической жидкости.

Оказалось, что массовый выход сухого твердого углеродного материала, полученного в результате порционной обработки керосина ТС-1 при количестве импульсов в одном цикле обработки, равном 1000, достигает максимальных значений (около 4,5%) в ходе первых циклов обработки, а затем снижается и к концу девятого цикла уменьшается до постоянных значений около 2% (рис. 2).

Такой характер изменения массовых показателей выхода имеют многие химико-технологические процессы, что обусловлено термодинамическими свойствами систем.

Непрерывная циклическая обработка того же исходного материала позволяет увеличить массовый выход твердофазного углеродного материала в несколько раз (рис. 3) при отсутствии условий для графитизации вновь образованных алмазных форм углерода, что способствует увеличению массовой доли наноалмаза и лонсдейлита в получаемом твердом углеродном материале.

Особый интерес представляло изучение свойств жидкости, прошедшей электроразрядную обработку с целью получения наноуглеродного материала. Предварительные исследования позволили предположить, что часть продуктов электроразрядного синтеза образует истинный раствор в керосине.

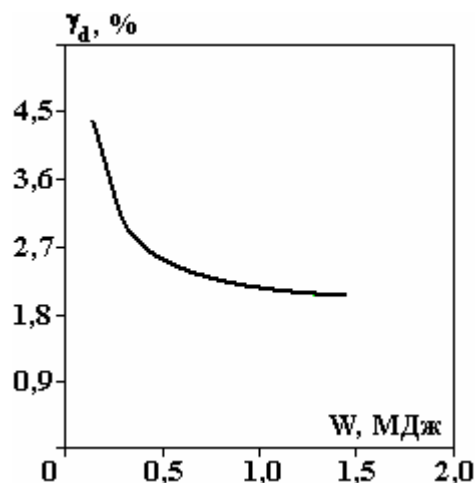


Рис. 2. Характер изменения массового выхода наноуглерода при повторно-периодической обработке в зависимости от введенной энергии

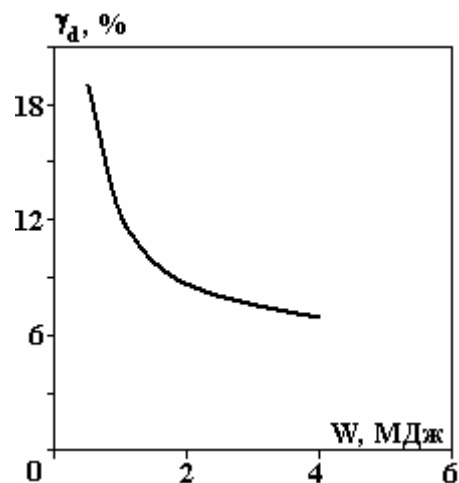


Рис. 3. Характер изменения массового выхода наноуглерода при непрерывной циклической обработке в зависимости от введенной энергии

В исследуемом растворе обнаружено поглощение, характерное для фуллеренов C_{60} и C_{70} , в области 440 и 540 нм [7] притом, что сам "растворитель", пройдя обработку, не содержит иных жидких углеводородов, кроме исходного, как следует из измерений показателя преломления жидкости до и после обработки [5]. Исследование изменения оптической плотности раствора фуллеренов в ходе обработки данной углеводородной жидкости показало её увеличение с ростом величины энергии, введенной в обрабатываемый объем, то есть концентрация раствора фуллеренов растет. Следует особо отметить, что при повышении величины введенной энергии до определенных значений рост концентрации растворенной в керосине фазы прекращается – кривая оптической плотности входит в насыщение (рис. 4).

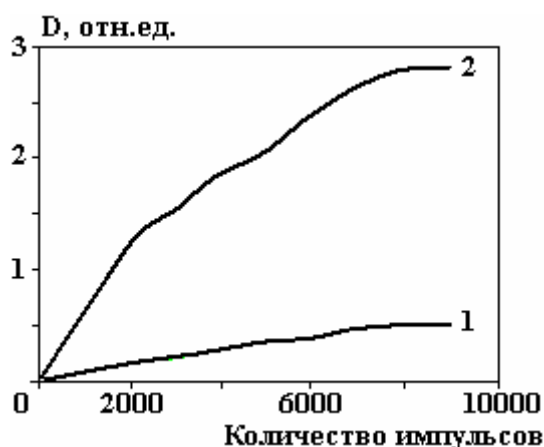


Рис. 4. Зависимость оптической плотности обработанного электрическим разрядом керосина от количества импульсов λ , нм: 1 – 540; 2 – 440

Была предпринята попытка определить содержание фуллеренов C_{60} и C_{70} в растворе керосина, используя молярные коэффициенты поглощения C_{60} и C_{70} в толуоле при длинах волн 440 и 540 нм [8]. Однако проведенные расчеты показали, что, по-видимому, использовать значения молярных коэффициентов экстинкции растворов фуллеренов в толуоле для аналогичных в керосине нельзя. Оче-

видно, при растворении в толуоле молекулы фуллеренов и растворителя взаимодействуют друг с другом сопряженными π -связями, тогда как в керосине такой тип взаимодействия отсутствует, что, вероятно, и влияет на значения молярных коэффициентов поглощения фуллеренов в этих растворителях.

Знание характера изменения концентрации фуллеренов в обрабатываемой высоковольтными электрическими импульсами жидкости в зависимости от степени обработки следует учитывать при разработке конкретных электроразрядных технологических процессов получения наноуглеродных материалов из органических жидкостей. Технологический процесс повторно-периодической обработки необходимо оптимизировать по показателю максимально возможной концентрации получаемого раствора фуллеренов C_{60} при минимальной величине введенной энергии, а также при естественной одновременной оптимизации технологического процесса по максимальному массовому выходу твердого углеродного материала, который образуется наиболее активно в начальной стадии электроразрядной обработки углеводородной жидкости. Возможность такой оптимизации технологического процесса одновременно по нескольким показателям является преимуществом повторно-периодической электроразрядной обработки жидкости. В случае непрерывной обработки такая оптимизация технологического процесса представляется более сложной инженерной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. Успехи физических наук. 1993, **163**(2), 33–60.
2. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Иващук Л.И., Бакларь В.Ю. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электрического взрыва. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(9), 57–62.
3. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.
4. Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноуглеродных материалов методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(4), 46–52.
5. Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyshevskaya A.P., Tsolin P.L. and Petrichenko L.A. *et al.* Production of carbonic nanomaterials in the course of electrodischarge treatment of organic liquids. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. **46**(2), 149–153.
6. Пат.55578 Украина. (2009) C01B31/00. *Установка для одержання вуглецевих наноструктур*. Малушевська А.П., Петриченко С.В., Цолін П.Л., Кускова Н.І., Зубенко О.О., Бакларь В.Ю. № 201006257, Заявл. 25.05.2010, Опубл. 10.12.2010, Бюл. №23.
7. Kroto H.W., Prassides K., Taylor R. Walton D.R.M. Separation and spectroscopy of fullerenes. *Physica Scripta*. 1992, **45**, 314.
8. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В., Щур Д.В. Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} спектрофотометрическим методом. *Материалы VIII Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов"*, г. Судак (Крым, Украина), 14–20 сентября 2003 г. Киев, 2003, С. 620–621.

Поступила 09.02.11

Summary

Various technological schemes of processing of liquid hydrocarbons to synthesize nanocarbon materials by high-voltage electrical discharge in organic liquids are analyzed. The advantages and disadvantages of re-periodic and continuous cyclic processing schemes were studied.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ДЕФОРМИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛА НА ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЕГО СТРУКТУРЫ

В.М. Косенков, Д.Р. Аврамец

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

Введение

Актуальность работы определяется научной и практической значимостью повышения пластичности и прочности современных конструкционных алюминиевых сплавов, их способностью к формообразованию в различных условиях деформирования. Рассмотрению связи между физико-механическими свойствами материалов и их структурой посвящено большое количество исследований. Однако только в последние десятилетия возник интерес к изучению влияния способов нагружения материалов на изменение их структуры.

Появление импульсного электрогидравлического способа деформирования листовых материалов в холодном состоянии позволило осуществлять штамповку из материалов, из которых другими способами выполнить ее невозможно. Чтобы определить причину этих успехов, необходимо исследовать особенности микроструктурных изменений материалов под действием электрического разряда в воде. Такие исследования ранее проводились для материалов, получивших малые пластические деформации [1–3]. Изучению изменений структуры материала, получившего предельные деформации в результате импульсно-статического нагружения [4], посвящена работа [5].

Исследованию изменения микроструктуры материала в результате динамического деформирования ударно-волновым и взрывным способами уделяется большое внимание. В работе [6] выполнено сравнение изменения микроструктуры титановых сплавов при медленных деформациях (менее 10 с^{-1}), разных начальных температурах и в результате больших скоростей деформации ($\sim 10^3\text{ с}^{-1}$) при тех же начальных температурах. Отмечено существенное измельчение микроструктуры материала при динамическом деформировании, аналогичное квазистатическому деформированию при повышенных температурах. Это явление объясняется повышением температуры материала в процессе динамического деформирования. Причём изменение температуры в объёме динамически деформируемого материала существенно неоднородное [7].

Максимальный рост температуры наблюдается на поверхностях скольжения, превышая среднюю температуру в объёме материала от 10 до 100 раз, достигая 200°C и более при скорости деформации 10^4 с^{-1} , даже при относительно малой деформации алюминиевых сплавов (8%). Такой уровень повышения температуры уменьшает напряжения пластического деформирования, что позволяет увеличить предельную пластическую деформацию материала. Таким образом, при динамическом деформировании последнего возникает эффект термического разупрочнения и рекристаллизации.

Однако нельзя объяснить явления пластического деформирования только термическим разупрочнением. В работе [8] отмечается, что при температуре жидкого азота рекристаллизация меди происходит без существенного увеличения температуры в процессе динамического деформирования. В работах [9–13] отмечено, что рекристаллизация может происходить многократно на полосах адиабатического сдвига в процессе динамического деформирования различных сплавов. В работе [14] сделана попытка объединить различные методы моделирования рекристаллизации стали, используя предположение, что рекристаллизацию инициирует локальное повышение температуры материала, однако это противоречит некоторым экспериментальным данным [13, 15, 16]. В основе выполненных исследований лежит анализ геометрических параметров микроструктуры материалов с использованием компьютерных программ распознавания образов.

Чтобы разобраться в причинах повышения пластических свойств материалов под действием электрического разряда в воде и комбинированного импульсно-статического нагружения, необходимо провести систематические исследования микроструктуры большого количества материала после таких воздействий. Для обработки большого объёма материала следует разработать методику исследований, что и является основной целью данной работы.

Методика и результаты исследований

Методика разработана для определения влияния способов нагружения листовых алюминиевых сплавов на изменение параметров их микроструктуры. Листовые алюминиевые сплавы подвергались двухосной деформации под действием статической, импульсной электроразрядной и комбинированной импульсно-статической нагрузок.

Образцы изготавливали из листовых алюминиевых сплавов толщиной 0,7–1,4 мм, прямоугольной формы и размером 185x190 мм. На поверхность пластин наносилась контрольная сетка для определения пластических деформаций в плоскости прокатки листов. Образцы закрепляли в кольцевой оснастке с внутренним отверстием диаметром 100 мм, через которое на образец действовала нагрузка. В процессе статического деформирования образец нагружали сферическим пуансоном до его разрушения с образованием трещин разрыва, возникающих на равном удалении от центра образца до кольцевой оснастки. При импульсном нагружении на поверхность образца действовали ударные волны от электрических разрядов в воде до образования трещин разрыва, которые появлялись при этом способе нагружения в центре образца. Комбинированное нагружение осуществляли в два этапа. На первом этапе образец нагружали статически пуансоном до напряжений предела текучести. На втором этапе на статически нагруженный образец действовали ударными волнами от канала разряда в воде до его разрушения. При этом трещины появлялись вблизи поверхности кольцевой оснастки. Образцы доводили до разрушения, чтобы определить предельные деформации материала при данном способе нагружения.

Для корректного сравнения параметров микроструктуры были выбраны участки образцов, находящихся в предельных условиях деформирования вблизи берегов трещин разрыва, в которых деформации достигают максимальных величин.

Шлифы изготавливались на трёх гранях фрагментов образцов, ориентированных в направлении прокатки листов, перпендикулярно направлению прокатки и в плоскости листов. Использованы хорошо апробированные способы подготовки шлифов [17].

Для получения изображений участков поверхности шлифов использовали металлографический микроскоп ММО-1600 со встроенной видеокамерой и системой передачи данных в файловую систему компьютера. Электронные снимки поверхности шлифов анализировали с помощью компьютерной программы обработки изображений "image pro plus 6.1", позволяющей определять 57 геометрических параметров микроструктуры.

Погрешность определения параметров микроструктуры оценивали следующим образом. На поверхности каждого шлифа выбирали три участка и на каждом из них определяли параметры микроструктуры. Затем выполняли статистическую обработку параметров трёх участков, определяя их математическое ожидание, дисперсию и стандартное отклонение при уровне значимости оценки, равном 0,05. По этим данным вычисляли статистическую погрешность определения параметров.

Оценку влияния способов нагружения листовых алюминиевых сплавов на параметры микроструктуры выполняли путём их сравнения с параметрами микроструктуры материала в его исходном состоянии. Методику проверили на примере исследования изменений микроструктуры сплава 6111 под действием статического, импульсного электрогидравлического и комбинированного нагружений.

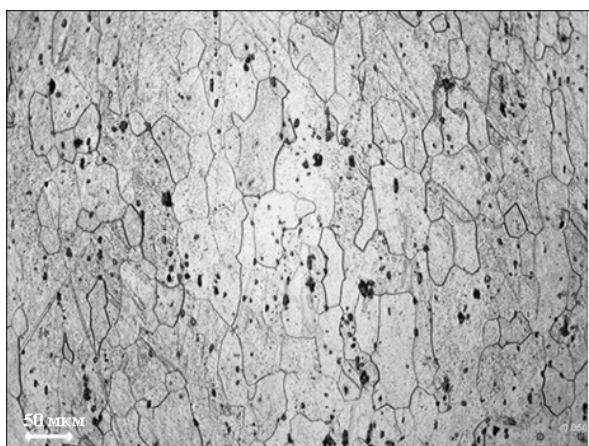


Рис. 1. Поперечное сечение вдоль прокатки пластины сплава 6111 в исходном состоянии Т4

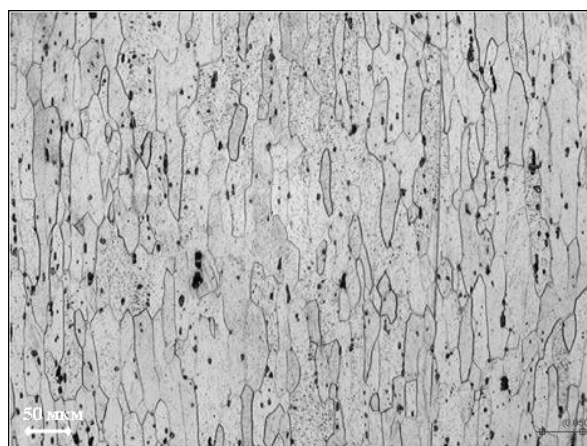


Рис. 2. Поперечное сечение вдоль прокатки пластины сплава 6111 после комбинированного импульсно-статического нагружения

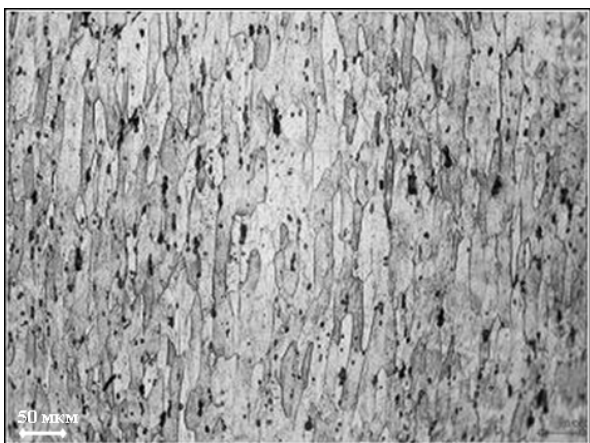


Рис. 3. Поперечное сечение вдоль прокатки пластины сплава 6111 после импульсного нагружения

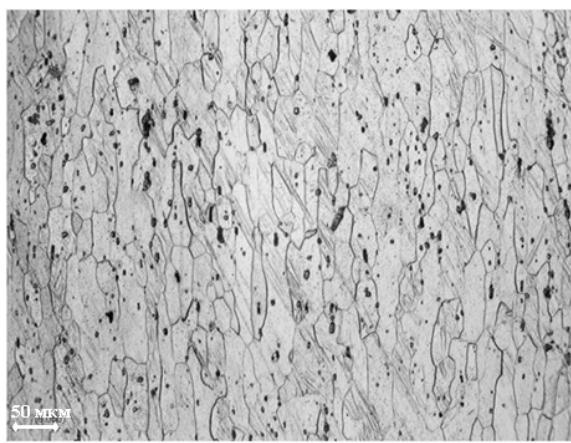


Рис. 4. Поперечное сечение вдоль прокатки пластины сплава 6111 после статического нагружения

Образцы изображений участков шлифов сплава 6111, полученных при увеличении в 200 раз, приведены на рис. 1–4 (стрелкой указано направление прокатки листовых материалов). Масштаб изображений показан на рисунках.

Изменения микроструктуры зависят от пластической деформации фрагментов образцов, из которых изготовлены шлифы, поэтому по контрольной сетке на поверхности их фрагментов определены их деформации в направлении прокатки листов исходного материала. Результаты измерения деформации образцов после разных способов нагружения приведены на рис. 5.

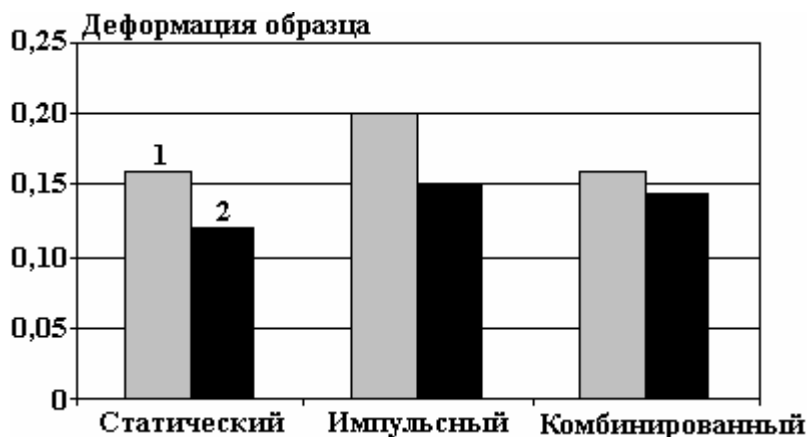


Рис. 5. Средние и максимальные деформации образцов в направлении прокатки исходных листов в зависимости от способа нагружения. 1 – максимальная деформация; 2 – средняя деформация



Рис. 6. Зависимость среднего размера зёрен сплава 6111 от способа нагружения

На рис. 6–10 приведены параметры микроструктуры листового алюминиевого сплава 6111 после трёх способов нагружения. Все способы нагружения приводят к уменьшению среднего размера

зерна по сравнению с исходным состоянием материала (рис. 6). Наибольшее уменьшение среднего размера зерна отмечено при импульсном нагружении (18%), а наименьшее – при статическом (10%), когда деформация наименьшая. Таким образом, имеется корреляция между изменением среднего размера зерна и деформацией образцов.

При импульсном нагружении происходит наибольшее относительное удлинение зёрен (19%), тогда как при статическом этот параметр практически не изменяется (рис. 7).

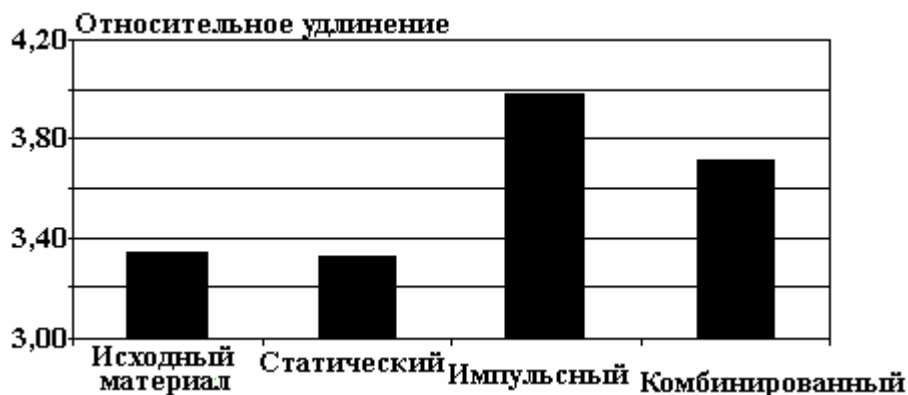


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения зёрен сплава 6111 от способа нагружения



Рис. 8. Зависимость периметра зёрен сплава 6111 от способа нагружения

Периметр зёрен при всех воздействиях на материалы уменьшается (рис. 8). Наибольшее изменение периметра (на 8%) происходит в результате импульсного нагружения и на 4% – при статическом и комбинированном нагружениях.



Рис. 9. Зависимость формфактора зёрен сплава 6111 от способа нагружения

Формфактор (рис. 9) и фрактальная размерность (рис. 10) зёрен, характеризующие степень отличия периметра их границ от периметра окружности, имеющей такую же площадь, как зерно, показывают, что это отличие возрастает. Следовательно, комбинированное нагружение приводит к бо-

лее гладкой границе зёрен, чем статическое и импульсное. Этот результат можно объяснить более благоприятными условиями относительного перемещения и деформирования зёрен под действием ударных волн за счёт большей начальной потенциальной энергии материала, создаваемой предварительным статическим нагружением.



Рис. 10. Зависимость фрактальной размерности зёрен сплава 6111 от способа нагружения

Анализ рис. 5–10 показывает, что существует корреляция между деформацией образцов и параметрами их микроструктуры.

Выводы

Разработанная методика позволяет определять параметры структуры материалов с использованием компьютерной программы обработки изображений. Её тестирование выполнено на примере анализа влияния трёх способов двухосного нагружения листового алюминиевого сплава 6111 (статического, импульсного и комбинированного) на изменение параметров его структуры. Выявлена корреляция изменений геометрических параметров микроструктуры с предельной деформацией. Определено, что максимальные изменения микроструктуры происходят в результате импульсного электрогидравлического нагружения, а минимальные – после статического. Комбинированное нагружение в большей степени, чем импульсное и статическое, влияет на форму границ зёрен сплава 6111.

ЛИТЕРАТУРА

1. Опара В.С., Онацкая Н.А., Резникова Л.Я., Петушков В.Г. О структурных изменениях в сварных соединениях, подвергнутых электрогидроимпульсной обработке. *Автоматическая сварка*. 1990, (2), 71–72.
2. Опара В.С., Резникова Л.Я., Онацкая Н.А. Повышение служебных характеристик сварных соединений электрогидроимпульсной обработкой. *Проблемы прочности*. 1996, (4), 119–123.
3. Онацкая Н.А., Демиденко Л.Ю. Оценка вклада структурных изменений в упрочнение напряженного металла при электрогидроимпульсной обработке. *Электронная обработка материалов*. 2005, 41(6), 19–21.
4. Косенков В.М., Старков Н.В., Аврамец Д.Р. Подобие процессов релаксации напряжений в конструкционных материалах при импульсно-статическом нагружении. *Труды Международной конференции IX Харитоновские тематические научные чтения "Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны"*, Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. С. 205–206.
5. Брюховецкий В.В., Пойда А.В., Пойда В.П., Кузнецова Р.И., Крышталь В.Ф., Самсонник А.Л., Матешук Е.М. Сверхпластичность сплава 6111 в области высоких гомологических температур. *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, №821, серія «Фізика»*. 2008, (11), 59–68.
6. Kazmi R., Zupan M., Khan A.S. Microstructure, response and constitutive modeling of several economical Ti-6Al-4V alloys over a wide range of strain rates and temperatures. *International Journal of Plasticity*. 2006, 22, 17–19.
7. Clayton John D. Modeling Effects of Crystalline Microstructure, Energy Storage Mechanisms, and Residual Volume Changes on Penetration Resistance of Precipitate-Hardened Aluminum Alloys. *Composites, Part B: Engineering*. 2009, 40(6), 443–450.
8. Hines J.A., Vecchio K.S. Recrystallization kinetics within adiabatic shear bands. *Acta Mater*. 1997, 45(2), 635–649.
9. Meyers M.A. *Dynamic Behavior of Materials*. New York, NY: J. Wiley and Sons, 1994. P. 316.

10. Meyers M.A., Nesterenko V.F., LaSalvia J.C., Xu Y.B., Xue Q. Observation and modeling of dynamic recrystallization in high-strain, high strain-rate deformation of metals. *J. Phys. IV France Colloq.* 2000, C3 **PR9**, 51–56.
11. Perez-Prado M.T., Hines J.A., Vecchio K.S. Microstructural evolution in adiabatic shear bands in Ta and Ta-W alloys. *Acta Mater.* 2001, **49**, 2905–2917.
12. Rittel D., Lee S., Ravichandran G. Large strain constitutive behavior of OFHC copper over a wide range of strain-rates using the shear compression specimen. *Mechanics of Materials.* 2002, **34**, 627–642.
13. Xu Y., Zhang J., Bai Y.L., Meyers M.A. Shear localization in dynamic deformation: microstructural evolution. *Metallurgical and Material Transactions A.* 2008, **39A**, 811–843.
14. Medyanik S., Liu W., Li S. On criteria for adiabatic shear band propagation. *J. Mech. Phys. Solids.* 2007, **55**(7), 1439–1461.
15. Murr L.E., Trillo E.A., Papp S., Kennedy C. Adiabatic shear bands and examples of their role in severe plastic deformation. *J. Matls. Sc.* 2002, **37**(16), 3337–3360.
16. Toth L.S., Hildenbrand A., Molinari A. Dynamic recrystallisation in adiabatic shear bands. *J. de Phys. IV France.* 2000, **10**, 365–370.
17. Беккерт М., Клемм Х. *Справочник по металлографическому травлению*. М.: Металлургия, 1979. 336 с.

Поступила 14.01.11
После доработки 01.03.11

Summary

The method is developed to determine the parameters of material structure with use of a computer program of image processing. This method was tested on basis of the analysis of the influence of 3 methods of biaxial stresses of sheet aluminum alloy 6111 (static, pulse and combined) on the change of its structural parameters. Correlation is determined for the changes of geometrical parameters of microstructure with limit deformation.

ЭЛЕКТРОТОКОВАЯ ОБРАБОТКА ЖИДКИХ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ В ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

А.В. Иванов, А.В. Синчук, В.Н. Цуркин

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

Проблема повышения качества литой металлопродукции решается комплексом мер, предпринимаемых на всех стадиях передела в технологической цепи шихта – расплав – отливка. При этом для специальной подготовки расплава к заливке или последующей его обработки в форме используются различные технологические методы с целью гомогенизации и рафинирования металла, формирования в его объеме благоприятной кристаллизационной способности. К их числу относятся различные технологические приемы, в основу которых положено воздействие на расплав физических полей различной природы. Функциональные возможности этих способов многоплановые и многоцелевые. Но нет единого универсального метода, одинаково эффективно воздействующего на металлы различного химического состава. Современное состояние данного вопроса – это и совершенствование каждого традиционного метода, и поиск альтернативных технологических приемов обработки. Одним из таких новых методов является обработка жидкого и кристаллизующегося металла электрическим током. К сожалению, эти работы не получили широкого инновационного развития, так как теоретические аспекты вопроса пока находятся в стадии сбора экспериментальной информации. Хотя некоторые авторы попытались сделать предположения о возможных механизмах электротокковой обработки (ЭТО).

Физический принцип обработки органических и неорганических материалов электрическим током основан прежде всего на его термосиловом воздействии на объект обработки. Термовоздействие изменяет внутреннюю энергию объекта обработки, силовое – деформирует его структуру. Кроме того, известно много работ, в которых показано влияние упорядоченного движения зарядов на химические процессы, перестройку процессов переноса тепла, диффузию и т.д. С учетом того обстоятельства, что процесс прохождения тока реализуется на атомарном/электронном уровнях материала, важно отметить широкие возможности ЭТО в перестройке атомарной/молекулярной структуры объекта обработки, что сказывается на изменении его структурно-чувствительных свойств на микроуровнях.

Жидкие или кристаллизующиеся металлические материалы не являются механической смесью атомов. В зависимости от их химического состава доминируют различные типы связей на атомарном уровне. Кроме того, реальный расплав содержит неметаллические включения и газы, а в процессе кристаллизации активируются фазовые переходы I и II рода. Но для металлических систем характерно то, что все процессы, протекающие в сплавах в температурных интервалах жидкого состояния и состояния кристаллизации, связаны с подвижностью атомов, параметры которой при наложении электрического поля существенно меняются [1–3]. Вместе с тем необходимо отметить, что для такой сложной многофакторной многопараметрической системы, как металлический сплав, сложно определить принципы и параметры избирательного внешнего воздействия, в том числе и электрическим током.

Технически принцип ЭТО жидких и кристаллизующихся металлов и сплавов реализуется включением объекта обработки в электрическую цепь в виде нагрузки. Контакт обеспечивается специальными токоподводами, которые в литературных источниках называют электродами. К сожалению, авторами практически не анализируются принципы выбора мест расположения электродов в объекте обработки, их геометрия и материал. Источник тока в электрической цепи может иметь различное назначение в плане формирования характера протекающего в объекте обработки тока: постоянный, переменный, импульсный. Но в литературных источниках практически отсутствуют данные о принципах выбора источника, учитывающих технические, технологические и экономические факторы метода обработки.

Цель работы – систематизация разрозненной информации на примере отдельных опубликованных данных о методе электротоковой обработки расплавов для определения общих и индивидуальных признаков его функциональных возможностей. При этом анализ проведен с учетом характера обрабатываемого расплава тока: постоянный, переменный и импульсный.

Из справочных источников приведем дефиницию этих понятий.

Постоянный ток характеризуется неизменными во времени силой, направлением и активным сопротивлением нагрузки. Переменный представляет собой вынужденные (синусоидальные) колебания тока в электрической цепи с частотой ω , совпадающей с частотой вынуждающей ЭДС. При этом кроме активного сопротивления возникают индуктивное и емкостное, а также ЭДС самоиндукции. То есть действие переменного тока на объект обработки функционально является более многофакторным, чем постоянного.

Импульсный ток характеризуется существенно нелинейным кратковременным характером протекания, который обеспечивается разрядкой накопителя электрической энергии на нагрузке. Такие электроразрядные процессы в различных средах насыщены многофакторными взаимообусловленными процессами, характер и параметры которых до сих пор активно изучаются. С учетом того, что временной параметр импульса электроразрядного тока может иметь порядки менее 10^{-3} с, для многих электроразрядных технологий используют нагружение объекта обработки импульсами, периодически повторяющимися с заданной частотой. Такой вид ЭТО в данной статье назовем импульсно-периодическим.

Обработка жидкого и кристаллизующегося металла постоянным и переменным электрическим током

Активное изучение метода ЭТО металлических материалов в жидком и жидкокристаллическом состояниях началось во второй половине XX века. Пионерскими работами здесь были исследования, в которых применяли режим постоянного тока. Полученные результаты свидетельствовали о достаточной эффективности ЭТО [1–16], что было показано на широком классе сплавов, отличающихся химическим составом.

Эффект обработки проявлялся в увеличении плотности, прочности и пластичности литого металла, частичном удалении неметаллических примесей и глубокой дегазации расплава. Обнаружены положительные эффекты по компактизации железистой фазы в алюминиевых сплавах [13, 14], по замедлению процессов образования пригара на поверхности формы, что выражается в снижении шероховатости поверхности отливки на 30% [4]. Отмечен эффект сокращения времени затвердевания металла [3]. Но наиболее важным результатом является экспериментально обнаруженный факт активного влияния электрического тока на кинетику растворения химических элементов, активизацию модификаторов и проявление эффекта объемной кристаллизации металла. Причем наибольшая эффективность ЭТО достигается при обработке кристаллизующегося металла, что может объясняться увеличением скачка потенциала на границе фаз [16], который приводит к существенной трансформации распределения электромагнитного поля в проводящей среде [17], а значит, к возникновению локальных зон искажения термосилового поля, генерируемого электрическим током.

Рядом авторов предложены гипотезы, поясняющие пока дискуссионные механизмы ЭТО [8–10, 13, 14, 16], которые сводятся к тепловому воздействию электрического тока, активации электронов проводимости, изменению поверхностного заряда, активационному влиянию на центры кристаллизации. В работе [13] экспериментально показано сокращение температурного интервала кристаллизации при одновременном увеличении времени кристаллизации. Физическое же действие переменного тока приводит к появлению магнитного поля в металле, а значит, к появлению электродинамических сил, вызывающих магнитное давление [18–23]. Но детального сопоставления по различным показателям воздействия постоянного и переменного тока в литературных источниках не обнаружено. Поэтому сегодня говорить о предпочтительности того или иного принципа нагружения металлической среды пока рано.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты и развитые основы теории жидкого состояния свидетельствуют о том, что сплавы относятся к сложным в структурном отношении системам, в которых ярко проявляются элементы упорядочивания различного масштабного уровня, микронеоднородности и микрогетеронеоднородности (ликвации). Поэтому структурные и фазовые изменения в жидких металлических системах прежде всего должны происходить на атомарном и электронном уровнях, имеющих линейные масштабы порядка 10^{-9} м и временные масштабы от 10^{-12} до 10^{-14} с. Электрический ток – это процесс переноса заряда именно на этих масштабных уровнях, что позволяет предположить широкие функциональные возможности ЭТО.

Как отмечается в работе [21], структура жидкости носит статистический характер и ее структурные единицы можно представить в виде системы большого канонического ансамбля и включений g мономеров. При флуктуациях в заданном объеме в таких системах дисперсия $(\Delta g)^2$ определяется средним числом атомов (g_a) как $(\Delta g)^2 = g_a$, а флуктуация объема $((\Delta V_a)^2)^{1/2}$, число атомов ($g^{1/2}$) и относительная флуктуация объема (δ_v) связаны соотношением $\delta_v = ((\Delta V_a)^2)^{1/2}/V = 1/g^{1/2}$. Объем жидкости (V_1) флуктуирует в пределах существования жидкой фазы, и при достижении равновесного объема твердой фазы (V_2) происходит скачкообразное изменение состояния вещества. Общее движение структурной единицы системы можно представить как поступательное перемещение ее центра инерции и движение частей частицы относительно этого центра. Последнее при наличии потенциального поля может быть как колебательным, так и вращательным. И для активации процесса кристаллизации под действием поля можно рассматривать ситуацию с минимальной частотой собственных свободных колебаний частиц системы. По предложенной методике в работе [21] выполнены расчеты таких частот для различных видов движения структурных единиц жидкой фазы при температурах кристаллизации. Они лежат в пределах:

- а) для кооперативных вращательных движений – от 10 до 10^3 кГц;
- б) для собственных вращательно-поступательных движений – от 1 до 10^4 кГц;
- в) для вращательных движений малой структурной единицы – от 1 до 10^5 кГц.

В качестве малой структурной единицы принята первая координационная сфера, большой – сиботаксис (кластер). Этот важный результат свидетельствует о том, что нагружение расплава для изменения атомарной структуры должно проводиться в указанном диапазоне частот, чтобы обеспечить резонансные эффекты. Выполненные в [21] эксперименты проводились при кристаллизации и охлаждении до комнатной температуры с пропусканием тока определенной частоты и формы. Режимы мощности – от 1 до 10 Вт, частотные режимы – от 20 до 8000 Гц, что коррелирует с расчетными данными. Эффект механизма столь слабого воздействия электромагнитного поля начинает проявляться в скин-слое, который генерирует ультразвук в результате действия индукционного и магнитного механизмов электромагнитно-акустического преобразователя (ЭМАП). Эффективность такого преобразователя по КПД очень мала. Но металлическая система содержит внутренние и внешние источники и стоки энергии, склонные к самоорганизации (автоволны) и полирезонансному отклику на внешнее возмущение. Таким образом, за счет акустических волн в расплаве возможно появление протяженных цепочек (кластеров перколяции) и, следовательно, изменение механизмов теплопередачи. То есть частоты внешнего воздействия играют «сигнальную» организационную роль в большом каноническом ансамбле металлической системы, результатом чего являются выравнивание температуры, пространственное усреднение и изменение макрохарактеристик металла. Следует отметить, что похожие эффекты описаны и для плазмы [24].

В работе [20] показано, что механические свойства чугуна, обработанного в жидком состоянии, улучшаются с увеличением частоты пульсирующего тока. Представлены данные промышленной апробации метода высокочастотной токовой обработки в режиме ЭМАП [22]. Диапазон частот – от 50 до 250 кГц. Обработывались отливки сложной конфигурации из сплавов АМг5Мц и ЦА4М1 (при литье под давлением). Эффект воздействия проявлялся в повышении степени однородности структуры и улучшении эксплуатационных свойств. Превалирующее влияние частоты импульсов тока, которая изменялась от 50 до $5 \cdot 10^5$ Гц, на трансформацию структуры силуминов показано и в работе [23]. Отмечено, что частота тока в большой степени определяет размер первичных кристаллов кремния и равномерность их распределения.

Заметим, что резонансное воздействие электромагнитных полей отмечается не только при обработке расплавов, но и при термической обработке сталей [25]. Сделан вывод о том, что кратковременное воздействие слабых переменных магнитных полей приводит к ускорению процессов рекристаллизации и фазовых превращений и вызывает значимые изменения микроструктуры сталей. То есть протекают процессы, как при термоциклировании.

Опыт приложения электрического потенциала к расплаву через фурму при конвертерной плавке, развиваемый в Институте черной металлургии НАН Украины [25–30], показал много эффектов, характеризующих токовую обработку, которые выпали из поля зрения исследователей-литейщиков. В работе использовался источник постоянного или переменного тока с электрическими параметрами сварочного аппарата. Заметим, что окупаемость данного метода в условиях комбината «Криворожсталь» составила четыре месяца, а текущие затраты не превысили 0,02 \$ США/т стали [30]. При этом увеличивается степень дожига СО до СО₂, экономится чугун от 4,7 до 8,1 кг/т при одновременном увеличении количества присаживаемой извести от 1,5 до 4,2 кг/т, происходит актив-

ная дегазация металла по азоту и кислороду [29]. В работе [28] показано, что графитовый электрод имеет явные преимущества перед стальным как по показателям эффективности обработки, так и по технологичности. Но при этом важную роль играет полярность электродной системы. Фактор полярности, который не требует дополнительных технологических затрат, – ключевой в эффективности проявления процессов десульфурации и дефосфорации, что показано при анализе химического состава шлака. Причем положительная полярность электрода-стержня дает наибольшую степень десульфурации, а отрицательная – дефосфорации.

Анализ данных, полученных в результате многолетних исследований, позволил авторам этого метода предложить механизм, основанный на электрохимических процессах при обработке стального и шлакового расплава в конвертере [26, 27]. А результаты обработки четко свидетельствовали о существенном влиянии тока на такие структурно-чувствительные свойства расплава, как вязкость, поверхностное натяжение и электросопротивление.

Таким образом, активное действие силы тока в постоянном или переменном режиме проявляется практически во всех физических и физико-химических процессах, обеспечивающих эффективную кристаллизационную способность металла. Существенно немонотонное нагружение током реализуется при малых амплитудах. Основным фактором нагружения служит частотный параметр тока, вызывающий возникновение скин-слоя и электромагнитное акустическое преобразование электрической энергии. Причем это воздействие может быть отнесено к категории управляющего сигнала, величина которого не должна совпадать с величинами физических характеристик объекта нагружения.

Обработка жидкого и кристаллизующегося металла импульсно-периодическим электрическим током

Импульсно-периодический ток также использовался для обработки жидкого и кристаллизующегося металла [31–40]. При таком режиме в одном импульсе ток имеет характер затухающей синусоиды. Таким образом, его спектральная характеристика будет занимать широкую область частот в отличие от периодического тока, для которого вся энергия (теоретически) выделяется на одной частоте.

Авторы работы [31] обрабатывали кристаллизующуюся сталь, алюминиевые сплавы были объектом обработки в [32]. Обнаружены эффекты увеличения плотности литого металла, его прочности и пластичности. Предположения о механизмах импульсно-периодической ЭТО учитывали электродинамическое и электромагнитное воздействие, реализуемое при скин-эффекте. В работе [32] также сделан вывод о том, что импульсно-периодическая ЭТО дает результат, характерный для обработки постоянным током, но при энергозатратах, практически в два раза меньших.

Результаты по импульсной токовой обработке жидких и кристаллизующихся металлов представлены также в работах [33–40].

В частности, авторы работы [33] обрабатывали Fe-Cr-Ni сплав в интервале кристаллизации импульсным током плотностью от $1 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$ А/см² и частотой 10^4 Гц. Получено измельчение зерна в сплаве, перераспределение содержания ферритно-аустенитных составляющих. Также сделан вывод, что наиболее подходящей для начала обработки является температура, на несколько градусов превышающая ликвидус. Работы [34–36] посвящены обработке литейных алюминиевых сплавов. Использовалось разрядное напряжение от 3 до 6 кВ. Получено измельчение первичной α -фазы, изменение морфологии из столбчатой в розеточную, модифицирование частиц кремния. Здесь же выдвигается гипотеза о преимущественном воздействии импульсного тока на зародышеобразование.

В работе [37] рассмотрено влияние импульсного тока плотностью до 10^3 А/см² на структуру и свойства сплава системы Pb-Sn. Использовались импульсы тока в форме полусинусоиды длительностью 60 мкс, частота следования составляла 1,5 Гц. Достигнуты измельчение эвтектических колоний в сплаве, глобуляризация эвтектики. Отмечено, что с ростом плотности тока переохлаждение расплава увеличивается от 0,5 до 13 °С. В работах [38–39] кристаллизующиеся алюминиевые сплавы подвергались совместной обработке импульсным током частотой 1 кГц и статическим магнитным полем, приложенным перпендикулярно. Отмечено существенное измельчение структуры. Здесь же рассчитаны усилия, действующие на частицу зарождающейся твердой фазы со стороны магнитного и электрического полей с учетом действия гравитационной силы. Теоретически определены места (в объеме образца) стабильного образования частиц той или иной фазы.

Работу [40] можно назвать обзорной, здесь на основе анализа множества экспериментальных фактов рассматриваются наиболее вероятные механизмы действия импульсного электрического тока на металл, а также термодинамические условия образования зародыша твердой фазы. Выдвинута гипотеза, что электрический ток способствует образованию зародыша твердой фазы, если его проводи-

мость больше, чем проводимость расплава, и, наоборот, препятствует образованию зародышей с меньшей проводимостью.

Анализируя работы [33–40], следует отметить ряд особенностей. Во-первых, все авторы наряду с изменением структуры сплавов отмечают значительное увеличение пористости образцов. Во-вторых, исследования выполнены практически в лабораторных условиях на малых объемах расплава и при очень медленном, равномерном его охлаждении. Максимальный диаметр использованных тиглей для кристаллизации образцов составлял 1 см, высота – от 30 до 50 мм. При этом используемая частота импульсного тока обеспечивала его протекание практически по всему сечению, то есть без выраженного сканирования. Таким образом, реальные литейные факторы, которые обуславливают кинетику кристаллизации промышленных сплавов, остались вне внимания исследователей.

Физические процессы, возникающие в расплаве при пропускании электрического тока

Важным обстоятельством, отличающим процессы разряда электрической энергии в металлической среде от других технологических приложений генератора импульсных токов (ГИТ) в обработке материалов, является высокая проводимость объекта обработки. Таким образом, в металлическом расплаве будет реализовываться режим протекания разрядного тока, фактически соответствующий режиму короткого замыкания.

Вблизи температуры ликвидус сплава на основе алюминия имеют порядок удельного электросопротивления, соответствующий величине $0,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, сплавы на основе железа – $1,3 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Таким образом, даже для формы металлического проводника, характерной для непрерывно-литого сляба (вытянутый узкий проводник), мы будем иметь омическое сопротивление нагрузки порядка от 10^{-4} до 10^{-3} Ом. Обратный вариант геометрии проводника еще больше приближает режим разряда к режиму короткого замыкания. Этот фактор нужно учитывать при компоновке ГИТ. Кроме того, столь малое значение величины сопротивления не позволит ожидать без дополнительных технических приемов активного влияния Джоулева нагрева. Одним из таких приемов может быть, например, использование графитовых электродов, так как удельное сопротивление графита – порядка от $8 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

Характерным фактором, определяющим канал проводимости при импульсной ЭТО, является наличие скин-слоя. Приблизительно можно записать, что эффективная величина скин-слоя как канала проводимости равна:

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{2\mu_r \mu_0 \sigma \omega}}, \quad (1)$$

где μ_r – относительная магнитная проницаемость; μ_0 – магнитная постоянная, Гн/м; σ – удельная электрическая проводимость, См/м; ω – циклическая частота тока, Гц.

Если $\omega \sim 5 \cdot 10^3$ Гц, то для металлов δ составит порядка 10^{-3} м.

В скин-слое концентрируется объемная плотность энергии магнитного поля, которая для неферромагнитной среды имеет вид

$$P = \frac{B^2}{2\mu\mu_0} = \frac{BH}{2} = \mu\mu_0 \frac{H^2}{2}, \quad (2)$$

где B – магнитная индукция, Тл; H – напряженность магнитного поля, А/м.

По физической сути P есть магнитное давление, сжимающее проводник в импульсном режиме, и так как $B = \mu\mu_0 I / 2\pi r$ (где I – величина тока, r – радиус проводника), то можно записать, что

$$P = \frac{1}{8} \mu\mu_0 \left(\frac{I}{\pi r} \right)^2 = \frac{1}{8} \mu\mu_0 r^2 j^2, \quad (3)$$

где j – плотность тока, А/м².

Для алюминиевого расплава ($\mu_r = 1$) можно записать

$$P = 0,16 \cdot 10^{-7} (I/r)^2. \quad (4)$$

Таким образом, для тока килоамперного диапазона и проводников радиусом от 10^{-2} до 10^{-1} м вправе ожидать величин магнитного давления до 10^5 Па.

Эффект термостатирования расплава, реализуемого с помощью скин-слоя джоулевым нагревом, можно оценить следующим образом. По закону Джоуля-Ленца за время импульса тока t выделится количество тепловой энергии

$$Q = \int_0^{T_{и}} I^2(t) \cdot R(t) dt, \quad (5)$$

где $T_{и}$ – длительность импульса, с; R – сопротивление скин-слоя, Ом.

Следующим важным фактором, который может изменить температурный баланс в скин-слое, может выступить эффект Пельтье. В отличие от Джоулевой теплоты, пропорциональной квадрату силы тока и всегда выделяющейся в проводнике, теплота Пельтье пропорциональна первой степени силы тока, а ее знак зависит от направления тока в контакте двух проводников. В качестве таких проводников могут выступить металлические примеси в алюминиевой матрице, интерметаллиды и сама матрица. Известно, что если ток в контакте идет из проводника с большим значением коэффициента Пельтье в проводник с меньшим значением, то теплота Пельтье выделяется в слое, и наоборот. Явление Пельтье описано и хорошо изучено для случая постоянного тока. Если выдвинуть гипотезу о том, что эффект Пельтье является одним из факторов, изменяющих температуру расплава, то нужно учесть, что в случае знакопеременного тока можно ожидать и колебаний температуры Пельтье, способствующих растворению проводящих добавок.

Как было отмечено выше, при пропускании электрического тока происходит искажение каналов проводимости в локальных зонах. Физически это можно пояснить следующим образом. Проводимость как интегральная величина складывается из элементарных актов пробега носителей заряда – электронов. Масштаб длины этих элементарных актов определяется атомарным строением жидкого металла и составляет величину, равную межатомному расстоянию [41]. Таким образом, эта величина будет зависеть от включений на атомарном и мезоуровнях. Такие барьеры или дополнительные туннели проводимости изменяют в локальных зонах каналы проводимости. Вместе с тем должен реализовываться и обратный эффект – сила тока на элементарных каналах проводимости воздействует на их структуру, то есть изменяется функциональный параметр физических свойств материала. При этом интегральный процесс проводимости может практически не изменяться.

Поскольку в обрабатываемом кристаллизующемся расплаве каналы проводимости будут проходить в том числе и по твердой фазе, необходимо обратить внимание на экспериментальные данные, показывающие положительные моменты ЭТО металлов в твердом состоянии. Например, экспериментально установлены факты, свидетельствующие о залечивании дефектов строения кристаллов в металлических сплавах при обработке импульсным током как в области низких (от 100 до 450⁰C), так и высоких температур (от 750 до 820⁰C) [42–44]. В работе [44] отмечено, что это влияние проявляется в большей мере для более дефектной структуры. При этом происходят изменение модуля Юнга и увеличение предела прочности. Данные работ [45, 46] свидетельствуют о перестройке структуры и увеличении долговечности титановых сплавов под воздействием электроимпульсной обработки. Они аналогичны воздействию постоянного тока или вакуумного отжига. Данные работы [47] показывают, что даже слабые электромагнитные поля облегчают перенос атомов водорода и способствуют активации его проникновения в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные объемы металла.

Технологические факторы электротокковой обработки материалов

При проведении работ, направленных на создание или развитие любого метода обработки материалов, необходимо оценить состояние вопроса по реализации этого метода в технологическом оборудовании. Необходимость такого подхода определяется оценкой возможных технологических схем обработки, допустимых финансовых затрат, оценкой инновационной привлекательности метода. Проведенный нами анализ показал отсутствие опубликованных данных по оборудованию для ЭТО, несмотря на опытно-промышленную проверку метода. Фундаментальный подход к решению этой задачи сводится к первоначальному анализу места разрабатываемой технологии в системе существующих [48, 49].

В целом воздействие на жидкие и жидкокристаллические среды различных видов энергии можно классифицировать по аналогии с данными работ [50–51] следующим образом:

- а) формирующий эффект — проявляется в тех случаях, когда он является движущей силой процесса;
- б) интенсифицирующий эффект — проявляется в увеличении скорости процесса;
- в) оптимизирующий эффект — проявляется в упорядочении характера протекания процесса.

В то же время технологические процессы, реализуемые в объекте обработки, можно разделить по пяти классам — гидромеханические (в т.ч. акустические), тепловые, массообменные, механические и химические. Тогда эффект воздействия на объект обработки условно можно представить, как в табл. 1. А качественное соотношение эффективности воздействия можно условно представить данными табл. 2 на примере широко используемой акустической и электромагнитной обработок.

Конечная цель любого метода обработки жидкого и кристаллизующегося металла может быть сведена к двум взаимообусловленным задачам:

- а) обеспечить высокое качество литого металла;
- б) минимизировать стоимостные показатели.

Таблица 1. Эффекты воздействия и физические процессы, реализуемые физико-техническими методами обработки жидкого и кристаллизующегося металла

Процессы	Эффект воздействия		
	стимулирующий	интенсифицирующий	оптимизирующий
Гидромеханические	Перемешивание	Дегазация	Кристаллизация
	Кавитация	Кристаллизация	
	Диспергирование твердой фазы	Кавитация	
	Кристаллизация		
Тепловые (тепломас-сообменные)	Кристаллизация	Теплопередача	Теплопередача
	Теплопередача	Кристаллизация	Кристаллизация
		Дегазация	
Массообменные	Кристаллизация	Кристаллизация	Кристаллизация
	Кавитация	Кавитация	
Механические	Диспергирование твердой фазы	Прессование	Диспергирование
	Прессование	Дегазация	Перемешивание
	Перемешивание	Диспергирование	
Химические	Образование и деструкция химических соединений	Реакции в гетерогенных и многофазных системах	Реакции в гетерогенных и многофазных системах

Таблица 2. Качественное соотношение эффективности различных технологических процессов

Показатель	Тип процессов		
	Механические и гидромеханические	Тепло- и массообменные	Химические
Степень эффективности			

Примечание. А, Э – акустическое, электромагнитное воздействие соответственно.

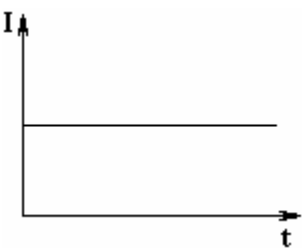
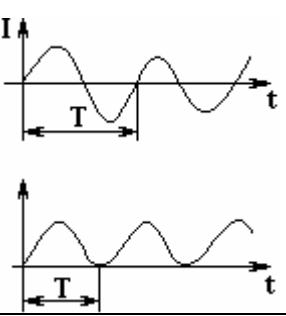
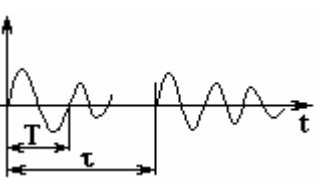
Но, как отмечалось в работе [52], любой из таких методов является многофункциональным, многоцелевым, но не универсальным. Поэтому при исследовании и разработке нового метода нужно показать его функциональные возможности с учетом достижения двух вышеуказанных основных задач.

Анализ литературных и патентных источников показал, что метод обработки жидкого и кристаллизующегося металла электрическим током обладает инновационной привлекательностью. Здесь минимизируются непроизводительные потери энергии, так как обработка ведется не опосредованно. Кроме того, выявлены функциональные возможности электрического тока по изменению структуры и свойств металла. При этом различный режим пропускания электрического тока (постоянный, периодический, импульсно-периодический) может приводить к различным эффектам в металле (табл. 3).

Выводы

Влияние ЭТО на процессы в жидком и кристаллизующемся металле относится к категории многофакторной, многофункциональной и многоцелевой проблемы. Понимание природы этой проблемы требует детального рассмотрения как металлофизических аспектов воздействия, так и электрофизических, и электродинамических факторов с привлечением в том числе методов термодинамики, физики неупорядоченных систем, магнитной гидродинамики.

Таблица 3. Функциональные возможности электрического тока

Режим тока	Процессы в расплаве
<p>Постоянный ток</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Разогрев $Q \sim I^2$ 2. Электроперенос $J \sim I$ 3. Изменение кинематики включений $F \sim I^2$ 4. Изменение термодинамических параметров на границе раздела фаз 5. Тепловая конвекция 6. Химические превращения (реакции)
<p>Периодический ток</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. П. 1 – 6 (для постоянного тока) 2. Колебания и пульсации 3. Более эффективное использование потребляемой мощности с ростом f 4. Наличие скин-слоя при значительном f 5. Магнитное давление $P \sim I^2$
<p>Импульсно-периодический ток</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. П.1 – 6 (для постоянного тока) 2. П.2 – 5 (для переменного тока) 3. Пауза тока (скважность тока) 4. Широкий спектр амплитудно-частотной характеристики тока

Анализ литературных источников по научно-техническим аспектам ЭТО жидкого и кристаллизующегося металла показал, что этот метод имеет широкие функциональные возможности, которые могут обеспечить кардинальное улучшение структуры и свойств литого металла. В литературных источниках не найдено данных, показывающих не только сравнение результатов обработки по разным режимам тока, но и сравнение ЭТО с другими методами электрофизической обработки жидкого и кристаллизующегося металла прежде всего по показателям качества и энергозатратам.

Импульсно-периодическое токовое нагружение жидкого и кристаллизующегося металла имеет определенные преимущества перед режимами постоянного и переменного тока. Прежде всего – это более низкие энергозатраты при одновременном уменьшении потерь на нагрев металла. Но работы по изучению механизмов и поиску оптимальных схем такой обработки пока только начаты и находятся в стадии лабораторных исследований, а их результаты пока нельзя применить к реальным условиям литейного производства (большие массы расплава, существующие скорости охлаждения, технологическая оснастка и др.).

Необходимо отметить, что серьезным недостатком работ по ЭТО является отсутствие данных по описанию источников тока, что служит сдерживающим фактором для систематизации литературных данных. Кроме того, вне поля зрения исследователей остался вопрос о влиянии геометрии и расположения электродной системы как важнейшего технологического элемента в формировании электрического и магнитного полей в металле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлович Ю.А. *Кристаллизация слитка в электромагнитном поле*. М.: Металлургия, 1986. 166 с.

2. Шкляр В.С. Влияние электрического тока на кристаллизацию металла. *Процессы литья*. 1995, (1), 15–19.
3. Шкляр В.С. Влияние электрофизической обработки расплава при непрерывной разливке на неметаллические включения. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1993, (1), 15–16.
4. Миненко Г.Н. Влияние электрического тока на качество поверхности стальных отливок. *Литейное производство*. 2002, (7), 17.
5. Миненко Г.Н., Сухарчук Ю.С., Гайтан Г.В. Повышение механических свойств отливок из серого чугуна обработкой электрическим током в процессе модифицирования. *Литейное производство*. 1979, (8), 5–6.
6. Миненко Г.Н., Подъячев А.П. Механические свойства литой стали при обработке расплава электрическим током. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1981, (7), 156–157.
7. Миненко Г.Н., Коган Б.Л., Петров Н.Н. Свойства серого чугуна, обработанного при модифицировании электрическим током. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1982, (9), 123–124.
8. Миненко Г.Н. Механизм обработки электротокотом Fe–C–расплавов. *Литейное производство*. 2002, (9), 7–8.
9. Миненко Г.Н. Обработка током жидкой стали. *Литейное производство*. 1997, (7), 17–18.
10. Миненко Г.Н. Механизм обработки металлического расплава электрическим током в процессе модифицирования. *Электронная обработка материалов*. 1990, (6), 42–44.
11. Дорофеев А.В., Килин А.Б., Тортишников А.С. Обработка алюминиевых расплавов электротокотом // *Литейщик России*. 2002. № 2. С.19–21.
12. Килин А.Б., Дорофеев А.В., Покровская Т.С. Электротокотовая обработка металлических расплавов. *Сб. науч. трудов ученых Орловской обл.* 1999, 1(5), 357.
13. Башмакова Н.В. *Исследование влияния электрического тока на кристаллизацию и свойства алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа*. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 02.16.04 "Литейное производство". Новокузнецк, 2007. 16 с.
14. Деев В.Б., Селянин И.Ф., Башмакова Н.В. Влияние электрического тока на кристаллизацию алюминиевых сплавов, содержащих железо. *Литейщик России*. 2007, (8), 12–15.
15. Таран Ю.Н., Пригунова А.Г., Казимирова Е.Н. Влияние обработки расплава электрическим током на морфологию фаз в сложнолегированных силуминах. *Металлургия и коксохимия*. 1987, 92; 67–70.
16. Таран Ю.Н., Пригунова А.Г., Казимирова Е.Н. Модифицирование интерметаллидных фаз обработкой расплава электрическим током. *Доклады АН СССР*. 1986, (3), 668–670.
17. Бурдак А.П. и др. Особенности распределения электрических полей в проводящих средах при наличии скачка потенциала на границах раздела фаз. *Техническая электродинамика*. 1990, (1), 38–41.
18. Манохин А.И., Мальцев Г.Т. Снижение зонной ликвации в слитках стали У7 и 1Х18Н9Т электроимпульсной обработкой при затвердевании. *Сталь*. 1990, (9), 65–67.
19. Миненко Г.Н., Подъячев А.П. Механические свойства литой стали при обработке расплава электрическим пульсирующим током. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1981, (7), 22–26.
20. Миненко Г.Н., Сухарчук Ю.С., Гайтан Г.В. Повышение механических свойств отливок из серого чугуна обработкой пульсирующим электрическим током в процессе модифицирования. *Литейное производство*. 1979, (8), 5–6.
21. Зарембо В.И. и др. Изменение ликвации жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта при кристаллизации в слабых электромагнитных полях в токовом режиме. *Химическая промышленность*. 2003, 80(9), 31–37.
22. В.И. Зарембо и др. Влияние импульсов тока на процессы плавления и кристаллизации металлов. *Металлургия машиностроения*. 2003, (1), 11–15.
23. Петров С.С., Пригунова А.Г., Пригунов С.В. Трансформация структуры силуминов при воздействии на расплав постоянного электрического тока. *Теория и практика металлургии*. 2006, (4-5), 89–91.
24. Кадомцев Б.Б. *Коллективные явления в плазме*. М.: Наука, 1975. 303 с.
25. Клименко А.П. и др. Резонансное воздействие электромагнитных полей на фазовые превращения в стали. *Теория и практика металлургии*. 2002, (3), 54–57.
26. Семькин С.И. Природа и механизм влияния электрической энергии малой мощности на процесс конвертирования железоуглеродистого расплава. *Металл и литье Украины*. 2005, (3–4), 47–57.
27. Семькин С.И. и др. Изучение динамики прогнозируемых физических характеристик конвертерных шлаков при выплавке металла по технологии с электрическим воздействием малой мощности. *Металл и литье Украины*. 2005, (3–4), 57–60.
28. Семькин С.И. и др. Исследование влияния электрической энергии малой мощности на эффективность внепечной обработки стали. *Металл и литье Украины*. 1995, (7–8), 17–22.

29. Семейкин С.И. и др. Ресурсо- и энергосберегающая технология конвертерной плавки с электрическими воздействиями. *Металл и литье Украины*. 2004, (11), 46–48.
30. Семейкин С.И. Опыт применения электрического воздействия при конвертерной плавке на комбинате «Криворожсталь». *Сталь*. 2004, (6), 37–44.
31. Вильский Г.Б., Фарнасов Г.А. Импульсное пондеромоторное воздействие на кристаллизующийся металл. *Тез. докл. I Всесоюз. науч.-техн. конф. "Электрический разряд в жидкости и его применение в технологии машиностроения и металлообработки"* (Николаев, сентябрь 1976). Киев: Наук. думка, 1976. С. 78–79.
32. Вернидуб А.Г. и др. Обработка сплава АК7 импульсным электрическим током. *Процессы литья*. 2005, (1), 12–14.
33. Fuchang Zhang, Ming Zhang, Bo Li, Jianhui Li. Effect of high energy-density pulse current on solidification. *Materials Science*. 2007, **13**(2), 120–123.
34. Xiliang Liaoa, Jun Luo, Wenjie Chena, Yongyong Gong. The refining mechanism of the electric current pulse on the solidification structure of pure aluminum. *School of Materials Science and Engineering*. 2006, (4), 32–35.
35. Yongyong Gong. The effects of the electric current Pulse on the interface stability of Al-alloy. *School of Materials Science and Engineering*. 2006. № 10. P. 12–13.
36. Chunyan Ban, Yi Han, Qixian Ba, Jianzhong Cui. Influence of pulse electric current on solidification structure of Al–Si alloy. *Electromagnetic Processing of Material*. 2007, (1), 34–37.
37. Barnak J.P., Sprecher A.F., Conrad H. Colony Size reduction in eutectic Pb-Sn castings by electropulsing. *Scripta Metallurgica*. 1995, **32**(6), 879–884.
38. Manabu Usui, Shigeo Asai, Kasuhiko Iwai. Refinement of solidified structure using DC electromagnetic field. *ISIJ International*. 2008. Vol.48, №3. P. 330–333.
39. Tsutomu Takagi, Kazuhiko Iwai, Shigeo Asai. Solidified Structure of Al alloy by a local Imposition of an electromagnetic Oscillation Force. *ISIJ International*. 2003, **43**(6), 842–848.
40. Rongshan Qin. Solidification under electropulsing. *International Journal of Cast Metal Research*. 2007, **25**(7), 92–98.
41. Регель Р., Глазов В.М. *Закономерности формирования структуры электронных расплавов*. М.: Наука, 1982. 320 с.
42. Баранов Ю.В. Дефектообразование и закачивание дефектов в металлических материалах импульсным электрическим током. *Тяжелое машиностроение*. 2005, (1), 23–29.
43. Ветлинская С.В. К теории залечивания поры в металле под действием электрического тока. *ФММ*. 1976, **41**(2), 431–434.
44. Лоскутов С.В. и др. Об изменении структуры сплава ВТЗ-1 при электроимпульсном воздействии. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2006, **28**(3), 345–353.
45. Бедюх А.Р. и др. Механизм ускорения диффузии при воздействии СВЧ тока на дислокационную структуру металла. *ФТТ*. 1989, **31**(3), 313–315.
46. Лоскутов С.В. Влияние электроимпульсной обработки на структуру и долговечность титановых сплавов. *ЖТФ*. 2002, **72**(4), 133–135.
47. Орлов П.С. Влияние электромагнитных полей на транспорт атомов водорода в стали. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(1), 52–56.
48. Дубровська Г.М. *Системи сучасних технологій: навчальний посібник*. За ред. А.П. Ткаченка. Киев: Центр навчальної літератури, 2004. 352 с.
49. Старіш О.Г. *Системологія: підручник*. Київ: Центр навчальної літератури, 2005. 232 с.
50. *Ультразвук: малая энциклопедия*. Гл.ред. И.П. Голямина. М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.
51. Кардашев Г.А. *Физические методы интенсификации процессов химической технологии*. М.: Химия, 1990. 203 с.
52. Найдек В.Л. *Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового использования. Современное материаловедение XXI века*. Киев: Наук. думка, 1998. С. 133–164.

*Поступила 13.01.11
После доработки 09.06.11*

Summary

This paper features the overview of the results of treatment of fluid and crystallized alloys in casting technologies on basis of electric current.

ОПТИМИЗАЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ С ГРАФИТАМИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Р. Д. Апостолова*, О. В. Коломеец*, Е. М. Шембель***

* ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, shembel@onil.dp.ua

** Enerize Corporation, Coral Springs, FL, USA

Изготовление тонких пленок стало существенной частью современной технологии. Достоинство пленочных устройств – малое количество используемого материала и их компактный объем. Последнее качество относится к обязательным требованиям для реализации многих практических пленочных устройств, в числе которых – и тонкослойные литиевые батареи. В связи с возрастающей ролью автономной энергетики в различных областях техники тонкослойные литиевые химические источники тока (ЛХИТ) находят всё более широкое применение. Характеристики ЛХИТ зависят от ряда факторов, определяющими из которых являются химические и структурные свойства используемых электродных материалов, технологические особенности их производства. Данная работа сфокусирована на оптимизации тонкослойных сульфидов железа, синтезированных электролитически для литий-ионных батарей.

Me-сульфиды (Me=Fe, Mo, Ni, Co), полученные в тонких слоях на алюминиевом катоде, пригодны для положительных электродов низкотемпературных литиевых аккумуляторов [1, 2]. Возможно использование электролитических сульфидов железа и бинарных Co, Ni-сульфидов также в отрицательных электродах литий-ионных батарей [3, 4]. Разрядная емкость макетной литий-ионной системы достигает 350–400 мА ч/г Fe-сульфида. В последнем случае применение Me-сульфидного материала ограничивается из-за снижения его разрядной емкости при циклировании в результате ослабления адгезии осадка к подложке. Для повышения стабильности обменной емкости Me-сульфидного соединения при более эффективном использовании его в отрицательных электродах литий-ионной системы предложена технология синтеза композита Me-сульфид/графит в виде тонкослойных компактных осадков [5]. Для соосаждения с Me-сульфидом брали графиты различной природы. Удовлетворительные результаты получены с природными графитами марок ЭУЗ-М (графит для электродных изделий, ГОСТ 10274-79) и ГАК (графит аккумуляторный, ГОСТ 10273-73), которые прежде направлены в печать. В данной работе описаны результаты дальнейшего, более детального исследования электролитических композитов сульфид железа-графит ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$).

Методика эксперимента

Осадки композитов ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$) массой 2–3 мг/см² получали катодным восстановлением водного Fe(II)-сульфатного электролита, содержащего тиосульфат-ионы, графит и стабилизирующие добавки, на подложках из нержавеющей стали 18Н12Х9Т [2,5]. Условия осаждения: состав электролита, г/л: FeSO₄ – 7,0–10,0; Na₂S₂O₃ – 5,0–5,5; графит – 1,5–2,0; натрия лаурилсульфат – 0,1–0,3; H₃BO₃–25; pH 2,8–3,2; T_{электр}=20 ± 2°С; i_к = 2–3 мА/см²; механическое перемешивание раствора. Реактивы заводского изготовления классификации ЧДА и Ч не подвергали дополнительной очистке. Использовали порошки синтетического графита (продукта высокотемпературного разложения органических соединений), модифицированных природных графитов компании Superior Graphite.

Состав синтезированных композитов устанавливали с помощью рентгенофазового анализа, описанного детально в [3], на установке ДРОН–2.

Электрохимические характеристики композитов определяли в гальваностатическом разрядно-зарядном процессе на испытательном стенде с программным обеспечением в макете литиевого источника тока 2016 с исследуемым ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$)-электродом, литиевым противозлектродом, сепаратором из пористого стекловолокна и в 3-электродной ячейке с Li вспомогательным электродом и Li/Li⁺-электродом сравнения. Макет и ячейку заполняли электролитом, содержащим этиленкарбонат (ЭК) (Merck), диметилкарбонат (ДМК) (Merck) в соотношении 1:1 мас., 1 М LiClO₄ (йодобром). Содержание воды в приготовленном электролите, установленное по методу К. Фишера, не превышало 0,006%. Сборку макетов проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Используемые графитовые порошки тестировали в электродах, изготовленных намазным способом на сетке из нержавеющей стали из смеси графита и фторопластового связующего Ф-4, взятых в соотношении 90:10 мас. %.

Результаты и обсуждение

Тестирование намазных графитовых электродов

Используемые для соосаждения с железо-сульфидами графиты предварительно были апробированы в макетах литиевого аккумулятора для определения их электрохимической активности при взаимодействии с литием в интервале напряжения 2,80–0,01 В. Разрядную емкость графитов оценивали после осуществления 3–7 циклов. Известно, что при первой катодной поляризации графита образуется поверхностная твердоэлектролитная пленка (ПТЭП) из продуктов разложения алкилкарбонатного электролита, состоящая из органических и неорганических солей. На разрядных кривых процессам пленкообразования соответствуют плато вблизи 1,0; 0,9 и 0,3 В [6]. На протяжении первых 3–7 циклов происходят трансформация и стабилизация пленки. В интервале 0,30–0,01 В осуществляется интеркаляция / деинтеркаляция лития в графит / из графита с появлением характерных плато вблизи 0,20/0,22; 0,10/0,15; 0,08/0,10 В, относящихся к областям сосуществования двух соответствующих фаз Li_xC , вызванных фазовыми переходами: (1^I-4); ($2L-2$); ($2-1$) [6, 7].

В наших испытаниях синтетический графит и модифицированные природные графиты (плотность 2,25 г/см³) АВГ 1005; АВГ 1010 компании Superior Graphite для литий-ионных батарей показали способность к эффективной обратимой интеркаляции лития.

Разрядная емкость намазного электрода на основе синтетического графита (фракция – 5 мкм) в макете составляет 250–300 мА ч/г в третьем цикле. Кривые дифференциальной емкости свидетельствуют об осуществлении в таком электроде обратимого процесса с наличием стадий, определяемых потенциалами редокс-пар вблизи 0,07/0,11; 0,11/0,15; 0,18/0,24 В (рис. 1,а).

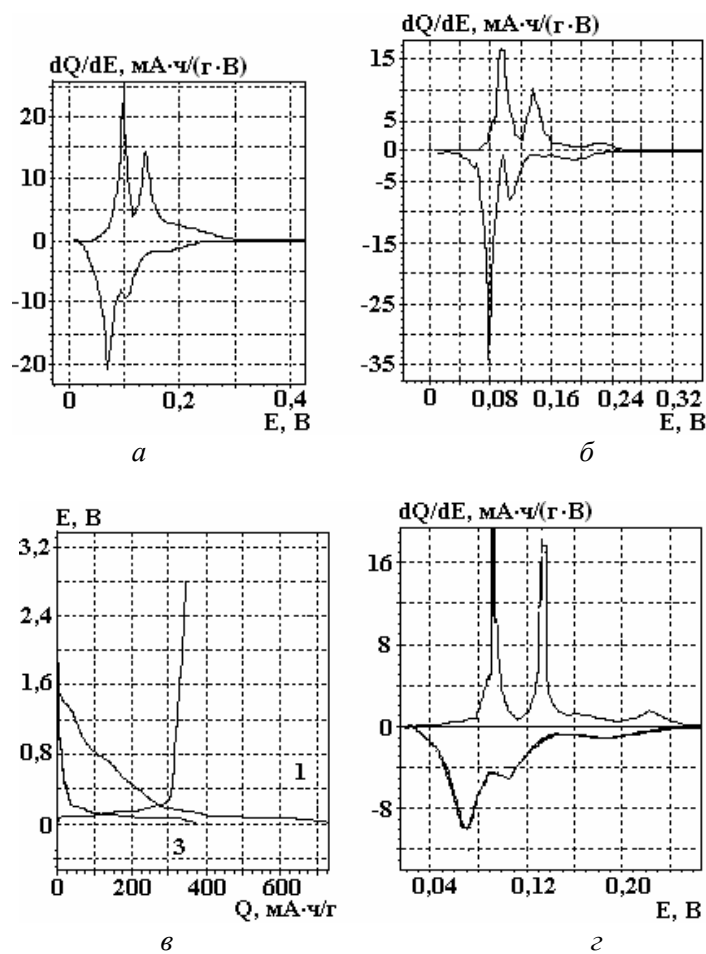


Рис. 1. Дифференциальная емкость dQ/dE в зависимости от потенциала E , полученная из разрядно-зарядных кривых: а – синтетический графит массой 4,3 мг/см²; $i_{разр}=0,05$ мА/см², $i_{заряд}=0,03$ мА/см²; б – АВГ 1005-электрод с активной массой $m=1,25$ мг/см²; $i_k=i_a=0,04$ мА/см²; в – разрядно-зарядные кривые для АВГ 1010-электрода ($m=3,6$ мг/см²); 1,3 циклы; $i_k=i_a=0,05$ мА/см²; г – АВГ 1010-электрод ($m=3,6$ мг/см²); $i_k=i_a=0,05$ мА/см²

Свидетельством характерной для графитов стадийности электродного процесса взаимодействия с литием служит рис. 1,б, где определены три редокс-пары с потенциалами вблизи 0,08/0,10; 0,10/0,14; 0,19/0,23 В для очищенного терморасширенного графита ABG 1005. Его разрядная емкость на 3-м цикле составляет 360 мА·ч/г.

Электрохимическая активность очищенного терморасширенного графита ABG 1010 массой 3,6 мг/см² в реакции с литием в аналогичных условиях циклирования в макете подобна таковой графита ABG 1005. Его стабильная разрядная емкость достигает 310–350 мА·ч/г, когда $i_{\text{разр}} = 0,05$ мА/см² (рис. 1,в). При плотности тока 10 мкА/см² в электродной реакции прослеживаются превращения редокс-пар с потенциалами: 0,07/0,09; 0,11/0,12; 0,19/0,22 В (рис. 1,з). В анодной области наблюдается дополнительный пик тока с потенциалом 0,16 В. Его относят к области существования твердых растворов (фазы 3, 4).

Другие испытываемые в данной работе графиты компании Superior Graphite (Purified Natural Graphite Surface Coated, Formula BT SLC 1520 P) с массой 5–10 мг/см², в отличие от представленных выше графитов, характеризуются более низкой обратимой емкостью (в третьем цикле 10–150 мА·ч/г при $i_{\text{разр}} = 0,05$ мА/см²). Включение лития в эти графиты осуществляется по реакции с традиционными для графитов фазовыми переходами, но только вблизи поверхности, не распространяясь в глубь активной массы электрода.

Композиты сульфид железа-графит

О наличии графита в осадке железо-сульфида судили по рентгеновским дифрактограммам, а также по электрохимическим характеристикам (рис. 2,а,б). В последнем случае количественную оценку соосажденного графита проводили по кривым зависимости дифференциальной интеркаляционной емкости от потенциала (рис. 2,б), полученным из разрядно-зарядных гальваностатических кривых композита (рис. 2,а). Площадь, ограниченная катодной кривой (рис. 2,б), представляет суммарную разрядную емкость электрода, где область „1” определяется превращением сульфида железа, область „2” – пленкообразованием на электродной поверхности [9], „3” – интеркаляцией лития в графит. Область «3» в случае электролитического сульфида железа без графита практически отсутствует (рис. 2,в). Зная массу композита ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$), его разрядную емкость, удельную разрядную емкость $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ и графита, можно по соотношению площадей „1” и „3” определить массу графита, включенного в осадок композита. На рис. 2,а,б графит составляет около 40% массы композита.

О включении синтетического графита в осадок электролитических сульфидов железа свидетельствует рентгеновская дифрактограмма осадка (рис. 3). В составе осадка присутствуют наряду с графитом ($d = 3,38; 1,68$ (41–1487)) две железо-сульфидные фазы кристаллической модификации FeS *maskinawite* (15–37) и Fe₃S₄. Структура Fe₃S₄ зависит от структуры подложки. В составе осадков, полученных на подложке из нержавеющей стали, преобладает фаза Fe₃S₄ с гексагональной структурой *smythite* (10–437). Размер кристаллитов осадка, определенный по индексам отражения фазы Fe₃S₄ (311), равен 18–22 нм. Рефлексы Fe на дифрактограмме относятся к подложке.

Разрядная емкость композита, содержащего синтетический графит $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}_{\text{синт}}$, в макете стабилизируется после 5–7 циклов и при плотности тока 0,05 мА·см⁻² составляет 480–490 мА·ч·г⁻¹ (рис. 4,а). Катодное восстановление при длительном циклировании осуществляется при потенциалах 1,65; 1,45; 0,80; вблизи 0,3–0,0 В. В анодном процессе можно обнаружить стадии при 0,2; 1,0; 1,4; 1,8; 1,9; 2,6 В (рис. 4,б). Разрядная емкость снижается с ростом плотности тока и возрастает при его снижении (рис. 4,а,в).

Синтетический графит в составе композита способствует стабилизации разрядной емкости при циклировании электролитических сульфидов железа в макете литиевого аккумулятора, тогда как графиты компании Superior Graphite (Purified Natural Graphite Surface Coated, ABG 1005, ABG 1010, Formula BT SLC 1520 P) оказались неэффективными для решения поставленной задачи. Композитам на их основе присуща в реакции с литием большая необратимая емкость, превышающая 50% от исходной. Стабилизация разрядной емкости достигается в течение значительного числа циклов. Так, в (1520 P)-содержащем композите исходная разрядная емкость составляет около 2000 мАч/г и определяется в значительной степени побочными процессами, происходящими на поверхности композита и при взаимодействии его с электролитом. В 1-м цикле на фоне побочных процессов на разрядно-зарядных кривых нет признаков интеркаляции/деинтеркаляции лития в графит (рис. 5,а,б). По мере эволюции поверхностных реакций и структуры твердоэлектролитной пленки (ПТЭП) эти признаки появляются вблизи 0,25–0,05 В (рис. 5,в,г).

Количество графита в составе осадка $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$ зависит от природы, размера и формы зерна, физико-химических характеристик графита и технологических параметров синтеза композита. Очевидно, большая роль в осаждении графита принадлежит состоянию его поверхности, ее заряда. Графиты компании Superior Graphite включаются в электролитический железо-сульфидный осадок в количестве не более 0,5–4,0%, тогда как масса графита марки ЭУЗ-М может достигать 40% от массы композита. Движение частицы графита к поверхности катода при наложении электрического поля и ее адсорбция на катоде зависят в числе прочих факторов от плотности заряда двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела частицы с электролитом. Графиты разных марок, в особенности модифицированные, с поверхностным покрытием, обладают разным поверхностным зарядом. Это одна из возможных причин различного включения графитов разной природы в композиты $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$.

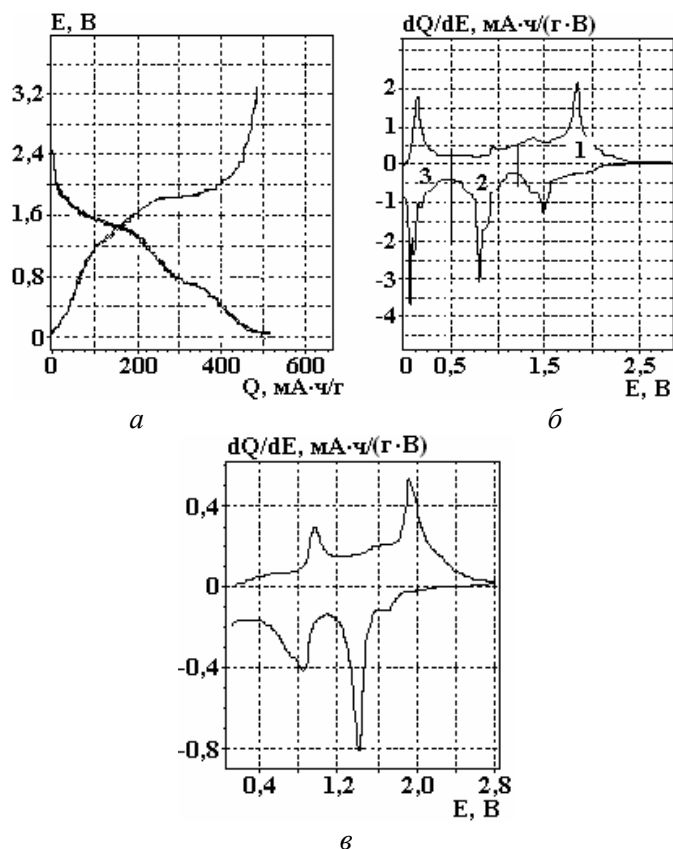


Рис. 2. Характеристики электродов: а – разрядно-зарядные кривые при $i_{\text{разр}}=0,07 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,035 \text{ mA/cm}^2$; б – дифференциальная интеркаляционная емкость dQ/dE в зависимости от потенциала E , полученная из разрядно-зарядных кривых при $i_{\text{разр}}=0,05 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA/cm}^2$ в 20-м цикле; в – дифференциальная интеркаляционная емкость в функции потенциала, полученная из разрядно-зарядных кривых при $i_{\text{разр}}=0,05 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA/cm}^2$ в 15-м цикле. а, б – $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$ -электрод; в – $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электрод. Масса электродов – $2,1 \text{ мг/см}^2$

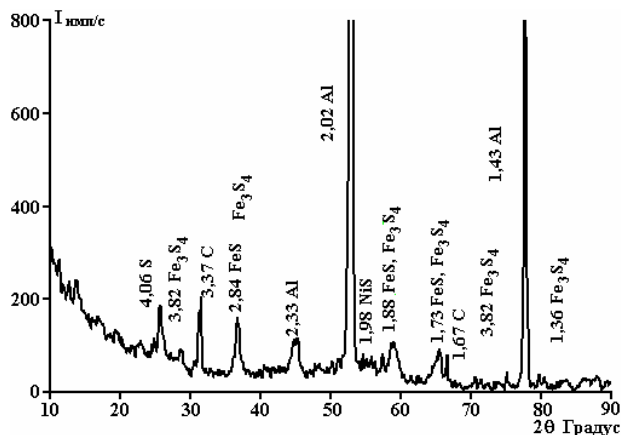


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма $e\text{-Fe}_x\text{S}_y(\text{Gr}_{\text{синт}})$ -электрода

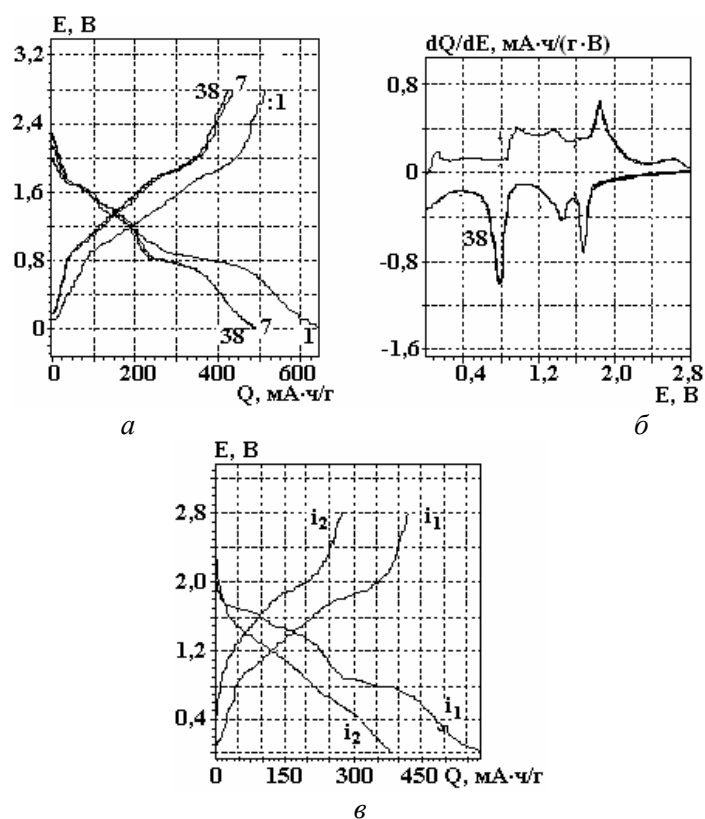


Рис. 4. Характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}_{\text{sim}}$ -электрода: а, в – разрядно-зарядные кривые; б – дифференциальная емкость в зависимости от потенциала. Цифры у кривых – номера циклов. $i_{\text{разр}}=50 \text{ мкА/см}^2$ (а); $i_1=10 \text{ мкА/см}^2$ в 12-м цикле; $i_2=100 \text{ мкА/см}^2$ в 35-м цикле (в)

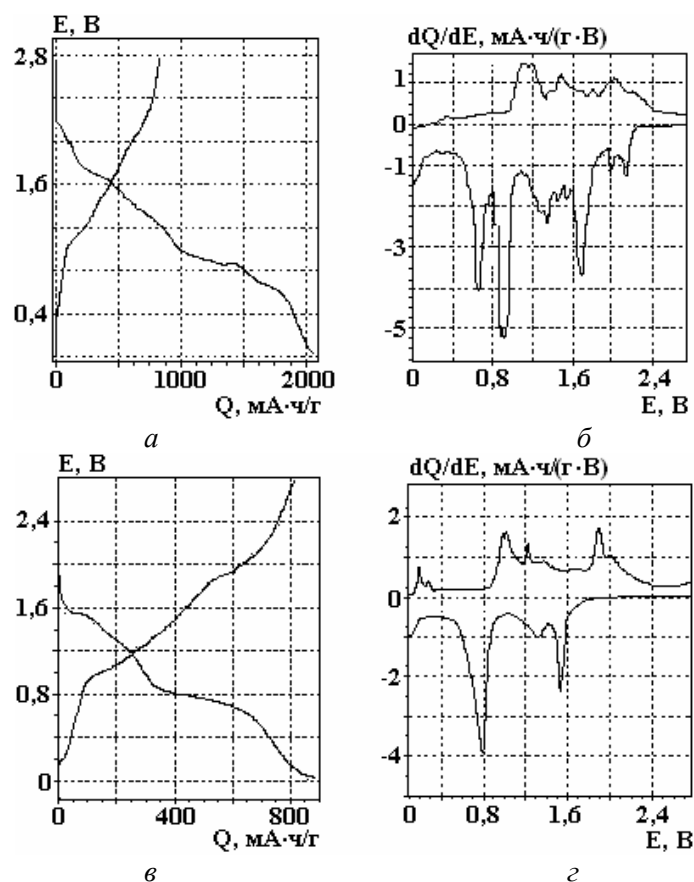


Рис. 5. Разрядно-зарядные кривые; $i_{\text{разр}}=50 \text{ мкА/см}^2$, $i_{\text{заряд}}=30 \text{ мкА/см}^2$ (а, в); дифференциальная емкость в зависимости от потенциала (б, г). $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электрод с графитом (BT 1520 P), масса – $1,9 \text{ мг/см}^2$. Циклы: а, в – 1-й; б, г – 13-й

Установлено, что лучшими разрядными характеристиками из общего ряда исследованных нами композитов обладают композиты, содержащие графиты ЭУЗ-М и ГАК $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr_{\text{ГАК}})$ (рис. 6).

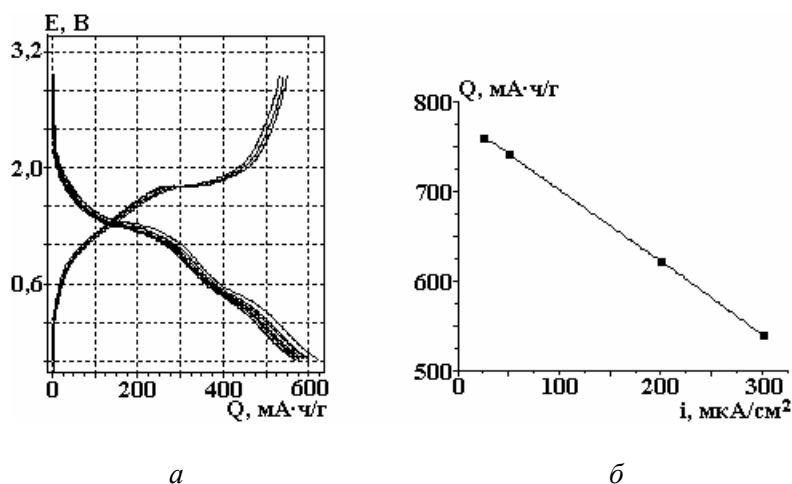


Рис. 6. Характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr_{\text{ГАК}})$ -электрода в макете ЛХИТ в 27–37-м циклах: а – разрядно-зарядные кривые, б – разрядная емкость Q в зависимости от плотности разрядного тока i . Масса $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr_{\text{ГАК}})$ – 2 мг/см²

Заключение

Повышению стабильности разрядной емкости электролитических сульфидов железа в электрохимической реакции с литием при длительном циклировании может способствовать соосаждение их с природными графитами марок ЭУЗ-М, ГАК, как показано ранее, а также с синтетическим графитом с образованием тонкослойных безбалластных $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr)$ -электродов, не содержащих неактивных добавок связующего традиционных электродов. Эти $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr)$ -электроды представляются перспективными для отрицательных электродов тонкослойных литий-ионных батарей в паре с материалами положительных электродов (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 и другими). Такую систему можно отнести к номинации 2-вольтовых с разрядной емкостью более 400 мА·ч/г Ме-сульфида, что превышает теоретическую разрядную емкость коммерческого материала отрицательного электрода в литий-ионных батареях графита, равную 372 мА·ч/г.

Обнаружено, что не все природные графиты пригодны для необходимой стабилизации емкости $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr)$ -композитов. Об этом свидетельствуют полученные данные неэффективного использования графитов компании Superior Graphite (Purified Natural Graphite Surface Coated, ABG 1005, ABG 1010, Formula BT SLC 1520 P) в электролитических композитах сульфид железа-графит.

Роль графитов в стабилизации электрохимических характеристик композитов в реакции с литием выясняется в наших дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shembel E., Apostolova R., Kirsanova I. and Tsyachny V. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources. *J. Solid State Electrochem.* 2008, **12**(9), 1151–1157.
2. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. *Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных материалов для литиевых аккумуляторных систем.* Днепропетровск: УГХТУ, 2008. 260 с.
3. Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Шембель Е.М. Электролитические бинарные сульфиды кобальта и никеля в электродах макетов литиевых и литий-ионных низкотемпературных аккумуляторов. *Электрохимия.* 2010, **46**(1), 105–111.
4. Апостолова, Р.Д., Колomoец О.В., Шембель Е.М. Электролитические сульфиды железа для тонкослойных литий-ионных аккумуляторов. *Журнал прикладной химии.* 2009, **82**(10), 1553–1558.
5. Пат. 92272 Украина. МПК (2009) H01M 4/28, 24, 36; H01M 10/24. *Способ одержання активного электродного матеріалу.* Апостолова Р.Д., Нагирний В.М., Задерей Н.Д., Колomoец О.В., Шембель О.М. Опубл. 11.10.10. Бюл. № 19.
6. Levi M.D., Levi E.A., Aurbach D. The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion. *J. Electroanal. Chem.* 1997, **421**(1–2), 89–97.

7. Funabiki A., Inaba M., Abe T., Ogumi Z. Stage transformation of lithium-graphite intercalation compounds caused by electrochemical lithium intercalation. *J. Electrochem. Soc.* 1999, **146**(7), 2443–2448.
8. Apostolova R.D., Shembel E.M., Talyosef I., Grinblat J., Markovsky B. and Aurbach D. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009, **45**(3), 311–319.

Поступила 19.01.11

После доработки 28.01.11

Summary

Iron sulfides were codeposited with different nature's graphite for the increase of utilization efficacy theirs in electrochemical reaction with lithium. Synthesized iron sulfide-graphite composites have been investigated by galvanostatic mode using lithium accumulator model which were filled with an electrolyte solution of 1 M LiClO₄ in EC, DMC. It was established that the codeposition of iron sulfides with synthetic graphite stabilizes the discharge capacity of electrolytic iron sulfides at theirs long cycling. Synthesized iron sulfide composites with synthetic graphite present the perspective as negative electrodes for thinlayer lithium-ion batteries. Natural graphite's manufactured by Superior Graphite Company (Purified Natural Graphite Surface Coated, ABG 1005, ABG 1010, Formula BT SLC 1520 P) display unfit stabilizator ability of iron sulfide discharge capacity.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОЧИСТКИ ЛОПАТОК ГАЗОВОЙ ТУРБИНЫ

Т.Д. Денисюк, Г.В. Волков

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

Повышение эксплуатационной надежности лопаток в условиях воздействия газового потока и высоких термомеханических нагрузок является одним из основных направлений улучшения эксплуатационных характеристик газовых двигателей. Весьма важно, чтобы лопатка эффективно охлаждалась, не снижая температуру рабочего газа, и обладала высокой длительной прочностью.

Для решения этой задачи используют защитные газоциркуляционные покрытия в комбинации с охлаждением направленным потоком и пленочным охлаждением, создавая сложный лабиринт внутренних каналов в теле лопатки, совмещая их с выходными отверстиями так, чтобы вокруг лопатки возникала тонкая воздушная пленка (рис. 1). Коэффициент эффективности охлаждения (отношение температуры металла лопатки и рабочего газа) зависит от конфигурации и сложности полости для охлаждения.

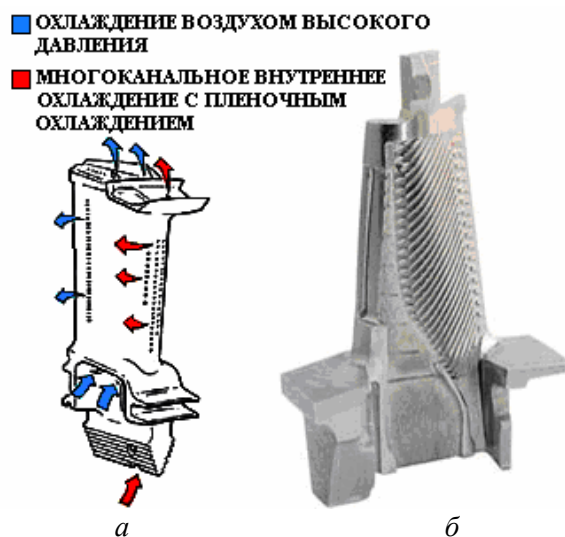


Рис. 1. Схема системы охлаждения лопатки: а) схема движения охлаждающего воздуха вокруг лопатки; б) стержень отливки, формирующий сложную конфигурацию внутренней полости

Изготовление лопаток методом литья по выплавляемым моделям позволяет получить сложнопрофильную отливку с высоким качеством поверхностного слоя. Однако создание наиболее эффективной конструкции охлаждающей полости ограничено технологическими возможностями разрушения и удаления сложных по геометрии высокопрочных стержней из отливки лопатки. Для разрушения и удаления стержней и формовочных смесей применяются вибрационные и химико-термические средства очистки с использованием специальных растворов, расплавов щелочей, кислот и солей. Кроме высокой энергоемкости и значительной длительности процесса, это производство характеризуется вредными условиями труда, которые загрязняют окружающую среду. Применяемые традиционные многооперационные технологии очистки и агрессивные среды создают в поверхностном слое высоконагруженной детали сложную, нестабильную по качеству наследственность, отрицательно сказываются на чистоте поверхностного слоя отливок, являются причиной возникновения микротрещин в местах максимального сосредоточения внутренних напряжений [1]. Помимо этого, обработка отливок лопаток в щелочном растворе с наложением ультразвуковых колебаний приводит к формированию на их внутренней поверхности цепочки крупных частиц окислов Al и Ti, нарушающих микроструктуру поверхностного слоя, что затем (при нанесении на поверхность внутренних каналов защитного газоциркуляционного покрытия) приводит к нарушению его сплошности.

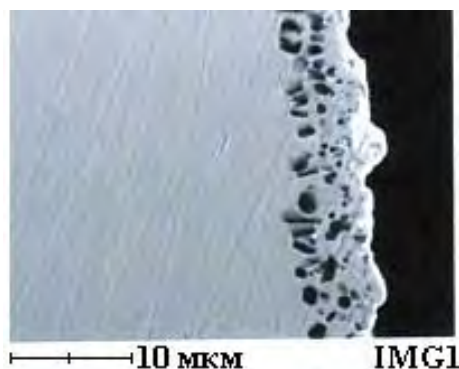


Рис. 2. Микроструктура внутреннего покрытия по результатам микрорентгеноспектрального анализа

Альтернативой применяемым методам очистки может служить электроразрядный способ разрушения и удаления стержней, выгодно отличающийся от других известных методов сравнительно простой управляемостью процесса, возможностью легкого дозирования энергии, высокой экономической эффективностью и экологичностью.

Для снижения силового воздействия параметров электроразряда на тонкостенную отливку требуются дополнительные факторы, способствующие разупрочнению форм и стержней. Например комплексирование электроразрядной очистки с активными разрядными средами, так как наиболее эффективное воздействие на различные дисперсные системы (стержневые смеси и конденсированная среда) с целью изменения их свойств оказывают физико-химические методы. Эти методы сочетают различные виды воздействий (гидроимпульсное, электроразрядное, гидроакустическое, электромагнитное) с химическими за счет применения различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2].

Цель настоящей работы – обобщение результатов исследований механизмов воздействия активных разрядных сред на процессы электроразрядного разрушения и удаления керамических стержней из отливок лопаток газовой турбины и расширения возможности электроразрядного способа очистки точного литья.

Процесс электроразрядной очистки отливок моделируется как процесс трещинообразования, в котором прочность стержня определяется особенностями возникновения и движения трещин, появляющихся под действием волн сжатия, генерируемых электроразрядом, и за счет разницы колебаний материала отливки и стержня на границе их раздела.

Анализ механизма отделения объема хрупких неметаллических материалов (керамических стержней) при электроразрядном разрушении позволяет следующим образом описать этот процесс. Инструментом воздействия на разрушаемые стержни являются ударные волны, гидротоки, кавитационные процессы. В момент разряда под действием волн сжатия в зоне, прилегающей к каналу разряда, происходит раздавливание материала стержня, а также за счет разницы амплитуд колебаний материала отливки и материала стержня на границе их раздела возникают напряжения растяжения и сдвига, в результате в стержне зарождаются и развиваются микротрещины, в которые под действием капиллярных сил проникает жидкость. Отраженные от свободных поверхностей волны интерферируют и воздействуют дополнительно на трещины, доводя их до критических размеров. Кроме того, при знакопеременном воздействии волн сжатия, генерируемых разрядом, стенки отливки начинают обратное перемещение, что может вызвать образование вторичных волн на периферии зоны действия разряда. Такие волны разрывают трещины. Образующиеся в результате этого процесса частицы диспергируются в объеме раствора, а вновь образовавшиеся трещины проходят такую же стадию.

При прочих равных условиях разрушение зависит от значения удельной поверхностной энергии твердого тела (керамического стержня) или от величины его свободной энергии.

При хрупком разрушении свободная поверхностная энергия определяет работу A_δ , затрачиваемую на диспергирование материала, то есть

$$A_\delta = A_\delta(E_{нов}). \quad (1)$$

Согласно соотношению Гриффитса связь между прочностью P_C и работой на диспергирование A_δ аппроксимируется зависимостью

$$P_C = \sqrt{A_\delta}. \quad (2)$$

Так как A_δ может быть отождествлена с $E_{нов}$, то

$$P_C = (E_{нов})^{1/2}. \quad (3)$$

Как известно [3], диспергирование твердых тел в присутствии поверхностно-активных веществ приводит к снижению их удельной свободной поверхностной энергии за счет адсорбционных взаимодействий атомов среды и разрушаемого тела, то есть к соответствующему изменению его прочностных свойств. Облегчение развития новых поверхностей, сопровождающее процесс разрушения хрупких тел в присутствии поверхностно-активных веществ, связано с проявлением адсорбционного эффекта понижения прочности хрупких тел (эффект Ребиндера). Это позволяет производить электроразрядную очистку с меньшей энергией разряда, не оказывающей вредного воздействия на отливку.

При выборе ПАВ-диспергаторов необходимо учитывать родственность химического состава, структуры и строения разрушаемого твердого тела (стержня отливки) и активной разрядной среды. Химический состав стержня отливки определяет характер взаимодействия между атомами (ионами, молекулами) на межфазной границе, от которого зависит принципиальная возможность влияния среды на его прочность. Эффективное понижение прочности компонентов керамических стержней отливок с типично гидрофильной поверхностью (то есть полярных по своей химической природе), с минимальным воздействием на основной металл (неполярная поверхность) происходит в растворе ПАВ, обладающих высокой полярностью.

С другой стороны, активные разрядные среды не должны оказывать негативного влияния на металл отливки, иметь минимальное воздействие на предпробойные потери, которые снижают эффективность разрядных процессов.

Кроме того, высоковольтные электрические разряды в растворах ПАВ влияют на поверхностные явления и обменные процессы на межфазных границах. Установлено, что модифицирующее действие ЭР на активность растворов ПАВ зависит от их типа по ионной характеристике [4]. Использование в качестве рабочей среды при высоковольтном электрическом разряде растворов анионных ПАВ способствует созданию синергетического эффекта в способности ПАВ удалять отложения с твердых поверхностей.

Таким образом, в качестве разрядной среды, способствующей разупрочнению стержней, были исследованы водные растворы ряда анионных ПАВ, имеющих, с одной стороны, эффективное воздействие на свойства адсорбции с материалами форм и стержней, а с другой стороны – имеющих минимальное влияние на предпробойные потери, которые снижают эффективность разрядных процессов и не оказывают негативного влияния на металл отливки. Установлено, что активной разрядной средой наиболее эффективно может служить водный раствор адипиновой кислоты $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$, относящейся к классу ПАВ-диспергаторов [5].

Давление в импульсе волны сжатия, достаточное для разрушения сложнопрофильных керамических стержней и безопасное для отливки, определяли через параметры электроразряда, связанные с прочностью стержней и степенью их разупрочнения в активной разрядной среде согласно следующему выражению:

$$P = \frac{R^4 \cdot \rho \cdot l}{2(\gamma - 1)\pi^2 \cdot L \cdot C \cdot r^2} = \frac{\sigma_{сж}}{k}, \quad (4)$$

где P – давление в импульсе волны сжатия, кДж; R – радиус канала разряда, м; ρ – плотность разрядной среды, кг/м³; l – длина разрядного промежутка, м; γ – эффективный показатель адиабаты, равный 1,26; L – индуктивность разрядного контура, мкГн; C – емкость разрядного контура, мкФ; r – радиус зоны эффективного действия волны сжатия, м; $\sigma_{сж}$ – предел прочности стержня на сжатие, МПа; k – коэффициент разупрочнения керамических стержней в активных разрядных средах.

Экспериментальные исследования по очистке лопатки газовой турбины в активных разрядных средах проводились с энергией электроразряда, не превышающей критических нагрузок для конструкции отливок, установленных экспериментально.

Расчетным путем определены радиус полного разрушения керамических стержней отливки и требуемое количество импульсов, обеспечивающее их разрушение и удаление [6]. По количеству импульсов, радиусу разрушения и допустимым значениям энергии разряда составлена схема обработки отливок. Чтобы увеличить эффективность электроразрядной обработки и исключить вредное воздей-

ствие электроразряда на материал детали, отливки помещались в специально разработанную оснастку (кассеты), обработка производилась параллельным разрядом.

Для сравнения была проведена электроразрядная очистка лопатки газовой турбины, прошедшей предварительную обработку в растворе щелочи NaOH при температуре 185°C в течение полутора часов. Результаты сравнений представлены в таблице и на рис. 3.

Результаты электроразрядной очистки лопатки газовой турбины в различных средах

Разрядная среда	Энергия разряда, кДж	Частота следования импульсов, Гц	Время обработки, с	Полнота очистки, %
ЭР очистка в воде с предварительным выщелачиванием	1,25	2	240	92
	1,25	2	300	98
ЭР очистка в адипиновой кислоте	1,25	2	240	85
	1,25	2	300	99



Рис. 3. Зависимость максимально полученной полноты очистки отливок от времени их электроразрядной обработки в различных разрядных средах. 1 – ЭР очистка в воде с предварительным выщелачиванием; 2 – ЭР очистка в адипиновой кислоте; 3 – ЭР очистка в воде без разупрочнения

Экспериментально установлено, что комплексирование электроразрядной обработки в водном растворе адипиновой кислоты в качестве активной разрядной среды позволяет получить качественную очистку изделий точного литья сложной конфигурации с большим количеством внутренних полужакрытых полостей и каналов при значительном сокращении удельных затрат энергии и времени очистки. Отработанные шламы и растворы адипиновой кислоты не требуют сложных и дорогостоящих технологий утилизации и обезвреживания.

Таким образом, найдено новое решение актуальной научно-технической проблемы, которое состоит в комплексировании электроразрядной обработки с активными разрядными средами, разупрочняющими формовочные и стержневые смеси, в режимах, обеспечивающих высокую полноту очистки и не нарушающих конструктивной прочности изделия. Кроме того, метод комплексной электроразрядной очистки открывает пути создания наиболее эффективных конструкций сложных литых деталей, например охлаждаемых лопаток газовой турбины, в настоящее время ограниченных из-за технологических возможностей разрушения и удаления сложных по геометрии стержней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеев Ю.С. Перспективные технологии производства лопаток газотурбинных двигателей. *Двигатель*. 2001, (5), 4–8.
2. Круглицкий Н.Н., Горовенко Г.Г., Малюшевский П.П. *Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях*. Киев: Наукова думка, 1983. 154 с.
3. Ребиндер П.А. *Избранные труды. Поверхностно-активные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия*. М.: Наука, 1978. 386 с.

4. Сизоненко О.Н., Тафтай Э.И., Малая Р.И. и др. Влияние высоковольтных импульсных разрядов в растворах поверхностно-активных веществ на их основные свойства. *Вестник Национального технического университета "ХПИ"*. Харьков: НТУ "ХПИ". 2008, (3), 110–112.
5. Патент Украины № 20898. МПК (2007) B22D29/00. *Способ очистки отливок точного литья*. Денисюк Т.Д., Ризун А.Р., Швец И.С., Голень Ю.В. № u200609489; заявл. 01.09.2006; опубл. 15.02.2007. Бюл. № 2.
6. Денисюк Т.Д., Ризун А.Р. Методика определения зон и объемов электроразрядного разрушения форм и стержней. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(6), 83–85.

*Поступила 23.12.10
После доработки 17.06.11*

Summary

The ways of upgrading cleaning of shoulder-blades of gas turbine are offered. Information, confirmative the increase of efficiency of cleaning of shoulder-blades by electric impulses in bit lasagnes, providing lowering of durability of ceramic bars, is resulted, the method of complex treatment is offered.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАВИТАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС ПРИГОТОВЛЕНИЯ КРАХМАЛЬНОЙ ШЛИХТЫ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

П.Г. Думитраш, М.К. Болога, Т.В. Кучук, И.Ф. Луца, Т.Д. Шемякова

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, pdumitras@yahoo.com*

Одним из перспективных способов интенсификации процесса приготовления крахмальной шлихты в текстильной промышленности является применение энергии кавитационных воздействий [1–3]. При этом его эффективность зависит от схемы ввода и типа генераторов кавитации, давления в циркуляционном кавитационном контуре, амплитуды колебательных скоростей и других технологических параметров [1, 3, 4]. Диспергирование крахмала и получение шлихты в акустическом кавитационном поле с одновременным использованием гидродинамической кавитации приводят к существенной интенсификации процесса приготовления крахмальной шлихты [4]. Степень кавитационного воздействия тем значительнее, чем больше давление в циркуляционном контуре.

В работе приведены результаты оценки эффективности кавитационных воздействий, генерируемых разными частотами, на процесс приготовления шлихты из картофельного крахмала. Кавитационному воздействию подвергали суспензию из картофельного крахмала с концентрацией $K = 4\text{--}6\%$, диспергирование и расщепление которого по существующей классической технологии возможны только при варке – давлении пара около двух атмосфер и воздействии химического реагента для расщепления. Для этой цели суспензию крахмала нагревают до 70°C с перемешиванием и варят под давлением в течение 30–40 мин при температуре $100\text{--}110^\circ\text{C}$ с добавлением расщепителя типа монохлорамина. Часто клейстер (крахмальный коллоид) неравномерно гомогенизируется и расщепляется по высоте и поперечному сечению реактора, что приводит к неоднородности свойств крахмальной шлихты перед ее подачей для пропитки текстильной пряжи.

В статье показана возможность получения крахмальной шлихты без варки при высоких температурах и под давлением пара, а также использования химических реагентов путем воздействия на процесс энергией ультразвуковой кавитации, генерируемой двумя частотами.

Эксперименты проводили на кавитационной установке, состоящей из ультразвуковых генераторов, магнитострикционных преобразователей и измерительных блоков (рис. 1). При выборе схемы введения бичастотных упругих колебаний в емкости с обрабатываемой крахмальной суспензией I прежде всего учитывали возможность обеспечения встречных кавитационных потоков, созданных ультразвуковыми блоками 3 и 4. Исследования по тестированию бичастотной кавитационной системы показали, что наиболее оптимальной является схема размещения ультразвуковых блоков под углом 30° (угол между осями блоков составляет 60°). Колебательные системы состояли из стержневых магнитострикционных преобразователей с титановыми концентраторами, прикрепленных к стойкам $I2$, и рассчитывались на резонансную частоту 18 и 44 кГц, которые возбуждались от ультразвуковых генераторов УЗДН-1 и УЗГЗ-04.

В экспериментах определялась подводимая амплитуда колебательного смещения от трансформаторов колебаний к торцам титановых волноводов в крахмальную смесь из ванны I с помощью электродинамических датчиков. Электрические сигналы с датчиков измеряли с помощью милливольтметра ВЗ-33 и электронного осциллографа, частоту ультразвуковых колебаний – цифровым частотомером ЧЗ-33, температуру обрабатываемой ультразвуком смеси – термпарой 5 и потенциометром $I0$.

При приготовлении картофельной крахмальной шлихты варьировали: концентрацию крахмала в шлихте $K = 4, 5$ и 6% ; амплитуду ультразвуковых колебаний $\xi = 5, 10, 15, 20$ и 25 мкм; температуру крахмального коллоида $T = 70, 75, 80$ и 85°C .

В исследованиях использовался картофельный крахмал, который является более доступным компонентом и в основном применяется для приготовления клеящего материала в текстильном производстве для ткачества хлопчатобумажной пряжи. Процесс приготовления шлихты

осуществляли следующим образом. В нагретую до 25–30°C воду загружали крахмал и диспергировали 3 минуты. Затем нагревали до соответствующей температуры и обрабатывали ультразвуковой бичастотной кавитацией до достижения минимальной постоянной вязкости шлихты.

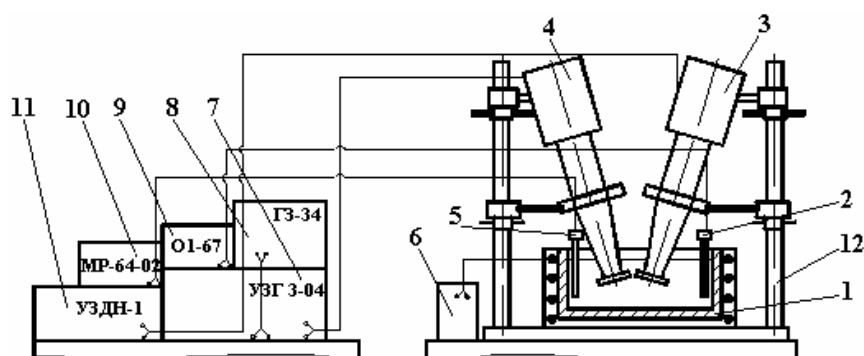


Рис. 1. Схема ультразвуковой кавитационной установки для приготовления крахмальной шлихты; 1 – ванна; 2 – датчик кавитации; 3, 4 – преобразователи магнитострикционные; 5 – терморпара; 6 – трансформатор; 7, 8, 11 – генераторы ультразвуковые; 9 – осциллограф; 10 – потенциометр; 12 – штатив

Результаты по приготовлению крахмальной шлихты по существующей технологии и в режиме бичастотной кавитации, генерируемой ультразвуковыми генераторами, приведены в таблице. Кавитационное бичастотное воздействие обеспечивает тонкое диспергирование, разбухание и расщепление картофельного крахмала при температурах, начиная с 70°C, без использования химических реагентов и давления водяного пара. Осуществить процесс приготовления шлихты с такими параметрами в отсутствие кавитации не удавалось, так как расщепление не происходит. По существующей технологии расщепление крахмала осуществляется с помощью монохлорамина и варки под давлением пара при температуре 100–110°C.

Из анализа полученных результатов установлено, что вязкость шлихты η (сек) зависит от температуры кавитационной обработки T (°C), концентрации K (%) клеящего вещества (крахмала) и равномерности расщепления его зерен, а ее стабилизация свидетельствует о прекращении процесса расщепления. Относительно стабильная минимальная вязкость, достигнутая шлихтой под воздействием ультразвуковой бичастотной кавитации, скорость расщепления V_p (%/мин) и процент расщепления изменяются в зависимости от концентрации, температуры и амплитуды ультразвуковых колебаний.

Таким образом, как и при воздействии на процесс приготовления шлихты кавитации одной частоты, величина относительно стабильной минимальной вязкости, скорость и процент расщепления имеют следующие характеристики.

1. Минимальная вязкость η (сек):

- уменьшается с повышением температуры для всех концентраций и амплитуд ультразвуковых бичастотных колебаний. В частности, при возрастании температуры от 70 до 85°C вязкость снижается для концентрации $K = 4\%$ и амплитуды $\xi = 5$ мкм от 29 до 25 сек и от 26 до 22 сек для $K = 6\%$ и $\xi = 25$ мкм;

- возрастает с повышением концентрации шлихты для всех температур и амплитуд ультразвуковых колебаний. При возрастании концентрации крахмала от 4 до 6% стабильная минимальная вязкость возрастает от 22 до 24 сек при амплитуде колебаний 25 мкм и температуре 85°C;

- уменьшается с возрастанием амплитуды ультразвуковых колебаний. В частности, при возрастании амплитуды колебаний от 5 до 25 мкм стабильная минимальная вязкость при бичастотной ультразвуковой кавитационной обработке уменьшается от 25 до 22 сек при концентрации крахмала $K = 4\%$ и температуре 85°C.

2. Скорость расщепления крахмала V_p (%/мин):

- растет с увеличением амплитуды ультразвуковых колебаний для всех исследуемых концентраций и температур. Скорость расщепления возрастает от 8,2 до 30,0%/мин при увеличении амплитуды ультразвуковых колебаний от 5 до 25 мкм при концентрации крахмала $K = 4\%$ и температуре бичастотной кавитационной обработки $T = 85^\circ\text{C}$;

- растет с ростом температуры бичастотной кавитационной обработки при всех исследуемых концентрациях и амплитудах ультразвуковых колебаний. Скорость расщепления крахмала растет от 10,0 до 22,5%/мин при росте температуры от 70 до 85°C соответственно (при концентрации крахмала $K = 6\%$ и амплитуде ультразвуковых колебаний 25 мкм);

Результаты по приготовлению крахмальной шликты по существующей технологии и под воздействием ультразвуковой бичастотной кавитации

Условия приготовления шликты	Температура приготовления, °С	Амплитуда УЗ колебаний, мкм	Время обработки до постоянной минимальной вязкости, мин	Вязкость шликты, сек	Скорость расщепления, %/мин	Степень расщепления, %
<i>Концентрация крахмала в смеси К = 4%</i>						
По существующей технологии	70	–	Крахмал не расщепляется	Крахмал не расщепляется	Крахмал не расщепляется	Крахмал не расщепляется
С применением бичастотной УЗ кавитации	70	5	15	29	6,0	72
		10	11	27	8,2	73
		15	7	26	12,9	73
		20	5	26	18,0	75
		–	5	26	18,0	75
По существующей технологии	80	–	Начало разбухания крахмала после 60 мин	Начало разбухания крахмала	Начало разбухания крахмала	Нет расщепления
С применением бичастотной УЗ кавитации	80	5	12	26	7,5	74
		10	7	25	12,9	74
		15	5	23	18,0	75
		20	4	23	22,5	78
		25	4	23	22,5	78
По существующей технологии	85	–	Разбухание крахмала в течение 45 мин нагрева	56	Разбухание крахмала в объеме	Нет расщепления
С применением бичастотной УЗ кавитации	85	5	11	25	8,2	82
		10	5	23	18,0	86
		15	4	22	22,5	90
		20	3	22	30,0	95
		25	3	22	30,0	95

Концентрация крахмала в смеси К = 6%

По существующей технологии	70	–	Крахмал не расщепляется	Крахмал не расщепляется	Крахмал не расщепляется	Крахмал не расщепляется
С применением бичастотной УЗ кавитации	70	5	17	30	5,5	70
		10	12	29	7,5	72
		15	10	28	9,0	72
		20	9	28	10,0	73
		25	9	27	10,0	73
По существующей технологии	80		Разбухание крахмала в течение 60 мин нагрева	Разбухание крахмала в течение 60 мин нагрева	Разбухание крахмала в течение 60 мин нагрева	Крахмал не расщепляется
С применением бичастотной УЗ кавитации	80	5	14	27	6,4	73
		10	9	26	10,0	77
		15	7	25	12,9	75
		20	7	25	12,9	75
		25	6	25	15,0	75
По существующей технологии	85		Разбухание крахмала в течение 45 мин нагрева	Разбухание крахмала в течение 45 мин нагрева	Разбухание крахмала в объеме	Нет расщепления
С применением бичастотной УЗ кавитации	85	5	13	26	6,9	80
		10	7	25	12,9	83
		15	5	24	18,0	85
		20	5	24	18,0	88
		25	4	24	22,5	88

– уменьшается с ростом концентрации крахмала для всех исследуемых температур и амплитуд ультразвуковых колебаний. Скорость расщепления уменьшается от 30 до 22,5%/мин при росте концентрации крахмала от 4 до 6%, соответственно при температуре кавитационной обработки $T = 85^{\circ}\text{C}$ и амплитуде ультразвуковых колебаний 25 мкм.

3. Время бичастотной ультразвуковой кавитационной обработки до стабилизации минимальной постоянной вязкости $t_{\text{узк}}$:

– уменьшается с возрастанием амплитуды ультразвуковых колебаний при всех исследованных концентрациях крахмальной смеси и температурах обработки. Время бичастотной кавитационной обработки уменьшается от 11 до 3 мин, соответственно при повышении амплитуды колебаний от 5 до 25 мкм, при концентрации крахмала в смеси $K = 4\%$ и температуре обработки $T = 85^{\circ}\text{C}$;

– уменьшается с повышением температуры кавитационной обработки при всех исследованных концентрациях и амплитудах ультразвуковых колебаний. Время бичастотной кавитационной обработки уменьшается от 11 до 5 мин при повышении температуры обработки от 70 до 85°C для концентрации крахмала в смеси $K = 4\%$ и амплитуды колебаний 10 мкм;

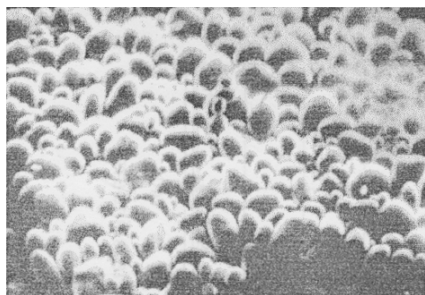
– возрастает с увеличением концентрации в исследованном интервале температур кавитационной обработки и амплитуд ультразвуковых колебаний. Время бичастотной кавитационной обработки увеличивалось от 12 до 14 мин при повышении концентрации от 4 до 6% (температура обработки $T = 80^{\circ}\text{C}$ и амплитуда ультразвуковых колебаний – 5 мкм).

4. Расщепление крахмала в коллоиде, %:

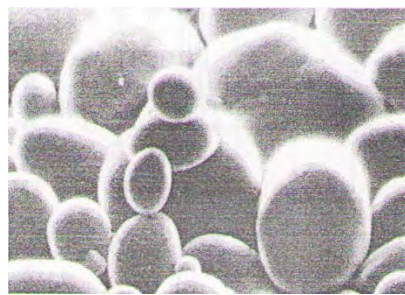
– растет с повышением температуры и амплитуды ультразвуковых колебаний. Процент расщепления крахмала растет от 75 до 95 при повышении температуры от 70 до 85°C , при концентрации крахмала $K = 4\%$ и амплитуде ультразвуковых колебаний 25 мкм;

– уменьшается с увеличением концентрации крахмала. Процент расщепления крахмала уменьшается от 78 до 75 при повышении концентрации крахмала от 4 до 6, при температуре кавитационной обработки $T = 80^{\circ}\text{C}$ и амплитуде ультразвуковых колебаний 25 мкм.

Наглядное представление о разбухании и расщеплении крахмала при производстве крахмальной шлихты под воздействием бичастотной ультразвуковой кавитации дают электронно-микроскопические изображения, представленные на рис. 2.



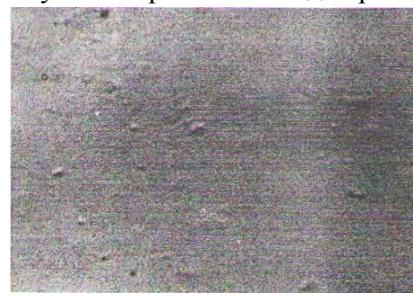
Диспергируемый крахмал в воде при 20°C



Разбухание крахмала в воде при 70°C



Начало расщепления крахмала при 75°C



Расщепленный заваренный крахмал

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц картофельного крахмала в разных фазах разбухания и расщепления в кавитационном поле $\times 200$

Таким образом, при бичастотной кавитационной обработке достигаются полное расщепление крахмальных зерен и высокий уровень гомогенности шлихты. Используемый способ позволяет сократить более чем в два раза время приготовления шлихты, снизить расход сырья (крахмала – до 30% и растительного масла – до 50%) и уменьшить расход пара в 2–2,5 раза за счет снижения температуры приготовления шлихты до 85°C .

Работа выполнена при поддержке фонда STCU, проект #5060.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dumitras P.G., Sawhney A.P.S., Bologa M.K., Gimza A.V. Influence of ultrasound cavitation on the starch size properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2005, **41**(1), 83–89.
2. Лосев Н.В., Макарова П.И., Липатова И.М. Влияние интенсивных механических воздействий на скорость кислотного гидролиза крахмала. *Журнал прикладной химии*. 2003, **76**(6), 1025–1029.
3. Лосев Н.В., Корнилова Н.А., Макарова П.И., Липатова И.М., Морыганов А.П. Влияние гидроакустического воздействия на свойства растворов и гидрогелей природных полисахаридов. *Химия и химическая технология*. 2007, **50**(3), 44–48.
4. Dumitras P., Bologa M., Liute D. Cavitation technology in textile industry. *Proc. Int. Conf. "Technologies and Devices"*. Sibiu, Romania, 2000, pp. 17–26.

Поступила 29.04.11

Summary

The efficiency was evaluated of the bi-frequency ultrasonic cavitation action on the process of preparation of starch sizes for cotton yarns. The application of the ultrasonic energy of bi-frequency cavitation provides the possibility to prepare sizes without chemical reagents for starch splitting and to lead the size preparation at a lower temperature about 85°C. The proposed method allows one to prepare the size in an open bath without high vapor pressures, to reduce considerably the time of size preparation and to decrease the consumption of food staffs – the starch up to 30% and vegetable oil up to 50%.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGIES AND BIOMEDICAL ENGINEERING – ICNBME-2011



The International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2011, see <http://www.icnbme.sibm.md/>) was held in premiere in Chisinau, Republic of Moldova on July 7–8, 2011, bringing together 150 participants from 17 countries, including Germany, France, Great Britain, Spain, Switzerland, USA, Japan, Israel, Romania, Russia, Ukraine, Moldova etc. The participants at the event – physicists, chemists, electronic engineers, medical doctors, ICT professionals – discussed the latest achievements in research and applications in the fields of nanotechnologies, nanomaterials and biomedicine. This event was aimed at boosting the exchange of information and initiation of new scientific projects at the intersection of nanotechnology and biomedical engineering.

The International Scientific Forum was opened by corresponding member Ion Tiginyanu, vice-president of the Academy of Sciences of Moldova and chairman of the ICNBME-2011 Programme Committee. He expressed his gratitude to all guests who have honored the invitation to participate in such a large scale multidisciplinary event, taking place in Chisinau for the first time. Welcome speeches were presented by Mr. Mihai Moldovanu, viceprime-minister of the Republic of Moldova, acad. Gheorghe Duca, president of the Academy of Sciences of Moldova, Dr. Berthold Johannes, the Ambassador of Germany to Moldova, Mr. Mihai Slehtitchi, Minister of Education, acad. Ion Bostan, Rector of the Technical University of Moldova, and acad. Ion Ababii, Rector of the State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemitanu". Note that the ICNBME-2011 was hosted by the State University of Medicine and Pharmacy which provided excellent conditions for all contributors to the international multidisciplinary event involved.

On July 8th the related German-Moldovan Workshop on novel nanomaterials for electronic, photonic and biomedical applications took place. The Workshop was supported financially by the Alexander von Humboldt Foundation. Dr. Berthold Johannes, the Ambassador of Germany to Moldova, highly appreciated the level of scientific cooperation between the two countries, noting also a number of new possibilities, including those generated by the association of the Republic of Moldova to the EU 7th Framework Programme.

Among other related events one can mention the Ceremony of awarding the title “Honorary member of the Academy of Sciences of Moldova” to Prof. Hans Ludwig Hartnagel from the Technical University Darmstadt for his outstanding contribution to the development of German-Moldovan scientific collaboration. The Ceremony was attended by members of the Academy of Sciences of Moldova, Dr. Berthold Johannes, the Ambassador of Germany to Moldova, well-known foreign researchers, in particular by Prof. Hidenori Mimura, Director of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Japan.

The ICNBME-2011 was organized by the Academy of Sciences, State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemitanu", Technical University of Moldova and the Moldovan Society of Biomedical Engineering. It also served as an excellent opportunity for disseminating information about the European project MOLD-ERA (www.mold-era.eu), its goals and achievements. Note that on July 3-7, 2011 the first Summer School in nanotechnology and biomedical engineering "Nano-Bioengineering-2011" was held at the Technical University of Moldova as an important event organized with the support of the FP7 project MOLD-ERA. The Summer School "Nano-Bioengineering-2011" brought together 30 young researchers and students, selected through competition from various research institutions of the Academy of Sciences of Moldova, State University of Medicine and Pharmacy "N. Testemitanu", Technical University of Moldova, research institutes of the Ministry of Health and representatives of the business sector. Besides, the first round of Proposal Writing Workshops in the framework of FP7 MOLD-ERA project was held on June 29 – July 6, 2011 at the Academy of Sciences of Moldova and State University of Medicine and Pharmacy "N.Testemitanu". The purpose of the Workshops involved was to prepare and assist the researchers in better understanding the rules and regulations of FP7 and in writing successful proposals.

The International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering and the related German-Moldovan Workshop on novel nanomaterials for electronic, photonic and biomedical applications were attended by scientists, businessmen and representatives of sponsors. It had a significant resonance in the local mass-media, promoting nanotechnologies and contributing to the implementation of a technological culture in the society.