Разработка критериев оценки эффективности формирования поверхностного слоя и его свойств при электроискровом легировании. Часть 1. Состояние вопроса. Кинетический и функциональный критерии эффективности формирования легированного слоя

^{*}В. И. Иванов^а, ^{**}А. Д. Верхотуров^b, ^{***}Л. А. Коневцов^с

^аФедеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), 1-Институтский проезд, 5, г. Москва, 109428, Россия, ^{*}e-mail: <u>tehnoinvest-vip@mail.ru</u> ^bИнститут водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, г. Хабаровск, 680000, Россия, ^{**}e-mail: <u>verhoturov36@mail.ru</u> ^cИнститут материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, ^{***}e-mail: <u>konevts@narod.ru</u>

Приведены показатели эффективности электроискрового легирования (ЭИЛ), разработанные на основе исследований процесса формирования легированного слоя при разных режимах обработки, свойств поверхностного слоя и параметров шероховатости. В первой части статьи представлены кинетический и функциональный критерии оценки эффективности процесса ЭИЛ, которые позволяют осуществлять выбор материала легирующего электрода и режимов обработки для получения наибольшей толщины легированного слоя и его сплошности, а также учитывать изменения его физико-химических, прочностных и эксплуатационных свойств и параметров рельефа поверхности.

Ключевые слова: электроискровое легирование, эффективность, легированный слой, эрозия электрода, межэлектродная среда, режимы обработки, свойства покрытия, параметры шероховатости.

УДК 621.9.048.4

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Эффективность того или иного метода обработки материалов, технологии является основой использования их в практической деятельности. Определение эффективности базируется на обоснованном выборе или разработке соответствующих критериев.

Рассматривая обработку металлических материалов, отметим, что наряду с применением механических методов (резание, давление), при которых эффективность обработки традиционно связывают с экономичностью придания заготовке требуемых форм, размеров и качества поверхности, используются также современные наукоемкие методы электрофизической обработки К этим материалов. метолам относится электроискровое легирование (ЭИЛ), которое применяют для решения широкого ряда задач по увеличению ресурса различных деталей и инструментов, восстановлению размеров изношенных деталей, нанесению покрытий со специальными свойствами. Эти задачи решаются улучшением исходных эксплуатационных свойств поверхностных слоев деталей и инструментов, а также созданием нового рельефа поверхности и нанесением покрытий требуемой толщины.

Анализируя литературные данные об исследованиях и применении ЭИЛ, отметим, что к настоящему времени отсутствует комплексная система оценки эффективности как формирования поверхностных слоев, так и в целом электроискровых технологий, отражающая роль основных характеристик процесса, свойств формируемых слоев и использованной энергии. При этом надо учитывать необходимость сравнения эффективности ЭИЛ с другими методами обработки металлических материалов.

В основу данной работы положены исследования авторов метода ЭИЛ Б.Р. и Н.И. Лазаренко [1–3], их учеников и последователей [4–8].

В настоящее время современное производство располагает многочисленными методами изменения состава, структуры и свойств материалов [7], каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Выбор наиболее эффективного метода обработки для конкретных материалов, изделий представляет определенные трудности. В литературе отсутствуют обоснованные критерии оценки эффективности различных методов поверхностного изменения свойств, что не позволяет обоснованно осуществлять выбор оптимального метода, особенно такого наукоемкого как ЭИЛ [8].

Для этого необходимы критерии эффективности методов и их значения. Универсальными критериями обычно служат общеприменяемые технические характеристики используемого оборудования для реализации этих методов: потребляемая мощность оборудования, предельные массогабаритные характеристики обрабатываемых деталей, толщина покрытий и производительность их нанесения, а также получаемый технический эффект, экономическая эффективность. Видно, что эти показатели не позволяют объективно выбрать наиболее рациональный метод обработки и не служат критериями эффективности метода формирования поверхностного слоя.

В рамках использования одного метода требуется при назначении конкретной технологии выбор переменных параметров процесса для получения измененных, с заданными характеристиками текстуры поверхностей и свойств поверхностного слоя. Использование в качестве критерия эффективности отдельных параметров процесса обработки или характеристик измененных поверхностных слоев также недостаточно.

Основная цель оценки эффективности метода – достижение высокого и стабильного качества процесса обработки. В работах [9, 10] полагают, что оценить качество технологического процесса невозможно без систематизации и тщательного выбора критериев оценки. Свойства технологических систем подразделяются на три группы: технологические, экономические и эргономические [11]. На наш взгляд, в свойства технологических систем должны входить и экологические характеристики.

На основании трех приведенных групп в [11] предпринята попытка определения критериев качества порошковых покрытий введением 24 показателей. Однако эти показатели не объединены в общий критерий, определяющий эффективность процесса и необходимый для выбора того или иного варианта. При определении показателя применяется сравнение по базовому и анализируемому технологическим методам. Некоторые показатели, приведенные в данной работе, могут быть использованы также при определении критериев эффективности для других методов. Однако для методов с неаддитивными процессами, например формирования измененного поверхностного слоя с помощью ЭИЛ, необходим особый научный подход, связанный с нелинейностью процесса формирования легированного слоя (ЛС) и его свойств [2–5].

Как известно, метод ЭИЛ металлических поверхностей отличается специфическими особенностями по сравнению с другими способами поверхностного упрочнения и легирования [12]. Первооткрывателями метода Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко установлено [2, 3, 13], что в начальный период ЭИЛ происходит увеличение массы катода до времени $T_{\rm max}$, а с $T > T_x$ (где *T_x* – начало хрупкого разрушения ЛС) масса катода постепенно уменьшается. Характерная зависимость этого процесса представлена на рис. 1 линией 1. При этом Б.Р. и Н.И. Лазаренко [13] утверждали, что эрозия материала анода (легирующего электрода) изменяется аддитивно. В связи с типичным, неаддитивным изменением массы катода от времени обработки назначение оптимального времени ЭИЛ представляет значительные трудности и требует обязательного установления значения T_x. Чем больше T_x, тем более эффективен процесс ЭИЛ, так как позже наступает период хрупкого разрушения ЛС (в отдельных случаях Т_x не наблюдается и при длительном процессе ЭИЛ). Однако эффективность процесса ЭИЛ будет зависеть не только от величины T_x , но и количества перенесенного материала с катода на анод, а также от усредненного значения величины коэффициента массоперено- $\operatorname{ca} K_{\operatorname{\pi cp}}$.

В [5] экспериментально показано, что в зависимости от материала электрода, режимов обработки, межэлектродной среды изменение массы катода ($\Sigma\Delta\kappa$) от удельного времени легирования (Т, мин/см²) может отличаться от классической кривой (рис. 1, кривая 1) и иметь различный характер (рис. 1, кривые 2-6); это, очевидно, связано со сложными и различающимися между собой микрометаллургическими процессами на поверхности катода, зависящими от химического и фазового состава взаимодействующих компонентов. При этом в большинстве случаев наблюдается неаддитивная зависимость изменения массы катода от времени обработки. По кинетике массопереноса можно выделить следующие типовые зависимости (рис. 1, кривые 1-6): 1) наиболее часто встречающаяся кривая с максимумом приращения массы катода до T_{max}; при этом $T_{\text{оп}} \leq T_x$, где $T_{\text{оп}}$ – операционное время легирования (здесь отметим, что после достижения Т_х дальнейшая обработка ЭИЛ может привести к разрушению покрытия вплоть до его полного удаления при времени Туд и последующего разрушения материала основы); 2) кривая непрерывного повышения массы катода; 3) стабилизационная кривая (стабилизация процесса после $T_{\rm cr}$); 4) кривая с эрозией катода до $T = T_{\rm dm}$;



5) отрицательный привес $\Delta \kappa$ во всем диапазоне

времени ЭИЛ; 6) уменьшение ΣΔк с положи-

тельными их значениями.

Рис. 1. Возможная кинетика массопереноса материала с анода на катод. T_{yg} – время полного удаления покрытия; $T_{max} = T_x$ – максимальное время до начала хрупкого разрушения; T_{on} – операционное время; $T_{\phi n}$ – время начала формирования покрытия; T_{cr} – время стабилизации массопереноса.

В связи с этим оценить эффективность процесса ЭИЛ крайне сложно, и в практике ограничиваются констатацией свойств и параметров ЛС в зависимости от материала легирующего электрода, режимов обработки, состава межэлектродной среды. Видно, что вариантов проведения процесса ЭИЛ существует множество. Отсутствие оценки эффективности не позволяет полно выявить возможности различных установок, электродных материалов, технологических способов и режимов легирования. В связи с этим разработка критериев оценки эффективности процесса ЭИЛ представляет значительный научный и практический интерес.

Задача данной работы – разработка показателей эффективности ЭИЛ на основе исследования процесса формирования ЛС, эрозии материала электродов и межэлектродной среды, режимов обработки, свойств ЛС и параметров шероховатости обработанной поверхности. Данная работа развивает и дополняет положения, опубликованные авторами в [14], где нами использовался критерий эффективности без учета фактического удельного времени обработки.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Работа построена на основе анализа результатов широких экспериментальных исследований авторов процесса формирования электроискровых покрытий, в том числе опубликованных в [5]. При этом в качестве материала катода использовались переходные металлы IV–VI групп, конструкционные и инструментальные стали в состоянии поставки в закаленном состоянии, металлокерамические твердые сплавы; в качестве материала анода – переходные металлы IV–VI групп, сплавы на основе тугоплавких соединений, металлокерамические твердые сплавы.

Исследовалась кинетика формирования ЛС при ЭИЛ на воздухе и в аргоне, макро-, микроструктура поверхности, получаемые свойства поверхностного слоя и параметры шероховатости в зависимости от технологии ЭИЛ.

При формировании ЛС использовались установки «ЭЛФА-541», «ЭФИ-10М», «ЭФИ-46А», «ЭФИ-25М», «Элитрон-22», «Корона-1101», «БИГ-3» и «БИГ-4». Для металлографического анализа применялись микроскопы «МИМ-10», «НЕОФИТ», «WDS/EDS JXA-8100». Измерение микротвердости выполнялось на микротвердомерах «ПМТ-3», «ПМТ-3М», «DURAMIN 5», параметры шероховатости определялись на профилографе-профилометре «Talysurf Model 120 stylus profiler».

При формулировке гипотезы введения оценочных характеристик, коэффициентов и критерия эффективности процесса ЭИЛ руководствовались парадигмой создания материалов «условия эксплуатации — состав — технология структура — свойства» [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика формирования ЛС на указанных выше установках ЭИЛ существенно различается, что связано с конструктивными особенностями установок и технологическими параметрами обработки.

Для анализа на рис. 2 приведена кинетика формирования ЛС на различных режимах ЭИЛ установок «ЭФИ-46А» и «Элитрон-22». Видно, что наиболее типичной зависимостью $\Delta \kappa$ от времени обработки является кривая Лазаренко. Наибольшее значение T_x наблюдается при ЭИЛ стали 45 на установке «ЭФИ-46А» при энергии импульсов E = 0,28 Дж для Cr и Nb, а максимальный привес – для Zr (рис. 26). При ЭИЛ твердого сплава BK8 на установке «Элитрон-22» при E = 1,07 Дж значения T_x для Cr и Nb значительно меньше, чем для Ta, Ti, Zr.

В этой ситуации, используя традиционные приемы, оценить эффективность формирования ЛС очень сложно.

Как показывает анализ кинетических зависимостей, эффективность процесса ЭИЛ при формировании ЛС значительно зависит от времени начала его хрупкого разрушения T_x . Чем больше T_x , тем менее хрупкий ЛС. Кроме того, эффективность этого процесса определяется наибольшим суммарным привесом до T_x , а также наибольшим средним коэффициентом переноса $K_{n cp}$ материала анода на катод до наступления T_x .



Рис. 2. Кинетика формирования ЛС переходными металлами: стали 45 на установке «ЭФИ-46А» при E = 0,42 Дж (а) и E = 0,28 Дж (б); твердого сплава ВК8 на установке «Элитрон-22» при E = 1,07 Дж (в).

	<i>E</i> = 0,28 Дж					<i>E</i> = 0,80 Дж						
Легирующий	$\Sigma\Delta\kappa$ (b)	$\Sigma\Delta\kappa$ (a)	$T_{x}\left(\mathbf{B} ight)$	T_x (a)	ү _{лс} (в)	ү _{лс} (a)	$\Sigma\Delta\kappa$ (b)	$\Sigma\Delta\kappa$ (a)	$T_{x}\left(\mathbf{B} ight)$	T_x (a)	ү _{лс} (в)	ү _{лс} (a)
металл	г/с	cm^2	мин	/см ²	Г МИ	н/см ⁴	г/	cm ²	мин	/cm ²	Г МИ	н/см4
Ti	50	28	1,0	0	0,5	0,06	31	75	2	17	30	26
Zr	16	13	3	5	0,8	0,7	180	53	2	16	30	21,5
V	47	76	5	9	1,0	2,5	84	_	7	_	39,7	-
Nb	9	23	4	5	0,1	0,3	80	28	3	_	29	-
Та	46	21	10	5	0,2	0,5	14	70	2	20	6,5	-
Cr	35	150	8	10	4,0	5,6	90	670	6	35	31	264
Мо	73	150	3	10	1,5	2,0	20	_	1	_	2,3	-
W	31	60	1	2	0,03	1,5	20	_	2	6	5,9	18,4
H 0												

Результаты ЭИЛ стали 45 металлами IV-VI групп

Примечание. Значения $\gamma_{ЭИЛ}$ рассчитаны и приведены для $t_{va} = 0,5 T_x$.

В этой связи нами проведены систематизированные исследования изменения $\Delta \kappa$, $\Sigma \Delta \kappa$, а также эрозии электродных материалов, T_x , $K_{\Pi \ cp}$ при ЭИЛ на воздухе и в аргоне. В таблице приведены результаты ЭИЛ металлами IV–VI групп стали 45 с оценкой эффективности формирования ЛС $\gamma_{\Pi C}$ по следующим параметрам: суммарный привес катода ($\Sigma \Delta \kappa$, 10⁻⁴ г), порог хрупкого разрушения (T_x , мин/см²) при ЭИЛ металлами IV–VI групп на воздухе (в) и в аргоне (а) для двух режимов (E = 0,28 Дж и E = 0,80 Дж).

Из таблицы видно, что наибольшее T_x при ЭИЛ на воздухе с затраченной энергией E = 0,28 Дж наблюдается для Та и Сг; в аргоне – для Мо и Сг. А наибольший суммарный привес на воздухе – для Мо и V; в аргоне – для Мо и Сг. Судя по характеристикам показателей процесса ЭИЛ, наилучшие результаты по суммарному привесу $\Sigma\Delta\kappa$ при ЭИЛ на воздухе с затраченной величиной энергии E = 0,8 Дж для Zr (вдвое выше, чем для Cr, и в 9 раз выше, чем для Мо и W). Показатель T_x имеет лучшие значения при E = 0,28 Дж для Ta; но при E = 0,8 Дж он выше для V (в 3,5 раза, чем для Ta), а для Zr, Nb, Cr изменение режима обработки не приводит к существенным изменениям T_x .

Оценить выбор лучшего легирующего материала и режимов обработки представленными характеристиками затруднительно. На основании этого ранее нами был предложен *критерий* эффективности формирования ЛС $\gamma_{\rm ЛC}$:

$$\gamma_{\rm JC} = \Delta \kappa \cdot K_{\rm fl \, cp} \cdot T_x, \, \Gamma \cdot {\rm Muh/cm}^4,$$
 (1)

где $\Delta \kappa$ – удельный прирост массы катода, г/см²; $K_{\rm n \ cp}$ – средний коэффициент переноса (безразмерный); T_x – удельное время до начала хрупкого разрушения ЛС, мин/см².

Используя критерий эффективности $\gamma_{\rm ЛC}$, можно утверждать (см. таблицу), что при ЭИЛ стали 45 на воздухе и в аргоне в качестве легирующего





Рис. 3. Микроструктура ЛС на стали 45: (а) Сг и (б) W, х 650.

металла среди представленных выгоднее использовать Сг при E = 0,28 Дж, а при E = 0,8 Дж на воздухе – V, в аргоне – Сг. При этом предполагается, что чем больше $\gamma_{\rm ЛC}$, тем толще ЛС, что подтверждается металлографическим анализом (рис. 3). При ЭИЛ электродом из W получены меньшие значения $\gamma_{\rm ЛC}$, слой сформирован пористым и меньшей толщины.

Расчеты показывают (см. таблицу), что эффективность процесса $\gamma_{\rm ЛC}$ при повышении энергии импульсов увеличивается, она повышается также при использовании электродных материалов, образующих с материалом основы неограниченные твердые растворы.

Таким образом, показанный ранее критерий формирования ЛС (*кинетический*) ү_{ЛС} позволяет оценить эффективность процесса ЭИЛ при формировании ЛС и подобрать материал анода для получения ЛС большей толщины и сплошности, с меньшей дефектностью поверхности.

При этом надо отметить, что в практической деятельности при использовании ЭИЛ удельное время обработки может принимать значения, существенно меньшие по сравнению с T_x . Это, естественно, скажется как на величине $\Delta \kappa$, так и на величине $\gamma_{\rm ЛC}$. Обозначим для последующего использования величину кинетического критерия с учетом фактического удельного времени обработки $t_{\rm VA} < T_x \ll \gamma_{\rm ЭИЛ}$ ».

С учетом сказанного в предлагаемую формулу (1) необходимо внести изменения: вместо T_x использовать параметр «удельное время обработки» t_{yg} , которое, по нашему мнению, составляет, как правило, (0,3–0,8) T_x в зависимости от технологии обработки. Тогда:

$$\gamma_{\Im U\Pi} = \Delta k_{\phi} \cdot K_{\Pi \, cp} \cdot T_x / t_{y\Pi}, \, \Gamma/cM^2, \qquad (2)$$

где $\Delta \kappa_{\phi}$ – фактическое удельное значение переноса электродного материала, г/см²; t_{yg} – удельное время обработки, мин/см².

Использование полученного соотношения позволит сравнивать фактические экспериментальные данные с другими результатами обработки ЭИЛ и более объективно оценивать эффективность формирования ЛС.

Достижение требуемых качественных и количественных характеристик результатов воздействия ЭИЛ обусловлено парадигмой «условия эксплуатации \rightarrow состав \rightarrow технология \rightarrow структура \rightarrow свойства» [15]. То есть использование только критерия $\gamma_{\rm ЛC}$ недостаточно, он не учитывает получаемых при ЭИЛ качественных характеристик, эксплуатационных свойств поверхностного слоя.

Очевидно, требуется помимо кинетического критерия эффективности ЭИЛ при формировании ЛС учитывать также *функциональный критерий эффективности*, определяющий функциональные свойства ЛС (в том числе его физикомеханические, химические и другие свойства) и параметры рельефа поверхности. Получаемые качественные характеристики результатов воздействия ЭИЛ можно оценить, вводя функциональный критерий эффективности эксплуатационных свойств ЛС γ_{ϕ} :

$$\gamma_{\phi} = \gamma_{\phi c} \cdot \gamma_{\phi p}. \tag{3}$$

Этот безразмерный критерий эффективности γ_{ϕ} может быть подсчитан как произведение двух величин:

– показатель $\gamma_{\phi c}$ изменения свойств ЛС как отношение величин, характеризующих те или иные физико-химические и эксплуатационные свойства ЛС после ЭИЛ ($C_{ЭИЛ}$) к аналогичным величинам свойств основы (C_0), которые могут быть представлены величинами, характеризующими свойства твердости, жаростойкости, износостойкости и так далее, либо величиной одного из них, то есть $\gamma_{\phi c} = C_{ЭИЛ}/C_0$;

– показатель $\gamma_{\phi p}$ изменения параметров рельефа поверхности ЛС как отношение значений принятого для анализа и расчетов параметра (например, комплексный показатель шероховатости поверхности Δ – для необработанной после ЭИЛ поверхности или относительный радиус кривизны вершины выступов r_{e}/h_{e} – также для необработанной после ЭИЛ поверхности, или относительной длины опорной поверхности $l_{10(30, 50)}/L$ – для подвергнутой дополнительной механической обработке поверхности легированного слоя) после ЭИЛ и исходной поверхности, к примеру, $\gamma_{\phi p} = \Delta_{\Im U \Pi}/\Delta_0$, где $\Delta_{\Im U \Pi}$ и Δ_0 – значения комплексного показателя шероховатости поверхности соответственно после ЭИЛ и исходной поверхности (основы).

Таким образом,

 $\begin{array}{l} \gamma_{\phi} = \left(C_{\mathcal{H}\mathcal{I}} / C_{O} \right) \cdot \left(\Delta_{\mathcal{H}\mathcal{I}} / \Delta_{O} \right) \\ \text{или } \gamma_{\phi} = \left(C_{\mathcal{H}\mathcal{I}} / C_{O} \right) \cdot \left[\left(r_{e} / h_{e} \right)_{\mathcal{H}\mathcal{I}} / \left(r_{e} / h_{e} \right)_{O} \right] \\ \text{или } \gamma_{\phi} = \left(C_{\mathcal{H}\mathcal{I}} / C_{O} \right) \cdot \left[\left(l_{10(30,50)} / L \right)_{\mathcal{H}\mathcal{I}} / \left(l_{10(30,50)} / L \right)_{O} \right] \right].$ (4)

В продолжение данной работы, во второй ее части. приведем и обоснуем применение комплексных критериев эффективности использования процесса ЭИЛ, позволяющих опредеусловий лить результативность нанесения электроискровых покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами и параметрами рельефа поверхности с учетом энергетических затрат, а также общего критерия эффективности покрытий для определения и сравнения действенности условий нанесения покрытий методом ЭИЛ и другими методами с учетом энергетических затрат, экономических и экологических факторов.

выводы

1. Предложен кинетический критерий оценки эффективности процесса ЭИЛ при формировании ЛС (уэил), позволяющий осуществлять выбор материала легирующего электрода и режимов обработки для получения наибольшей толщины ЛС и его сплошности.

2. Представлен функциональный критерий оценки эффективности (γ_{ϕ}) использования метода ЭИЛ, учитывающий изменения физикохимических, прочностных и эксплуатационных свойств, а также параметров рельефа поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электроискровая обработка токопроводящих материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 184 с.
- Лазаренко Н.И. Электроискровая обработка металлов. М.: АН СССР, 1957. С. 70–94.
- Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электроискровой способ изменения исходных свойств металлических поверхностей. М.: АН СССР, 1958. 117 с.

- Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
- Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
- Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика). Саранск: Красный Октябрь, 2003. 504 с.
- 7. Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. М.: Мир, 2004. 384 с.
- 8. Ляшенко Б.А., Соловых Е.К., Мирненко В.И. и др. Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости. Киев: ИПП НАН Украины, 2010. 193 с.
- 9. Авербух Б.А. Стандарты и качество. 1982, (10), 30–31.
- Венгеровский Ю.Я. Стандарты и качество. 1981, (8), 7–8.
- Харламов Ю.А. Порошковая металлургия. 1984, (4), 87–93.
- Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Проблемы электрической обработки материалов. М.: 1962. С. 44–51.
- 13. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. ЭОМ. 1977, (5), 5–19.
- 14. Верхотуров А.Д., Иванов В.И., Коневцов Л.А. *Труды ГОСНИТИ*. 2011, **107**(ч. 2), 131–137.
- 15. Verkhoturov A.D., Ershova T.B., and Konevtsov L.A. *Theor Found Chem Eng.* 2007, **41**(5), 624–628.

Поступила 22.09.15 После доработки 16.03.16 mmary

Summary

The paper shows the efficiency of electro-spark alloying, based on studies of the formation of the doped layer under different processing conditions, the properties of the surface layer and roughness parameters. The article proposes the kinetic and functional criteria for evaluating the effectiveness of the spark alloying process, which allows to select the material of the doping of the electrode and processing modes for the maximum thickness of the doped layer and its discontinuities as well as to take into account the change of its physicochemical, strength and performance properties and parameters of the relief surface.

Keywords: electro-spark alloying, efficiency, doped layer, erosion of electrode, inter-electrode medium, modes of processing, properties of coating, roughness parameters.

Разработка критериев оценки эффективности формирования поверхностного слоя и его свойств при электроискровом легировании. Часть 2. Критерии эффективности процесса ЭИЛ и электроискровых покрытий

^{*}В. И. Иванов^а, ^{**}А. Д. Верхотуров^b, ^{***}Л. А. Коневцов^с

^аФедеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), 1-Институтский проезд, 5, г. Москва, 109428, Россия, ^{*}e-mail: <u>tehnoinvest-vip@mail.ru</u> ^bИнститут водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, г. Хабаровск, 680000, Россия, ^{**}e-mail: <u>verhoturov36@mail.ru</u>

^сИнститут материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН,

ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, ***e-mail: konevts@narod.ru

Приведены показатели эффективности электроискрового легирования (ЭИЛ), разработанные на основе исследований процесса формирования легированного слоя при разных режимах обработки, свойств поверхностного слоя и параметров шероховатости. Во второй части статьи предложены комплексный и удельный комплексный критерии эффективности использования процесса ЭИЛ, позволяющие определить действенность условий нанесения электроискровых покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами и параметрами рельефа поверхности, в том числе с учетом энергетических затрат. Также предложен общий критерий эффективности покрытий, позволяющий определить и сравнить результативность разных процессов нанесения покрытий методом ЭИЛ, а также ЭИЛ с другими методами с учетом энергетических затрат, экономических и экологических факторов.

Ключевые слова: электроискровое легирование, покрытие, критерии эффективности, режимы обработки, эксплуатационные свойства, параметры рельефа, затраты, сравнение методов.

УДК 621.9.048.4

В первой части данной статьи на основе анализа известных методов определения эффективности И результатов экспериментальных исследований кинетики формирования легированного слоя (ЛС) при ЭИЛ разработаны и предложены для этого метода кинетический и функциональный критерии эффективности формирования ЛС. В развитие данной темы требуется разработка критериев, позволяющих определять эффективность процесса ЭИЛ с учетом комплексного влияния этих двух параметров, а также с учетом энергетических и экономических затрат, экологических показателей.

Исходя из изложенного в первой части статьи, комплексный критерий эффективности процесса ЭИЛ с учетом кинетического и функционального критериев можно представить в общем виде:

$$Y_{ЭИЛ} = \gamma_{ЭИЛ} \cdot \gamma_{\phi}, [\Gamma/cM^{2}], \qquad (1)$$

а применительно к случаю использования в качестве $\gamma_{\phi p}$ комплексного показателя шероховатости поверхности Δ эта формула преобразуется следующим образом:

$$Y_{\mathcal{H}\mathcal{I}\mathcal{I}} = \Delta k_{\phi} \cdot K_{\pi \, cp} \cdot T_{x} / t_{yg} \cdot (C_{\mathcal{H}\mathcal{I}}/C_{O}) \cdot (\Delta_{\mathcal{H}\mathcal{I}}/\Delta_{O}).$$
(2)

Рассмотрим описанное выше на практическом примере.

Одной из важных физико-механических характеристик, определяющих прочность и износостойкость материалов, является их твердость. Обработка ЭИЛ за счет применения различных режимов и электродных материалов изменяет в широких пределах микротвердость поверхностных слоев металлических материалов.

В табл. 1 приведены значения микротвердости только одного из свойств материала после формирования методом ЭИЛ на стали 45 ($H_{\mu} = 2400 \text{ МПа}$) функционального ЛС переходными металлами с применением режима E = 0,8 Дж [1]. Как видно, наибольшая твердость получена после ЭИЛ стали 45 цирконием (10500 МПа) и вольфрамом (9400 МПа), почти вдвое меньшая (5700 МПа) – для хрома. При этом эффективность ЭИЛ при формировании ЛС по показателю $\gamma_{ЭИЛ}$ для Zr и Cr весьма близка и равна 60 и 62 соответственно, а для W – в 5 раз меньше (11,8). Видно, что, исходя из этих данных, оценка эффективности формирования ЛС затруднительна.

Легирующий	Микротве	ердость, H_{μ} , МПа			Υ _{ЭИЛ с} = γэил · γ _ф с	
металл	Анода	ЛС на катоде*	γфс	ў эил		
Ti	1500	9000	3,75	60	225	
Zr	1400	10500	4,37	60	262	
Nb	1970	6700	2,79	58	162	
Та	4000	8400	3,50	13	46	
Cr	1580	5700	2,37	62	147	
Мо	2400	8700	3,62	4,6	17	
W	4700	9400	3,92	11,8	46	

Таблица 1. Твердость формируемого ЛС при ЭИЛ переходными металлами

* - катод - сталь 45 в состоянии поставки.

Обозначение: УЭИЛ с – комплексный критерий эффективности процесса ЭИЛ по изменению свойств ЛС.

Однако, используя функциональный критерий эффективности γ_{ϕ} , можно оценить по комплексному критерию $Y_{ЭИЛ c}$ продуктивность формирования ЛС с требуемыми свойствами. В табл. 1 приведены значения (без учета изменения параметров шероховатости) этого комплексного критерия эффективности ЭИЛ. Видно, что при формировании ЛС, отличающегося повышенной в 2,79–4,37 (различие в 1,6 раза) микротвердостью по отношению к материалу катода, наибольшая эффективность процесса ЭИЛ наблюдается для электродов из Zr и Ti, наименьшая – при ЭИЛ Мо. При этом различие по этому критерию эффективности составляет 15 раз.

Другими значимыми характеристиками, влияющими на несущую способность рабочей поверхности и ресурс изделия, являются рельеф поверхности и его параметры. Текстура поверхностей, полученных после ЭИЛ, отличается от текстуры поверхностей, полученных механической обработкой. Образующийся новый, типичный выпукло-вогнутый рельеф поверхности представляет собой совокупность плавно соединяющихся криволинейных участков выступов, близких по форме к шаровому сегменту. Он одинаков во всех направлениях. Характерной чертой рельефа поверхности, образованного ЭИЛ, является относительно малая высота неровностей h_{e} по отношению к радиусу кривизны вершин выступов г. Исследованиями установлено, что при ЭИЛ образцов из стали У8А в закаленном состоянии (твердость HRC 56-59) и в состоянии поставки электродами из разных материалов (W, Ti, Cu, графит МПГ-8, твердые сплавы ВК8, T15К6, TH-20) с использованием установок «Элитрон-22» и «Элитрон-52» в диапазоне рабочего тока 0,5-8 А и при удельном времени обработки (0,5-5)τ, соответствующем 0,15-1,75 мин/см², значения h_{θ}/r_{θ} для исследованной группы электродных материалов находятся в пределах 0,06-0,19 [2], что свидетельствует об их высокой несущей способности.

Приводим профилограммы поверхности, включая исходный профиль после механической обработки (рис. 1, линия 1), профиль после ЭИЛ (рис. 1, линия 2), а также профиль после ЭИЛ, поверхностно-пластического деформирования (ППД) и полировки (рис. 2). На рис. 2 жирными точками выделены впадины между выступами, которые в условиях трения со смазкой выполняют роль масляных карманов и способствуют увеличению износостойкости пары трения.



Рис. 1. Профилограммы поверхности: *1* – исходный профиль; 2 – профиль после ЭИЛ.



Рис. 2. Профиль после ЭИЛ, ППД и финишной обработки (полировки).

Таким образом, с использованием комплексного критерия эффективности формирования ЛС и его свойств возможна оптимизация технологии ЭИЛ, что позволяет формировать на изделиях поверхностные слои и рельеф, наиболее благоприятные для конкретных условий их эксплуатации.

В табл. 2 содержатся сравнительные данные параметров рельефа поверхности после механической обработки и ЭИЛ. Учитывалось, что в разных условиях эксплуатации рабочие поверхности с ЭИ покрытиями могут работать без доводки этих покрытий (пример: упрочнение поверхностей режущих инструментов, штампов, рабочих органов почвообработки и т.д.) с сохранением характерного выпукло-вогнутого

	Значения характеристик					
Характеристики	механическая обработка	ЭИЛ (вариант 1)	ЭИЛ (вариант 2)			
Комплексный показатель шероховатости поверхности Δ*	2,50 (точение стали, 5-й класс шероховатости) [4]	2,79 (покрытие стали 65Г, HRC 44–49, сплавом T15К6 на установке «БИГ-4», <i>E</i> = 1,26 Дж)	0,44 (покрытие алюминия EA 199,7 по ИСО 209-1 медью М1 на установке «БИГ-1М», E = 0,09 Дж)			
Относительный радиус кривизны вершины выступов <i>r_e/h_e</i>	0,4 [5]	12	18			
Относительная длина опорной поверхности $l_{10 (30, 50)}/L$	9 (34, 62)	10 (41, 59)	14 (52, 73)			

Таблица 2. Сравнительные данные параметров рельефа поверхности

^{*}– $\Delta = R_{\text{max}}/r_{cp}b^{1/\nu}$, где R_{max} – максимальное расстояние от линии выступов до линии впадин; r_{cp} – средний радиус кривизны вершин выступов; b, v – параметры степенной аппроксимации начальной части опорной кривой профиля, определяемые экспериментально с использованием профилограмм поверхности.

рельефа поверхности, но и с последующей механической обработкой и удалением при ней некоторого поверхностного слоя, изменяющими при этом рельеф поверхности, опорную поверхность и др. Поэтому даны характеристики как для первого случая (комплексный показатель шероховатости поверхности, относительный радиус кривизны вершины выступов), так и для второго случая (относительная длина опорной поверхности). Отметим, что этот параметр вполне может быть использован и для первого случая.

Как следует из табл. 2, поверхности значительно различаются по характеристикам. Обработкой ЭИЛ можно как улучшить (снизить), так и ухудшить значение комплексного показателя шероховатости. Но полученные после ЭИЛ заметно улучшенные показатели по относительным значениям радиуса кривизны вершины выступов (в 40 и 45 раз) и длины опорной поверхности (на 10–50 %) свидетельствуют о более высокой несущей способности этих поверхностей по сравнению с поверхностью после механической обработки.

Отметим далее, что важной характеристикой качества электроискровых покрытий является сплошность. Этот термин используется специалистами по электроискровой обработке при решении разных задач. К примеру, его применяют, характеризуя качество поверхности после нанесения покрытия электроискровым способом. И его же используют, описывая поверхностный слой (белый слой, термодиффузионная зона) образца или детали, созданный этим методом.

При оценке качества электроискровых покрытий различают следующие виды сплошности:

– сплошность обработки поверхности, которая характеризуется отношением площадей участков измененного и исходного рельефов. Применяется для оценки качества покрытий в процессе их нанесения и оценивается при 4-6-кратном увеличении;

сплошность слоев покрытия, характеризующаяся отношением суммы длины участков слоя к базовой длине исследования. Применяется для оценки качества белого и термодиффузионного слоев электроискровых покрытий и определяется на металлографическом оборудовании;

контактная сплошность поверхности, которая характеризуется длиной опорной поверхности. Применяется для исследования поверхностей, работающих в условиях трения скольжения или неподвижных соединений, и определяется профилографированием.

Видно, что первая и третья характеристики сплошности связаны. Они учтены при определении критерия оценки эффективности ЭИЛ, что отражено в первой части данной статьи.

Однако вторая характеристика сплошности – сплошность слоев покрытия – непосредственно в критерий оценки эффективности ЭИЛ не введена. Это связано со следующим.

Обычно принято считать наиболее качественпокрытия, обладающие наибольшей ными сплошностью белого слоя. Вместе с тем на практике часто достигается требуемый эффект применения ЭИЛ с относительно невысокой сплошностью. Известна также эффективность специально формируемых несплошных покрытий, названных «островковыми» [1, 3, 4] и показавших повышенные коррозионную стойкость и жаростойкость [5-7]. Поэтому в одних случаях, в зависимости от задач ЭИЛ и путей их решения, повышенная сплошность белого слоя обеспечивает рост значения критерия эффективности, а в других ведет к уменьшению этого параметра.

Указанное разнообразие этой характеристики сплошности, отсутствие единства достижения требуемого результата максимальной сплошности исключают целесообразность непосредственного использования ее при определении критерия оценки эффективности ЭИЛ.

Процесс формирования ЛС существенно зависит от величины вносимой энергии Е, что видно из ранее приведенных результатов. Учет величины энергии, затраченной на формирование ЛС, резко меняет значения показателей $\Sigma \Delta \kappa$, T_{x} , $\gamma_{ЭИЛ}$, γ_{ϕ} . Согласно табл. 1 (часть 1), значения критерия у_{ЭИЛ} при ЭИЛ на воздухе на порядок и больше увеличиваются с возрастанием Е с 0,28 до 0,8 Дж. То есть для характеристики процесса ЭИЛ необходим учет энергии, затраченной на формирование ЛС. Поэтому для оценки эффективности процесса ЭИЛ значения показателя эффективности его формирования должны быть отнесены к величине затраченной энергии. Тогда удельный комплексный критерий эффективности использования процесса ЭИЛ, позволяющий учитывать энергетические затраты на получение качественного слоя с требуемыми эксплуатационными свойствами, с учетом (1) примет вид:

$$Y_{\mathcal{H}\mathcal{I}_{\mathcal{V}\mathcal{I}}} = \gamma_{\mathcal{H}\mathcal{I}} \cdot \gamma_{\phi} / E, [\Gamma/\mathrm{cM}^2 \cdot \mathcal{I}_{\mathcal{K}}].$$
(3)

где *Е* может быть выражена либо величиной энергии искровых импульсов (E_E , Дж), необходимой для формирования заданных свойств ЛС, либо их мощностью (E_N , ВА), или при использовании параметров шероховатости поверхности комплексным показателем Δ с учетом соотношения (2):

$$Y_{\mathcal{H}\mathcal{H}\mathcal{I}\,y\mathcal{I}} = [\Delta \kappa_{\phi} \cdot K_{\pi \,cp} \cdot (T_{x} / t_{y\mathcal{I}}) \cdot (C_{\mathcal{H}\mathcal{H}} / C_{O}) \cdot (\Delta_{\mathcal{H}\mathcal{H}} / \Delta_{O})] / E.$$
(4)

Таким образом, для оценки эффективности процесса ЭИЛ вначале определяют время хрупкого разрушения (T_x), рабочее удельное время ЭИЛ ($t_{y_{d}}$), фактический привес ($\Delta \kappa_{\phi}$), средний коэффициент переноса (К п ср) материала анода на катод. Эти данные позволят определить значение кинетического критерия эффективности ЭИЛ при формировании ЛС (уэил). Далее, используя соотношения показателей, характеризующих изменения свойств ЛС (СЭИЛ/Со) и рельефа поверхности ($\Delta_{\Im U \Pi} / \Delta_O$), или ([($r_{e} / h_{e} \Im U \Pi$)) (r_{e}/h_{e})]), или ([$(l_{10} (30, 50) / L_{ЭИЛ} / l_{10} (30, 50) / L_{O}$)]), определяют функциональный критерий эффективности процесса ЭИЛ (у_ф). Численные значения кинетического и функционального критериев используются в последующем для расчета комплексного критерия эффективности ЭИЛ $(Y_{\ni ИЛ})$ и его удельного значения $(Y_{\ni ИЛ y_{n}})$.

При практическом использовании ЭИЛ для решения различных задач производства с учетом функционального критерия γ_{ϕ} предлагается учитывать также экономические и экологические показатели. В связи с этим введем *общий крите*-

рий эффективности покрытий (Y) для универсального использования не только при применении ЭИЛ, но и других методов нанесения покрытий, значения которого определяются согласно следующему:

$$Y = \gamma_{\Phi} \cdot \Pi \cdot \mathcal{F}_{\kappa} / E; \tag{5}$$

где П – показатель себестоимости единицы изменения свойств обрабатываемой поверхности (либо суммарного экономического эффекта с учетом капитальных затрат и себестоимости), $\Pi = C_1/C_2$ – себестоимость покрытия (легирования) единицы обрабатываемой поверхности по анализируемому и базовому технологическому процессу: Э_к – показатель экологичности процесса ПО сравниваемым показателям: $\mathcal{P}_{\kappa} = \mathcal{P}_{\kappa}^{-1} \cdot \mathcal{P}_{\kappa}^{-2} \cdot \mathcal{P}_{\kappa}^{-3}$, где $\mathcal{P}_{\kappa}^{-1}$ – показатель по пылевыделению ($\mathcal{J}_{\kappa}^{1} = \Pi^{1} / \Pi_{\pi}^{2}$, где Π^{1}, Π_{π}^{2} – показатели по анализируемому процессу и установленные законодательством соответственно); ${\mathcal{G}_{\kappa}}^2$ – то же по газовыделению ($\mathcal{G}_{\kappa}^{\ 2} = \Gamma / \Gamma^{\ 2}$ – аналогично по анализируемому процессу и установленные законодательством); ∂_{κ}^{3} – то же по радиоактивности, ПДК и т.д.

Приведенная формула (5) может быть также рекомендована для сравнения эффективности применения ЭИЛ с другими методами обработки, что позволит выполнить их ранжирование по эффективности при решении практических задач. В этом случае вместо значений параметров основы материала изделия и его исходной поверхности – формулы (4) – часть 1 статьи и (2) – при расчете величины функционального критерия эффективности γ_{ϕ} , а также вместо базовых значений себестоимости изделия и экологичности технологии его производства в формулу (5) вносятся соответствующие значения параметов сравниваемого метода.

В заключение в качестве примера определим удельный комплексный критерий эффективности использования процесса ЭИЛ для следующих условий: с целью увеличения износостойкости на установке «БИГ-4» нанесли полосой 4-4,5 мм покрытие толщиной 20-22 мкм на режущие зубья круглой протяжки Ø 50 мм из стали Р6М5 (HRC 60-62) металлокерамическим твердым сплавом ВК8, режим обработки 5 _ (Е = 0,045 Дж), при этом за время обработки 48 минут всех 14 режущих зубьев израсходовано 6,14 г твердого сплава при коэффициенте переноса 76%. Общая площадь обработки составила 84 см². Относительный радиус кривизны вершины выступов r_e/h_e составил: исходной рабочей поверхности протяжки $(r_e/h_e)_0 = 0.8$; после ЭИЛ $(r_{e}/h_{e})_{ЭИЛ} = 11,2.$

Стойкость протяжки повысилась в 3,4 раза.

Учитывая, что для данных условий ЭИЛ $\Delta \kappa = 6,14.0,76/84 = 0,0555 \ г/см^2, T_x = 8 \ мин/см^2$ (определено экспериментально), подставляя численные значения в (4), для $t_{yo} = 0,57 \ мин/см^2$ в результате расчетов получим значение удельного комплексного критерия эффективности:

 $Y_{\text{ЭИЛ}} = 0,0555 \cdot 0,76 \cdot (8/0,57) \cdot 3,4 \cdot (11,2/0,8) / 0,045 = 626 \, \Gamma/\text{см}^2/\text{Дж}.$

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен кинетический критерий оценки эффективности процесса ЭИЛ при формировании ЛС (уэил), позволяющий осуществлять выбор материала легирующего электрода и режимов обработки для получения наибольшей толщины ЛС и его сплошности.

2. Предложен функциональный критерий оценки эффективности использования метода ЭИЛ (γ_{ϕ}), учитывающий изменения физикохимических, прочностных и эксплуатационных свойств, а также параметров рельефа поверхности.

3. Предложены комплексный ($Y_{ЭИЛ}$) и удельный комплексный ($Y_{ЭИЛ уд}$) критерии эффективности использования процесса ЭИЛ, позволяющие определить действенность условий нанесения электроискровых покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами и параметрами рельефа поверхности, в том числе с учетом энергетических затрат.

4. Предложен общий критерий эффективности покрытий (*Y*), позволяющий определить и сравнить эффективность разных процессов нанесения покрытий методом ЭИЛ, а также другими методами с учетом энергетических затрат, экономических и экологических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
- 2. Иванов В.И. ЭОМ. 1998, (3-4), 43-51.
- Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2-х кн. Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. М.: Машиностроение, 1978. Т. 1. 400 с.
- 4. Ляшенко Б.А. Проблемы прочности. 1980, (5), 114–117.
- 5. Рискин И.В., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Тимонин В.А. ЭОМ. 1978, (6), 25–28.
- 6. Мулин Ю.И., Верхотуров А.Д., Климова Л.А., Власенко В.Д. *Трение и износ.* 2004, **25**(6), 650–655.
- Мулин Ю.И. Вестник машиностроения. 2006, (8), 63–68.

Поступила 22.09.15 После доработки 16.03.16 Summary

The paper offers a comprehensive and integrated specific criteria for the effective use of the electro-spark alloying so as to determine the effectiveness of the conditions of application of electric-spark coatings with the required performance characteristics and parameters of the surface topography, including taking into account the energy costs. Also provided is a general criterion for the efficiency of coating, allowing to determine and compare the performance of different coating processes by the electro-spark alloying and other methods based on energy consumption, economic and environmental factors.

Keywords: electrospark alloying, coating, performance criteria, modes of processing, performance characteristics, parameters of the relief, the cost, comparison methods.

Об особенностях сваривания и разрушения поверхности сильноточных слоистых контактов импульсными токами

А. М. Чалый^а, В. А. Дмитриев^b, ^{*}М. А. Павлейно^с, О. М. Павлейно^с, М. С. Сафонов^с

^аЗаконодательное Собрание города Севастополя, ул. Ленина, 3, г. Севастополь, 299011, Россия ^bПромышленная группа «Таврида Электрик», ул. Вакуленчука, 22, г. Севастополь, 299053, Россия ^cНаучно-образовательный центр «Электрофизика» физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, ул. Ульяновская, 1, Старый Петергоф, г. Санкт-Петербург, 198504, Россия, ^{*}e-mail: pmf@nm.ru

Проведено численное моделирование воздействия импульсных токов малой длительности на замкнутые сильноточные алюминиевые контакты с медным покрытием. Рассмотрены режимы токовых воздействий, которые приводят к значительному нагреву контактной области и вызывают плавление и сваривание контактов. Определено влияние толщины медного покрытия на динамику нагрева контактов. В ходе экспериментального исследования воздействия ударных токов короткого замыкания на контакты со слоистой структурой выполнен сравнительный анализ стойкости к подобным воздействиям медного покрытия, изготовленного двумя способами – напылением и плакированием. Определены уровни нагрева контактной поверхности, при которых происходит ее разрушение при разрыве возникающих сварок. Показано, что разрушение напыленных покрытий наблюдается уже на стадии диффузионной сварки, в то время как плакированные слои при тех же уровнях тока существенно не повреждаются.

Ключевые слова: электрический контакт, импульсный нагрев, контактное пятно, сопротивление стягивания, слоистая структура.

УДК 531/534

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается тенденция замены элементов сильноточных токоведущих систем, изготовленных из меди, на менее дорогостоящие алюминиевые аналоги [1]. Однако прямая замена не всегда возможна, что связано с различными свойствами меди и алюминия, такими как удельное сопротивление и температура плавления, с различными технологическими возможностями их обработки, например нанесением гальванических покрытий, и по ряду других причин. Некоторые из подобных трудностей могут быть преодолены путем применения деталей со слоистой структурой. В данной работе рассматриваются сильноточные алюминиевые контакты, на поверхность которых нанесен слой меди. При правильном выборе толщины покрытия и способа его нанесения такие контакты могут обладать практически такой же стойкостью к ударным токам короткого замыкания, как и чисто медные.

Существует ряд способов нанесения меди на алюминий. Наиболее распространенными являются напыление и плакирование [2, 3]. Медные слои, нанесенные на алюминиевое основание указанными способами, отличаются друг от друга степенью шероховатости поверхностей и силой сцепления с подложкой. Это может привести к различию их стойкости к разрыву сварок, возникающих при протекании ударных токов короткого замыкания через замкнутые слоистые контакты, что и является основным предметом нашего исследования.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Проведем численный расчет нагрева алюминиевых контактов с медным покрытием импульсным током синусоидальной формы длительностью $\tau = 10$ мс. Близкие по форме токовые воздействия применялись нами в ходе экспериментальных исследований. В качестве контактов выберем соосно расположенные цилиндрические алюминиевые электроды с медным покрытием толщиной *d*, соединенные одним контактным пятном круглой формы радиуса *a*, расположенным на оси симметрии. На рис. 1 приведено сечение расчетной модели с указанием распределения линий тока и линий равного потенциала.

Проанализируем влияние толщины покрытия на нагрев контактной области. Процесс прохождения тока через контакты без учета термоэлектрических эффектов описывается следующей системой уравнений:

© Чалый А.М., Дмитриев В.А., Павлейно М.А., Павлейно О.М., Сафонов М.С., Электронная обработка материалов, 2016, **52**(6), 12–18.

$$\gamma c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \left(\kappa \nabla T \right) = \rho j^2, \qquad (2)$$

гле Т температура; _ плотность электрического тока; ρ удельное сопротивление; к – теплопроводность; ү – плотность; с_p – теплоемкость. К настоящему времени нет единого мнения о том, нужно ли учитывать термоэлектрические токи при нагреве сильноточных электрических контактов [4, 5]. Однако, когда контактирующие поверхности выполнены из меди, их наличием можно пренебречь на фоне токов проводимости [6].



Рис. 1. Модель слоистых контактов. Распределение линий тока и линий равного потенциала.

В [7–9] показано, что в случае медных электродов зависимость радиуса пятна от времени хорошо описывается билинейной кривой. До тех пор, пока температура контакта меньше температуры размягчения материала, радиус контактного пятна незначительно отличается от начального значения (a = 0,5 мм в дальнейших расчетах). Затем он начинает возрастать, причем скорость роста радиуса остается практически неизменной вплоть до начала плавления. Примем такое приближение при проведении вычислений в случае слоистых контактов.

На рис. 2 приведены зависимости от времени максимальной температуры контактного пятна алюминиевых электродов для разных значений толщины медного покрытия (сплошные кривые). Величина тока выбиралась таким образом, чтобы в ходе нагрева была достигнута температура плавления меди. На тех же графиках приведены кривые нагрева для чисто медных контактов при той же величине протекающего тока (пунктирные кривые на графиках).

При выбранной длительности импульса тока различие в нагреве контактных пятен слоистых и чисто медных электродов из-за разных теплофизических свойств меди и алюминия оказывается заметным при малых по сравнению с размером контактного пятна толщинах медного слоя. Так, при толщине слоя, равной половине радиуса пятна, достигаемая температура более чем на 500° превосходит температуру контактного пятна медных электродов. Такие покрытия существенно снизят стойкость контактов к подобным токовым воздействиям. Однако уже при толщине, равной диаметру пятна, кривые нагрева практически совпадают.

На рис. З приведена зависимость амплитуды тока, при протекании которого начинается плавление контактных пятен, от толщины покрытия. При $d \ge a$ ток плавления медных и слоистых электродов отличается менее чем на 5%.

Полученные данные о влиянии толщины медного слоя на нагрев слоистых электродов были использованы при изготовлении слоистых контактов для проведения экспериментальных исследований. Толщина покрытия выбиралась такой, чтобы обеспечивалась близость достигаемых при нагреве температур для слоистых и медных контактов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Цель экспериментального исследования воздействия ударных токов на алюминиевые контакты с медным покрытием – изучение начального этапа возникновения сварки подобных контактов и определение максимально допустимых уровней ударного тока для покрытий двух наиболее распространенных типов: изготовленных методом напыления и методом плакирования. В качестве исследуемых образцов были использованы алюминиевые шины прямоугольного сечения с медным покрытием, нанесенным методом плакирования или напыления. Шины применялись в качестве одного из электродов. Другой электрод был изготовлен из меди марки М1Е и имел форму цилиндра со сферической или конусообразной торцевой поверхностью. На контакты был нанесен тонкий слой серебра для уменьшения влияния слабопроводящих пленок.

Испытания слоистых электродов проводились с использованием того же экспериментального оборудования и по схожей методике, что и испытания медных контактов [9]. Осуществлялось сравнение результатов для слоистых электродов двух типов между собой и с результатами, полученными для медных электродов.



Рис. 2. Зависимости от времени максимальной температуры контактной области слоистых и медных электродов при толщине покрытия d = 0,5a (a), d = 1a (б) и d = 1,5a (в).



Рис. 3. Зависимость амплитуды тока, приводящего к плавлению электродов, от толщины покрытия.

Зависимость контактного сопротивления R_c от силы контактного нажатия для электродов различного типа приведена на рис. 4. Величина сопротивления для шин с напылением оказалась существенно большей, чем для плакированных шин, в то время как зависимости $R_c(F_{\kappa H})$ для плакированных алюминиевых шин и медных шин при выбранной толщине покрытия ведут себя практически одинаково. Различие в контактном сопротивлении между двумя типами слоистых контактов уменьшается с ростом величины приложенной силы.



Рис. 4. Зависимость сопротивления холодных контактов от силы контактного нажатия.

Эти измерения позволяют сделать предположение, что при одинаковой силе нажатия стойкость к ударному току контактов с напылением будет ниже, чем для плакированных контактов. Свойства последних с точки зрения прохождения ударных токов могут оказаться близкими к свойствам чисто медных контактов.

Для определения диапазона токов, приводящих к свариванию контактов, были проведены измерения в режиме многократного пропускания импульсов ударного тока с увеличивающейся амплитудой. После этого были собраны данные о

14



Рис. 5. Зависимость силы отрыва контактов от величины протекающего тока для $F_{\kappa H} = 100$ H (a) и $F_{\kappa H} = 300$ H (б).



Рис. 6. Ток 10 кА. Осциллограммы силы тока (а), контактного напряжения и фотографии контактной области для плакированной шины (б, г) и шины с напылением меди (в, д).



Рис. 7. Ток 18 кА. Осциллограммы силы тока (а), контактного напряжения и фотографии контактной области для плакированной шины (б, г) и шины с напылением меди (в, д).

прохождении одиночных импульсов тока, приводящих к возникновению сварки различной интенсивности. Зависимость силы отрыва сварки от величины пропускаемого тока для плакированных шин при силе контактного нажатия 100 и 300 Н приведены на рис. 5.

При силе контактного нажатия $F_{\kappa H} = 100$ H сварка началась при токе 6 кА, плавление – при 18 кА. При меньших токах сварки контактов не происходит, при больших будет происходить разрушение контактов, вызванное интенсивным

плавлением. Аналогичные значения токов для силы $F_{\kappa n}$ = 300 H составляют 12 и 30 кА.

Сравним стойкость к ударному току алюминиевых шин с разными типами покрытий. Было установлено, что разрушение напыленных покрытий происходит уже на стадии диффузионной сварки (при разведении электродов медный слой отрывается от алюминиевой подложки), в то время как для плакированных шин при тех же уровнях тока медное покрытие существенно не повреждается.



Рис. 8. Значения силы отрыва, соответствующие отслоению меди от алюминия, для шин с напылением (а) и плакированных шин (б) при *F*_{кн} = 300 H.

Для подтверждения этого рассмотрим четыре реализации прохождения ударных токов величиной 10 и 18 кА при одной и той же силе контактного нажатия 100 Н. На рис. 6 представлены осциллограммы силы тока и контактного напряжения, а также фотографии контактных пятен, сделанные с разным увеличением, после пропускания тока 10 кА.

Для шин обоих типов зафиксирована сварка с силой отрыва около 165 Н. В течение первого полупериода протекания тока контактное напряжение монотонно возрастает. В [9] было показано, что в таких случаях плавление контактной области не происходит, возникающие сварки носят диффузионный характер. Температура, при которой возникает подобное сваривание контактов, составляет $0.5\div0.6$ от температуры плавления меди. После разрыва контактов видно, что в случае плакированной шины значительных разрушений медного слоя нет (рис. 66,г). В случае же шины с напылением происходит отрыв слоя меди от алюминия, поверхность шины имеет необратимые повреждения (рис. 68,д).

Через другие две пары контактов был пропущен ток величиной 18 кА (рис. 7). В обоих случаях на осциллограммах напряжения видна особенность, которая указывает на то, что произошло плавление контактной области. Несмотря на то что сила отрыва системы с плакированной шиной (405 Н) гораздо больше силы отрыва системы с шиной с напылением (80 Н), контактная поверхность в случае с плакированной шиной после отрыва была повреждена значительно меньше. Видна оплавленная поверхность контактного пятна, но отрыва медного слоя от алюминиевой подложки не произошло. Для шины с напылением снова наблюдается отрыв слоя меди от алюминия, то есть фактическое разрушение контакта.

Посмотрим, при каком значении силы отрыва контактов происходило отслоение меди от алюминия при силе контактного нажатия 300 Н при однократном прохождении импульса тока через электроды. Для шины с напылением (рис. 8а) наблюдается довольно значительный разброс: от 80 до 270 Н. Для систем электродов с плакированной шиной (рис. 8б) отрыв медного слоя от алюминиевого основания при однократном пропускании тока был зафиксирован только два раза из 10 реализаций с плавлением. В остальных случаях разрыв сварки происходил без отрыва слоя меди. Величина силы отрыва оказалась около 500 Н.

Сравнивая результаты для шин с напылением и плакированных шин, можно заключить, что напыленное покрытие оказывается значительно менее стойким к воздействиям ударными токами.

выводы

Проведены численное моделирование и экспериментальное исследование импульсного нагрева контактов со слоистой структурой. Показано, что при толщине медного слоя больше, чем диаметр контактного пятна, динамика нагрева алюминиевых электродов с медным покрытием практически не отличается от нагрева чисто медных контактов.

Контакты с напыленным покрытием обладают низкой стойкостью к разрыву сварки. Разрушение поверхности таких контактов происходит уже при возникновении диффузионных сварок. Медный слой, нанесенный методом плакирования, разрушается только при разрыве сварок, вызванных плавлением.

ЛИТЕРАТУРА

 Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology. Taylor & Francis Group.: New York, 2006, 495 p.

17

18

- 2. Kim I.-K., Hong S.I. Mater Design. 2014, 57, 625–631. doi: 10.1016/j.matdes.2014.01.054
- Sheng L.Y., Yang F., Xi T.F., Lai C., Ye H.Q. Compos Part B-Eng. 2011, 42(6), 1468–1473. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.04.045
- Ким Е.И., Омельченко В.Т., Харин С.Н. Математические модели тепловых процессов в электрических контактах. Алма-Ата: Наука, 1977.
- Самойлов В.В. Аналитическое и численное моделирование процессов электро- и теплопереноса в многоточечных электрических контактах. 2004. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Ульяновск, 2004. 28 с.
- Merkushev A.G., Pavleino M.A., Pavleino O.M., Pavlov V.A. *Tech Phys.* 2014, **59**(9), 1409–1412. *doi: 10.1134/S1063784214090175*
- Pavleino O.M., Pavlov V.A., Pavleino M.A. Surf Eng Appl Electrochem. 2011, 47(4), 362–369. doi: 10.3103/S1068375511040119
- 8. Павлейно М.А., Павлейно О.М., Сафонов М.С. Вестник ННГУ. 2011, **4**(4), 1675–1677.

 Chalyi A.M., Dmitriev V.A., Pavleino M.A., Pavleino O.M. Surf Eng Appl Electrochem. 2013, 49(5), 433–439. doi: 10.3103/S1068375513050025.

Поступила 26.10.15

Summary

The effect of short-duration pulsed currents on closed high-current copper-coated aluminum contacts is studied numerically. Such current regimes are considered, which lead to significant contact area heating and cause melting and welding of the contacts. The influence of the copper coating thickness on the dynamics of contacts heating is estimated. As a result of the experimental study of the effects of initial short-circuit current on the high-current layered contacts, resistance to effects of such kind is analyzed by comparing copper-coatings manufactured using the sputtering and cladding techniques. The heating levels of the contact surface, at which it deteriorates when the welding break occurs, are determined. The deterioration of the sputtered coatings is shown to take place as early as at the stage of diffusion welding, while the clad layers are not significantly damaged at the same current levels.

Keywords: electric contacts, pulse heating, contact spot, constriction resistance, layered structure.

Исследование износостойкости композиционного керамического материала системы TiC-SiC, полученного плазменно-искровым спеканием

^{*}М. Н. Каченюк^a, О. В. Сомов^a, Н. Б. Асташина^a, К. Э. Андраковская^a, ^{**}Н. В. Морозова^b

^{*a*}ΦГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Комсомольский пр-т, 29, г. Пермь, 614990, Россия, ^{*}e-mail: <u>max@pm.pstu.ru</u> ^{*b*}Российская медицинская академия последипломного образования (РМАПО), ул. Баррикадная, 2/1, г. Москва, 123995, Россия, ^{**}e-mail: <u>bkrit@mail.ru</u>

Определено влияние содержания карбида кремния и температуры плазменно-искрового спекания на пористость и износостойкость композиционного материала. С увеличением содержания карбида кремния пористость возрастает с 4 до 12%. Влияние температуры на пористость проявляется выше 1200°С. Материал состоит из матрицы, представленной зернами карбида титана с размером 1–3 мкм, и зерен карбида кремния с размерами 10–30 мкм. Установлено, что наибольшей износостойкостью, в двенадцать раз превышающей износостойкость горячепрессованного карбида кремния, обладает состав TiC-20% SiC.

Ключевые слова: плазменно-искровое спекание, карбид титана, карбид кремния, износостойкость, пористость.

УДК 621.762.04

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых материалов для использования в парах трения является актуальной задачей, поскольку позволяет снизить потери энергии в узлах трения и повысить ресурс работы узлов и механизмов различного оборудования. Пары трения применяют, в частности, в торцевых уплотнениях центробежных насосов системы охлаждения двигателей в автомобилестроении. В настоящее время материалом, стойким к износу, коррозии и широко применяемым в ответственных узлах трения, является карбид кремния, получаемый различными методами консолидации [1-5], поэтому износостойкость разрабатываемого материала сравнивалась с ним. Однако получение изделий из карбида кремния является трудоемким и энергоемким процессом, и изделия из него обладают повышенной хрупкостью и низкой ударной прочностью.

Для повышения износостойкости материала на основе карбида кремния исследователи используют различные добавки [6–8]. Карбид титана является легким, недорогим, высокотвердым материалом [3], в связи с чем может рассматриваться в качестве составляющей для получения более износостойкого и прочного материала на основе композиции TiC-SiC.

Плазменно-искровое спекание (ПИС) – это разновидность консолидации порошковых материалов с одновременным воздействием температуры и механического давления. ПИС обладает повышенной производительностью и меньшей

энергоемкостью по сравнению с горячим прессованием. Кроме того, с помощью ПИС, за счет быстрого нагрева и непродолжительной выдержки, возможно спекание нанопорошков с незначительным ростом размеров зерна [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения экспериментальных образцов в качестве исходных материалов использовали порошок карбида титана фракции менее 100 мкм, порошок карбида кремния SiC «зеленый» фракции менее 125 мкм.

В работе исследовались три состава, масс: TiC-10%SiC, TiC-20%SiC, TiC-40%SiC. Данные соотношения в составах выбраны, исходя из цели работы: получение более износостойкого и более прочного материала на основе карбида титана. Введение карбида кремния в количестве менее 10%, вероятно, не окажет существенного влияния на свойства материала. При добавлении более 40% (например, 50%) карбида кремния получится материал на основе карбида кремния, а не титана.

Механоактивацию шихты из карбида титана с различным содержанием карбида кремния проводили в планетарной мельнице «САНД» при частоте вращения барабана 240 мин⁻¹ в атмосфере вакуума (P < 10 Па) в течение 3 часов. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5:1. Средний размер частиц после размола составил 2 мкм. Для исключения загрязнения

© Каченюк М.Н., Сомов О.В., Асташина Н.Б., Андраковская К.Э., Морозова Н.В., Электронная обработка материалов, 2016, **52**(6), 19–24.

материала при размоле использовалась оснастка, изготовленная из титана.

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций проводилось на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме, обрабатываемый материал отделялся от графитовой оснастки молибденовой фольгой. Температура варьировалась в пределах 1100-1400°С, изотермическая выдержка составляла 5 мин, механическое давление – 30 МПа [11]. Температура измерялась пирометром на внешней стороне графитовой матрицы, обернутой, для уменьшения тепвыравнивания температуры, ловых потерь и графитовым войлоком. Средняя скорость нагрева составляла 80 С/мин. Величина тока для образцов диаметром 20 мм - 1000-1300 А в зависимости от конечной температуры спекания.

Пористость консолидированных образцов определяли гидростатическим взвешиванием по стандартной методике [2, с. 1]. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков и материалов на их основе проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в λ-Со излучении. Микроскопические исследования осуществлялись на оптическом микроскопе AxioVert (Carl Zeiss) и сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA (Чехия) с помощью детектора обратнорассеянных электронов. Микротвердость определяли с использованием микротвердомера ПМТ-3.

Износостойкость образцов определяли на машине трения СМЦ-2 по схеме «диск – колодка», имитируя экстремальные условия эксплуатации пары трения в случае «сухого трения», то есть в условиях достижения максимального коэффициента трения, приводящего к локальному перегреву поверхности трения. Схема испытаний представлена на рис. 1. Колодки 1 изготавливались из исследуемых материалов, а в качестве ответного тела пары трения (диск) использовалось кольцо 2 карбида кремния диаметром 50 мм, толщиной 7 мм, полученное методом горячего прессования. Эскиз колодки представлен на рис. 2.Частота вращения диска ш составляла 300 мин⁻¹, нагрузка на колодку – *P* = 58,8 Н. Продолжительность испытаний каждой пары «исследуемый состав – SiC» – 60 мин. Выбранная частота вращения диска и нагрузка на колодку обусловлены моделированием условий работы в паре трения торцевого уплотнения центробежных насосов.

Линейный износ образцов рассчитывали по формуле:

$$\Delta h = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{0 \cdot A},\tag{1}$$

где Δh – линейный износ образцов, мкм; Δm – изменение массы образцов, г; ρ – плотность

материала колодки, г/см³; *А* – площадь поверхности трения колодки, см².



Рис. 1. Схема испытаний на машине трения СМЦ-2. *I* – колодка; 2 – диск.



Рис. 2. Эскиз колодки.

Взвешивание образцов проводили на аналитических лабораторных весах ВЛА-200г-М. Цена деления оптической шкалы – 0,1 мг/дел. Погрешность цены деления оптической шкалы – не более ± 0,003 мг/дел.

Путь трения рассчитывали по формуле:

$$S = \omega \cdot t \cdot L, \tag{2}$$

где S – путь трения, м; ω – частота вращения диска SiC, мин⁻¹; t – длительность опыта, мин; L – расчетная длина окружности, м, образующей кольца SiC в точке «касания» оси колодки, рассчитываемая по формуле:

$$L = \pi \cdot d, \tag{3}$$

где *d* – диаметр кольца, м.

Интенсивность износа образцов определяли по формуле:

$$I = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot A \cdot S}, \text{ MKM/M.}$$
(4)

Рентгенофазовым анализом установлено, что изменений фазового состава при ПИС не происходит – материал после спекания сохраняет соотношение фаз карбида титана и карбида кремния (рис. 3).

На рис. 4 представлены зависимости пористости полученных материалов с различным содер-



Рис. 4. Зависимость пористости материалов с различным содержанием карбида кремния от температуры ПИС.

T, ℃

жанием карбида кремния от температуры ПИС. С увеличением температуры ПИС пористость состава TiC-10%SiC снижается практически линейно. Для остальных составов в интервале температур 1100–1200°С пористость практически не меняется, а при дальнейшем увеличении температуры – снижается. При температуре 1400°С четко видна зависимость – с увеличением содержания карбида кремния пористость увеличивается. Таким образом, наименьшей пористостью (4,3%) обладает состав TiC-10%SiC, спеченный при температуре 1400 T°C.

Микротвердость полученных материалов представлена на рис. 5. Хорошо видно, что все полученные материалы обладают высокой микротвердостью, а наибольшей (19 ГПа) обладает состав TiC-10%SiC, спеченный при температуре 1400 T°C.



Рис. 5. Микротвердость композионных материалов TiC-SiC.

На рис. 6 представлены зависимости линейного износа образцов различного состава, спеченных при температуре 1400°С, от пути трения. Интенсивность износа испытуемых материалов представлена в таблице. Из рис. 5 видно, что наименьшему износу подвергся материал состава TiC-20%SiC, а степень износа его ниже в 12 раз, чем у горячепрессованного карбида кремния (ГП SiC) (см. таблицу).



Рис. 6. Линейный износ образцов различных материалов, спеченных при температуре 1400°С, в зависимости от пути трения.

Интенсивность износа композиционных материалов

Состав	<i>I</i> , мкм/м пути трения
ГП SiC	$3,5 \cdot 10^{-2}$
TiC-10%SiC	$1,01 \cdot 10^{-2}$
TiC-20%SiC	$2,7\cdot10^{-3}$
TiC-40%SiC	$2,25 \cdot 10^{-2}$

Материалы состава TiC-10%SiC и TiC-40%SiC обладают менее высокой износостойко-



(д) **Рис. 7.** СЭМ изображения изломов материалов TiC+10% SiC (a, б), TiC+20% SiC (в, г), TiC+40% SiC (д, е) при увеличении 500 крат (а, в, д) и 2000 крат (б, г, е).



Рис. 8. Фотографии поверхности трения материалов TiC+10% SiC (a, б), TiC+20% SiC (в, г), TiC+40% SiC (д, е) при увеличении 100 крат (а, в, д) и 200 крат (б, г, е).

стью, причем износостойкость последнего приближается к ГП карбиду кремния. Подобную зависимость износостойкости от содержания карбида кремния можно объяснить, если предположить, что взаимодействие частиц карбида титана и карбида кремния приводит к образованию более прочных межзеренных связей, чем между зернами однокомпонентной системы. Низкая прочность связей между частицами карбида титана была отмечена нами при ПИС карбида титана без добавок. Образцы из такого материала разрушаются при извлечении из пресс-формы. Материал, состоящий только из карбида кремния, обладает превосходными механическими характеристиками [4, с. 1460], однако очевидно, что его износостойкость уступает карбиду титана. Поэтому износостойкость композиционного материала превышает износостойкость чистого карбида кремния в том случае, если между зернами материала существует достаточно прочная связь.

На СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображениях изломов материалов видно увеличение доли зерен карбида кремния (темные зерна) с изменением состава материала (рис. 7). Зерна матрицы (карбида титана) имеют в основном меньший размер, чем зерна карбида кремния (единицы и десятки микрометров соответственно). Отдельно встречаются зерна карбида титана размером несколько десятков микрометров, а также субмикрокристаллические зерна. Отдельные зерна прилегают друг к другу неплотно, чем и объясняется остаточная пористость материала, размер большинства пор составляет менее одного микрометра.

Поверхности трения композиционных материалов различного состава представлены на рис. 8. Все материалы характеризуются неровной поверхностью с большим количеством выкрошенных зерен. Поверхность трения неоднородная, присутствуют более светлые участки со следами ответного тела (рис. 7г). На шероховатых участках заметны выступающие светлые зерна со сточенными поверхностями, которые предположительно сдерживают износ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены зависимости состава материала и температуры спекания на пористость, микротвердость и износостойкость композитов.

Установлено, что с увеличением содержания карбида кремния пористость спеченной композиции TiC и SiC увеличивается, а с повышением температуры ПИС – уменьшается. Таким образом, наименьшей пористостью (4,3%) обладает состав TiC-10%SiC, спеченный при температуре 1400 T°C. Наибольшей микротвердостью обладает этот же композит, спеченный при той же температуре 1400 Т°С.

Износ образцов композиции TiC и SiC различного состава, спеченных при температурах 1100–1400°С, носит линейный характер. Наименьшей интенсивностью изнашивания обладает материал состава TiC-20%SiC, линейный износ которого в 12 раз ниже, чем у горячепрессованного карбида кремния (ГП SiC).

Доказано, что образования новых фаз в системе TiC-SiC при температурах ПИС 1100–1400°С не происходит.

Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение на получение субсидии № 14.574.21.0065 (уникальный идентификатор RFMEFI57414X0065) – «Исследования и разработка технологии получения и обработки функционального наноструктурированного износостойкого материала на основе карбосилицида титана для изделий машиностроения».

ЛИТЕРАТУРА

- Билалов Б.А., Яхьяев Н.Я., Абилова Н.А., Кардашева Г.Д. Сборник статей Международной научной конференции АГТУ-75. 2005, апрель. Астрахан. гос. техн. ун-т, Астрахань: Изд-во АГТУ, 2005. С. 95–98.
- 2. ГОСТ 18847-84. Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости зернистых материалов. М.: Изд-во стандартов, 2004. 6 с.
- 3. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987, 216 с.
- Осмаков А.С., Румянцев В.И., Сапронов Р.Л., Кочерга Л.Н. Конструкционная керамика и наноструктурные керамоматричные композиты традиционные и новые материалы для износостойких пар трения-скольжения. Депонированная рукопись, ВИНИТИ РАН, 20.11.2009.
- 5. Филонов К.Н., Курлов В.Н., Классен Н.В., Самойлов В.М. и др. Известия РАН. Серия физическая. 2009, **73**(10), 1460–1462.
- Sharma S.K., Kumar B.V.M., Kim Y.-W. Ceramics International. 2015, 41(3), 3427–3437.
- Pošarac-Marković M., Veljović D., Devečerski A., Matović B. et al. *Materiali in Tehnologije*. 2015, 49(3), 365.
- 8. Antsiferov V.N., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A. *Refract Ind Ceram.* 2015, **56**(2), 168–171.
- 9. Tokita M. Nanotechnologies in Russia. 2015, **10**(3–4), 261–267.
- Tokita M. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties. Second Edition. Tokyo: Elsevier Inc., 2013. P. 1149–1177.
- Каченюк М.Н., Сметкин А.А., Андраковская К.Э. Современные проблемы науки и образования. 2014, (2), 73.

Поступила 08.12.15 После доработки 24.02.16 Summary

This study was undertaken in order to obtain a wearresistant material by spark plasma sintering of a powdered mixture containing various titanium carbide-to-silicon carbide ratios, to be used in sliding friction pairs and face seals of centrifugal pumps. It was found that the silicon carbide content and spark plasma sintering temperature influence the porosity and wear resistance of the composite material. As silicon carbide content grows, porosity increases from 4 to 12%. Temperature above 1200°C affects porosity. The material comprises a matrix of titanium carbide with the grain sizes 1 to 3 μ m and silicon carbide with the grain sizes 10 to 60 μ m. The pores were smaller than 1 μ m and were distributed over grain boundaries. The highest wear resistance, twelve times higher than in hot-pressed silicon carbide, was found in TiC-20% SiC.

Keywords: spark plasma sintering, titanium carbide, silicon carbide, wear resistance, porosity.

Исследование коррозионной стойкости изделий из алюминиевых сплавов с защитными покрытиями, сформированными плазменным электролитическим оксидированием

*А. В. Коломейченко, Н. С. Чернышов, Н. В. Титов, В. Н. Логачев

ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н.В. Парахина», ул. Генерала Родина, 69, г. Орел, 302019, Россия, ^{*}e-mail: nichogau@yandex.ru

Предложена методика определения продолжительности разрушения оксидно-керамических покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО), под действием давления продуктов коррозии металлической основы. Представлены результаты экспериментальных исследований, подтверждающих изложенные в работе теоретические положения. Исследования проведены с помощью лабораторного автоклава, согласно ГОСТ 9.308. Пользуясь предложенной методикой, можно прогнозировать продолжительность использования покрытия, сформированного ПЭО, в агрессивных средах до его разрушения.

Ключевые слова: коррозия, коррозионная стойкость, покрытие, плазменное электролитическое оксидирование, продукты коррозии, гидроксид алюминия, агрессивная среда, давление, пора, металлическая основа.

УДК 621.193:621.794.61:620.193.4

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы обладают такими ценными свойствами, как легкость, высокая прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительная коррозионная стойкость, хорошая теплопроводность. Поэтому они нашли широкое применение в машиностроении, в том числе для изготовления деталей, работающих в системе охлаждения двигателей [1]. В то же время в результате воздействия абразивных частиц, присутствующих в охлаждающей жидкости, которая находится в электрохимическом взаимодействии с материалом деталей, эти изделия достаточно быстро получают значительные коррозионные повреждения, которые не позволяют осуществлять дальнейшую эксплуатацию техники.

Применительно к деталям системы охлаждения существует несколько способов борьбы с коррозией. Можно защищать металл от нее, уменьшая агрессивность среды, в частности, введением в эту среду ингибиторов - замедлителей коррозионных процессов. Или защищать металлическую поверхность не поддающимся коррозии материалом [2]. Последнему условию соответствуют оксидно-керамические покрытия, формирующиеся на алюминиевых сплавах способом ПЭО. Данные покрытия обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами [3-16]. Немаловажное значение среди других свойств таких покрытий занимает их пористость, которая образуется при

горении микродуговых разрядов (МДР). Она включает в себя сквозную и замкнутую части (тупиковую часть открытой пористости). Причем последняя образуется в результате термолиза компонентов электролита и оплавления МДР их продуктов (например, SiO₂), в результате чего происходит частичное заполнение существующих сквозных пор [3, 17-19]. На пористость и состав покрытий существенное влияние оказывают плотность тока, а также состав и температура электролита [10, 20-25].

Таким образом, для покрытий, сформированных ПЭО, одним из показателей их коррозионной стойкости, а также триботехнических свойств станет сквозная пористость [4, 26-33]. Кроме этого, поры как составная часть микрорельефа поверхности обеспечивают возможность его модифицирования жидкими или твердыми смазочными материалами, что позволяет снижать износ ответной детали в подвижных соединениях с покрытиями данного типа [1, 23, 31, 34-37].

Оксидно-керамические покрытия являются химически инертными и не проводят электрический ток [3, 4, 38]. В этом случае коррозионному разрушению вследствие проникновения агрессивной среды через сквозные поры покрытия, сформированного ПЭО, будет подвергаться металлическая основа [3, 39].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основании проведенных исследований [3, 40] можно сделать допущение, что сквозная

© Коломейченко А.В., Чернышов Н.С., Титов Н.В., Логачев В.Н., Электронная обработка материалов, 2016, 52(6), 25 - 29



Рис. 1. Схема коррозии металлической основы в зоне единичной поры под покрытием, сформированным ПЭО.

В соответствии с химической реакцией процесса коррозии имеется определенное соответствие между массами прокорродированного металла и продуктами коррозии. Введем коэффициент изменения массы:

$$m = \frac{\rho_{\rm n} V_{\rm n}}{\rho V},\tag{1}$$

где ρ_{π} и ρ – плотность продуктов коррозии и металлической основы, кг/м³; V_{π} и V – объемы продуктов коррозии и прокорродировавшего металла, м³.

Изменение давления р в коррозионной раковине в результате приращения объема продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО, примет вид:

$$dp = \frac{dV_{\rm n}}{V_{\rm n}} \cdot E_{\rm n\kappa},\tag{2}$$

где $E_{\rm пк}$ – модуль деформации продуктов коррозии, Па.

Началу образования продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО, в зоне поры предшествует инкубационный промежуток времени τ_u , в течение которого начинается коррозия металла. Начальные размеры полости $x_m = r$, $h = h_0$, давление p равно нулю.

При данных принятых начальных условиях интегрирование уравнения (2) дает выражение:

$$p = E_{\rm n\kappa} \ln V_{\rm n} + C_2, \qquad (3)$$

где С₂ – константа интегрирования.

Объем продуктов коррозии под выпуклостью определяется по формуле:

$$V_{\rm n} = \frac{\pi h}{6} \left(3x_{\rm M}^2 + h^2 \right), \tag{4}$$

где x_{M} и h – функции времени τ ; x_{M} – радиус коррозионной раковины, м; h – глубина коррозионной раковины, м.

Подставляя (4) в (3) и проведя ряд математических преобразований, учитывающих зависимость радиуса и глубины раковины от времени т [44], получаем выражение для определения давления продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО:

$$p = E_{\text{nk}} \ln \left\{ \left(\overline{t}\right)^2 \cdot \frac{4\overline{t} + 3\left(\frac{r}{h_0}\right)^2}{4 + 3\left(\frac{r}{h_0}\right)} \right\}, \text{ IIa},$$
(5)

где относительное время отрыва покрытия

$$\overline{t} = \frac{\tau - \tau_{u}}{\tau_{u}}, \qquad (6)$$

а инкубационное время τ_u оценивается величиной:

$$\tau_u = \frac{r\rho}{16\nu}, \,\mathrm{y},\tag{7}$$

где v – скорость коррозии (масса прокорродировавшего металла с единицы поверхности в единицу времени) принимается постоянной, кг/ч·м²; r – радиус поры в покрытии, м.

Образование и увеличение количества нерастворимых продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО, приводят к возникновению растягивающих напряжений в стенках образующейся выпуклости (рис. 2).



Рис. 2. Схема образования выпуклости на покрытии, сформированном ПЭО, под воздействием давления продуктов коррозии металлической основы.

Из условия равенства объемов плоского участка оксидного покрытия радиусом χ_{u} с толщиной δ и объема стенки выпуклости с толщиной δ_{1} находим эту толщину:

$$\pi \chi_{M}^{2} \delta = 2\pi R_{1} h_{1} \delta_{1}, \qquad (8)$$

где δ – толщина покрытия, м; R_1 – радиус выпуклости, м; h_1 – высота выпуклости, м; δ_1 – толщина стенки образовавшейся выпуклости, м.



Рис. 3. Частичный отрыв участков покрытия, сформированного ПЭО, от металлической основы, 20^x.

Откуда

$$\delta_1 = \frac{\chi_{\mathcal{M}}^2 \delta}{2R_1 h_1}.$$
 (9)

Равнодействующая сила F давления P уравновешивается реакцией N в контуре общей зоны контакта радиуса χ_{M} . Когда усилия N создадут напряжения, превышающие предел прочности материала покрытия, происходит его разрушение. Условие разрушения покрытия можно записать в виде:

$$N \ge \sigma \frac{\chi_{M}^{2} \delta}{2R_{1} h_{1}}, \qquad (10)$$

где σ – предел прочности покрытия, сформированного ПЭО, Па.

После преобразования условия (6) получаем зависимость для определения времени начала разрушения покрытия, сформированного ПЭО:

$$\overline{t} \ln\left[\overline{t}^{2}\left(1+0,02\overline{t}\right)\right] = \frac{16\delta\sigma\left(m\frac{\rho}{\rho_{n}}-1\right)}{rE_{n\kappa}\left[m\frac{\rho}{\rho_{n}}\left(m\frac{\rho}{\rho_{n}}-2\right)\right]^{2}}.$$
(11)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки полученной зависимости (11) провели исследования на коррозионную стойкость. Для экспериментов использовали коррозионный раствор хлористого натрия NaCl квалификации ЧДА (чистый для анализа), в который добавляли 0,5% концентрированной уксусной кислоты CH₃COOH, остальное составляла дистиллированная вода [45]. Исследования проводили с помощью лабораторного автоклава, согласно ГОСТ 9.308-85.

Образцы были изготовлены из алюминиевого сплава АК9ч и упрочнены ПЭО на рациональных режимах. Выбор марки сплава основывался на том, что данный материал широко применяют для изготовления деталей системы охлаждения и головок блоков цилиндров двигателей автомобилей.

Для определения влияния агрессивной среды на образцы их извлекали из автоклава один раз в



Рис. 4. Разрушение покрытия, сформированного ПЭО, под воздействием продуктов коррозии металлической основы, 20^x.

сутки на протяжении всей экспозиции, которая составляла 600 ч. Оценку коррозионных поражений образцов исследовали с помощью микроскопа сразу же после извлечения их из автоклава. Изменение линейных размеров образцов контролировалось с помощью рычажного микрометра и вихретокового толщиномера.

Начало изменения линейных размеров образцов произошло уже спустя 48 часов нахождения в автоклаве. Через 480 часов испытаний был зарегистрирован частичный отрыв участков покрытия от металлической основы (рис. 3). Спустя 500 часов произошло разрушение покрытия, сформированного ПЭО, в местах его «вздутий» под воздействием продуктов коррозии металлической основы (рис. 4). При этом наибольшее увеличение линейного размера (высота «мениска») до разрушения покрытия составляло 76-80 мкм. Диаметр отслоившихся участков покрытия составлял в среднем 1,3–1,8 мм.

Рентгеноструктурный анализ продуктов коррозии (рис. 5) металлической основы, обнаруженных под отслоившимся покрытием, показал, что это гидроксид алюминия Al(OH)₃.



Рис. 5. Продукты коррозии металлической основы под разрушившимся покрытием, сформированным ПЭО, 40^x.

Скорость коррозии *v* определялась с использованием экспериментальных точек зависимости высоты выпуклости от времени наблюдения процесса коррозии (рис. 6) по следующей формуле [39, 41]:

27

$$v = \frac{\rho}{2\tau} \left(\frac{h_1}{A} + \frac{r}{8} \right), \tag{12}$$

где А – коэффициент, определяемый по формуле:



Рис. 6. Сравнение расчетного и экспериментального значений продолжительности разрушения покрытия, сформированного ПЭО.

Подставляя в формулу (12) экспериментальные значения высоты выпуклости h_1 , полученные при соответствующей продолжительности коррозионных испытаний T_1 , скорость коррозии v составит 0,08 · 10⁻³ кг/ч · м².

В расчете также использовались следующие значения:

– толщина покрытия $\delta_{\Pi \ni O}$, принимаемая равной 120 мкм;

– предел прочности покрытия, сформированного ПЭО [σ_p] = 260 МПа [42];

плотность металла (алюминий)
 ρ = 2700 кг/м³ [43];

размер пор в покрытии 6 мкм (r = 3 мкм)
 [40];

– плотность продуктов коррозии (гидроксид алюминия) $\rho_{\pi} = 2420 \text{ кг/m}^3;$

– модуль деформации продуктов коррозии $E_{\text{пк}} = 17 \text{ M}\Pi a$ [46];

- коэффициент изменения массы m для реакции 4Al + 3O₂ + 6H₂O = 4Al(OH)₃ будет равен m = 3,22 [2].

После вычислений по уравнению (11) время начала разрушения покрытия, сформированного ПЭО, $T_1 = 510,3$ ч.

ВЫВОДЫ

При сравнении данных, полученных расчетным и экспериментальным путем (рис. 6), разница между ними составляет не более 5%. Поэтому уравнение (11) для определения времени начала разрушения покрытия, сформированного ПЭО, можно признать приемлемым для практических расчетов. Используя предложенную методику, можно прогнозировать продолжительность применения покрытия, сформированного ПЭО, в агрессивных средах до его разрушения (предельного состояния).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Коломейченко А.В., Логачев В.Н., Титов Н.В. *Технология машиностроения.* 2014, (9), 34–38.
- 2. Синявский В.С., Вальков В.Д. Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
- 3. Суминов И.В., Белкин П.Н. Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера. 2011. 512 с.
- Шатров А.С. Коррозия: материалы, защита. 2012, (4), 28–37.
- 5. Malyshev V.N., Volkhin A.M. J of Engineering Tribology. 2014, 228(4), 435–444.
- Krivonosova E.A., Gorchakov A.I., Scherbakov Yu.V. Welding International. 2014, 28(10), 816–819.
- Lei Wen, Yarning Wang, Ying Jin, Bing Liu et al. Surf Coat Technol. 2013, 228, 92–99.
- 8. Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г., Соловьева Н.Д. Физика и химия обработки материалов. 2015, (4), 45–49.
- 9. Прожега М.В., Смирнов Н.Н., Сомов О.В. и др. *Трения и смазка в машинах и механизмах.* 2015, (2), 44–48.
- 10. Киселева С.К., Зайнуллина Л.И., Абрамова М.М. и др. *Наука и образование*. 2015, (7), 115–128.
- 11. Сарапулова Т.А., Пономарев Е.А., Кривоносова Т.А. *Masters Journal*. 2015, (1), 16–21.
- 12. Кривоносова Е.А., Горчаков А.И., Щербаков Ю.В. *Сварочное производство.* 2013, (10), 14–17.
- 13. Кременский И.Г. Ремонт, восстановление, модернизация. 2014, (4), 33–36.
- Ли Р.И. Технологии восстановления деталей автотракторной техники. Учебное пособие. Липецк: ЛГТУ, 2014. 379 с.
- Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И. Известия Самарского научного центра РАН. 2013, (6), 469–472.
- Бутягин П., Односторонцева Т., Сафронова С. Наноиндустрия. 2013, (5), 48–51.
- 17. Горчаков А.И., Кривоносова Е.А. Тяжелое машиностроение. 2008, (7), 26–29.
- 18. Трушкина Т.В., Гирн А.В. *Вестник СибГАУ*. 2014, (1), 179–184.
- 19. Lei Wen. Surf Coat Technol. 2013, 228, 92-99.
- 20. Tongbo Wei. J Alloy Compd. 2005, 389, 169-176.
- 21. Бардин И.В., Баутин В.А., Дуб А.В. и др. Металлургия машиностроения. 2013, (1), 27–35.
- 22. Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И. *Сварочное производство.* 2015, (3), 47–49.
- 23. Полунин А.В., Ивашин П.В., Растегаев И.А. и др. Деформация и разрушение материалов. 2015, (2), 21–55.

- 24. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б. и др. Известия Томского Политехнического Университета. 2014, (2), 143–148.
- Тихоненко В.В., Шкилько А.М. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012, 2(13), 13–18.
- 26. Киселева С.К., Зайнуллина Л.И., Абрамова М.М. и др. *Вестник ИрГТУ*. 2014, (9), 181–185.
- 27. Wenbin Xue. *Surf Coat Technol.* 2007, **201**, 8695–8701.
- 28. Wenbin Xue. Appl Surf Sci. 2007, 253, 6118–6124.
- 29. Кривенков А.О., Крюков Д.Б., Чугунов С.Н. и др. Сборник статей Международной научнопрактической конференции «Наука, образование, общество: проблемы и перспективы развития» 31 июля 2015 г. Тамбов, 2015. С. 61–63.
- 30. Смирнова А.Ю., Штефан В.В. Коррозия: материалы, защиты. 2014, (8), 14–19.
- 31. Вольхин А.М., Малышев В.Н. Упрочняющие технологии и покрытия. 2014, (1), 27–32.
- 32. Раводина Д.В., Трушкина Т.В., Михеев А.Е. и др. Вестник СибГАУ. 2014, (5), 180–186.
- 33. Dehnavi V., Li Luan B., Shoesmith D., Liu X., Rohani S. *Surf Coat Technol*. 2013, **226**, 100–107.
- Коломейченко А.В., Логачев В.Н., Титов Н.В. и др. Техника и оборудование для села. 2014, (4), 30–35.
- 35. Krivonosova E., Gorchakov A.V. *Elektrotechnica & Electronica*. 2013, (5–6), 57–59.
- 36. Криштал М.М., Ивашин П.В., Полунин А.В. и др. *Вектор науки ТГУ*. 2015, (2), 86–93.
- 37. Basinyuk V.L., Kolomeichenko A.V., Mardosevich E.I., Titov N.V. *J Frict wear*+. 2005, **26**(3), 295–303.
- 38. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. М.: Советская Энциклопедия, 1988. 623 с.
- 39. Коломейченко А.В., Чернышов Н.С., Павлов В.З. *Техника и оборудование для села.* 2013, (6), 33–35.
- 40. Коломейченко А.В. *Труды ГОСНИТИ*. 2012, **110**(2), 43–48.

- 41. Коломейченко А.В., Титов Н.В., Логачев В.Н. и др. Технологии восстановления и упрочнения деталей сельскохозяйственной техники микродуговым оксидированием. Учебное пособие. Орел: Орел ГАУ, 2013. 131 с.
- 42. Мусин Р.А., Конюшков Р.А. Соединение металлов с керамическими материалами. М.: Машиностроение, 1991. 224 с.
- Альтман М.Б., Андреев Г.Н., Арбузов Ю.П. и др. Применение алюминиевых сплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
- 44. Коломейченко А.В. Технологии повышения долговечности деталей машин восстановлением и упрочнением рабочих поверхностей комбинированными методами с применением микродугового оксидирования: монография. Орел: Орел ГАУ, 2013. 230 с.
- 45. Фокин М.Н., Жигалова К.А. *Методы коррозионных испытаний металлов*. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
- 46. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. И.Л. Кнунянц и др. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.

Поступила 25.11.15 После доработки 31.03.16 Summary

The article suggests the method of determining the duration of the destruction of oxide ceramic coatings formed on the aluminum alloys by means of plasma electrolytic oxidation (PEO), under the pressure of corrosion products of the metal base. The experimental results testifying the theoretical statements set in the work are presented. Investigations were done by means of the digestion bomb according to GOST 9.308. Applying the suggested method it is possible to predict the duration of the use of a coating formed by PEO in an aggressive medium before its destruction.

Keywords: corrosion, corrosion resistance, coating, plasma electrolytic oxidation, corrosion products, aluminum hydroxide, aggressive medium, pressure, pore, metal base.

Новая методика расчета процессов в пластинчатом электрофильтре

И. П. Верещагин, ^{*}К. А. Смагин

Институт электроэнергетики, МЭИ,

ул. Красноказарменная, 14, г. Москва, 111250, Россия, ^{*}e-mail: <u>smaginka@mpei.ru</u>

Представлена новая методика расчета движения частиц в турбулентных потоках. Существующий в настоящее время метод Эйлера не позволяет точно учитывать зарядку частиц, а метод Лагранжа обладает высокими вычислительными затратами. Новый подход к этой проблеме основан на распределении концентрации частиц в турбулентной струе, распространяющейся из точечного источника. Методика учитывает разброс зарядов и требует малых вычислительных затрат.

Ключевые слова: электрофильтр, численное моделирование, зарядка частиц, турбулентный поток.

УДК 621.359.42

ВВЕДЕНИЕ

Пластинчатые электрофильтры являются основным средством очистки от золы отходящих газов ТЭС, работающих на угле [1]. Несмотря на простоту конструкции, процессы в электрофильтрах достаточно сложны. Они характеризуются взаимодействием турбулентного потока газа, коронного разряда и находящихся в них частиц золы [2]. Частицы золы переносятся турбулентным потоком газа вдоль электрофильтра, заряжаются в поле коронного разряда и движутся к электроду. Стохастический осадительному характер скоростей турбулентного потока определяет разброс в зарядах частиц и влияет на распределение их концентрации между электродами электрофильтра.

Первые попытки рассчитать распределение концентрации заряженных частиц в турбулентном потоке в поле плоского конденсатора отражены в [2]. Далее работы были продолжены применительно к моделям пластинчатого и трубчатого электрофильтров [3–5]. Основой для расчетов были уравнения неразрывности для потока частиц. К сожалению, принятая в расчетах модель зарядки частиц не позволяла адекватно учесть возможность разброса зарядов.

В настоящее время для расчета движения частиц в турбулентных потоках используются два основных метода: метод Лагранжа, реализуемый в виде расчетов траекторий частиц в турбулентной среде, и принцип Эйлера, который сводится к решению уравнения неразрывности для потока частиц [6]. При траекторном подходе его использование для расчета движения частиц в реальных электрофильтрах пока ограничено требуемыми очень большими вычислительными ресурсами [7]. В расчетах на основе уравнения неразрывности проблемы возникают с учетом процесса зарядки частиц в турбулентной среде. Предлагаемый в данной работе вероятностный подход к решению задачи лишен этого недостатка.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА

Схема пластинчатого электрофильтра представлена на рис. 1. Поток газа, содержащий частицы золы, поступает в канал электрофильтра, в котором между проводами и плоскими электродами создается коронный разряд. Частицы заряжаются и под действием поля выводятся из потока, осаждаясь на некоронирующих электродах.



Рис. 1. Схема канала пластинчатого электрофильтра.

Распределение параметров коронного разряда для системы «ряд проводов между плоскостями» рассчитывалось по методу разложения в ряд с учетом нулевого и первого приближений [2, 8, 9].

 $E_{\kappa x} = \frac{U\pi\sqrt{A}}{2dr^2} \sin\left(2x_1\right), \ E_{\kappa y} = \frac{U\pi\sqrt{A}}{2dr^2} \sinh\left(2y_1\right),$

Напряженность поля:

где

$$A = C_{2} + C_{1} \ln \left(r^{2} + \sqrt{1 + r^{4}} \right),$$

$$C_{1} = \frac{I}{2\pi^{3} (U / d)^{2} k\varepsilon_{0}},$$

$$C_{2} = \left(\frac{E_{0} r_{0}}{U} \right)^{2},$$

© Верещагин И.П., Смагин К.А., Электронная обработка материалов, 2016, 52(6), 30-34.

$$x_{1} = \frac{\pi x}{d}, y_{1} = \frac{\pi y}{d},$$
$$r^{2} = \sin^{2}(x_{1}) + \operatorname{sh}^{2}(y_{1}),$$
$$\theta = \operatorname{arctg}(-\operatorname{tg}(x_{1})\operatorname{cth}(y_{1})).$$

Плотность объемного заряда:

$$\rho = -\varepsilon_0 Uk (f_0 - f_1 \cos 2\theta),$$

$$f_0 = \frac{-C_1}{\sqrt{A(1 + r^4)}}, f_1 = \varphi_1 " + \frac{\varphi_1'}{r} - \varphi_1 \frac{4}{r^2}$$

Для расчета f_1 численно решалось обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$f_{1}'\left[(1+r^{4})\varphi_{0}'+\frac{3}{2}r^{2}\varphi_{1}'\right]+$$

$$+f_{1}\left[2(1+r^{4})f_{0}+2r^{3}\varphi_{0}'+\frac{3}{2}r^{2}f_{1}+\frac{3}{2}r\varphi_{1}'+3\varphi_{1}\right]+$$

$$+\varphi_{1}'\left[(1+r^{4})f_{0}'+2r^{3}f_{0}\right]+2f_{0}\left[r^{2}f_{0}+r\varphi_{0}'\right]+2r^{2}\varphi_{0}'f_{0}'=0$$

с граничными условиями: $\varphi_1(R_1) = \varphi_1(R_2) = \varphi_1'(R_1) = 0$, где $\varphi_0' = -A^{0,5}/r$, $R_1 = \pi r_0/d$, $R_2 = \pi h/d$.

Ток коронного разряда на единицу длины провода (при $h/d \ge 0.75$)

$$I = 2\pi^{3}k\varepsilon_{0}d^{-2}C\left(1 + B\sqrt{\frac{r_{0}}{d}}\right)U(U - U_{0}),$$

$$B = 1,75, C = \left[1,7 \cdot 10^{-2}\left(h/d - 0,59\right)^{-1}\right] - 7 \cdot 10^{-2}$$

где k – подвижность ионов; U_0 – начальное напряжение.

К необходимым исходным данным относятся также гидродинамические характеристики потока газа в канале электрофильтра, прежде всего распределение средней скорости потока по сечению канала u_{π} и коэффициента турбулентной диффузии D_{π} .

Предположим, что во всех сечениях канала распределения скорости одинаковые. В соответствии с рекомендациями [10] для прямоугольного канала они могут быть приняты:

 в ламинарном подслое вблизи осадительного электрода (y₊ < 5):

$$u/u^* = y_+,$$

− в промежуточном (буферном) подслое $(5 \le y_+ \le 30)$:

$$u/u^* = 11,5 \lg\left(\frac{y_+}{5}\right) + 5,0,$$

– в турбулентном ядре потока ($y_+ \ge 30$):

$$u/u^* = 5,75 \lg y_+ + 5,5,$$

где u^* – характерная скорость турбулентных пульсаций скорости в ядре потока, $y_+ = yu^*/v$,

 $u^* = 0.2u_{\rm n}/Re^{1/8}$, *y* – расстояние до стенки канала, $Re = u_{\rm n}2h/v$, *v* – кинематическая вязкость газа.

Чем больше значение числа Рейнольдса, тем ближе распределение скорости к равномерному.

Коэффициент турбулентной диффузии *D*_т также мало изменяется по сечению канала электрофильтра, за исключением ламинарного подслоя у электродов. В результате анализа литературных источников в [2] рекомендуется:

$$\frac{D_{T}}{v} = \begin{cases}
9,3y_{+}^{3}, y_{+} \leq 26,33, \\
0,7\left(1 - \frac{y_{+}}{h_{+}}\right) - 1,8, \ 26,33 \leq y_{+} \leq 0,23h, \\
\frac{0,13hu^{*}}{v}, y_{+} \geq 0,23h.
\end{cases}$$
(1)

В формуле (1) не учтено влияние проводов как дополнительного возмущающего фактора. Однако этим влиянием можно пренебречь из-за малого диаметра проводов, что подтверждено экспериментами [11]. Важно другое – влияние гидродинамическое, которое получило название влияние электрического ветра. Экспериментальные данные [12] свидетельствуют, что при скорости потока 1 м/с и напряжении на электрофильтре 50 кВ направленным потоком электрического ветра можно пренебречь, но коэффициент турбулентной диффузии увеличивается в (1,6-2,1). Об увеличении D_T свидетельствуют также расчеты, выполненные с помощью программы Fluent [13]. Пока данных недостаточно, чтобы достоверно оценить степень увеличения *D*_T, но ясно, что в расчетах процессов это увеличение следует учитывать.

Еще одна особенность связана с влиянием турбулентности – необходимо учитывать эффект «пересечения траекторий» [14]. Он выражается в уменьшении коэффициента турбулентной диффузии частиц золы, которые не только переносятся потоком, но и перемещаются одновременно под действием электрического поля в поперечном направлении к осадительным электродам. Наличие скорости дрейфа уменьшает взаимодействие частиц с пульсациями скорости потока (рис. 2) [6]. Отметим, что малый размер частиц ($d_4 \leq 50$ мкм) позволяет пренебречь их инерционными свойствами и считать увлечение турбулентными пульсациями скорости полным.

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ МЕТОДИКИ

Перейдем к изложению новой методики. Обобщением траекторного подхода и расчетов на основании уравнения неразрывности для потока частиц является стохастическое описание процессов в электрофильтре. Введем в пространстве между электродами прямоугольную сетку с шагом Δx и Δy (рис. 2).



Рис. 2. Турбулентная струя от *j*-го интервала *i*-го слоя: $E_{\kappa y}$ – напряженность поля коронного разряда вдоль оси *y*.

Пусть для произвольного интервала $\Delta y_{i,j}$ частицы размером $2r_u$ имеют концентрацию $N_{i,j}$ и заряд $q_{i,j}$. Двигаясь в турбулентном потоке вдоль оси x и в поле коронного разряда вдоль оси y, частицы смещаются на шаг Δx и распределяются по элементам Δy слоя i+1. Соответственно, если частицы обладают начальным зарядом $q_{i,j}$, то для каждого интервала $\Delta y_{i+1, j}$ в результате дополнительной зарядки частиц будет иметь место распределение частиц по величине заряда.

В основу метода положено распределение концентрации частиц в струе, распространяющейся из интервала в турбулентном потоке газа и поле коронного разряда. Выражение для такого распределения, полученное интегрированием формулы для точечного источника [15] и смещением распределения на величину $\Delta y_{op} = v_{op} \sqrt{\Delta y/u_n}$, имеет вид:

$$\frac{N(x, y)}{N_0} = 0.5 \left\{ \operatorname{erf} \left[a \left(y + \Delta y_{\partial p} + 0.5 \Delta y \right) \right] - (2) - \operatorname{erf} \left[a \left(y + \Delta y_{\partial p} - 0.5 \Delta y \right) \right] \right\},$$

где $a = (u_{\rm n}/(4D_{\rm r}x))^{0.5}$, N_0 – начальная концентрация. Выражение, стоящее справа от знака равенства в (2), имеет смысл вероятности перехода частицы, находящейся в интервале шириной Δy , в точку с координатами *x*, *y*. Поскольку на большом расстоянии от оси струи концентрация пренебрежимо мала, то распределение частиц в струе можно ограничить интервалом [- Δy_{nped} , Δy_{nped}]:

$$\Delta y_{npeo} = \frac{1}{a} \sqrt{\ln \frac{a \Delta y}{K_m \sqrt{\pi}}},$$

где $K_m = N(\Delta x, \Delta y_{nped} + \Delta y_{dp})/N_0$. Смещение частиц Δy_{dp} в формуле (2) определяется скоростью дрейфа в поле коронного разряда с учетом подзарядки их на интервале Δx . Движение частиц предполагается безынерционным. Скорость v_{dp} у определяется из уравнения:

где

$$F_{c} = \frac{24}{\text{Re}_{u}} \left(1 + \frac{\text{Re}_{u}^{2/3}}{6} \right) \frac{\gamma v_{\partial p y}^{2}}{2} S, \text{ Re}_{u} = \frac{v_{\partial p y} 2r_{u}}{v},$$

 $E_{\kappa v}q = F_c$,

причем здесь v -коэффициент кинематической вязкости газа; $\gamma -$ плотность газа, $S = \pi r_q^2 -$ площадь поперечного сечения частицы. Заряд частиц определяется по его значению в начале интервала Δx и приращению заряда на интервале по формулам [16]. Значения концентрации и зарядов частиц на каждом элементе Δy слоя *i*+1 вычисляются как сумма вкладов от всех элементов слоя *i*. В результате для каждого элемента нового слоя определяются концентрация частиц и распределение их по величине заряда. По статистическим параметрам распределений далее следует найти три характерных значения заряда q_{cp} , $q_{cp} + \sigma_q$, $q_{cp} - \sigma_q$. Эти значения используются как начальные на следующем шаге Δx .

Поток частиц на осадительный электрод на интервале Δx :

$$F_{oc i} = N_{oc} v_{\partial p \ y \ i} \Delta x_i.$$

Достоверность разработанной методики была подтверждена сопоставлением с расчетами по уравнению неразрывности потока частиц при заданном значении их заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

В качестве примера расчетов по предлагаемой методике выбран пластинчатый электрофильтр с проволочными коронирующими электродами, имеющий параметры: $r_{np} = 0,5$ мм, h = d = 120 мм. Условия расчетов: U = 50 кВ, $u_{\Pi} = 1,0$ м/с, $r_{q} = 2,0$ мкм, шаг сетки $\Delta x = \Delta y = 0,5$ мм, начальное сечение (x = 0) принято посередине между проводами, концентрация частиц $N_0 = 1,0$ при x = 0. Начальное значение заряда частиц принималось близким к нулю. Характерное время расчета до сечения x = 120 мм составило 5 с.

Результаты расчетов представлены на рис. 3–9. Распределения относительной концентрации частиц в сечениях расположены в зависимости от длины электрофильтра (рис. 3).

На начальном участке, когда происходит зарядка частиц (до x = 60 мм), они более или менее равномерно распределены между электродами. На втором участке появляется область, свободная от частиц вблизи провода, связанная с отталкивающим действием коронирующего электрода на частицы. Распределения имеют максимум, который с ростом x смещается к плоскости. Для частиц размером $2r_{y} = 4$ мкм протяженность участка составляет примерно 500 мм.



Рис. 3. Распределения концентрации частиц в сечениях при разных *х*.



Рис. 5. Функции распределения частиц по величине заряда в различных точках канала электрофильтра. Сплошная кривая соответствует нормальному распределению, построенному по расчетным значениям q_{cp} и σ_{a} .



Рис. 7. Распределения коэффициента вариации зарядов частиц для интервалов Δy в сечениях при разных *х*.



Рис. 4. Зависимость потока частиц в сечении $F/F_{\text{нач}}$ и потока осаждения $F_{\text{ос}}/F_{\text{нач}}$ от *x*.



Рис. 6. Распределения среднего заряда частиц $q_{cp}/q_{npe\partial.Ecp}$ для интервалов Δy в сечениях при разных *x*.



Рис. 8. Распределения по длине электрофильтра заряда $q_{cp n\pi}/q_{nped.Ecp}$ и скорости дрейфа частиц у плоскости $v_{dp. n\pi}$.



Рис. 9. Распределение отношения концентрации у плоскости к средней по длине электрофильтра.

Зависимости относительного потока частиц на выходе $F/F_{\rm нач}$ и количества осажденных частиц $F_{\rm oc}/F_{\rm нач}$ от длины электрофильтра представлены на рис. 4. Зависимость $F_{\rm oc}/F_{\rm нач}$ в логарифмических координатах представляет собой два линейных участка, причем второй соответствует более крутому спаду (максимум концентрации частиц имеет место вблизи осадительного электрода).

Для каждого интервала Δy получены распределения частиц по величине заряда. Расчетные ступенчатые распределения хорошо соответ-

ствуют нормальному закону с соответствующими параметрами q_{cp} и σ_q (рис. 5). Распределения относительной величины среднего заряда частиц $q_{cp}/q_{nped.Ecp}$ ($q_{nped.Ecp}$ – предельный заряд частицы при $E_{cp} = U/h$) для интервалов Δy в сечениях в зависимости от длины электрофильтра представлены на рис. 6. Распределения в сечениях с ростом х стремятся к равномерным. Следует отметить, что в сечениях вблизи проводов частицы практически отсутствуют. Соответствующие зависимости для коэффициента вариации $K_{q v} = \sigma_q / q_{cp}$ (рис. 7) свидетельствуют, что статистический разброс зарядов частиц приобретает наибольшее значение на начальном участке, когда происходит основное изменение заряда. При $x \ge 50$ мм разброс зарядов практически отсутствует.

Важной характеристикой процесса в электрофильтре являются зависимости заряда и скорости частиц вблизи плоскости от длины электрофильтра (рис. 8) и коэффициента неравномерности распределения частиц в сечениях электрофильтра $\chi = N_{oc}/N_{cp}$, равного отношению концентрации частиц у плоскости к их средней концентрации в сечении (рис. 9).

То обстоятельство, что заряд частиц у плоскости за исключением начального участка остается практически постоянным по длине электрофильтра и равным 0,93 от предельного заряда при средней напряженности и что коэффициент неравномерности χ имеет простое ступенчатое изменение, открывает путь для разработки упрощенной методики расчета степени очистки газа в электрофильтре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная новая методика расчета процессов в электрофильтрах, позволяющая учесть вероятностный разброс зарядов частиц, занимает сравнительно небольшое время расчета процессов в электрофильтрах реальной длины (до 1 часа). Расчетные распределения концентрации частиц в сечениях на разном расстоянии от входа изменяются от равномерного до существенно переменного, когда максимум концентрации имеет место у плоскости. Распределения частиц по величине заряда соответствуют нормальному закону. Разброс зарядов частиц имеет место только в начальной части электрофильтра, в основной части коэффициент вариации составляет менее 0,05. Расчет процессов в этом случае можно производить без учета разброса зарядов частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Верещагин И.П., Левитов В.И. и др. Дымовые электрофильтры. М.: Энергия, 1980. 448 с.
- 2. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М.М. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.
- 3. Мирзабекян Г.З., Григорьев И.Н. Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. 1975, (2), 51-60.
- Гриорьев Н.Н., Ковалев В.Д., Мирзабекян Г.З. Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. 1976, (4), 75–84.
- 5. Мирзабекян Г.З., Ермилов И.В. Электричество. 1976, (3), 36–40.
- 6. Schmid H.-J., Vogel L. *Powder Technol.* 2003, **135–136**, 118–135.
- 7. Farnoosh N., Adamiak K., Castle G.S.P. *IEEE T Dielect El In.* 2011, **18**, 1439–1452.
- 8. Верещагин И.П., Семенов А.В. Электрические поля в установках с коронным разрядом. М.: МЭИ, 1984. 100 с.
- 9. Верещагин И.П., Смагин К.А., Тимофеев Е.М., Ковалев Д.И. *Новое в российской электроэнергетике*. 2013, (5), 18–30.
- 10. Лойцянский Л.Г. *Механика жидкости и газа*. М.: Дрофа, 2003. 840 с.
- 11. Suda J.M., Ivancsy T., Kiss I. Proc. Int. Conf. microCAD'05. 2005, 9–11.
- 12. Верещагин И.П., Гоник А.Е. *Труды МЭИ*. 1975, (224), 72–75.
- 13. Schmid H.-J. *Powder Technol.* 2003, **135–136**, 136–149.
- 14. Csanady G.T. J Atmos Sci. 1963, 20(3), 201-208.
- 15. Фукс Н.А. *Механика аэрозолей*. М.: АН СССР, 1955. 352 с.
- 16. Lawless P.A. J Aerosol Sci. 1996, 27(2), 191-215.

Поступила 04.09.15 После доработки 08.06.16 Summary

The novel technique presented in this paper is based on parameters of a turbulent jet spreading from a point source. This technique takes into account stochastic dispersion of particle charges and has a low computational cost.

Keyword: electrostatic precipitator, numerical modelling, particle charging, turbulent flow.

Исследование структуры ЭГД-течений в системе электродов «лезвие-плоскость» при помощи PIV-метода

*Ю. К. Стишков, А. А. Ситников, В. А. Чирков

Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб., 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034, Россия, ^{*}e-mail: <u>y.stishkov@spbu.ru</u>

Представлены экспериментально измеренные поля скоростей электрогидродинамических (ЭГД) течений и соответствующие вольт-амперные характеристики в широком диапазоне напряжений (от 1 до 27 кВ) при обеих полярностях. Измерения проводились с помощью метода лазерной анемометрии (или PIV-метода) с высоким пространственным разрешением (около 50 точек на мм²). В качестве рабочей жидкости использовался органический диэлектрик – оливковое масло. Дано детальное описание структуры ЭГД-течений при различных напряжениях и приведены осевые и профильные распределения скорости. Зарегистрирован особый случай, когда в кювете одновременно существуют два противоположно направленных потока, связанных с доминированием разных механизмов зарядообразования. Показано, что распределение скорости в сечении вдоль заостренного электрода является неоднородным. Полученные экспериментальные поля скоростей могут использоваться для количественной верификации компьютерной модели ЭГД-течений.

Ключевые слова: электроконвекция, электрогидродинамика, инжекция, слабопроводящая жидкость, распределение скорости.

УДК 532.5+537.571

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были опубликованы [1-3] результаты экспериментальных исследований структуры электрогидродинамических (ЭГД) течений в системе электродов «провод над плоскостью», полученные методом траекторий, или так называемым PTV-методом [4]. Метод траекторий позволяет исследовать только стационарные ЭГД-течения и требует значительного времени для их обработки. Основные опубликованные результаты касались систематических исследований ЭГД-течений в трансформаторном масле без и с примесями бутанола. Измерения были проведены в широком диапазоне напряжений от порога возникновения течений до пробоя, показано, что ЭГД-течения имеют пороговый характер, а также неразвитый и развитый режимы [1]. Была выявлена и описана [2] зонная структура центральной струи ЭГД-течения, а также экспериментально установлена экстремальная зависимость расхода (средней скорости) в центральной струе от концентрации примесей (низковольтной проводимости жидкости) [3].

В отличие от более ранних работ настоящее исследование проведено с помощью метода лазерной анемометрии, или так называемого PIV-метода (particle image velocimetry) [4], с использованием современной установки Flow Master от компании La Vision и усовершенствованной методики исследования динамических вольт-амперных характеристик [5]. Ввиду все возрастающего интереса к ЭГД-устройствам с протяженными электродами, которые, в частности, используются в ЭГД-теплообменниках [6], была рассмотрена система «лезвие-плоскость». Подобная конфигурация удобна для экспериментального изучения прежде всего тем, что ЭГДтечения в ней фактически имеют двумерную структуру и, кроме того, обладают высокой стабильностью в широком диапазоне напряжений. Одновременно это обусловливает то, что данная система уже рассматривалась в работах других авторов [7-9], где были исследованы базовые характеристики ЭГД-течений, проанализировано влияние визуализирующих частиц, а также рассмотрен переходной процесс формирования ЭГД-течения. Однако сама структура центральной струи была получена со сравнительно низким пространственным разрешением, не исследован переход между неразвитым и развитым режимами, а также не проверялась однородность распределения скорости в продольном (ориентированном вдоль лезвия) сечении. Кроме того, различие между данным исследованием и циклом работ [7-9] состоит также в использовании жидкостей с сильно различающимися (практически на два порядка) значениями низковольтной проводимости. За счет этого в проведенных экспериментах ЭГД-течения могли вызываться двумя разными механизмами зарядообразования – инжекцией при пониженной проводимости и эффектом Вина – при повышенной.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

PIV-метод лишен недостатков, присущих методу траекторий, однако требует достаточно

сложной аппаратуры и специального программного обеспечения. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Стенд состоит из управляемого высоковольтного источника ВИДН-30 (1), персонального компьютера (б) и установки FlowMaster, в состав которой входят двухимпульсный Nd-YAG лазер (4), камера ImageProX (2), блок синхронизации (5) и пульт ручного управления. Исследуемая жидкость заливается в специальную измерительную ячейку (3) из оргстекла с системой электродов «лезвие-плоскость», изготовленных из стали. Данная геометрия характеризуется сильной неоднородностью распределения электрического поля, что позволяет создать необходимые условия для активации высоковольтных механизмов зарядообразования, но в то же время избежать жидкости. раннего электрического пробоя Напряжение и ток измеряются при помощи двух отдельных быстродействующих АЦП. В настоящей работе в качестве высоковольтного электрода используется промышленное лезвие с радиусом закругления 10 ± 1 мкм и длиной 6 см, а в качестве рабочей жидкости – оливковое масло. Его свойства: низковольтная проводимость 40 пСм/м, относительная диэлектрическая проницаемость 2,85, плотность 910 кг/м³, динамическая вязкость 0,07 Па.с. Искусственные примесные добавки не применялись.



Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

Для оценки значения напряженности электрического поля на поверхности высоковольтного электрода было проведено численное моделирование электростатической задачи (без учета объемного заряда) с помощью метода конечных элементов. На рис. 2а представлено рассчитанное распределение электрического поля вдоль пути, проведенного по поверхности лезвия: от заострения к верхней части (схематическое изображение пути представлено на рис. 2б). Напряженность электрического поля имеет выраженный максимум у заострения, где ее значение составляет около 250 кВ/см при межэлектродной разности потенциалов 10 кВ. Однако столь большие значения достигаются лишь на самом заострении, и напряженность очень быстро спадает при движении вдоль поверхности электрода.

Для сравнения на рис. 2а также представлено аналогичное распределение напряженности электрического поля, получаемое при замене лезвия на иглу с сохранением профиля сечения электрода (то есть при переходе от двумерной модели к осесимметричной). Оба распределения имеют качественное сходство между собой, однако есть одно важное отличие. При одном и том же значении радиуса закругления электрода напряженность электрического поля, а следовательно, и степень неоднородности его распределения в случае лезвиеобразного электрода оказываются на порядок меньше, чем в случае игольчатого. В результате по мере удаления от острия лезвия (при движении от точки «А» к точке «В», рис. 2б) напряженность стремительно снижается и становится меньше среднего значения в межэлектродном промежутке (МЭП), то есть меньше 10 кВ/см. В таких условиях возникновение инжекции с боковой поверхности электрода (выше точки «Б» на рис. 2б) становится практически неосуществимым, что принципиально отличает данную систему электродов от системы «игла-плоскость», в которой инжекция может происходить вдоль всей боковой поверхности, вызывая боковые выбросы заряда и нестабильности течения [10].

Для исследования токовых характеристик в настоящей работе используется метод так называемых динамических вольт-амперных характеристик (ДВАХ) [5], для снятия которых к ячейке с жидкостью прикладывается линейно изменяющееся напряжение и измеряется ток. Экспериментально измеряемый ток в данном случае представляет собой сумму двух компонент: емкостной и ионной. Первая из них зависит лишь от емкости системы электродов и не связана с движением ионов в МЭП, поэтому она вычитается из полученной осциллограммы тока, а для построения ДВАХ оставляется только вторая компонента. Данная методика имеет ряд особенностей и преимуществ, среди которых высокая чувствительность, быстрота сбора данных и простота (по сравнению с другими способами диагностики состояния диэлектрических жидкостей). Детали экспериментальной реализации данной методики можно найти в [5].

РІV-МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕЧЕНИЙ

Метод лазерной анемометрии визуализирующих частиц (или PIV-метод) работает на принципе статистического анализа смещения ансамбля частиц. На рис. 3 представлена оптическая схема установки. Специальная цилиндрическая


Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля вдоль лезвия при напряжении 10 кВ (а) и схематическое изображение пути, вдоль которого построено распределение (б).



Рис. 3. Схема, иллюстрирующая принцип работы PIV-метода.

линза создает оптический нож с шириной (в поперечном направлении) 0,5-1 мм. Изображение исследуемой области с визуализирующими частицами регистрируется видеокамерой с разрешающей способностью по интенсивности, равной 14 бит, и размером матрицы 1200×1600, и обрабатывается потом в коммерческой программе DaVis. Пространственное разрешение при типовом геометрическом размере 12×16 мм составляет 100×100 пикселей на 1 мм². При использовании сканирующего окна с размером 24×24 пикселя и пересечением окон на 50% данное пространственное разрешение соответствует $7 \times 7 = 49$ векторам скорости, получаемым для каждого мм². Во всех экспериментах использовалась концентрация визуализирующих частиц 0.2 г/л.

Для применения PIV-метода производится съемка двух последовательных кадров, во время записи которых подаются две короткие вспышки лазера. Время между вспышками лазера выбирается таким образом, чтобы смещение частиц между кадрами было многократно меньше характерного расстояния, на котором происходит изменение скорости течения. Обработка данных производится с помощью адаптивного алгоритма за несколько итераций. При этом два последовательных кадра разбиваются на сектора, для каждого из которых с помощью операции кросскорреляции вычисляется наиболее вероятное смещение. Полученные значения смещений преобразуются в векторы. Далее с помощью программного анализа поля скоростей производится удаление ошибочных значений. В результате работы описанного алгоритма получается распределение скоростей визуализирующих частиц, которое отождествляется со скоростью движения жидкости.

В отличие от ранее опубликованных работ [1-3], в которых скорость течения определялась по линиям тока жидкости, относящимся к различным кадрам, в настоящем подходе получаемые данные являются практически мгновенными снимками распределения скоростей во всем межэлектродном промежутке. Поэтому любые локальные флуктуации скорости, связанные с неоднородным поступлением заряда в центральную струю, отражаются в структуре мгновенных снимков поля скоростей. В процессе проведения исследований было снято и обработано несколько сотен мгновенных распределений скорости при различных напряжениях и двух полярностях острия и проведен их анализ.

На рис. 4 приведены мгновенное (рис. 4а) и осредненное (рис. 4б) распределения скорости ЭГД-течений в кювете при напряжении 27 кВ.



Рис. 4. Мгновенные (а) и усредненные (б) контурные графики скорости и линии тока жидкости при напряжении 27 кВ.

Анализ мгновенных характеристик показал, что при приложении к электродам постоянного напряжения из диапазона 5-25 кВ от электродалезвия к плоскости возникает стационарный поток жидкости (оливкового масла). В отличие от очищенного трансформаторного масла в данной системе не наблюдается существенных флуктуаций скорости. Структура поля скоростей ЭГД-потока остается практически неизменной и зависит только от напряжения. Поэтому далее результаты, полученные путем приводятся осреднения множества отдельных мгновенных кадров. Зоной интереса течения является центральная струя, то есть узкая полоска жидкости. простирающаяся ОТ лезвиеобразного электрода к плоскому. В этой области происходит перенос заряда между лезвиеобразным и плоским электродами, и поэтому она является зоной силового воздействия.

В данном исследовании для визуализации течений использовались полые шарики из боросиликатного стекла, которые являются распространенными частицами для проведения РІV-измерений. Поскольку влияние стеклянных шариков на токовые характеристики и измеряемую скорость ЭГД-течений в схожих системах электродов было изучено ранее [9, 11], то здесь приведем лишь оценку погрешности осреднения скорости. На рис. 5 представлены осевые и профильные распределения скорости и относительной погрешности ее измерения при проведении осреднения по 20 наборам данных при напряжении 27 кВ. Как видно из соответствующих графиков, погрешность осреднения в большей части межэлектродного промежутка в области центральной струи мала и не превышает нескольких процентов. Зоны повышенной погрешности расположены лишь там, где скорость потока пренебрежимо мала – в самом низу струи (рис. 5а) и в области центров завихрений (рис. 5б). Таким образом, в области наибольшего интереса относительная погрешность осреднения скорости невелика, поэтому полученные результаты имеют количественный характер и могут, например, использоваться для верификации компьютерных моделей ЭГД-течений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поля скоростей и линии тока жидкости при отрицательной полярности электрода-лезвия представлены на рис. 6 и 4б. В диапазоне малых (допороговых) напряжений наблюдаются два очень медленных (около 0,1 мм/с) потока: в верхней части кюветы локализовано течение, направленное вверх вдоль поверхности лезвия, а в нижней части расположен микропоток, направленный от лезвия к противоэлектроду (рис. 6а). Нижний микропоток обусловлен активацией высоковольтных механизмов зарядообразования (инжекции или диссоциации, усиленной электрическим полем), в результате чего у заострения электрода-лезвия формируется область гомозаряда И возникает «классическое» ЭГД-течение. В свою очередь, верхний встречный поток обусловлен наличием неравновесного приэлектродного гетерослоя около верхней части лезвия [12, 13]. Именно на основе данного физического эффекта был создан целый ряд ЭГДнасосов, исследованных как экспериментально [14], так и теоретически [15]. Особый интерес представляет тот факт, что в рассматриваемой системе электродов оба типа ЭГД-течений были зарегистрированы одновременно. Ранее подобная структура была получена лишь в численном эксперименте [16], где показано, что она обусловлена неоднородным распределением напряженности электрического поля по поверхности заостренного электрода.

При повышении напряжения и по мере усиления инжекции встречное течение вдоль поверхности лезвия постепенно исчезает и остается



Рис. 5. Линейные распределения скорости жидкости (*1*), нормированной на максимальное значение, и относительной погрешности осреднения (2) вдоль осевого (а) и профильного (б) путей; осевой путь проведен вертикально от заострения лезвия до центра плоскости, профильный – горизонтально между центрами завихрений.



Рис. 6. Контурные графики скорости и линии тока жидкости при напряжениях 1 (а) и 8 кВ (б) при отрицательной полярности.

только один поток, направленный от лезвия вниз. Подобное изменение структуры течения связано со сменой полярности приэлектродного слоя, что детально описано в теоретической работе [17]. Соответствующее напряжение можно считать порогом возникновения ЭГД-течений инжекционного типа. Отметим, что для протяженных электродов переход к инжекционному течению происходит в некотором диапазоне напряжений: в рассмотренном случае в интервале 1-2 кВ. В этом диапазоне напряжений течение имеет неразвитый характер, при этом центральная струя, стартующая с электрода-лезвия, не доходит до противоэлектрода, а растекается в межэлектродном промежутке. При более высоких напряжениях центральная струя достигает противоэлектрода (рис. 6б), а течение становится развитым. В развитом режиме при увеличении напряжения (рис. 4б) скоростная структура центральной струи остается неизменной, изменяется только величина средней скорости течения. Инжекционный поток представляет собой узкую центральную струю, направленную от лезвия к противоэлектроду, в котором зона ускорения расположена под лезвиеобразным электродом, и два возвратных вихря слева и справа от плоскости симметрии течения. Следует отметить, что усредненные распределения практически неотличимы от мгновенных.

Описанные особенности, а также зонная структура центральной струи ЭГД-течения особенно отчетливо прослеживаются на осевых и профильных распределениях скорости, представленных на рис. 7. В режиме неразвитого течения непосредственно под электродом расположена короткая область ускорения, сразу переходящая в зону торможения, в то время как в случае развитого течения область ускорения переходит в зону квазиоднородного течения, в пределах которой скорость вдоль линий тока практически не изменяется. Эта зона занимает большую часть МЭП и у противоэлектрода сменяется областью торможения. Наличие зоны квазиоднородного течения косвенно подтверждает, что инжекционное зарядообразование в является преобладающим, данной системе поскольку, согласно [18, 19], в случае проявления эффекта Вина скорость центральной струи



Рис. 7. Осевые (а) и профильные (б) распределения скорости в центральной струе ЭГД-течения с разрешением 85 точек на график при напряжениях, кВ: I - 1; 2 - 2; 3 - 8 и 4 - 27 (при отрицательной полярности).



Рис. 8. Контурные графики скорости и линии тока жидкостей при напряжениях 11 (а) и 27 кВ (б) при положительной полярности.

должна спадать на протяжении большей части МЭП.

На рис. 76 приведены профили скорости центральной струи на уровне центров завихрений при двух напряжениях. Экспериментальные точки для различных напряжений совершенно точно описываются единой гауссовой зависимостью. Профили скорости центральной струи при различных напряжениях практически совпадают, что свидетельствует о неизменной толщине силовой зоны течения, то есть заряженной струйки, текущей от лезвия к плоскому электроду. Все распределения имеют плотную насыщенность экспериментальными точками как внутри заряженной области центральной струи, так и во внешних областях. Все распределения отлично воспроизводятся при повторении экспериментов.

На рис. 8 приведены карты линий уровня скорости при положительной полярности лезвиеобразного электрода. Как можно заметить, изменение полярности не повлияло на зонную структуру развитого ЭГД-течения и его стабильность. Кроме того, можно даже отметить небольшое увеличение интенсивности регистрируемых течений. В свою очередь, все это обозначает, что в оливковом масле изначально присутствует достаточное количество как электроноакцепторных, так и электронодонорных примесей, обеспечивающих интенсивное зарядообразование в результате высоковольтных приэлектродных реакций.

Сравним полученные результаты с теми, которые представлены в литературе. Прежде всего, стоит отметить, что измеренные PIVметодом поля скоростей имеют хорошее качественное совпадение с результатами, полученными ранее с помощью PTV-метода для трансформаторного масла и представленными в [1]. Это соответствие касается зонной структуры развитых ЭГД-течений, наличия выраженного участка квазиоднородного течения, а также неизменности профилей скорости центральной струи при изменении напряжения. Вместе с тем сравнение с результатами, полученными также PIV-методом, но для более проводящей жидко-



Рис. 9. Контурный (а) и профильный на высоте 7 мм до плоскости (б) графики скорости вдоль лезвия при напряжении 20 кВ; значения скорости, мм/с: *I* – 3, *2* – 12, *3* – 21, *4* – 30 и *5* – 36.

сти [7-9] (по отношению как к оливковому, так и трансформаторному маслам), позволяет выделить несколько отличий. Во-первых, на графиках, представленных в [9], отсутствует область квазиоднородного течения, жидкость разгоняется вплоть до середины МЭП, и, как следствие, максимум скорости располагается на значительно большем удалении от заострения лезвия. Во-вторых, согласно [7], при повышении напряжения снижается стабильность ЭГД-течения и колебания центральной возникают струи. В-третьих, в [8, 9] боковые струи течения распространяются вплоть до самых стенок кюветы и центры завихрений течения расположены примерно посередине между центральным сечением и стенкой; в то же время в настоящей работе линии тока жидкости быстро отклоняются от плоского электрода и центры завихрений расположены на расстоянии всего лишь 2-3 мм (при полуширине кюветы 20 мм). Можно предположить, что подобные качественные различия связаны с преобладанием разных механизмов зарядообразования.

Наконец, рассмотрим экспериментальное поле скоростей в продольном сечении, проходящем через заострение лезвия. Ранее при исследовании структуры ЭГД-течений в системах с протяженными электродами (например, с лезвием или проводом) считалось, что поле скоростей не зависит от расположения сечения, то есть от координаты, отсчитываемой вдоль электрода, однако экспериментальная проверка этого предположения не проводилась. Восполнить этот пробел удалось благодаря использованию современной PIV-методики, которая позволяет равномерно визуализировать поток одновременно во всем объеме, а также дает возможность точно подстраивать лазер, проводя быструю предварительную обработку данных с последующей корректировкой сечения. Соответствующие результаты – контурный график скорости и его горизонтальное сечение – представлены на рис. 9. В область видеозаписи попала половина лезвия (3 из 6 см) с серединой, расположенной в точке с координатой x = 0. Как видно из графика, область квазиоднородного течения локализована только лишь в пределах 1 см около середины лезвия, в то время как при движении к его краям интенсивность ЭГД-потока снижается. Более того, как следует из профильного сечения (рис. 9б), даже в центральной области скорость не постоянна, а имеет ряд локальных минимумов и максимумов. У подобной структуры течения есть некоторое качественное сходство с той, которая характерна для электрического ветра при отрицательной полярности электрода, когда силовые области (очаги коронного разряда) расположены периодически [20].

На рис. 10 приведены зависимости средней безразмерной скорости (среднего электрического числа Рейнольдса Reel) от напряжения и ДВАХ кюветы, полученные при положительной и отрицательной полярностях лезвия при скорости изменения напряжения 2 кВ/с. При расчете элекчисла Рейнольдса подвижность трического ионов принималась равной 10⁻⁹ м²/(В·с), средняя напряженность электрического поля рассчитывалась как отношение напряжения к длине МЭП, а в качестве характерной скорости бралось ее среднее значение по профильному сечению, проходящему через центры завихрений. Для обеих полярностей наблюдается практически линейный рост безразмерной скорости, начиная с напряжения 5 кВ; это соответствует квадратичному характеру аналогичной зависимости скорости от напряжения, что, в частности, согласуется с [18]. Небольшой разброс экспериментальных точек относительно аппроксимирующей прямой, возможно, связан со смещением областей пониженной и повышенной скоростей, представленных на рис. 9, перпендикулярно к выбранному поперечному сечению кюветы. Кроме прочего,



Рис. 10. Зависимость электрического числа Рейнольдса от напряжения (а), динамические вольт-амперные характеристики при отрицательной (1) и положительной (2) полярностях (б) и линейная аппроксимация их начального участка.

стоит отметить, что при положительной полярности скорость оказывается выше. Это согласуется с тем, что полный ток, протекающий сквозь ячейку, также оказывается больше при положительной полярности. Сама вольт-амперная характеристика имеет вполне типовой вид: она начинается с линейной зависимости, одинаковой для обеих полярностей, а далее омический участок переходит в нелинейный высоковольтный. Поскольку ветви роста и спада напряжения на обеих ДВАХ практически совпадают, то, согласно [19], во-первых, данная система успевает подстраиваться под изменяющееся напряжение и, во-вторых, в объеме не происходит накопления объемного заряда. Кроме того, ток практически не флуктуирует, что свидетельствует о значительном количестве естественных примесей. обеспечивающих устойчивый уровень инжекции в жидкость.

выводы

Приведенные ранее выводы о структуре и режимах ЭГД-течений подтверждаются результатами систематических исследований ЭГД-течений, проведенных PIV-методом на современной установке. Достоверность исследований обеспечена невысокой погрешностью измерений в области интереса, хорошей воспроизводимостью результатов и обширной базой полученных данных.

Особенностями системы «лезвие-плоскость» являются наличие двух противоположно направленных потоков в диапазоне низких напряжений, а также высокая стабильность ЭГД-течений во всем диапазоне их существования (от порога возникновения до пробоя). Кроме того, спецификой системы с протяженным электродом является неоднородность распределения скорости в продольном сечении. Структурные особенности ЭГД-течений обусловлены оригинальной зарядовой структурой центральной струи и носят универсальный характер, то есть касаются не только оливкового или трансформаторного масла, но и иных диэлектрических жидкостей (по крайней мере с близкими значениями низковольтной проводимости). Характер полученных данных свидетельствует об инжекционном механизме образования заряда в оливковом масле. Высокая интенсивность инжекции обеспечивается наличием естественных электроноакцепторной и электронодонорной примесей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-07628. Экспериментальные измерения проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Геомодель» и «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники».

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Магнитная гидродинамика. 1979, (4), 46–52.
- Стишков Ю.К. Магнитная гидродинамика. 1984, (3), 136–139.
- 3. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. *Магнитная гидродинамика*. 1979, (1), 74–79.
- 4. Raffel M., Willert C.E., Wereley S.T. and Kompenhans J. *Particle Image Velocimetry: a Practical Guide*, 2nd edition. Berlin: Springer, 2007, 448 p.
- Chirkov V.A., Stishkov Yu.K., Sitnikov A.A. Features of Current Passage Processes in Liquid Dielectrics at the Injection and Dissociation Mechanisms of Charge Formation. *Proc. Intern. Symp. on Electrohydrodynamics, ISEHD 2014.* Okinawa (Japan), 2014, 1–6.
- 6. Жакин А.И., Кузько А.В. ТВТ. 2001, **39**(5), 840-842.
- 7. Traoré Ph., Daaboul M., Louste Ch. J Phys D Appl Phys. 2010, **43**, 1–8.
- Daaboul M., Louste Ch. and Romat H. J Electrostat. 2009, 67, 359–364.
- Daaboul M., Louste Ch. and Romat H. *IEEE T Dielect El In.* 2009, **16**(2), 335–342.
- 10. Стишков Ю.К., Чирков В.А. *ЖТФ*. 2012, **82**(1), 3–13.

- Daaboul M., Louste C., Traoré P. Intrusion of Seeding Particles on PIV Measurements of an EHD Flow. *Proc. Intern. Conf. on Modern Problems of Electrophysics and Electrohydrodynamics, MPEE 2015.* St. Petersburg (Russia), 2015. 13–16.
- 12. Atten P. and Seyed-Yagoobi J. *IEEE T Dielect El In*. 2003, **10**(1), 27–36.
- 13. Гросу Ф.П., Болога М.К. *ЭОМ*. 2007, **43**(1), 47–51.
- 14. Jeong S.-I., Seyed-Yagoobi J. *J Electrostat*. 2002, **56**, 123–133.
- 15. Feng Y., Seyed-Yagoobi J. *Phys Fluids*. 2007, **19**, 057102.
- 16. Стишков Ю.К., Чирков В.А. *ЖТФ*. 2013, **83**(12), 119–127.
- 17. Жакин А.И. Успехи физических наук. 2012, **182**(5), 495–520.
- Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M. J Electrostat. 2001, 50, 129–142.
- Chirkov V.A., Stishkov Yu.K., Sitnikov A.A. *IEEE T* Dielect El In. 2015, 22(5), 2763–2769.
- 20. Елагин И.А., Яковлев В.В., Ашихмин И.А., Стишков Ю.К. Экспериментальное исследование эффективности охлаждения протяженного нагревателя электрическим ветром. Сб. докл. XI Междунар. науч. конф. «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики». Санкт-Петербург, 2015, 330–333.

Поступила 04.09.15 После доработки 28.10.15 Summary

The paper presents experimentally measured velocity distributions of electrohydrodynamic (EHD) flows and corresponding current-voltage characteristics in a wide voltage range (from 1 up to 27 kV) at both polarities. Measurements were carried out by the particle image velocimetry (or PIV) with a high spatial resolution (about 50 values per mm²). An organic dielectric – olive oil – was used as working liquid. The detailed description of the EHD-flow structure at various voltages as well as axial and profile velocity distributions are presented. A special case was observed when there were two reversely directed vortexes caused by the concurrent effect of two different mechanisms of charge formation. The velocity distribution in the section along the sharpened electrode was shown to be non-uniform. The results can be used for the quantitative verification of computer models of EHD flows due to high measurement accuracy.

Keywords: electroconvection, electrohydrodynamics, injection, low-conducting liquid, velocity distribution.

Задержка зажигания коронного разряда, вызванная недостатком затравочных электронов

А. М. Мишугин, ^{*}А. В. Самусенко, Ю. К. Стишков

Научно-образовательный центр «Электрофизика» физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, ул. Ульяновская, 1, Старый Петергоф, г. Санкт-Петербург, 198504, Россия, ^{*}e-mail: <u>a.samusenko@spbu.ru</u>

Исследованы механизмы образования затравочных электронов в воздухе, недостаток которых ведет к задержке зажигания коронного разряда в случае постоянного или переменного напряжения. Рассмотрен воздушный промежуток в системе электродов «игла-плоскость», получены осциллограммы тока при включении постоянного напряжения. Выявлены зависимости времени задержки от напряжения и распределение плотности вероятности для времени задержки при фиксированном напряжении. Выполнены аналитические оценки концентрации затравочных электронов, проведен расчет времени задержки зажигания разряда методом конечных элементов на основе системы уравнений, описывающей движение заряженных частиц в электрическом поле в дрейфово-диффузионном приближении.

Ключевые слова: коронный разряд, электрическая прочность, затравочный электрон, отлипание, отрицательный ион.

УДК 537.523.3

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что для развития самостоятельного газового разряда (коронного, стримерного, тлеющего, искрового) требуется так называемый «затравочный электрон» [1]. Дело в том, что процесс, обеспечивающий лавинное размножение электронов в воздухе - ударная ионизация, требует наличия некоторой начальной концентрации электронов. Ударная ионизация протекает по схеме $e+M \rightarrow M^++2e$ (здесь e – электрон; М – молекула или атом); как видно, для протекания реакции необходимо, чтобы предварительно имелся хотя бы один электрон. Следовательно, для инициирования самостоятельного разряда нужно, чтобы хотя бы один электрон образовался в результате процесса, отличного от ударной ионизации.

Время ожидания затравочного электрона, наряду со временем развития лавинного процесса, делает вклад во время задержки зажигания разряда – величину интервала времени от момента подачи высокого напряжения до момента зажигания самостоятельного разряда. Высокое время ожидания затравочного электрона может препятствовать определению порогового напряжения пробоя - если это время существенно превышает длину подаваемого импульса напряжения. В частности, такая ситуация может сложиться при испытаниях стандартным грозовым импульсом напряжения, характерная длительность которого составляет 50 мкс. Если время ожидания затравочного электрона велико, вероятность пробоя становится мала, и при испытаниях пробой при данном напряжении, скорее

всего, зафиксирован не будет. При этом в других условиях, если время ожидания затравочного электрона сократится, пробой при данном напряжении станет вполне вероятным. Можно предположить, что по этой причине возникло расхождение между результатами расчета и эксперимента в [2]. При подобных испытаниях, однако, на основе только экспериментальных данных затруднительно установить, было ли отсутствие пробоя следствием низкой напряженности поля, недостаточной для развития самостоятельного разряда, либо долгого времени ожидания затравочного электрона. Поэтому актуальной задачей является построение методов оценки времени ожидания затравочного электрона, а также поиск путей влияния на него.

Имеет место воздействие фактора затравочных электронов и на другие типы разрядов, так, в [3] указано влияние этого фактора на параметры разряда в коротком (8 мм) промежутке газа SF6. В [4] анализируется проблема затравочных электронов в СВЧ-разряде, проведены расчеты времени ожидания методом Монте-Карло до единиц микросекунд. В [5] рассматривается механизм отлипания электронов от отрицательных ионов кислорода как основная причина возникновения затравочных электронов в случае стримерного разряда.

КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ОТСУТСТВИЕ ПОЛЯ

В литературе иногда утверждается, что затравочный электрон возникает из-за ионизующего воздействия космического излучения на воздух. В некотором смысле это верно, поскольку ионизация космическим излучением является основной причиной присутствия заряженных частиц в воздухе. Однако возникший в результате ионизации космическим излучением электрон прилипает к молекуле кислорода с образованием отрицательного иона – в среднем через 10 нс. Обратный же процесс распада отрицательного иона с освобождением электрона (отлипание) крайне маловероятен.

Сделаем оценку концентраций заряженных частиц в воздухе в отсутствие электрического поля. Система уравнений учитывает гибель и рождение электронов, положительных и отрицательных ионов:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} = q - v_{att} n_e + v_{det} n_-, \\ \frac{\partial n_+}{\partial t} = q - c_{ii} n_+ n_-, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} = v_{att} n_e - v_{det} n_- - c_{ii} n_+ n_- \end{cases}$$

Здесь q – интенсивность источника электронионных пар ($q = 10^7 \text{ м}^3 \text{c}^{-1}$ [3]), связанная с космическим излучением; v_{att} – частота прилипания ($v_{att} = 8,5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ [1]); v_{det} – частота отлипания ($v_{det} \sim 10^1 \text{ c}^{-1}$ [1]); c_{ii} – коэффициент ион-ионной рекомбинации ($c_{ii} = 1 \div 4 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3 \text{c}^{-1}$ [1]). Электронионная рекомбинация считается здесь пренебрежимо малой в силу низкой концентрации электронов – ясно, что ее учет может лишь уменьшить оценку концентрации электронов, поскольку добавит еще один канал их гибели.

В стационарном режиме производные по времени равны нулю, получаем систему алгебраических уравнений, решение которой следующее:

$$\begin{cases} n_{-} = \frac{q}{v_{att}} \frac{\sqrt{1 + 4\left(1 + \frac{v_{det}}{v_{att}}\right) \frac{v_{att}^{2}}{qc_{ii}} - 1}}{2\left(1 + \frac{v_{det}}{v_{att}}\right)},\\ n_{e} = \frac{q}{v_{att}} + \frac{v_{det}}{v_{att}} n_{-}. \end{cases}$$

Заметим, что $v_{det}/v_{att} << 1$, $v_{att}^2/qc_{ii} >> 1$. Учитывая это, получаем:

$$\begin{cases} n_{-} = \sqrt{\frac{q}{c_{ii}}}, \\ n_{e} = \frac{q}{v_{att}} + \frac{v_{det}}{v_{att}} \sqrt{\frac{q}{c_{ii}}} = \frac{v_{det}}{v_{att}} \sqrt{\frac{q}{c_{ii}}} \left(1 + \frac{\sqrt{qc_{ii}}}{v_{det}}\right). \end{cases}$$

Далее $v_{det}/(qc_{ii})^{0.5} \sim 10^{-4}$, этим слагаемым пренебрежем по сравнению с единицей. Благодаря этому выражение для концентрации электронов можно упростить:

$$\begin{cases} n_{-} = \sqrt{\frac{q}{c_{ii}}}, \\ n_{e} = \frac{V_{\text{det}}}{V_{att}} \sqrt{\frac{q}{c_{ii}}}. \end{cases}$$

Получаем следующие оценки: $n_{-} \sim 10^{10} \text{ м}^{-3}$; $n_{e} \sim 10^{3} \text{ м}^{-3}$.

Таким образом, концентрация заряженных частиц в воздухе в отсутствие электрического поля велика (порядка 10 мм⁻³), однако в основном это отрицательные ионы. Электронов из-за прилипания крайне мало – в среднем один электрон на 10³ см³. На практике вероятность найти затравочный электрон в области высокой напряженности поля минимальна. Поэтому приобретают значение «вторичные» каналы образования затравочных электронов.

ИСТОЧНИКИ ЗАТРАВОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Следовательно, концентрация электронов в воздухе при нормальных условиях составляет всего порядка 10⁻³ см⁻³, тогда как концентрация отрицательных ионов – порядка 10⁴ см⁻³. При воздействии стандартным грозовым импульсом и размере системы порядка единиц сантиметров наличие затравочного электрона в области воздуха, в которой может развиться лавинный процесс, окажется маловероятным. При отрицательной полярности высоковольтного электрода затравочный электрон может возникнуть с его поверхности. Видимо, этим объясняется тот факт, что при отрицательной полярности измеренное напряжение пробоя грозовым импульсом обычно хорошо согласуется с расчетным, тогда как при положительной полярности часто результат измерения оказывается существенно выше расчетного значения [2].

Поскольку концентрация отрицательных ионов, в отличие от концентрации электронов, относительно велика, важным каналом образования затравочных электронов является отлипание. Хотя в отсутствие внешнего поля характерное время отлипания составляет, по разным источникам, от 0,01 до десятков секунд [6, 7], оно существенно сокращается при повышении напряженности поля [7, 8]. Так, в [7] приводится зависимость частоты отлипания от напряженности поля, из которой следует, что при 25 кВ/см время отлипания составляет 10^{-6} с.

Обратим внимание на то, что при малых концентрациях электронов время ожидания затравочного электрона становится случайной величиной, а в отдельном случае следует говорить о вероятности обнаружения электрона в конкретной области в конкретный интервал времени. Так, если наблюдается концентрация электронов в некоторой области $n_e(\vec{r})$, вероятность обнаружить хотя бы электрон в области V_1 в фиксированный момент времени есть:

$$P = 1 - \exp\left[-\int_{V_1} n_e(\vec{r}) dV\right].$$

Если же в области действует источник электронов $q(\vec{r},t)$, вероятность, что в области V_1 в интервал времени $[t_1, t_2]$ этот источник даст хотя бы один электрон, есть:

$$P = 1 - \exp\left[-\int_{V_1} dV \int_{t_1}^{t_2} dt q\left(\vec{r}, t\right)\right].$$

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ОЖИДАНИЯ ЗАТРАВОЧНОГО ЭЛЕКТРОНА

Быстрым и относительно точным способом определить время ожидания затравочного электрона является измерение времени задержки зажигания коронного разряда в условиях, когда оно достаточно велико. В эксперименте измерения проводились в системе электродов «иглаплоскость» с межэлектродным расстоянием 14 мм при положительной полярности электрода-иглы; подается постоянное напряжение; время подъема напряжения составляет 2 с.

Типичные экспериментальные данные приведены на рис. 1: корона загорается через 24 с после момента подачи напряжения. Оценки показывают, что именно время ожидания затравочного электрона определяет в данном случае время задержки – другими слагаемыми можно пренебречь.



Рис. 1. Типичная зависимость напряжения U и тока I от времени. Определение времени задержки зажигания коронного разряда Δt . Напряжение и ток нормированы на максимальное значение.

Время ожидания затравочного электрона является случайной величиной: на рис. 2 представлена функция плотности вероятности времени ожидания.



Рис. 2. Плотность вероятности времени задержки зажигания коронного разряда. Для сравнения дана экспоненциальная функция распределения (соответствующая случаю абсолютно независимых измерений) с тем же средним временем задержки, что и экспериментальная.

Отметим, что, если появление затравочных электронов в разные моменты времени – независимые случайные события, функция плотности вероятности времени ожидания будет экспоненциальной. Как видно, измеренная в эксперименте функция плотности вероятности действительно близка к экспоненциальной. Поэтому далее мы будем полагать, что при проведении серии экспериментов по измерению времени ожидания затравочного электрона нет влияния предыстории на результат измерения. Это дает возможность рассматривать усредненное по большому набору измерений время задержки зажигания коронного разряда – далее для краткости будем называть его просто «время задержки».

Рассмотрим вопрос о том, как связано время ожидания затравочного электрона с отлипанием. Число электрон-ионных пар, образующихся в воздухе под действием космического излучения, хорошо известно – это 10 см⁻³с⁻¹ [9]. Ион в данной системе проходит межэлектродный промежуток за $5 \cdot 10^{-4}$ с, поэтому при временах задержки в единицы и десятки секунд в межэлектродном промежутке присутствуют уже только ионы, образовавшиеся после включения напряжения. Поэтому для определения времени ожидания затравочного электрона необходимо знать расчетную концентрацию электронов в стационарном режиме.

Для расчета электрического потенциала ϕ , концентрации электронов n_e и отрицательных ионов n_i используется следующая система уравнений:



Рис. 3. Зависимость времени задержки от напряжения при 100% вероятности отлипания в области высокой напряженности ($E > E_{cr}$) (по результатам расчета). Зависимость времени задержки от напряжения (эксперимент).

$$\begin{cases} \Delta \varphi = 0 \quad \left(\vec{E} = -\nabla \varphi\right), \\ div \left[-\mu_e n_e \vec{E} - D_e \nabla n_e\right] = v_{det} \left(E\right) n_i - v_{att} n_e - q, \\ div \left[-\mu_i n_i \vec{E} - D_i \nabla n_i\right] = v_{att} n_e - v_{det} \left(E\right) n_i. \end{cases}$$

Здесь µ, D – соответственно коэффициенты подвижности и диффузии, $v_{det}(E)$ – зависимость частоты отлипания от напряженности поля E (по [7]), $v_{att} = 10^8 \text{ c}^{-1}$ – частота прилипания, $q = 10 \text{ см}^{-3}\text{c}^{-1}$ – источник электронов, связанный с ионизацией космическим излучением.

Так же рассчитывается область, в которой может инициироваться лавина, которая в дальнейшем приведет к образованию самостоятельного разряда. Для этого проводится интегрирование коэффициента ионизации $\alpha(E)$ по силовым линиям электрического поля; затем выделяется область V_{init} , где значение интеграла выше 15 [1]. Наконец, время ожидания затравочного электрона вычисляется как:

$$\tau_{o33} = \left[\int_{V_{init}} v_{det} \left(E \right) n_i dV \right]^{-1}$$

Несложно рассчитать, сколько ионов попадает в зону, где может инициироваться лавина, за единицу времени. Обратная величина – время ожидания затравочного электрона в условиях, если бы отлипание в области высокой напряженности поля происходило со 100% вероятностью. Взяв отношение данной расчетной величины и измеренного времени ожидания затравочного электрона, мы получаем вероятность отлипания в области высокой напряженности поля (а именно в той области, где может инициироваться лавина).

Как показывает график на рис. 3, время ожидания падает с ростом напряжения – как экспериментально измеренное, так и рассчитанное в предположении о 100% вероятности отлипания в



Рис. 4. Зависимость времени задержки от напряжения с учетом зависимости частоты отлипания от напряженности поля по [5] (по результатам расчета). Зависимость времени задержки от напряжения (эксперимент).

области высокой напряженности поля. Из графика отношений этих двух величин видно, что реальная вероятность отлипания в области высокой напряженности поля составляет 5%.

На рис. 4 представлен также результат расчета времени ожидания затравочного электрона с использованием зависимости частоты отлипания от напряженности поля из [7]. Как видно, наблюдается удовлетворительное соответствие.

Отметим, что при отрицательной полярности высоковольтного электрода в данной системе время ожидания оказывается ниже предела измерения.

Таким образом, отлипание является процессом, существенно влияющим на время ожидания затравочного электрона при положительной полярности высоковольтного электрода.

СОКРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ ОЖИДАНИЯ ЗАТРАВОЧНОГО ЭЛЕКТРОНА

Частота отлипания повышается не только при повышении напряженности поля, но и при повышении концентрации в воздухе так называемых активных атомов и молекул (например, N, O, NO, CO, возбужденные метастабильные состояния N_2 и O_2 [1]). Это широкий класс частиц, при соударении с которыми отрицательный ион с высокой вероятностью отдает электрон.

Образование активных атомов и молекул с высокой интенсивностью идет в результате плазмохимических реакций в коронном разряде, поэтому можно ожидать, что после продолжительного горения коронного разряда время ожидания затравочного электрона снизится. Был проведен эксперимент, в котором коронный разряд включался на 1 минуту несколько раз, между этими интервалами измерялось время ожидания затравочного электрона. График на рис. 5 показывает, что каждый интервал горения коронного разряда снижает время задержки, причем эффект накапливается, это говорит о том, что существенная концентрация активных атомов и молекул сохраняется в течение, по крайней мере, нескольких минут после погасания коронного разряда.



Рис. 5. Изменение времени задержки после горения короны. Между измерениями в межэлектродном промежутке поддерживался коронный разряд в течение 60 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена зависимость времени ожидания затравочного электрона в системе электродов «игла-плоскость» в воздухе в зависимости от напряжения. Показано, что основной источник затравочных электронов при положительной полярности высоковольтного электрода – отлипание от отрицательных ионов. Разработана модель, позволяющая рассчитывать время ожидания затравочного электрона с учетом зависимости частоты отлипания от напряжения. Показано, что горение коронного разряда существенно снижает время ожидания затравочного электрона в последующих испытаниях – видимо, этот эффект связан с накоплением в воздухе высокой концентрации активных атомов и молекул.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. 3-е изд. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
- Prilepa K.A., Samusenko A.V., Stishkov Yu.K. *High Temperature*. 2016, **54**(5), 655–661.
- 3. Zhao D.-W., Wang J., Zheng D.-C., Ding N. et al. *Electric Machines and Control.* 2015, **19**(8), 115–120.
- 4. Edmiston G.F., Neuber A.A., Krompholz H.G., Krile J.T. *J Appl Phys.* 2008, **103**, 063303.
- 5. Sun A., Teunissen J., Ebert U. J Phys D Appl Phys. 2014, **47**(44), 445205.
- 6. Pancheshnyi S. J Phys D Appl Phys. 2013, 46, 155201.
- Aleksandrov A.F., Bychkov V.L., Grachev L.P., Esakov I.I. et al. *Technical Phys.* 2006, 51(3), 330–335.
- 8. Chachereau A.M., Pancheshnyi S. *IEEE Transactions* on *Plasma Science*. 2014, **42**(10), 3328–3338.
- 9. Савельев И.В. *Курс общей физики. Т. 2:* Электричество и магнетизм, волны, оптика. М.: Наука, Физматлит, 1982. 496 с.

Поступила 10.09.15 После доработки 28.09.15 Summary

The issues of seed electrons sources are considered. The lack of seed electrons causes the delay of corona ignition by the direct or the alternating voltage. The air gap in the point-plane electrodes system is considered, current oscilograms by direct voltage switching are presented. Experimental investigation results reveal that the corona ignition delay duration is up to 30 s at the gap length of 14 mm. Dependencies of the ignition delay on voltage and probability density function for the ignition delay by a particular voltage are presented. Seed electrons concentration is estimated, the ignition delay duration is computed by the finite element method on the base of the equation set describing the charged particles motion in the electric field in the drift-diffusion approximation.

Keywords: corona discharge, electrical density, seed electron, detachment, negative ion.

Об устойчивости шаровой молнии по отношению к собственному и индуцированному зарядам

Н. А. Петрушов, ^{*}А. И. Григорьев, С. О. Ширяева

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль,150000, Россия, ^{*}e-mail: <u>grig@uniyar.ac.ru</u>

Исходя из аналогии, между заряженной каплей, висящей в электростатическом подвесе, и шаровой молнией, имеющей электрический заряд и плавающей в воздухе в суперпозиции гравитационного и электростатического полей, двух феноменов, различающихся только ролью сил Архимеда, делаются выводы о роли тех либо иных физических свойств шаровой молнии и особенностях ее движения и существования. Так, показано, что при фиксированных физических параметрах шаровой молнии ее радиус не может превышать определенной величины. То же самое можно сказать про отношение плотностей вещества шаровой молнии и окружающей среды, а также про величину ее коэффициента поверхностного натяжения.

Ключевые слова: шаровая молния, заряд, плотность, поверхностное натяжение.

УДК 551.594.2

ВВЕДЕНИЕ

Проблема устойчивости шаровой молнии (ШМ) занимает центральное место в науке об этом явлении природы. В нижеследующем рассмотрении будем исходить из предположения, что ШМ можно моделировать сферической каплей идеальной несжимаемой жидкости. Последнее возможно, если скорость движения вещества в ШМ много меньше скорости звука. Поэтому будем рассматривать электростатическую неустойчивость ШМ, отталкиваясь не от какой-либо ее модели, а от общефизических положений: представлений об устойчивости заряженной капли во внешнем электростатическом поле, в суперпозиции которого с противоположно направленным гравитационным полем капля неподвижна. Имеется в виду взвешенная в воздухе шаровая молния. Факт «взвешенности» в воздухе уже подразумевает, что плотность ее вещества больше плотности воздуха. Если бы плотность вещества ШМ была бы равна плотности воздуха и плавала только за счет силы Архимеда, то ее движение было бы хаотичным, а не прямолинейным, каковым оно является по свидетельству ~ 75% респондентов, так как ее возможная инерция ничтожна, а сила трения при движении значительна. Достаточно вспомнить, как движутся мыльные пузыри (хотя плотность воздуха внутри них чуть-чуть больше плотности окружающего воздуха). Особенности наблюдаемого движения ШМ указывают на то, что она взвешена в окружающем воздухе и находится в состоянии устойчивого, а не безразличного равновесия.

Горизонтальное движение ШМ может быть обусловлено как ветром, так и горизонтальной компонентой внешнего электрического поля

между грозовым облаком и землей [1–3]. На ее движение должны оказывать влияние окружающие предметы, поскольку в соответствии с вышесказанным она должна двигаться вдоль эквипотенциальных линий. В частности, на ее движение должны оказывать влияние электропровода. В таблице приведены данные наблюдений, различных независимых авторов об особенностях ее движения.

В [2–3] упоминается о способности ШМ двигаться независимо от направления потока воздуха. В [4] говорится о том, что заряд ШМ должен, взаимодействуя с зарядом земли, влиять на ее движение. В [5] упоминаются описания из нескольких обзоров, говорящие в пользу наличия такого свойства у ШМ, но в целом такая способность подвергается сомнению. В [6–8] приводятся конкретные (в статистическом смысле) данные о способности ШМ двигаться независимо от ветра. В [6] указывается, что при наличии у ШМ заряда внешнее приземное электростатическое поле должно оказывать влияние на ее движение.

Подводя итог сказанному выше, отметим, что у ШМ, скорее всего, имеется электрический заряд (достаточно значительный, чтобы влиять на ее движение), а поэтому следует рассмотреть вопрос об ее устойчивости в суперпозиции гравитационного и внешнего электростатического полей с учетом возможного влияния выталкивающей силы (силы Архимеда).

АНАЛИЗ

Наличие электрического заряда у ШМ [9] наталкивает на мысль о схожести общефизических закономерностей плавания ШМ в воздухе и левитации заряженной капли в электростатическом подвесе [10–11].

Вид движения ШМ	Данные [6]	Данные	Данные Рейли [7]	Данные
	(по 1743 описаниям)	Стаханова [4]	(по 98	МакНэлли
		(по 928	описаниям)	[8]
		описаниям)		
Двигалась	$0,086 \pm 0,007$	-	-	—
неравномерно				
Двигалась	$0,75\pm0,02$	$0,75 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,07$	—
горизонтально				
равномерно				
Падала из облака	$0,047 \pm 0,005$	-	-	—
Поднималась к	$0,004 \pm 0,002$	_	-	_
облакам				
Вращалась	$0,051 \pm 0,005$	_	$0,20 \pm 0,05$	_
Огибала препятствия	$0,026 \pm 0,004$	_	-	_
Двигалась	$0,039 \pm 0,005$	_	$0,16 \pm 0,04$	$0,\!20 \pm 0,\!04$
вдоль провода				

Вероятности при наблюдении различных типов движения ШМ

Указаны вероятности наблюдения со статистическими погрешностями.

В частности, заряженная капля во внешних гравитационном и электростатическом полях может быть устойчива только в некоторой области значений параметров. При выходе последних из области устойчивости капля становится неустойчивой и распадается. Основываясь на общих механизмах подвеса ШМ и заряженной капли во внешнем электростатическом поле (не останавливаясь на постановке задачи и выводе критерия неустойчивости капли или ШМ), применим критерий неустойчивости поверхности капли, полученный в [10], для нашей ШМ.

Критическое условие устойчивости заряженной капли в однородном электростатическом поле \vec{E}_0 и коллинеарном ему, но противоположно направленном $\vec{E}_0 \| - \vec{g}$ гравитационном поле \vec{g} , строго выводится в [10] и имеет вид:

$$\frac{1}{4} \left(1 + \frac{10}{21} e^2 \right) \eta + \left(1 + \frac{87}{42} e^2 \right) W +$$

$$+ \frac{81}{280\pi} \left(1 + \frac{4171}{630} e^2 \right) w \ge 1;$$

$$w = \frac{E_0^2 R}{\sigma}; \quad W = \frac{Q^2}{16\pi\sigma R^3}; \quad \eta = \frac{g\left(\rho - \rho_{ex}\right) R^2}{\sigma};$$

$$e^2 = \frac{9w}{16\pi(1 - W)}.$$
(1)

В (1) Q – собственный заряд ШМ; E_0 – напряженность внешнего электростатического поля; R – радиус ШМ; σ – коэффициент поверхностного натяжения ШМ; g – ускорение свободного падения; ρ – плотность вещества ШМ; ρ_{ex} – плотность воздуха; e^2 – квадрат эксцентриситета сфероида, которым с точностью до e^2 можно аппроксимировать равновесную форму заряженной капли в электростатическом поле. В неравенстве (1), когда его левая часть меньше единицы, поверхность капли будет устойчива, когда больше единицы – неустойчива.

Легко видеть, что при w = 0, e = 0, $\eta = 0$ из (1) получается точный критерий Рэлея неустойчивости сильно заряженной сферической капли [12] $W \ge 1$. При W = 0, $\eta = 0$, $e = 9w/16\pi$ из (1) получим критерий Тейлора [13] w ≥ 2,63. Критерий Тейлора определен с достаточно большим разбросом в ряде экспериментальных и расчетных работ [13–19] от w = 2,22 до w = 3,36, но наиболее достоверным принимается w = 2,62. При w = 0, W = 0, e = 0 из (1) получаем критерий неустойчивости незаряженной капли в гравитационном поле в виде $\eta > 4$. Это условие означает, что неустойчивость незаряженной капли по отношению к гравитационному полю реализуется, и капля выбросит струйку навстречу \vec{g} , когда радиус сферической капли превысит две капиллярные постоянные жидкости, что представляется достаточно прозрачным.

Нетрудно заметить, что условие неподвижности капли, которое элементарно выводится из условия приравнивания веса капли с учетом силы Архимеда электростатической силе взаимодействия ее заряда с внешним полем [10], полностью совпадает с условием плавания ШМ:

$$g = \frac{3QE_0}{4\pi R^3 \left(\rho - \rho_{ex}\right)} \tag{2}$$

или в безразмерном виде:

$$\eta = 3\sqrt{\frac{Ww}{\pi}}.$$

На рис. 1 представлены для различных радиусов ШМ две кривые: кривая *1* – соответствующая критическому условию электростатической неустойчивости заряженной ШМ в однородном



Puc. 1. Критические условия электрогидродинамической устойчивости поверхности заряженной ШМ во внешнем электростатическом поле (линия *I*) и условие плавания ШМ в среде (линия 2), рассчитанные при $\sigma = 73$ дин/см, g = 980,7 см/с², $\rho_{ex} = 0,0012$ г/см³, $\rho/\rho_{ex} = 1,05$. (a) R = 10 см; (б) R = 20 см; (в) R = 30 см.

электростатическом поле и поле сил тяжести (1) и кривая 2 – соответствующая условию плавания (2). Область, находящаяся под линией 1, соответствует устойчивости ШМ, над линией 1 – условиям неустойчивости. Однако ШМ будет «висеть в воздухе» только при значении собственного заряда шаровой молнии Q и значении напряженности внешнего электростатического поля E_0 , которые удовлетворяют условию плавания (2), то есть лежат на кривой 2, для различных радиусов ШМ. Смещение значений Q и E_0 с кривой 2 приведет к нарушению равновесия между архимедовой, кулоновской и гравитационной силами, и ШМ придет в движение.

Таким образом, при значениях Q и E_0 , находящихся под линией 2, силы, действующие на ШМ, окажутся не скомпенсированными, и ШМ будет опускаться к земле, при значениях Q и E_0 , находящихся над линией 2, – подниматься вверх от земли. При противоположном знаке заряда ШМ, при изменении направления вектора напряженности на противоположное, при движении облаков ситуация меняется «с точностью до наоборот»: при значениях Q и E_0 , находящихся под линией 2, – подниматься вверх от земли, при значениях Q и E_0 , находящихся линией 2, – опускаться к земле.

Как видно из рисунков, «висящая» в воздухе ШМ имеет две точки пересечения с кривой 1, одна соответствует большому собственному заряду и слабому внешнему полю, другая слабому собственному заряду и сильному внешнему полю. Видно, что с увеличением радиуса ШМ кривые сближаются. Как показывают расчеты, при тех же значениях плотности вещества ШМ и величине коэффициента поверхностного натяжения уже при R = 35 см кривая 2 не пересекается с кривой 1, а целиком располагается выше ее. Это означает, что ШМ с R = 35 см и фиксированными прочими условиями (такими же, при которых рассчитывались рис. 1а-в) не может быть устойчивой, так как целиком лежит в области неустойчивости. Чтобы получить устойчивую ШМ большего размера, следует уменьшить плотность вещества ШМ, при которой производится расчет.

С увеличением радиуса ШМ точки пересечения кривых 1 и 2 «висящей» ШМ смещаются: левая – в сторону больших полей и меньших зарядов, правая – наоборот. При дальнейшем увеличении радиуса ШМ область допустимых значений Q и E_0 , при которых шаровая молния будет неподвижна, уменьшается. И будет уменьшаться до тех пор, пока не останется



Puc. 2. Зависимость критических значений заряда плавающей ШМ от ее радиуса при различных плотностях вещества ШМ: $I - \rho/\rho_{ex} = 1,015; 2 - \rho/\rho_{ex} = 1,03; 3 - \rho/\rho_{ex} = 1,045.$ Рассчитано при σ = 73 дин/см; g = 980,7 см/с²; $\rho_{ex} = 0,0012$ г/см³.



Рис. 3. Критические условия электрогидродинамической устойчивости поверхности заряженной ШМ во внешнем электростатическом поле (линия *I*) и условие плавания в среде (линия *2*) при различных значениях величины коэффициента поверхностного натяжения: (a) $\sigma = 10$ дин/см; (б) $\sigma = 30$ дин/см; (в) $\sigma = 50$ дин/см. Рассчитано при R = 15 см; g = 980,7 см/с²; $\rho_{ex} = 0,0012$ г/см³; $\rho/\rho_{ex} = 1,05$.

одна точка, которая будет соответствовать максимально возможному размеру устойчивой при данных условиях ШМ и единственном соотношении между Q и E_0 , при котором она будет неподвижна.

Если построить зависимость координат точек пересечения кривых 1 и 2 в системе координат «заряд – радиус» от радиуса ШМ, то получатся кривые типа приведенных на рис. 2 для различных отношений плотности вещества ШМ к плотности окружающего воздуха: ρ/ρ_{ex} . Из рис. 2 видно, что максимальный радиус ШМ при фик-

сированных значениях прочих физических величин ограничен. Во всяком случае существование ШМ с радиусами порядка метра и больше, как об этом сообщают иногда свидетели, сомнительно.

Следует отметить, что о ШМ больших размеров очевидцы сообщают, как правило, на основании оценки угловых размеров наблюдаемой ШМ, а сами подобные наблюдения осуществляются с большого расстояния [4, 6]: так, по данным [4], на основании 965 описаний наблюдений ШМ в 0,173 от общего числа описаний наблюдение велось более чем с 50 м; по данным [6], на





Рис. 4. Зависимость критических значений заряда плавающей ШМ от величины коэффициента поверхностного натяжения вещества ШМ при $g = 980,7 \text{ см/c}^2$; $\rho_{ex} = 0,0012 \text{ г/см}^3$; $\rho/\rho_{ex} = 1,05$. I - R = 10 см; 2 - R = 15 см; 3 - R = 20 см.

Рис. 5. Зависимость критического значения заряда плавающей ШМ от относительной ее плотности вещества для различных радиусов: I - R = 15 см; 2 - R = 20 см; 3 - R = 25 см. Рассчитано при $\sigma = 73$ дин/см; g = 980,7 см/с²; $\rho_{ex} = 0,0012$ г/см³.



Рис. 6. Зависимость критического значения заряда плавающей ШМ от относительной плотности ее вещества при различных значениях коэффициента поверхностного натяжения: $1 - \sigma = 50$ дин/см; $2 - \sigma = 73$ дин/см; $3 - \sigma = 96$ дин/см. Рассчитано при R = 15 см; g = 980,7 см/с²; $\rho_{ex} = 0,0012$ г/см³.

основании 1440 описаний наблюдение велось более чем с 50 м в 0,128 доли описаний. Другими словами, условия наблюдения ШМ больших размеров допускают ошибку по порядку величины.

Из рис. 2 видно, что с увеличением ρ/ρ_{ex} максимальный радиус ШМ, которая может существовать при фиксированных значениях прочих физических величин, уменьшается.

На рис. 3 приведены кривые, качественно аналогичные изображенным на рис. 1: кривая 1соответствует критическому условию электростатической неустойчивости заряженной ШМ в однородном электростатическом поле и поле сил тяжести (1) и кривая 2 соответствует условию плавания (2). Но они рассчитаны для конкретного радиуса ШМ и различных значений величины коэффициента поверхностного натяжения. Прочие физические параметры приняты такими же, как и при расчетах на рис. 1. Видно, что с ростом величины коэффициента поверхностного натяжения кривые 1 и 2 на рис. 3 разъезжаются, увеличивается и расстояние между положениями точек пересечения кривых 1 и 2. Рис. За иллюстрирует ситуацию, когда не существует точек пересечения кривых 1 и 2, то есть нет устойчивых состояний ШМ. Рис. За построен при слишком малой величине коэффициента поверхностного натяжения ШМ, который, как следует из сказанного, должен иметь минимальную (достаточно большую) величину.

Как видно из условия (2), коэффициент поверхностного натяжения σ не влияет на условие неподвижности шаровой молнии, но с ростом σ в соответствии с (1) область устойчивости шаровой молнии увеличивается (на рис. 3, кривая *1* смещается от начала координат).

На рис. 4 изображена зависимость критических значений собственного заряда ШМ от величины коэффициента поверхностного натяжения σ , то есть множество решений системы уравнений (1) и (2), построенных в зависимости от σ при различных значениях радиуса ШМ (номера кривых на этом рисунке следующие: 1) R = 10 см, 2) R = 15 см, 3) R = 20 см). Видно, что с ростом радиуса ШМ расчетные кривые смещаются вверх и вправо и что для каждого радиуса имеется оптимальное значение σ . При На рис. 5 изображена зависимость критических значений собственного заряда плавающей ШМ от относительной плотности ее вещества, то есть множество решений системы уравнений (1) и (2), построенных в зависимости от ρ , при $\sigma = 73$ дин/см, g = 980,7 см/с², $\rho_{ex} = 0,0012$ г/см³, R = 15 см (кривая 1), R = 20 см (кривая 2) и R = 25 см (кривая 3). Несложно заметить, что с ростом радиуса ШМ максимально допустимое отношение плотностей снижается.

Сходные выводы следуют из рис. 6, на котором изображена зависимость критических значений собственного заряда ШМ от относительной плотности ее вещества при различных значениях величины коэффициента поверхностного натяжения: $\sigma = 50$ дин/см (кривая 1), $\sigma = 73$ дин/см (кривая 2) и $\sigma = 96$ дин/см (кривая 3). Из проведенного анализа следует, что чем больше значение коэффициента поверхностного натяжения у ШМ, тем больше критическое значение плотности ее вещества.

Следует отметить, что расчетные величины зарядов ШМ во всех случаях получаются порядка единиц микрокулон.

ШМ иногда видят поднимающейся к облакам или падающей на землю (см. таблицу). Такие виды движения, по-видимому, связаны с тем, что при изменении внешней обстановки (например, при изменении величины напряженности электростатического поля у поверхности земли из-за грозового разряда или передвижения облаков) нарушается баланс сил в условии плавания ШМ. Баланс сил в условии плавания ШМ может нарушаться и в результате теплообмена с окружающей средой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На особенности движения и существования ШМ накладываются ограничения, связанные с наличием у нее электрического заряда, внешнего электрического поля с отличной от нуля напряженностью и выталкивающей силы (силы Архимеда). Другими словами, ШМ плавает в воздухе в состоянии баланса действующих на нее сил. В итоге физико-химические свойства ШМ не произвольны, а связаны между собой, диапазоны их возможного варьирования ограничены. Так, линейный размер ШМ не может быть больше определенной (небольшой) величины, измеряемой десятками сантиметров при заданных значениях прочих физических величин.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-01-00170-а и 14-08-00240-а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Brand W. Der Kugelblitz. *Probleme der Kosmischen Physik*. Hamburg: H. Grand, 1923. 170 p.
- 2. Имянитов И.М., Тихий Д.Я. За гранью закона. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1967. 141 с.
- 3. Сингер С. *Природа шаровой молнии*. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 239 с.
- 4. Стаханов И.П. Физическая природа шаровой молнии. М.: Атомиздат, 1979. 242 с.
- 5. Барри Дж. Шаровая молния и четочная молния. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 285 с.
- 6. Григорьев А.И. *Шаровая молния*. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 2010. 200 с.
- 7. Rayle W.D. *Ball Lightning Characteristics*. NASA Tehnical Note D-3188. 1966.
- McNally J.R.Jr. Preliminary Report on the Ball Lightning. Second Annual Meeting of the Division of Plasma Physics of the American Physical Society. Gatlinburg. 1960, (2–5), Paper J-15. P. 1–25.
- Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О. Сборник трудов XI Международной конференции «Волновая электрогидродинамика проводящей жидкости. Долгоживущие плазменные образования и малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере». 04–07 июля 2015 года, Ярославль, ЯрГУ им. П.Г. Демидова, 2015. С. 43–56.
- Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И. ЖТФ. 1989, **59**(6), 27–34.
- Ширяева С.О., Петрушов Н.А., Григорьев А.И. ЖТФ. 2015, 85(8), 33–39.
- 12. Rayleigh (Strutt J.W.) Phil Mag. 1882, 14, 184-186.
- 13.Taylor G.I. Proc Roy Soc London. 1964, A280, 383–397.
- 14. Macky W.A. Proc Roy Soc London. 1931, A133(882), 565–587.
- 15. Zeleny J. Phys Rev. 1917, 10(1), 1–6.
- 16. Zeleny J. Phys Rev. 1920, 16(2), 102-125.
- 17. Garton C.G., Krasucki Z. *Trans Faraday Soc.* 1964, **60**, 211–226.
- Wilson C.T., Taylor G.I. Proc Cambridge Phil Soc. 1925, 22, 728–730.
- Morrison C.A., Leavitt R.P., Wortman D.E. J Fluid Mech. 1981, 104, 886–897.

Поступила 19.10.15

Summary

Using the analogy between the charged drop hanging in an electrostatic sub-weight and the ball lightning with an electric charge and floating in the air in the superposition of gravitational and electrostatic fields, two phenomena differing only by the role of the Archimedes forces conclusions are made concerning the role of those or other physical properties of ball lightning in the peculiarities of its movement and existence. It is shown that at the fixed physical parameters of ball lightning its radius cannot exceed a certain size. The same can be told about the relation of the density of the substance of ball lightning and environment, and also about the value of its coefficient of a superficial tension.

Keywords: ball lightning, charge, density, surface tension.

Получение коллоидных растворов высокой вязкости (геля) на основе инкапсулированных металлических наночастиц

^{*}К. В. Ляпина^a, П. Г. Дульнев^b, А. И. Маринин^c, А. И. Устинов^a, Т. В. Мельниченко^a, В. В. Олишевский^c

> ^аИнститут электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, ул. Горького, 68, Киев-03150, Украина, ^{*}e-mail: <u>kirulya@mail.ru</u> ^bИнститут биоорганической химии и нефтепродуктов, Харьковское шоссе, 50, Киев-01000, Украина ^cНациональный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, Киев-01601, Украина

Разработан метод получения коллоидного раствора высокой вязкости (геля), содержащий в качестве прекурсора металлические наночастицы, инкапсулированные в соляную матрицу. Показана возможность перевода данного геля в стабильную суспензию на основе наноструктурных органических и неорганических комплексов, имеющих большую удельную поверхность и характеризующихся узкой дисперсией размеров металлических наночастиц.

Ключевые слова: электронно-лучевая технология, испарение, инкапсулированные нанопорошки, химически инертная матрица, распределение частиц по размерам, узкая дисперсность частиц, удельная поверхность, высокая поверхностная активность, дзетапотенциал, метод получения стабильного коллоидного раствора (геля), биосовместимый или биоактивный материал.

УДК 669.187.526.001.5

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день нанотехнология - перспективнейшее направление для исследований и создания новых материалов. Уменьшение размера частицы обычных металлов приводит к проявлению особых свойств, которые не характерны им в массивном состоянии. Это открывает новые возможности их применения в различных областях. Среди множества наноструктурированных систем коллоидные растворы, содержащие наночастицы металлов, являются одними из наиболее изучаемых. Относительная простота приготовления и удобство использования этих растворов делают их весьма привлекательными во вспомогательных этапах современных технологий. Такие растворы на основе нанопорошков металлов находят применение в качестве исходного вещества для приготовления минеральных удобрений, препаратов по борьбе с грибковыми болезнями у животных и растений, растительноядными клещами, БАДов для пищевой промышленности, присадок к смазочным материалам, красящих и магнитных пигментов и т.д. Перспективными являются такие направления, как катализ, оптика, биотехнологии, информатика, микроэлектроника и т.д. Ограничением в этой области является получение устойчивой суспензии с заданными размером и концентрацией наночастиц металлов.

Синтезу наночастиц металлов и получению стабильных коллоидов для разработки новых

материалов, обладающих рядом специальных свойств, посвящено большое количество работ. Ряд методов разработан для формирования устойчивых коллоидных систем, содержащих комплексы как источника металла, например HAuCl₄ и т.д., либо индуктивные агенты, например NaBH₄, H₂, цитрат, NaOH, которые позволяют образование кластера, либо же стабилизирующие агенты, например поверхностно-активные вещества, функциональные олигомеры и полимеры, и т.д., которые затрудняют агломерацию Успешной подготовке частин. коллоидных растворов металлических наночастиц способствует выбор лигандов или стабилизаторов, предотвращающих коалесценсию частиц. Например, в водном растворе эффективными являются полимерные стабилизаторы. Тем не менее в органической среде, как правило, используются длинные поверхностные цепи или специфические лиганды [1-5].

Стабильность коллоидной системы определяется временным фактором, а также термодинамической устойчивостью. Воздействие температуры благоприятствует тенденции агломерации коллоидных наночастиц металлов. Для повышения устойчивости такой системы в качестве дисперсионной или стабилизующей среды с повышенной вязкостью используют растительные масла и их производные. Например, олеиновую и лауриновую кислоты применяют в качестве ста-

© Ляпина К.В., Дульнев П.Г., Маринин А.И., Устинов А.И., Мельниченко Т.В., Олишевский В.В., Электронная обработка материалов, 2016, **52**(6), 55–58. билизаторов для синтеза магнитных наночастиц. Так же используют касторовое масло в качестве диспергатора для AuNP [6–9].

В данной работе получены устойчивые коллоидные растворы с высокой вязкостью (гели) на основе биосовместимых веществ с использованием в качестве прекурсора наночастиц металлов, инкапсулированных в солевую матрицу (NaCl).

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Нанопорошки биогенных металлов получали совместным осаждением из паровой фазы металлов и галогенида щелочных металлов методом электронно-лучевого осаждения [10]. Такая инкапсуляция металлических частиц в химически инертную матрицу, с одной стороны, ограничивает их по размеру, а с другой – обеспечивает формирование на их поверхности защитной оболочки (рис. 1). Это не только предотвращает процессы консолидации частиц при хранении, но и защищает их от взаимодействия с атмосферой.



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (светлое поле) конденсата, формирующегося в процессе совместного осаждения паров меди и хлорида щелочного металла.

Статистическая обработка результатов измерения позволила построить диаграмму распределения наночастиц по размерам, представленную на рис. 2. Видно, что наибольшее количество частиц имеет размер 6–7 нм.



Рис. 2. Распределение по размерам наночастиц меди.

Такая композитная структура позволяет длительно хранить инкапсулированные наночастицы в обычной атмосфере, а затем путем растворения оболочки соли использовать их для получения коллоидного раствора.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОЙ ВЯЗКОСТИ (ГЕЛЕЙ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА

Для длительной стабилизации нанопорошков в форме коллоидного раствора разработан способ диспергирования этих порошков в композиции полиэтиленгликолей (ПЭГ 1500-8000 в объеме 4-7 частей и ПЭГ 400-600 в объеме 3-6 частей) [11]. Исходный порошок, помещенный в жидкость, подвергали диспергированию в течение 60 мин, сопровождаемому нагревом до 60-80°С. Однако, как и любой коллоид, данная система под воздействием внешних факторов или времени будет стремиться к агломерации. С целью предотвращения такого явления на последней стадии получения применяется быстрое охлаждение коллоидного раствора. Такой подход позволяет хранить полученный гель длительное время в компактной форме. Внешний вид коллоидного раствора высокой вязкости (геля) показан на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид коллоидного раствора высокой вязкости (геля).

Понизить вязкость такого геля можно, введя в суспензию воду. Свойства полученной суспензии исследовали с помощью прибора Zetasizer Nano ZS. Распределение частиц по размерам представлено на рис. 4а, для сравнения: на рис. 4б представленное распределение по размерам коллоидного раствора получено без фазы образования геля. Видно, что такое понижение вязкости не вызывает агрегативный процесс. Размер частиц не изменяется.

Сравнивая распределение частиц по размерам в прекурсоре (наночастицы меди, инкапсулированные в соляную матрицу), представленное на рис. 2, и в коллоидном растворе (рис. 4), отметим, что средний размер частиц в растворе меньше, чем в прекурсоре. Можно предположить, что в прекурсоре частицы представляют



Рис. 4. Распределение по размерам наночастиц алюминия в суспензии после понижения вязкости (а) и меди в исходной (невысокой вязкости) суспензии (б).



Рис. 5. Дзета-потенциал для алюминиевых наночастиц.



Рис. 6. Распределение по размерам наночастиц алюминия в процессе нагревания (а) и в процессе охлаждения (б).

собой агломераты и в процессе получения раствора при воздействии ультразвука на коллоидные растворы проходит разделение агломерированных частиц.

Для определения характеристик стабильности коллоидного раствора и способности частиц к агломерации определяли дзета-потенциал по методике, описанной в [12]. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Для определения влияния температуры на стабильность коллоидного раствора была проведена серия экспериментов. Распределение частиц по размерам при нагреве коллоидного раствора (рис. 6а) на основе наночастиц алюминия и при последующем его охлаждении (рис. 6б) остается мономодальным как при повышении температуры, так и при последующем охлаждении раствора.

выводы

Полученные в работе результаты показывают, что использование наночастиц биогенных металлов, инкапсулированных в соляную матрицу в качестве прекурсора, позволяет получать коллоидные растворы высокой вязкости (гели) путем быстрого охлаждения в среде жидкого азота. Такая система может храниться без изменения свойств достаточно длительное время и при необходимости вязкость данной системы может быть понижена, что не сказывается на размерном факторе.

Установлено, что полученные таким образом коллоидные растворы характеризуются высокой степенью дисперсности металлических наночастиц по размерам, высокой стабильностью и устойчивостью к седиментации при повышении температуры раствора до 55°C.

ЛИТЕРАТУРА

- Gubin S.P., Kateva N.A. et al *Nonlinear world*. 2005, 3, 10–26.
- Vivek Sharma, Mohan Srinivasarao. *Mater Sci Eng.* 2009, R65, 1–38.
- Kathy Lu, Chris S. Kessler Nanoparticle Colloidal Suspension Optimization and Freeze-Cast Forming. Synthesis and Processing of Nanostructured Materials. Holden Hall-M/C, Blacksburg, 2007. 273 p.
- 4. Shimou Chen, Yaodong Liu and Guozhong Wu. Nanotechnology. 2005, 16, 2360.
- Alexander Kraynov, Thomas E. Muller. Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, Edited by Scott Handy, Publisher InTech, 2011. 516 p.
- 6. Tsai T.-H., Kuo L.-S., Chen P.-H., Yang C.-T. *PIERS* online. 2009, **5**(3), 231–234.
- 7. da Silva E.C., da Silva M.G.A. et al. *J Nanopart Res.* 2008, **10**, 201–208.

- 8. Mario R. Meneghettia, Monique G.A. da Silva et al. Synthesis and Optical Properties of Different Colloidal Systems of Gold Nanoparticles in a Chiral Dispersant Agent. Plasmonics: Metallic Nanostructures and their Optical Properties IV. Edited by Mark I. Stockman, 2006, 176 p.
- 9. George Mulongo, Jolocam Mbabazi and Song Hak-Chol. *Res J Chem Sci.* 2011, **1**(4), 18–21.
- Ustinov A.I., Melnichenko T.V., Liapina K.V., Chaplyuk V.I. Method of Producing Encapsulated Nanopowders and Installation for its Realization. US Patent 8491972B2, 2013.
- Dulnev P.G., Liapina K.V., Davidova O.E., Ustinov A.I. Method of Dispersing and Stabilizing a Copper Nanoparticle in Aqueous Environments. Patent of Ukraine 91374; 2014.
- 12. Zeta Potential Analysis of Nanoparticles. https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/ files/nano Composix Guidelines for Zeta Potential Analysis o f_Nanoparticles.pdf

Поступила 08.04.15 После доработки 13.05.16 Summary

A method of producing a high-viscosity colloidal solution (gel) containing metal nanoparticles encapsulated into a salt matrix as precursor is worked out. A possibility is shown of transferring this gel into a stable suspension based on nanostructured organic-inorganic complexes which have a large specific surface and are characterized by a narrow dispersion of a metal nanoparticle size.

Keywords: EB-PVD method, vapor phase, encapsulated nanopowders, chemically-inert matrix, volume particles distribution by dimensions, narrow dispersion particles, specific surface, high surface activity, zetapotential, method to produce stable colloidal solutions (gels), biocompatible or bioactive materials.

Исследование кинетики образования объемного заряда в коллоидах магнитных наночастиц в жидких диэлектриках

К. В. Ерин

Институт математики и естественных наук Северо-Кавказского федерального университета, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355009, Россия, e-mail: <u>exiton@inbox.ru</u>

Экспериментально определено время образования приэлектродного объемного заряда в магнитных коллоидах на основе жидких диэлектриков по данным электрооптических эффектов. Значения времени релаксации объемного заряда лежат в диапазоне 0,05–0,3 с. Полученные результаты находятся в соответствии с данными исследований электроповерхностного эффекта в магнитных коллоидах.

Ключевые слова: магнитный коллоид, приэлектродный слой, объемный заряд, распределение электрического поля, электрооптические эффекты, двойное лучепреломление.

УДК 541.182:537.84 ВВЕДЕНИЕ

Процессы зарядообразования, электропроволимости И электроконвекции в жилких диэлектриках представляют значительный теоретический и экспериментальный интерес [1]. Причиной этого является существенный прогресс в создании устройств, использующих в работе принципы электрогидродинамики [2, 3]. Особое место среди слабопроводящих диэлектрических сред занимают разбавленные магнитные жидкости, основой для которых выступают различные диэлектрические жидкости: керосин, толуол, трансформаторное и вакуумное масла и др. В отличие от классических чистых жидких диэлектриков электрофизические процессы в магнитных коллоидах имеют существенные отличия и особенности. По-видимому, это связано с тем, что магнитные коллоиды являются сложными средами, электрофизические свойства которых определяются не только дисперсионной средой, но и магнитными коллоидными частицами, взвешенными в ней, а также молекулами поверхностно-активных веществ. Кроме того, в таких системах большое значение имеют эффекты агрегирования и самоорганизации [4].

При воздействии на магнитный коллоид электрического поля можно наблюдать целый ряд необычных эффектов: образование и самоорганизация электроконвективных течений и агрегативных структур [5]; изменение цвета при отражении света от поверхности электрода (электроотражение) [6]; возбуждение в приповерхностном слое колебаний сложного вида (автоволн) [7]; нарушение однородности в распределении электрического поля в ячейке с коллоидом [8]; изменение формы свободной поверхности магнитной жидкости при воздействии поля [9] и т.д. На большинство из вышеописанных эффектов значительное влияние оказывает образующийся в приэлектродном слое объемный заряд. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования характеристик приэлектродного объемного заряда, по данным электро- и магнитооптических эффектов, и в первую очередь времени его образования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

При воздействии электрического поля в коллоидах наблюдаются следующие электрооптические эффекты: двойное лучепреломление (ДЛП), дихроизм, индуцированное полем изменение показателя ослабления света – ориентационный турбидиметрический эффект (ОТЭ), изменение интенсивности рассеянного света и др. [10, 11].

В качестве оптического эффекта, позволяющего исследовать приэлектродные слои магнитного коллоида, целесообразно выбрать эффект ДЛП, так как регистрация этого эффекта не вызывает экспериментальных затруднений даже в электрических полях не очень высокой напряженности (от 10^5 В/м), кроме того, малое время релаксации эффекта ДЛП (менее 1 мс) позволяет исследовать кинетику приэлектродных процессов [12].

Для исследований электрического ДЛП использовалась экспериментальная установка, изображенная на рис. 1. Источником света являлся гелий-неоновый лазер ГП-2П с длиной волны излучения 632,8 нм. Необходимая для исследования ДЛП поляризация падающего и прошедшего света задавалась установленными на лимбах поляризатором и анализатором. Ячейки с двумя плоскими медными или алюминиевыми электродами, расположенными на расстоянии 3 мм, монтировались на подвижном столике таким образом, чтобы их можно было перемещать поперек направления лазерного луча с помощью винта микрометрической подачи с шагом около 20 мкм (см. рис. 1). Это позволяло направлять сфокусированный с помощью линзы до диаметра 0,1 мм луч лазера как вдоль каждого из электродов, так и на различных расстояниях от него. На электроды ячейки подавались импульсы высокого напряжения разной длительности от высоковольтного формирователя сигналов. Амплитуда напряжения на электродах могла достигать 8-10 кВ. Регистрация сигнала ДЛП производилась с помощью фотоумножителя и цифрового осциллографа, который позволял выполнять многократные измерения с последующим усреднением результатов. Дополнительно ячейка с образцом могла помещаться во внешнее магнитное поле, перпендикулярное электрическому, что позволяло одновременно регистрировать как электрооптический, так и магнитооптический эффекты.



Рис. 1. Схема установки для исследования электрического ДЛП в магнитных коллоидах.

Образцами для исследований служили магнитные коллоиды на основе керосина и трансформаторного масла с объемными концентрациями твердой фазы (магнетита) от 0,1 до 0,001%. Образцы были приготовлены разбавлением концентрированной магнитной жидкости на основе керосина (исходная концентрация 22%) чистым растворителем в необходимой пропорции. Низкая концентрация магнетита обеспечивает, с одной стороны, достаточную для оптических экспериментов прозрачность системы, а с другой – относительно низкую электрическую проводимость (порядка $\sigma = 10^{-9} - 10^{-11}$ См/м). В исходной магнитной жидкости диапазон размеров наночастиц магнетита составлял 8-20 нм (стабилизатор – олеиновая кислота).

Особенностью электрооптических эффектов в магнитных коллоидах является необычная форма сигнала вблизи поверхности электрода. На рис. 2 представлена форма сигнала ДЛП в приэлектродной области (на расстоянии 0,1 мм от поверхности электрода) при воздействии импульса электрического поля. Хорошо видно, что электрооптический сигнал значительно отличается по форме от классического варианта (нарастание, стационарный эффект и релаксация) [11]. Так, в типичном электрооптическом сигнале вблизи поверхности электрода можно выделить четыре характерные области (рис. 2): І – резкое уменьшение прозрачности системы после включения поля с последующим восстановлением в течение 0,01–0,3 с; ІІ – резкое увеличение оптической анизотропии и прозрачности; ІІІ – колебания ДЛП и прозрачности с периодом, зависящим от величины поля; IV – релаксация эффектов после выключения поля. Аналогичные области можно выделить и в сигнале измерения прозрачности магнитного коллоида при воздействии импульса электрического поля [13].



Рис. 2. Сигнал ДЛП в приэлектродной области (на расстоянии 0,1 мм от поверхности электрода) в магнитном коллоиде на основе керосина с концентрацией 0,01% при воздействии импульса электрического поля (длительность импульса 5 с, амплитуда напряженности поля в центре ячейки 0,5 МВ/м).

Еще одной особенностью электрооптического эффекта в приэлектродном слое является немонотонное нарастание при включении поля (рис. За). По мере удаления от поверхности электрода немонотонность становится менее выраженной и исчезает на расстоянии около 0,3–0,5 мм (рис. 3б).

Магнитные коллоиды являются уникальной системой, в которой можно одновременно наблюдать электрооптические и магнитооптические эффекты, причем в случае взаимоперпендикулярной ориентации полей эффекты могут компенсировать друг друга. Имеет место линейная зависимость между напряженностями компенсирующих электрического и магнитного полей [14]. Согласно теории эффекта компенсации, исчезновение двойного лучепреломления в системе суперпарамагнитных коллоидных частиц в конфигурации $E \perp H$ происходит при условии:

$$\frac{KV(mH)^2}{15(kT)^2} = \frac{\Delta\gamma E^2}{2},$$
(1)

где *KV* – энергия магнитной анизотропии частицы; *kT* – тепловая энергия; *E* и *H* – напря-



Рис. 3. Кривые нарастания ДЛП при включении электрического поля на различных расстояниях от поверхности электрода: (a) – 0,1 мм; (б) – 0,4 мм.

женности электрического и магнитного полей; m – магнитный момент частицы; $\Delta \gamma$ – анизотропия электрической поляризуемости. Таким образом, для любого значения напряженности электрического поля можно подобрать такое значение напряженности магнитного, при котором произойдет компенсация оптической анизотропии, причем $H \sim E$.

Это позволяет реализовать в таких системах способ измерения локальной напряженности электрического поля, основанный на измерении напряженности компенсирующего магнитного поля в различных областях ячейки и определении по компенсационному графику соответствующей напряженности электрического поля в этой области. Такой способ был использован нами для определения локальной неоднородности электрического поля вблизи поверхности электрода в постоянном и переменном полях различной частоты (рис. 4).



Рис. 4. Изменение напряженности поля у поверхности электрода в магнитном коллоиде на основе керосина для постоянного и переменного полей ($E_0 = 2 \text{ MB/m}$).

Для определения времени релаксации приэлектродного объемного заряда были проведены электрооптические эксперименты в ячейке с изолированными электродами. В этом случае на электроды ячейки устанавливались тонкие диэлектрические прокладки (толщиной 40 мкм), исключающие протекание постоянного электрического тока через ячейку. При пропускании света через середину межэлектродного промежутка в обычной электрооптической ячейке с неизолированными электродами частотная зависимость эффекта ДЛП имеет классический вид монотонно убывающей кривой с максимальной величиной, соответствующей постоянному полю [10, 11]. Эффект ДЛП в ячейке с изолированными электродами имеет следующие особенности: в электрическом поле низкой частоты (менее 10-20 Гц) сигнал ДЛП имеет малую величину, а при повышении частоты поля сигнал увеличивается и становится неотличим по форме от сигнала в обычной ячейке (рис. 5). Сигнал ДЛП в импульсном поле в ячейке с изолированными электродами имеет характерную форму в виде двух пиков в моменты включения и выключения поля (см. вставку на рис. 5).



Рис. 5. Частотная зависимость электрического ДЛП в ячейке с изолированными электродами в магнитном коллоиде на основе керосина с концентрацией 0,1% (на вставке – форма сигнала ДЛП в импульсном поле). Штриховой линией обозначена форма сигнала в ячейке с неизолированными электродами. Лазерный луч направлен посередине между электродами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности формы электрооптических сигналов в приэлектродном слое при воздействии импульса электрического поля можно объяснить образованием приэлектродного объемного заряда. Благодаря наличию объемного заряда плотностью р в приэлектродной области изменяется значение напряженности электрического поля согласно известному уравнению Пуассона:

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}.$$
 (2)

Увеличение напряженности поля в приэлектродной области приводит к росту величины эффекта ДЛП, основной параметр которого – разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей – для слабых полей пропорционален квадрату напряженности $\Delta n \sim E^2$ [11]. Изменение интенсивности света, прошедшего скрещенные поляроиды, опишем формулой [13]:

$$\frac{I_{E}(t)}{I_{st}} \sim \left(\frac{n_{E}(t)}{n_{st}}\right)^{2} \times$$

$$\exp\left[-2, 3D_{st}\left(\frac{n_{E}(t)}{n_{st}} - 1\right)\right] \left\{\frac{E_{loc}(t)}{E_{st}}\right\}^{4},$$
(3)

где n_{st} , I_{st} , D_{st} , E_{st} – концентрация частиц, интенсивность света, прошедшего скрещенные поляроиды, оптическая плотность и локальная напряженность поля в области лазерного луча в стационарном состоянии при длительном воздействии поля. Изменение интенсивности прошедшего света в конфигурации со скрещенными поляроидами определяется двумя основными параметрами: локальной концентрацией частиц в области лазерного луча и напряженностью поля в приэлектродной области. После включения величина электрооптического эффекта поля резко увеличивается, что можно наблюдать по всплеску в сигнале ДЛП в импульсном поле (область II на рис. 2). Визуально он проявляется как кратковременная яркая вспышка вдоль поверхности электрода, если последнюю наблюдать в скрещенных поляроидах. По изменению прозрачности приэлектродной области в момент включения поля (область I) и по колебаниям сигнала при воздействии поля (область III) можно оценить электрофоретическую подвижность коллоидных частиц магнетита. Такие оценки были проведены в [15] и дали значения подвижности, хорошо согласующиеся с расчетом по формуле Эйнштейна-Стокса.

Образование объемного заряда происходит относительно медленно по сравнению с време-

нем вращательной броуновской релаксации частиц, и поэтому увеличение эффекта ДЛП, обусловленное объемным зарядом, происходит сложнее. Первый максимум на кривой возрастания эффекта (рис. 3) соответствует ориентационному времени релаксации частиц и агрегатов, находящихся в жидкости. Это время для жидкости на основе керосина составляет порядка 300-500 мкс, что хорошо согласуется с данными [12]. По мере накопления свободного заряда в приэлектродном слое напряженность электрического поля возрастает, и это приводит к существенному увеличению ДЛП. По времени, необходимому для достижения максимума эффекта ДЛП в приэлектродной области (рис. 3), можно оценить характерное время образования объемного заряда. Оно составляет величину порядка 0,05-0,1 с для образцов на основе керосина. Наличие минимума на кривой возрастания эффекта может быть интерпретировано накоплением вблизи поверхности электрода частиц магнетита, обладающих электрическим зарядом, и изменением вследствие этого прозрачности приэлектродного слоя.

Частотная зависимость распределения электрического поля в плоском конденсаторе с магнитным коллоидом позволяет достаточно легко оценить время релаксации заряда. Согласно (1), при отсутствии заряда у поверхности электрода локальная напряженность электрического поля в будет зависеть от расстояния, что ячейке не наблюдается экспериментально при частотах поля более 20 Гц. При меньших частотах заметна выраженная неоднородность в распределении поля, достигающая максимальных значений при постоянном поле. Таким образом, время образования объемного заряда можно оценить как $\tau = \frac{1}{V} \approx 0,05 \text{ c}, \text{ 4TO}$ совпадает с предыдущей оценкой.

Как видно из рис. 2, приэлектродный объемный заряд может приводить к локальному усилению поля на поверхности электрода в 1,5-2 раза, что согласуется с данными [8]. Из рис. 2 также можно вывести характерный размер области неоднородности в распределении поля, то есть размер области, занимаемой объемным зарядом. Для жидкости на основе керосина с концентрацией около 0,05% этот размер составляет 0,3-0,5 мм, для жидкостей с более низкой концентрацией твердой фазы и соответственно более низкой проводимостью этот размер может достигать 0,8 мм. Современные исследования [16] действительно показывают, что в структуре приэлектродных заряженных слоев в жидких диэлектриках можно выделить, помимо диффузионного слоя характерным с размером

(1–100 нм), еще и неравновесный слой, толщина которого определяется выражением:

$$\xi_d \approx \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E_0}{e n_0},\tag{4}$$

где E_0 – напряженность поля на границе зоны неравновесной реакции «диссоциация-рекомбинация»; n_0 – концентрация носителей заряда. Оценка размера неравновесного слоя ξ_d для типичных жидких диэлектриков дает значения порядка 0,2 мм, что по порядку величины согласуется с полученными нами экспериментальными данными.

Форма сигнала ДЛП в ячейке с изолированными электродами (рис. 5) объясняется следующим образом. Сразу после включения поля приэлектродный заряд не успевает образоваться, и электрическое поле в образце близко к внешнему, сигнал при этом нарастает со временем, определяемым вращательной броуновской диффузией коллоидных частиц. По мере накопления заряда в приэлектродной области напряженность поля в центре ячейки и соответственно сигнал ДЛП уменьшаются (поле объемного заряда экранирует внешнее поле). После окончания действия импульса напряжения электрическое поле в ячейке теперь создается только неравномерно распределенным зарядом в ячейке, поле которого направлено противоположно действовавшему внешнему полю. Плотность приэлектродного заряда после выключения внешнего поля убывает со временем по закону, близкому к экспоненте. Таким образом, по кривой уменьшения эффекта в моменты включения и выключения поля, а также по частотной зависимости эффекта можно непосредственно оценить время релаксации приэлектродного объемного заряда в системе. Эксперименты дают значения 0,05-0,3 с в зависимости от проводимости образца. Следует отметить, что в этом случае речь идет о релаксации объемного заряда в системе, в которой исключены сквозная проводимость и соответственно процессы инжекции с поверхности электрода. Тем не менее полученные значения времени релаксации хорошо согласуются с приведенными выше данными для систем с неизолированными электродами.

Магнитные коллоиды являются дисперсной системой, в которой перенос заряда может осуществляться несколькими типами носителей: примесными ионами, заряженными магнитными коллоидными частицами и их агрегатами, а также мицеллами поверхностно-активных веществ [17]. Измерения вольт-амперных характеристик концентрированных (1–20%) магнитных коллоидов демонстрируют нелинейный характер, что не позволяет считать проводимость

таких систем омической [17]. Вместе с тем для более разбавленных магнитных коллоидов эти характеристики практически линейны, и поэтому для таких систем допустимы приближения, принятые для описания слабопроводящих жидких диэлектриков [1–3]. В качестве примера на рис. 6 приведена полученная нами вольтамперная характеристика магнитного коллоида на основе керосина с концентрацией твердой фазы 0,1%.



Рис. 6. Вольт-амперная характеристика магнитного коллоида на основе керосина с концентрацией твердой фазы 0,1%, измеренная на постоянном токе. Расстояние между электродами 3,5 мм.

Оценка времени возникновения объемнозаряженных слоев в приэлектродной области в магнитных коллоидах под действием электрического поля требует учета миграционной поляризации. Подобная поляризация широко распространена в различного рода биологических (бактерии, клетки) и биополимерных системах [18]. Влияние миграционной поляризации на диэлектрические свойства дисперсных систем часто описывают в рамках теории Максвелла-Вагнера [19]. Однако в теории предполагается, что поляризационный заряд сосредоточен на поверхности электрода и пространственное распределение заряда у его поверхности не учитывается. Таким образом, теория Максвелла-Вагнера оказывается последовательной только в случае, если область локализации объемного заряда мала по сравнению с межэлектродным промежутком $\xi/d \ll 1$. Более общий случай описывается в электродиффузионной теории поляризации гетерогенных систем Френкеля-Трухана [20]. Согласно этой теории, в гетерогенной системе, состоящей из чередующихся слоев с различной диэлектрической проницаемостью или из взвеси проводящих сферических частиц в жидком диэлектрике, время релаксации определяется выражением, аналогичным максвеллвагнеровскому, но отличающемуся на безразмерный параметр *t*:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma t}.$$
 (5)

Параметр t для системы чередующихся слоев с толщинами d_i и диэлектрическими проницаемостями ε_i определяется как:

$$t = \frac{ah + 2\operatorname{th}\frac{h}{2}}{\left(a+1\right)\left(h-2\operatorname{th}\frac{h}{2}\right)},\tag{6}$$

где для двухслойной системы $a = \frac{d_1 \varepsilon_2}{d_2 \varepsilon_1}$ $h = d_2 \chi$. В

данном случае *h* имеет смысл отношения толщины слоя к дебаевскому радиусу χ^{-1} . При $h \rightarrow \infty$, то есть для бесконечно тонкого слоя объемного заряда по сравнению с межэлектродным промежутком, время релаксации определяется проводимостью системы:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0}{\sigma} \left(\varepsilon_2 + \frac{d_2}{d_1} \varepsilon_1 \right). \tag{7}$$

В случае, когда дебаевский радиус превышает величину межэлектродного промежутка $d_2 << \chi^{-1}$ $(h \rightarrow 0)$, время релаксации объемного заряда уже будет определяться не проводимостью системы, а временем диффузии носителей заряда [20]:

$$\tau_D = \frac{\pi d^2}{6D_t},\tag{8}$$

где *D*_t – коэффициент трансляционной диффузии носителей заряда.

Для использованных в экспериментах образцов расчет по формулам (5–6) дает $\tau = 0.02-2$ с, что по порядку величины согласуется с приведенными выше экспериментальными оценками. Сопоставление характерного размера области объемного заряда ~ 0,2-0,8 мм с размером межэлектродного промежутка ~ 3 MM дает $\xi/d \approx 0.1-0.25$, что вполне оправдывает применение формулы Максвелла-Вагнера для определения времени релаксации. Однако для экспериментов с тонкими (менее 1 мм) слоями магнитных коллоидов, аналогичными описанным в [5-7], необходимо использование более общей электродиффузионной теории [20]. Поскольку в магнитных коллоидах носителями могут быть как примесные ионы, так и заряженные коллоидные частицы, то время релаксации в таком случае может меняться в очень широких пределах.

выводы

Электро- и магнитооптические методы позволяют получить разнообразную информацию о структуре и характеристиках приэлектродных слоев в коллоидных растворах с магнитными наночастицами. взвешенными в жилких диэлектриках. Результаты определения времени релаксации приэлектродного объемного заряда в ячейке с плоскопараллельными электродами, заполненной магнитным коллоидом, которые получены несколькими методами, основанными на особенностях оптических свойств в импульсном и переменном полях, дают близкие значения в диапазоне от 0,05 до 0,3 с в зависимости от проводимости жидкой основы и концентрации частиц. Размер области локализации объемного заряда составляет $\xi = 0.2-0.8$ мм, а оценка его объемной плотности дает значения порядка 1-3 мКл/м³.

Полученные значения времени релаксации приэлектродного объемного заряда достаточно хорошо согласуются с данными экспериментов по изучению электроповерхностного эффекта в магнитных коллоидах (кратковременного подъема магнитного коллоида по поверхности вертикального электрода под действием поля) [21], в которых время релаксации эффекта составляло около 0,1–0,3 с. Это свидетельствует, на наш взгляд, о существенном влиянии объемного заряда не только на электрооптические, но и на электроповерхностные эффекты.

Комплексное исследование электрооптических и электроповерхностных эффектов в магнитных коллоидах на основе жидких диэлектриков позволяет существенно расширить арсенал методов исследования приэлектродных физических процессов и явлений в магнитных коллоидах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-03-00054а).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Жакин А.И. УФН. 2003, 173(1), 51-68.
- 2. Гросу Ф.П., Болога М.К., Блощицын В.В., Стишков Ю.К. и др. *ЭОМ*. 2007, **43**(5), 16–38.
- 3. Жакин А.И. Электрогидродинамика. УФН. 2012, **182**(5), 495–520.
- Yerin C.V., Padalka V.V. J Magn Magn Mater. 2005, 289, 105–107.
- 5. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Коробов М.И. Коллоидный журнал. 2015, **77**(1), 19–23.
- Chekanov V.V., Iljuch P.M., Kandaurova N.V., Bondarenko E.A. J Magn Magn Mater. 2005, 289, 155–158.
- Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. ЖТФ. 2006, 76(7), 129–131.
- 8. Ерин К.В. Оптика и спектроскопия. 2011, **111**(1), 86–91.
- 9. Падалка В.В., Ходус Н.И. *ЖТФ*. 2006, **76**(8), 130–132.

- Войтылов В.В., Петров М.П., Спартаков А.А., Трусов А.А. Оптика и спектроскопия. 2013, 114(4), 687–695.
- Преждо В.В., Хащина М.В., Замков В.А. Электрооптические исследования в физике и химии. Харьков: Вища школа, 1982. 152 с.
- 12. Ерин К.В. ЖТФ. 2008, 78(4), 133–136.
- 13. Ерин К.В. Оптика и спектроскопия. 2010, **109**(3), 540–545.
- Кожевников В.М., Падалка В.В., Райхер Ю.Л., Скибин Ю.Н. и др. Известия АН СССР. Сер. физ. 1987, 51(6), 1042–1048.
- 15. Ерин К.В. Коллоидный журнал. 2015, 72(4), 24-29.
- 16. Жакин А.И. УФН. 2006, **176**(3), 279–310.
- 17. Смерек Ю.Л., Закинян Р.Г. Современные проблемы науки и образования. 2015, **1–1**, 1767.
- Седунов Б.И., Франк-Каменецкий Д.А. УФН. 1963, 79, 617–639.

- Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. 246 с.
- 20. Трухан Э.М. Физика твердого тела. 1962, **4**(12), 3496–3511.
- 21. Ерин К.В. ЭОМ. 2015, 51(1), 99–104.

Поступила 04.09.15 После доработки 26.04.16 Summary

The relaxation time of the space charge in the nearelectrode region in magnetic colloids based on dielectric liquids are experimentally determined by electro-optical methods. The relaxation time is in the range of 0.05–0.3 seconds depending on the conductivity of the sample. The obtained results agree with the data of the electro-surface effect in magnetic colloids.

Keywords: magnetic colloid, near-electrode layer, space charge, electric field distribution, electro-optical effects, birefringence.

Нелинейная динамика локализации электрона в 4-центровых кластерах линейного и циклического типа во внешнем электрическом поле

*О. В. Ялтыченко, Е. Ю. Канаровский

Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, ^{*}e-mail: <u>oialt@mail.ru</u>

Предложена квантово-механическая модель для описания динамической локализации обобществленного электрона в тетрамерном кластере во внешнем низкочастотном электрическом поле с учетом электрон-колебательного взаимодействия. Получена система дифференциальных уравнений относительно временных зависимостей амплитуд вероятности локализации электрона на каждом из центров тетрамера. Предложенная модель применяется для описания тетрамеров линейной и циклической (плоско-квадратной) конфигураций. Для обоих типов конфигурации тетрамера выполнены численные расчеты при различных значениях модельных параметров. Внимание акцентировано на тетрамерах, в которых центры являются туннельно-слабосвязанными, а электрон-колебательная связь с лигандным окружением на каждом из центров существенна. Выявлена управляющая роль электрического поля, варьирование амплитуды и частоты которого позволяет реализовывать в кластере различные режимы электронной локализации, регулируя длительность полной локализации электрона на кластерных центрах и переключая кластер между состояниями с локализованным и делокализованным электроном.

Ключевые слова: тетрамерный кластер, динамика локализации электрона, электрическое поле, электрон-колебательное взаимодействие, лигандное окружение.

УДК 538.9+539.189.1

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получают и активно исследуют кластеры самых разнообразных видов - от простых, однородных по составу и строению, до гетерогенных, имеющих сложную структуру из многоатомных молекул и молекулярных комплексов [1]. В ряду кластеров, однородных по составу, особое место занимают кластеры, состоящие из атомов металлов. Пристальное внимание к ним объясняется относительной простотой их получения для экспериментальных исследований и возможностью применения к ним достаточно наглядных теоретических моделей [1-3].

В физике металлических кластеров (МК) оболочечная модель электронной структуры кластеров была разработана практически одновременно с экспериментальным открытием существования электронных оболочек в многоатомных кластерах. В настоящее время эта модель считается общепринятой, она получила подтверждение в многочисленных теоретических и экспериментальных исследованиях МК, содержащих от нескольких единиц до тысяч атомов [1-5]. В основу оболочечной модели МК положен факт существования у них заполненных электронных оболочек и валентных (обобществленных) электронов, способных делокализоваться. Так, в кластерах щелочных металлов внешние валентные электроны являются слабосвязанными по

сравнению с электронами внутренних заполненных оболочек и достаточно хорошо отделены от внутренних электронов, следовательно, они могут быть рассмотрены отдельно как частицы, движущиеся в потенциальном поле, созданном совместно ядрами атомов кластера и их внутренними электронами. Следовательно, для описания взаимодействия обобществленных электронов с распределенным положительным однородно зарядом ионного остова (системы ионов с заполненными внутренними электронными оболочками) естественно предположить, что они находятся в обычной сферически симметричной потенциальной яме. Именно это предположение лежит в основе одной из наиболее простых и удобных в расчетном плане оболочечных моделей – модели «желе» (jellium model), с успехом применяемой к кластерам со сфероидальным плотности положительного распределением заряда ионного остова. Таким образом, с теоретической точки зрения металлический кластер в модели «желе» рассматривается как один большой «суператом». При этом следует подчеркнуть две характерные особенности модели такого «суператома»: во-первых, потенциал, в котором движутся обобществленные электроны, имеет диаметр «ядра» (ионного остова МК), сравнимый с общим размером кластера; во-вторых, сингулярность 1/r потенциала металлического кластера в начале координат отсутствует. Для этой ставшей уже классической модели также харак-

© Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю., Электронная обработка материалов, 2016, 52(6), 66–73.

терно пренебрежение геометрической структурой ионного остова кластера, так что он рассматривается только как усредненный фон с однородным и сферически симметричным распределением положительного заряда. Этот факт является, с одной стороны, преимуществом модели «желе», позволяя значительно упростить теоретический расчет, а с другой – является ее недостатком, так как некоторые особенности МК, связанные с его внутренней структурой, не могут быть учтены, и точность расчетов на ее основе снижается. Отметим также еще один существенный недостаток этой модели: в силу того, что она подразумевает сферичность ионного остова, точность расчетов на ее основе значительно ухудшается при отклонении формы ионного остова кластера от сферической [1-3]. Это относится, прежде всего, к МК с небольшим числом атомов, так как форма таких кластеров явно не является сферической.

В целом структура состояний обобществленных электронов, сформированная в среднем поле ионного остова кластера, и электронный отклик на внешнее воздействие, которые получают в рамках такой модели, обеспечивают адекватное описание основных физических характеристик МК. В связи с этим модель «желе» активно используется во многих теоретических работах [1–5] как для расчета электронной структуры различных МК, так и моделирования реакции кластеров на действие внешних полей.

В настоящей работе предложена альтернативная модель, описывающая нелинейную динамику обобществленного электрона в 4-х центровом кластере (тетрамере), имеющем дискретное распределение положительного заряда на его центрах (узлах) с учетом его конфигурации, которая является либо линейной, либо циклической. Цель этой работы – построить модель, которая будет пригодна к описанию кластеров с малым числом атомов, и будет учитывать особенности геометрической структуры тетрамера. Такую модель строим, изменив способ применения модели «желе» так, чтобы, оставив ее преимущества, можно было минимизировать недостатки, указанные выше. В данной модели помимо туннелирования электрона между центрами будет учитываться и влияние внешнего периодического электрического поля на процессы локализации и делокализации электрона, при этом рассмотрим случай низкочастотного электрического поля. В модель также будет включено взаимодействие электрона с колебательными модами лигандного окружения на каждом из центров тетрамера, приводящее в итоге к нелинейной электронной динамике.

Учет влияния разного рода нелинейных и коллективных эффектов на кинетические

процессы в кластерных системах является актуальным как с теоретической точки зрения, так и для практических разработок [1-7]. Теоретически и экспериментально показано, что коллективные эффекты в многоатомных МК из-за сильного взаимодействия обобществленных электронов не только модифицируют электронную структуру кластера, но и оказывают влияние на геометрическую структуру, а также проявляют себя в нелинейном отклике на внешнее воздействие. В некоторых моделях МК, таких, например, как оптимизированная модель «желе» [4, 5], нелинейность связана не с внешними факторами, воздействующими на МК, а с учетом внутренних факторов модели, связанных, например, с взаимодействием его подсистем или с коллективными эффектами в одной из его подсистем. В нашей модели нелинейность явно появляется в уравнениях, описывающих электронную подсистему, при исключении из них внутрикластерных колебательных мод лигандного окружения на центрах тетрамера, используя уравнения для колебательной подсистемы тетрамера.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД И ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В излагаемой здесь модели МК рассматривается вместе с его ближайшим лигандным окружением, при этом центры МК считаем эквивалентными не только по ионному составу, но и имеющими одинаковое лигандное окружение. Таким образом, тетрамер в нашей модели описывается как кластерный комплекс с четырьмя составными центрами, в каждый из которых входит по одному иону металла вместе с окружающими его лигандами. Исходя из этого, ионный остов такого составного центра уже можно приближенно считать сфероидальным и для описания его потенциала применить модель «желе». В итоге в координатном представлении тетрамер будет иметь четырехъямный потенциал с эквивалентными потенциальными ямами и барьерами между ними. Так как МК содержит обобществленный электрон, то это означает наличие туннельной связи между центрами, то есть интеграл перекрывания волновых функций локализованных электронных состояний на центрах тетрамера не равен нулю (в численных расчетах, представленных в работе, величина соответствующего параметра туннелирования выбрана достаточно малой, так как мы считаем центры туннельно-слабосвязанными). Итак, считаем, что МК содержит четыре иона металла с различными обобществленный степенями окисления, а между электрон туннелирует ближайшими центрами, меняя степень окисления этих центров на единицу. Начальный момент времени выбран так, что электрон находится на 1-м центре тетрамера, то есть степень окисления на этом центре равна k, а у остальных центров она равна k+1(так для щелочных металлов k = -1). Соответственно считаем, что центр распределения положительных зарядов ионного остова МК и отрицательных зарядов на лигандах, окружающих кластер, находится в геометрическом центре МК, создавая эффективный положительный заряд +е. линейного ΜК с эквивалентными Для центрами – это середина отрезка, вдоль которого расположены ионы металла, а для плоскоквадратного МК – это точка пересечения диагоналей квадрата, в вершинах которого находятся ионы металла (рис. 1). При этом вся система зарядов кластерного комплекса, включающая ионный остов МК, лигандное окружение и туннелирующий между центрами МК обобществленный электрон, в целом является нейтральной.

Кратко перечислим внешние и внутренние факторы модели. Внешние факторы модели – электрическое поле с напряженностью \vec{E} и частотой Ω . Внутренними факторами модели являются: локализованные электронные состояния на центрах тетрамера, туннелирование между центрами тетрамера, колебательные моды лигандного окружения на каждом из центров тетрамера, геометрическая конфигурация тетрамера.

Исходя из вышеизложенного, запишем модельный гамильтониан в узельном представлении, который даст возможность с учетом указанных внутренних и внешних факторов рассматривать тетрамерные кластеры с дискретным распределением положительного заряда ионного остова в двух конфигурациях – линейной и циклической:

$$H = \sum_{m=1}^{4} \varepsilon_m a_m^+ a_m + \sum_{m,n=1}^{4} V_{mn} a_m^+ a_n + \sum_{m=1}^{4} g_m q_m a_m^+ a_m +$$

$$+ \sum_{m=1}^{4} e \vec{E} \vec{r}_m \cos(\Omega t) a_m^+ a_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{4} (p_m^2 + q_m^2),$$
(1)

где: a_m^+ , a_m – операторы рождения и уничтожения электрона на *m*-м узле кластера; p_m и q_m – импульс и координата локальной внутрикластерной колебательной моды; ε_m – энергия электрона на *m*-м узле; V_{mn} – константа туннельного переноса с узла на узел; g_m – константа электронколебательного взаимодействия на *m*-м узле кластера; $e\vec{E}\vec{r}_m\cos(\Omega t)$ – энергия взаимодействия электрона на *m*-м узле кластера с внешним периодическим электрическим полем. Вектор \vec{r}_m отсчитывает положение электрона на *m*-м узле относительно начала координат, которое, как это было упомянуто выше, удобно выбрать в центре симметрии тетрамера. В дальнейшем сделаем некоторые упрощающие расчет допущения: все узлы (центры) считаем энергетически эквивалентными ($\varepsilon_m = \varepsilon$) и начало отсчета энергии выбираем от уровня ε .

Используя модельный гамильтониан (1), с учетом сделанных допущений, а также считая, что волновая функция обобществленного электрона в кластере имеет вид $\Psi(t) = \sum_{m=1}^{4} c_m(t) \Psi_m$, то есть является суперпозицией волновых функций, локализованных на узлах, получаем из уравнения (1)временные для амплитуд вероятности $c_m(t)$ обнаружения электрона на центрах тетрамера:

$$i\frac{dc_{m}}{dt} = \sum_{n=1}^{4} V_{mn}c_{n} + g_{m}q_{m}c_{m} + e\vec{E}\vec{r}_{m}\cos(\Omega t)c_{m}.$$
 (2)

Уравнение для соответствующей *т*-й колебательной моды имеет следующий вид:

$$\ddot{q}_m + \omega_m^2 q_m = -g_m |c_m|^2.$$
 (3)

В приближении $\ddot{q}_m \ll \omega_m^2 q_m$ колебательные степени свободы могут быть исключены из рассмотрения. Это соответствует применению метода медленно меняющихся амплитуд для колебаний лигандного окружения на центрах тетрамера, который является одним из базовых методов при рассмотрении сложных колебательных систем [8] и широко используется при исследовании кластерных систем, например, для димеров [9, 10] и линейных цепочек [9]. Таким образом, из уравнения (3), пренебрегая второй производной от q_m , получаем выражение для координаты т-й колебательной моды и подставляем его в уравнение (2). В целом для колебательной подсистемы далее считаем, что колебательные моды, созданные лигандным окружением центров, имеют одинаковые частоты $\omega_m = \omega_0$ и одинаковые константы электронколебательного взаимодействия на т-м узле тетрамера $g_m = g_0$, то есть имеем $g_m^2 / \omega_m^2 = g$. Эти допущения вполне оправданы как для тетрамерных кластеров плоско-квадратного типа, так и для линейных тетрамерных кластеров, имеющих одинаковое лигандное окружение на центрах.

В итоге уравнения для электронной подсистемы тетрамера примут следующий вид:

$$i\frac{dc_{m}}{dt} = \sum_{n=1}^{4} V_{mn}c_{n} - g\left|c_{m}\right|^{2}c_{m} + e\vec{E}\vec{r}_{m}\cos(\Omega t)c_{m}.$$
 (4)

Полученная система уравнений (4) существенно нелинейна, с нелинейностью третьей степени, и она будет решена численно для тетрамеров двух конфигураций – линейного и циклического типов. Для тетрамера линейного типа направление внешнего электрического поля выбрано вдоль его оси, а для циклического типа – вдоль оси, соединяющей 3-й и 1-й центры тетрамера, как показано на рис. 1.

Отметим также, что для прикладных приложений актуально рассматривать тетрамерные кластеры таких конфигураций, которые внедрены в полимерную (либо аморфную) матрицу или иммобилизованы на поверхности полимерной (либо аморфной) пленки. Учет влияния (как диссипативного, так недиссипативного) И матрицы на процессы в кластерах такого рода нетрудно осуществить в рамках данной модели. Для этого гамильтониан следует дополнить соответствующим слагаемым, которое, например, учитывает межмодовое взаимодействие внутрикластерных и внешних мод матрицы, и далее следовать подходу, изложенному в [11, 12].

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адекватность используемого в предложенной модели приближения $\ddot{q}_m \ll \omega_m^2 q_m$ была проверена отдельным численным расчетом. Общее решение колебательного уравнения с вынуждающей силой (3) для *т*-й моды содержит два вклада – собственное высокочастотное колебание с малой амплитудой и медленно меняющуюся огибающую с высокой амплитудой, определяемую вынуждающей силой: $-g_m |c_m|^2$. Дополнительные численные расчеты, выполненные для сравнения величины $|c_m|^2$ и ее второй производной, подтвердили, что использование в уравнении (3) приближения $\ddot{q}_m \ll \omega_m^2 q_m$ полностью оправданно. Так для временных интервалов (в отн. ед. $\omega_0 t$), когда $|c_1|^2$ близко к 1, $\omega_1^2 q_1$ на порядок выше, чем *q*₁, а на временных интервалах, когда электрон ушел с 1-го центра и локализовался на 3-м (см. рис. 1: интервалы от 265 до 735, от 1265 до 1735, и т.д.), $|c_1|^2 < 0,005$, то есть практически равно нулю, и величина q₁ соответствует собственному колебанию с частотой ω_0 , имеющему малую амплитуду. После ухода электрона с 1-го центра и локализации его на 3-м центре для 1-й колебательной моды обе величины \ddot{q}_1 и $\omega_1^2 q_1$, взятые по модулю, с высокой точностью выражения $q_{1} \approx g \left| c_{1} \right|^{2}$ даже при $\left| c_{1} \right|^{2} << 1$ является приемлемым. Аналогичная ситуация имеет место и для остальных колебательных мод (m = 2, 3, 4) как для тетрамера циклической, так и линейной конфигураций.

На рис. 2–6 представлены результаты численного расчета системы дифференциальных уравнений (4) для тетрамера циклического и линейного типов, соответственно. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на центрах тетрамера рассчитаны при различных значениях модельных параметров и начальном условии, соответствующем локализации электрона на 1-м центре тетрамера. В выполненных расчетах значение параметра туннелирования V_{mn} взято равным v, и для всех рассматриваемых случаев межцентрового переноса учитывалась возможность туннелирования только между ближайшими узлами ($m = n \pm 1$).

Обсудим вначале тетрамер циклического типа, который представлен на рис. 2, 3 и 4а.

Случай, представленный на рис. 2, соответствует интенсивному низкочастотному внешнему электрическому полю и условию g >> v (сильное электрон-колебательное взаимодействие). В этом случае электрон периодически посещает 1-й и 3-й центры тетрамера, при этом заселенность промежуточных центров (2-го и 4-го) не более четверти от максимально возможной величины равной 1. Временные зависимости вероятностей обнаружения электронов на 1-м и 3-м центрах тетрамера имеют ступенчатый вид. Длительность состояний локализации, соответствующих «плато», примерно равна 200 отн. ед. времени. Период возобновления первоначального состояния равен приблизительно 500 отн. ед. времени. За интервал около 1000 отн. ед. времени электрон успевает по два раза побывать на 1-м и 3-м центрах тетрамера. Случай, представленный на рис. 3, также соответствует условию g >> v, а частота электрического поля в два раза ниже, чем в случае, показанном на рис. 2.

Для циклической конфигурации тетрамера, показанной на рис. 3, перенос электрона, по сути, осуществляется между 1-м и 3-м центрами, при этом 2-й и 4-й являются в некотором смысле посредниками между 1-м и 3-м, так как вероятность обнаружения электрона на них, согласно рис. Зб и Зг, менее 0,01. Так как промежуточные центры (2-й и 4-й) остаются практически незаселенными, то этот режим может быть назван «режимом прозрачности промежуточных центров». Данный «режим прозрачности» вызван влиянием периодического электрического поля, так что электрон практически мгновенно проскакивает через центры 2-й и 4-й, при этом уменьшение электронной плотности на 1-м приводит к постепенному увеличению ее на 3-м центре, и наоборот. В течение периода возобновления первоначального состояния в кластере дважды наблюдается делокализация между 1-м и 3-м центрами, которая в отличие от случая, показанного на рис. 2, длится значительно дольше. Поле в данном случае направлено вдоль оси, соединяющей 3-й и 1-й центры тетрамера. Отметим, что



Рис. 2. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на *m*-м центре циклического тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $v = 0,2, g = 1,5, \Omega = 1/80, dE = 6,0$ соответственно: (a) – m = 1; (б) – m = 2; (в) – m = 3; (г) – m = 4.



Рис. 3. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на *m*-м центре циклического тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $\nu = 0,2, g = 10, \Omega = 1/160, dE = 6,0$ соответственно: (a) – m = 1; (б) – m = 2; (в) – m = 3; (г) – m = 4.

71



Рис. 4. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на 1-м центре тетрамера (в отн. ед. времени a_0t): (а) – циклический тетрамер $v = 0,2, g = 10, \Omega = 1/80, dE = 4,0$ и (б) – линейный тетрамер $v = 0,2, g = 10, \Omega = 1/160, dE = 1,5$.

прямой перенос с 1-го на 3-й центр предполагался отсутствующим, так как учитывался только перенос между ближайшими узлами. Рассматриваемая временная зависимость вероятности обнаружения электрона на 1-м и 3-м центрах тетрамера имеет также ступенчатый вид, при этом первоначальное состояние возобновляется через 1000 отн. ед. времени.

Режимы, представленные на рис. 4, соответствуют случаям запирания (длительной локализации) электрона на 1-м центре для тетрамеров, имеющих разную конфигурацию: на рис. 4а для циклического тетрамера, а на рис. 46 – для линейного тетрамера. Из рис. 4 следует, что даже за 1800 отн. ед. времени электрон остается сильно локализованным на 1-м центре (вероятность обнаружения его не ниже 0,985). Для линейного тетрамера наблюдается в целом подобная картина при частоте поля в два раза ниже, чем для циклического тетрамера, при этом вероятность обнаружения его на 1-м центре еще выше ($\approx 0,99$). Отметим, что скорость изменения этого состояния для обоих типов конфигураций тетрамера очень мала, как это видно на рис. 4, следовательно, тенденция к разблокированию запертого состояния является очень медленной.

Периодические режимы локализации лля линейного тетрамера, представленные на рис. 5 и 6, в целом также подобны соответствующим режимам локализации для циклического тетрамера (рис. 2 и 3), только они реализуются при других значениях модельных параметров. Для линейной конфигурации тетрамера 1-й и 4-й центры являются центрами, между которыми осуществляется перенос, а 2-й и 3-й – центрами посредниками. Отметим также, что если в циклическом тетрамере центры посредники (2-й и 4-й) в каждый момент времени в равных долях заселяются, то в линейном тетрамере центры посредники (2-й и 3-й) заселяются с фазовым сдвигом.

Далее проведем сравнение полученных режимов друг с другом. Из результатов численного моделирования следует, что на заданном

временном интервале число реализаций состояния полной локализации на данном центре (1-м или 3-м) растет пропорционально частоте поля. Это, в частности, явно видно при сравнении рис. 2 и 5 или рис. 3 и 6. Следовательно, в динамике электронной локализации частота поля является управляющим параметром, задающим ту частоту, с которой полная локализация электрона на 1-м центре сменяется на полную локализацию его на 3-м центре (рис. 2 и 3) и т.д. С убыванием частоты поля растет период времени t_{switch} $(t_{switch} = t_{loc} + t_{deloc})$, необходимый для переключения локализации на следующий центр. При этом время t_{loc} , в течение которого имеет место полная локализация на данном центре, растет очень слабо, тогда как увеличение времени t_{deloc} , когда электрон делокализован, является значительным. За время t_{deloc} происходит перераспределение электронной плотности в кластере, так что в итоге имеет место установление (переключение) полной локализации электрона на другом центре.

Во всех периодических режимах, как для циклического, так и для линейного тетрамера (см. рис. 2, 3 и рис. 5, 6), характерно, что полная локализация электрона на крайних центрах (то есть вдоль направления действия электрического поля) сменяет друг друга, при этом времена полной локализации t_{loc} на крайних центрах точно равны. Равенство t_{loc} на 1-м центре и t_{loc} на 3-м центре наглядно показывает рис. 2. Это следует из того, что за время равное t_{switch} поле меняет направление на противоположное и перенос электрона с 1-го на 3-й центр, как и обратный перенос (с 3-го на 1-й центр) происходит при уменьшении поля, которое и в начальный момент (уход с 1-го центра) и в момент t_{switch} (возврат на 1-й центр) направлено против направления переноса.

Следует отметить, что, в периодических режимах с частичной локализацией для циклического тетрамера (с участием центров 2 и 4, рис. 2), и для линейного тетрамера (с участием центров 2 и 3, рис. 5) время t_{loc} на центре значительно больше t_{deloc} (более чем в 3 раза). При этом в режимах прозрачности время t_{loc} на



Рис. 5. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на *m*-м центре линейного тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $v = 0,2, g = 1,5, \Omega = 1/160, dE = 4,0$ соответственно: (a) – m = 1; (б) – m = 2; (в) – m = 3; (г) – m = 4.



Рис. 6. Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на *m*-м центре линейного тетрамера (в отн. ед. времени $\omega_0 t$) для $v = 0,2, g = 3,5, \Omega = 1/800, dE = 1,5$ соответственно: (a) – m = 1; (б) – m = 2; (в) – m = 3; (г) – m = 4.

1-м центре примерно равное 200 отн. ед. для циклического тетрамера (рис. 3) и 1000 отн. ед. для линейного тетрамера (рис. 6) практически в 1,5 раза меньше времени делокализации *t_{deloc}*, то есть электрон полностью уходит с данного центра на другой дольше, чем находится в полностью локализованном состоянии.

Отметим также, что режимы прозрачности для линейного (в диапазоне от 0 до 8000 отн. ед., рис. 6) и циклического (в диапазоне от 0 до 1600 отн. ед., рис. 3) тетрамера полностью подобны внешне, с тем отличием, что частота возобновления локализации у линейного тетрамера ровно в 5 раз меньше, чем у циклического тетрамера. Это явно демонстрирует роль частоты внешнего поля как управляющего параметра. Заметных качественных отличий в электронной динамике на крайних центрах (1-й и 3-й у циклического тетрамера, и 1-й и 4-й у линейного тетрамера) практически нет, а на промежуточных
центрах для обеих конфигураций тетрамера электронная плотность настолько мала, что ее можно не принимать во внимание.

В заключение отметим, что всегда можно так настроить значения параметров тетрамера, чтобы найти равноценные режимы распределения электронной плотности на центрах тетрамера для циклической и линейной конфигураций.

выводы

Теоретическая модель, сформулированная в работе, описывать позволяет динамику электронной локализации в кластерах с учетом их геометрической конфигурации. В данной работе предложена квантово-механическая модель тетрамерного кластера и получена система дифференциальных уравнений относительно временных зависимостей амплитуд вероятности локализации электрона на каждом из центров тетрамера. Рассмотрены случаи линейной и циклической (плоско-квадратной) конфигураций тетрамера. Численные расчеты для этих двух конфигураций выполнены при условии *g* >> *v*, то есть рассматривались тетрамеры, в которых центры туннельно-слабосвязанные, а электронколебательная связь с лигандным окружением на каждом из центров существенна. Анализ результатов численного расчета показал (при $g >> \nu$), что, варьируя параметры внешнего электрического поля, в тетрамере могут быть реализованы различные характерные режимы динамической локализации электрона:

– периодический режим переключения электронной плотности между центрами 1 и 3 тетрамера циклического типа, и центрами 1 и 4 тетрамера линейного типа с частичным заселением промежуточных центров: 2 и 4 в циклическом тетрамере, и 2 и 3 в линейном тетрамере;

 режим с эффектом прозрачности промежуточных центров (режим также периодический);

– режим запирания электрона на 1-м центре.

Показана возможность реализации подобных режимов у тетрамеров циклического и линейного типов. В ходе анализа численных данных выяснено, каким образом надо менять модельные параметры для тетрамеров циклического и линейного типов, чтобы у них наблюдались подобные режимы динамики электронной локализации.

Выявлена управляющая роль электрического поля, позволяющая реализовать как режимы с локализацией электрона, так и режимы с делокализацией электрона вдоль направления действия внешнего электрического поля. Показано, как варьирование частоты и амплитуды поля регулирует длительность полной локализации на кластерных центрах и переключает тетрамерный кластер между состояниями с локализованной и делокализованной электронной плотностью.

Следует отметить, что представленную модель можно легко обобщить для кластеров, с большим число центров и кластеров, имеющих конфигурации отличные от рассмотренных в этой работе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: URSS, 2009. 592 с.
- 2. De Heer W.A. *Rev Mod Phys.* 1993, **65**(3), 611–676.
- 3. Brack M. Rev Mod Phys. 1993, 65(3), 677-732.
- 4. Иванов В.К., Харченко В.А., Ипатов А.Н., Жижин М.Л. *Письма в ЖЭТФ*. 1994, **60**(5), 345–351.
- 5. Ivanov V.K., Ipatov A.N. and Kharchenko V.A. *JETP*. 1996, **82**(3), 485–492.
- 6. Calvayrac F., Reinhard P.-G., Suraud E., Ullrich C.A. *Phys Rep.* 2000, **337**(6), 493–578.
- 7. Gervais B, Giglio E., Ipatov A.N., Douady J. Comp Mater Sci. 2006, **35**(3), 359–365.
- 8. Заславский Г.М., Мейтлис В.П., Филоненко Н.Н. Взаимодействие волн в неоднородных средах. Новосибирск: Наука, 1982. 177 с.
- 9. Kenkre V.M. Physica D. 1993, 68, 153–161.
- 10. Tsironis G.P., Kenkre V.M. and Finley D. *Phys Rev* A. 1988, **37**(11), 4474–4480.
- 11. Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu. J Nanoelectron Optoe. 2015, **10**(5), 653–658.
- 12. Yaltychenko O.V., Kanarovskii E.Yu. Proc. SPIE 9258. Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII, 2015, p. 92582E.

Поступила 11.02.16 После доработки 01.04.16

Summary

The paper presents a quantum-mechanical model to describe the electron localization dynamics in a tetrameric cluster under the external low-frequency electric field, taking into account the electron-phonon coupling. A system of differential equations concerning the timedependent amplitude of the electron localization probability at each of the tetramer centers has been developed. The proposed model is used to describe the tetramers of the linear and cyclic (square-planar) configurations. For both types of the tetramer configuration the numerical calculations were performed at the various values of the model parameters. At the same time, this study focuses on the tetramer in which the centers are weakly tunnelcoupled and the electron-vibrational interaction with the ligand environment at each of the centers is essential. A regulating role of the electric field has been identified, the variation of the amplitude and frequency of which allows to implement different electron localization regimes in a cluster by adjusting the duration of the full localization of an electron on the cluster centers and switching a cluster between the states with the localized and delocalized electron.

Keywords: tetrameric cluster, electron localization dynamics, electric field, electron-vibrational interaction, ligand environment.

Новые доказательства существования явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Часть 3

О.Б.Гирин

Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: <u>girin@ua.fm</u>

Представлены результаты структурных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной перпендикулярно или под углом к фронту кристаллизации. Установлено увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Открыто пластическое деформирование поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием внешней силы незначительной величины, направленной под углом к фронту кристаллизации. Обнаружено наличие отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к фронту кристаллизации. Доказано существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Ключевые слова: фазообразование, электроосаждаемый металл, жидкое состояние, внешняя сила, морфология поверхности, плотность дислокаций.

УДК 669.268

ВВЕДЕНИЕ

В первых двух частях данной работы выполнен комплекс экспериментов по выявлению структурных особенностей металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы незначительной величины. Силовое воздействие на электроосаждаемый металл было направлено как параллельно, так и перпендикулярно фронту кристаллизации. Был обнаружен ряд эффектов в изменении структурных характеристик металлов, доказывающих существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния, установленного нами ранее [1-6]. Так, было выявлено измельчение внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации. При влиянии же внешней силы незначительной величины, направленной параллельно фронту кристаллизации, были обнаружены формироваконфигурации ние анизотропной осадков уменьшение электроосаждаемых металлов, шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности.

Для подтверждения существующего явления возникла потребность продолжить эксперименты по установлению особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию перпендикулярно фронту кристаллизации. Кроме того, ожидалось, что анализ результатов структурных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной под углом к фронту кристаллизации, поможет прояснить процессы, происходящие в электроосаждаемых металлах при их фазообразовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Первая идея эксперимента

Известно, что затвердевание металлических сплавов под давлением приводит к повышению плотности дислокаций в них [7, 8]. Причем плотность дислокаций в литейных сплавах, затвердевающих из жидкого состояния при воздействии давления, повышается в 5–10 раз [8]. Если рассматриваемое явление справедливо, то фазообразование металлов, электроосаждаемых при влиянии внешней силы небольшой величины, должно сопровождаться увеличением плотности дислокаций в них.

Это предположение основывается на том факте, что для увеличения плотности дислокаций в металлах, находящихся в твердом состоянии, необходимо действие внешней силы значительной величины, способное вызвать пластическую деформацию [9]. Поэтому возможное повышение плотности дислокаций в металлах, электроосаждаемых при относительно слабом внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, будет служить доказательством существования обсуждаемого явления.

Материалы и методы исследования

Слабое воздействие внешней силы на электроосаждаемые металлы перпендикулярно фронту кристаллизации обеспечивали с помощью центробежной установки и электрохимических ячеек, описанных в предыдущем эксперименте (см. вторую часть работы). В качестве модельных металлов использовали осадки меди и никеля толщиной 10 мкм, электроосаждаемые при различных перегрузках от 1 (что соответствовало обычным условиям) до 872 g, приводящих к возникновению напряжения сжатия величиной всего 0,5 МПа. Как было показано во второй части работы, такая величина напряжения сжатия вовсе недостаточна для начала пластического деформирования твердого металла, а, следовательно, повышение плотности дислокаций в нем мало вероятно.

Плотность дислокаций р в электроосажденных металлах определяли на модернизированном рентгеновском аппарате ДРОН-3 в Си-К_а излучении (U = 30 кВ, I = 20 мА) в кристаллографическом направлении <111>. Поскольку исследуемые образцы были текстурованными [10], то с целью повышения достоверности экспериментальных данных плотность дислокаций определяли согласно методике [11-13] в различных текстурных компонентах, а среднее значение р образца рассчитывали с учетом относительной доли каждого компонента. Чтобы уменьшить геометрическое уширение дифракционных рентгеновских максимумов при отклонении образца от фокусировки по Брэггу-Брентано, образец облучали пучком рентгеновских лучей, прошедших между двумя соседними пластинками щели Соллера.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о повышении плотности дислокаций в металлах, электроосаждаемых при влиянии внешней силы незначительной величины (рис. 1). Причем слабое увеличение перегрузки (от 1 до минимальной величины 35 g) сразу приводило к увеличению среднего значения р в 3 раза для меди (с $2,2 \cdot 10^9$ до $6,5 \cdot 10^9$ см⁻²) и в 2,5 раза для никеля (с $3,1\cdot 10^{10}$ до $7,6\cdot 10^{10}$ см⁻²). Повышение плотности дислокаций на порядок величины наблюдалось в электроосажденных металлах уже при перегрузке 314 g (рис. 1). Так, при значении коэффициента перегрузки k = 314средняя плотность дислокаций в электро-осажденной меди составляла 2,4·10¹⁰ см⁻², а в электроосажденном никеле $-2,8 \cdot 10^{11}$ см⁻².

Дальнейшее увеличение внешнего силового воздействия в процессе электроосаждения металлов (до 872 g) также сопровождалось насыщением линейными дефектами строения их формирующейся кристаллической решетки. Однако интенсивность повышения плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах заметно снижалась. Следует отметить, что наиболее интенсивный рост значений р наблюдался в интервале небольших перегрузок: от 1 до 140 g (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость средней величины плотности дислокаций в меди (1) и никеле (2), электроосажденных при внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, от коэффициента перегрузки.

Поскольку влияние внешней силы незначительной величины на металл в процессе его электроосаждения приводит к увеличению плотности дислокаций в нем, то электроосаждаемый металл не может находиться только в твердом состоянии. Наличие промежуточной стадии жидкого состояния, через которую проходит металл в процессе электроосаждения, обусловливает его затвердевание, в ходе которого формирующаяся кристаллическая решетка насыщается линейными дефектами под действием внешней силы.

Особенностями установленного эффекта являются: (1) неоднородность плотности дислокаций в зернах, относящихся к разным компонентам кристаллографической текстуры электроосаждаемых металлов, и (2) одинаковый характер изменения плотности дислокаций в текстурных компонентах независимо от оси текстуры. Так, анализируя изменение плотности дислокаций в аксиальных компонентах [210] и [221] электроосажденного никеля и в аксиальном компоненте [110] электроосажденной меди в сочетании с изменением значений р в их беспорядочных компонентах, можно сделать следующие выводы. Во-первых, плотность дислокаций в аксиальных компонентах ниже плотности дислокаций В беспорядочном компоненте. Во-вторых, в многокомпонентной аксиальной текстуре плотность дислокаций В главном

текстурном компоненте меньше, чем во второстепенном. В-третьих, интенсивность насыщения кристаллической решетки зерен текстурного компонента линейными дефектами прямо пропорциональна степени его совершенства. И, в-четвертых, наиболее существенное насыщение решетки металла дислокациями (независимо от оси текстуры) происходит при незначительных перегрузках.

Последний вывод подтверждается данными работы [10], в которой была выполнена количественная оценка степени текстурованности покрытий, электроосажденных при внешнем силовом воздействии. Как свидетельствуют экспериментальные данные [10], значительное рассеяние аксиальной текстуры металлов наблюдалось при увеличении коэффициента перегрузки k от 1 до 314. При этом даже незначительное увеличение значений k (от 1 до 35) сопровождалось интенсивным рассеянием текстуры. Следовательно, одной из причин обнаруженного эффекта подавления текстуры металла, электроосаждаемого при внешнем силовом воздействии [10], являлось насыщение линейными дефектами кристаллических решеток зерен, что приводило к нарушению их преимущественной ориентировки. Другой причиной подавления текстуры, возможно, являлось измельчение зерен, что приводило к их разориентировке.

Таким образом, экспериментально установлено увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах под воздействием внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Насыщение кристаллической решетки металла, электроосаждаемого при влиянии внешней силы незначительной величины, линейными дефектами, для образования которых в твердом металле требуются значительные силовые воздействия, доказывает существование обсуждаемого явления.

Вторая идея эксперимента

Если фазообразование электроосаждаемого металла действительно проходит через стадию жидкого состояния, то при воздействии на металл в процессе его затвердевания внешней силой под углом к фронту кристаллизации следует ожидать проявления следующих эффектов. Во-первых, ранее затвердевшие частицы, находясь в твердеющей металлической жидкости, при таком силовом воздействии будут перемещаться почти параллельно фронту кристаллизации, постепенно углубляясь в металлическую среду до ее затвердевания. Такие перемещения твердых частиц по поверхности твердеющего осадка приведут к пластическому деформированию его поверхностных слоев, а именно к возникновению полос пластической деформации, проходящих через тело затвердевающих агрегатов зерен, а не по их границам (как в случае деформирования уже твердого осадка).

Во-вторых, в случае отслаивания твердой частицы от твердеющей поверхности металла, электроосаждаемого при силовом воздействии под углом к фронту кристаллизации, место соприкосновения твердой и твердеющей фаз должно сохранить изображение твердой частицы в виде отпечатка с характерными особенностями ее конфигурации и морфологии.

Возникновение полос пластической деформации, проходящих через тело зеренных агрегатов, вследствие перемещения твердых частиц по поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при влиянии внешней силы незначительной величины под углом к фронту кристаллизации, а также наличие отпечатков с изображением конфигурации и морфологии твердых частиц в местах их отслаивания от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при таком же силовом воздействии, будут доказательствами существования обсуждаемого явления.

Материалы и методы исследования

Влияние внешней силы незначительной величины на электроосаждаемый металл под углом к фронту его кристаллизации обеспечивали путем использования центробежного оборудования, описанного в предыдущих частях данной работы. Для этого катод в электрохимической ячейке (см. рис. 1 в части 2) размещали под углом к ее оси. В этом случае внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл осуществлялось не строго перпендикулярно фронту кристаллизации, а под некоторым углом к нему. Такое незначительное силовое воздействие твердых частиц на электроосаждаемый металл при условии его фазообразования без участия промежуточной жидкой фазы не должно было приводить к пластическому деформированию его поверхностных слоев.

В качестве модельного электроосаждаемого металла выбрали никель, учитывая тот факт, что этот металл характеризуется наибольшим значением предела текучести из всех исследуемых металлов. Условия электроосаждения никеля и методика электронно-микроскопических исследований морфологии поверхности электроосадков представлены в предыдущих частях данной работы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как свидетельствуют результаты выполненных экспериментов, незначительное силовое



Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения никелевого осадка, демонстрирующие полосу пластической деформации его поверхностных слоев. Сила направлена под углом к фронту кристаллизации (*k* = 872); изображения завершающей (а), промежуточной (б) и начальной (в) частей полосы деформации.

воздействие на электроосаждаемый металл под углом к фронту кристаллизации приводило к пластическому деформированию твердыми частицами его поверхностных слоев. Этот эффект проявлялся прежде всего в возникновении полос пластической деформации, проходящих через тело зеренных агрегатов. Такие полосы деформации являлись следствием перемещения по твердеющей поверхности осадков твердых частиц, которые испытывали одновременно силовое влияние как параллельно, так и перпендикулярно фронту кристаллизации.

Так, рис. 2 демонстрирует характерную особенность пластического деформирования твердыми частицами поверхностных слоев металла, электроосажденного при влиянии внешней силы незначительной величины под углом к фронту кристаллизации. На этом рисунке отчетливо видна твердая частица, которая под действием внешней силы переместилась по поверхности металлического осадка из нижнего правого угла в верхний левый. В результате такого перемещения возникла полоса пластической деформации, проходящая через тело агрегатов зерен (рис. 2а).

Если бы частица перемещалась по поверхности твердого осадка с постепенным углублением по мере ее перемещения, то тогда бы завершающая часть полосы содержала характерную «гармошку» из поверхностных слоев, а края полосы были бы оформлены межзеренными границами. В данном же случае края полосы деформации проходят по телу зеренных агрегатов (рис. 2б), что свидетельствует о деформации не твердого, а затвердевающего металла. Справедливость сделанного предположения доказывается сравнительно гладкой внутренней поверхностью полосы (рис. 2a, б), а также фактом пластического среза верхушек зеренных образований у начала вхождения частицы в тело формирующегося осадка (рис. 2в).

Факт деформации частицей затвердевающего, а не твердого осадка может быть подтвержден рис. За. На этом рисунке показан никелевый осадок с полосой пластической деформации, которую затрагивает трещина, проходящая по межзеренным границам. Поскольку трещины образуются, как правило, при затвердевании металла, а данная трещина образовалась после возникновения полосы деформации (что следует из сдвига влево правого края полосы), то можно сделать окончательное заключение о деформировании частицей затвердевающего, а не твердого металла.

Более наглядная картина, свидетельствующая в пользу прохождения металлами стадии жидкого состояния, наблюдается при перемещении целых ансамблей частиц по поверхности формирующегося осадка под влиянием внешней силы, действующей под углом к фронту кристаллизации. В этом случае формируются обширные участки пластической деформации с выглаженной поверхностью в результате перемещения скоплений твердых частиц по поверхности формирующегося осадка (рис. 3б).

Вполне очевидно, что для такого пластического деформирования поверхности твердого

77



Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические изображения никелевых осадков, иллюстрирующие характерные признаки пластического деформирования твердыми частицами их поверхностных слоев. Сила направлена под углом к фронту кристаллизации (*k* = 872); (а) – деформация в виде полосы; (б) – деформация в виде участка.

металла необходимы усилия, значительно превышающие его предел текучести. Поэтому пластическое деформирование поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием внешней силы незначительной величины, направленной под углом к фронту кристаллизации, является убедительным фактом, доказывающим достоверность обсуждаемого явления.

Еще одним ярким экспериментальным фактом, доказывающим существование промежуточной стадии жидкого состояния металлов в процессе их электрохимического осаждения, является наличие отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном силовом воздействии под углом к фронту кристаллизации. Так, в качестве примера на рис. 4 представлена неметаллическая частица, которая частично отслоилась от поверхности электроосаждаемого никелевого осадка. Место отслаивания этой частицы характеризовалось наличием отпечатка отслоившегося участка, содержащего изображение его конфигурации и морфологии. Такое практически зеркальное изображение отслоившегося участка частицы, зафиксированное на поверхности осадка, могло быть сформировано только на жидкой матрице, затвердевшей в процессе электроосаждения.



Рис. 4. Растровое электронно-микроскопическое изображение никелевого осадка, содержащего частицу, частично отслоившуюся от его поверхности. Сила направлена под углом к фронту кристаллизации (*k* = 1256).

Если допустить отсутствие стадии промежуточного жидкого состояния при фазообразовании электроосаждаемого металла, то подобного эффекта наблюдаться не будет. Это объясняется тем, что отпечаток отслоившейся частицы не может быть оформлен путем «встраивания» атомов (ад-атомов или ад-ионов) в кристаллическую решетку электроосаждаемого металла.

Полученные результаты согласуются с данными работы [14], в которой выполнено математическое моделирование процесса волнообразного течения поверхностных слоев электроосаждаемого металла при действии внешней силы параллельно фронту кристаллизации. В этой работе установлено, что жидкая фаза электроосаждаемого металла представляет собой степенную жидкость с определенными значениями коэффициента консистенции и показателя степени. По-видимому, высокая вязкость формирующейся металлической жидкости, затвердевающей со сверхвысокой скоростью в процессе электроосаждения, и обусловливает наличие обнаруженных экспериментальных эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты экспериментов, выполненных на альтернативной платформе, с выдвижением и реализацией новых идей и подходов, позволили сделать еще один шаг в понимании реальных процессов, происходящих при фазообразовании электроосаждаемых металлов. Установлено увеличение плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины. направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. Открыто пластическое деформирование поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием внешней силы незначительной величины, направленной под углом к фронту кристаллизации. Обнаружено наличие отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания от

78

поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к фронту кристаллизации. Полученные экспериментальные результаты доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. *Журнал физической химии*. 1988, **62**(5), 1347–1349.
- Girin O.B. Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits. Ed. Merchant H.D. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. p. 61–75.
- 3. Girin O.B. J Electron Mater. 1995, 24(8), 947-953.
- Girin O.B. Materials Development and Processing. Eds. Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, 8, p. 183–188.
- Girin O.B. Materials Development and Processing. Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, 8, p. 189–194.
- 6. Гирин О.Б., Хлынцев В.П. *ЭОМ*. 2000, (3), 13-18.
- Frawley J.J., Moore W.F., Kiesler A.J. AFS Int Cast Metals J. 1980, 5(3), 31–39.
- 8. Липчин Т.Н. Литейное производство. 1985, (7), 9–10.
- 9. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1975. 208 с.
- 10. Girin O.B. Amer J Mater Sci. 2014, 4(3), 150-158.

- 11. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. Заводская лаборатория. 1983, **49**(9), 55–56.
- 12. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1985, (34), 49–54.
- Girin O.B. Solidification 1998. Eds. Marsh S.P., Dantzig J.A. Warrendale. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, p. 161–169.
- 14. Кузяев И.М., Гирин О.Б. Металознавство та термічна обробка металів. 2015, (1), 27–35.

Поступила 11.06.15

Summary

The paper presents the results of the structure examination in metals electrodeposited under an exposure to an external force directed either normally or inclined to the crystallization front. The dislocation density rise in metals electrodeposited under the influence of a minor external force directed perpendicular to the to the crystallization front has been found. Plastic deformation of surface layers in metals electrodeposited by solid particles travelling due to the action of minor external forces inclined to the crystallization front has been discovered. Solid particle indents representing the particles shape and morphology have been detected at the sites of the particles detachment from the deposit surface in metals electrodeposited under the influence of a minor external force inclined to the crystallization front. The obtained experimental results prove the existence of the phase formation via a liquid state stage in metals being electrodeposited.

Keywords: phase formation, electrodeposited metal, liquid state, external force, surface morphology, dislocation density.

К механизму электроразрядной интенсификации процессов очистки растительных волокон от нецеллюлозных веществ. Часть 2. Химическое и электрофизическое воздействие электроразряда на водную среду. Экспериментальные исследования

*П. П. Малюшевский, А. П. Малюшевская, А. Н. Ющишина

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, ^{*}e-mail: <u>malushevsk_pavel@ukr.net</u>

Проанализировано состояние рабочей среды (воды) в ходе электроразрядного воздействия, изучен процесс образования в ней нерастворимых и растворенных веществ – оксидов металлов, гидратных форм окислов металлов, соединений азота. Установлено, что после электроразрядной обработки в исходном водном растворе появляется значительное количество различных химических соединений, которые могут влиять на структуру воды, – растворителя в процессах гидратации. Показано, что существуют режимы электроразрядной обработки воды, которые приводят к значительному изменению ее структуры и физико-химических свойств на сравнительно длительный (до 7 минут) срок, после чего исходные свойства воды восстанавливаются. В течение этого времени вода проявляет повышенную активность – усиливаются интенсивность поглощения такой воды капиллярными структурами как минерального, так и органического происхождения, а также набухаемость льноволоконных структур.

Ключевые слова: электрический разряд, водный раствор, гидратация, активация воды, кавитация, водные ассоциаты, капиллярные структуры.

УДК 537.525

В первой части статьи было показано, что для эффективной электроразрядной обработки растительных волокон важна роль интенсивности водопоглощения как отдельных волокон, так и всего массива. Там же показано, что интенсивность водопоглощения достаточно высока на начальном этапе электроразрядной обработки, а затем очень быстро снижается до уровня интенсивности водопоглощения при простом замачивании волокон (например, льняных). Причины такого явления пока не ясны, хотя понятно, что поиск следует вести, изучая рабочую жидкость не как чистое вещество, а как некий раствор, имеющий собственную структуру. В ходе электроразрядной обработки растворенные вещества появляются в исходной воде за счет плазмы разряда, эрозии электродов, гидратации молекул обрабатываемых веществ, выноса органических (нецеллюлозных) веществ из растительных волокон в раствор, насыщения воды атмосферными газами и пылевыми частицами [1].

Тепловые процессы, возникающие на электродах при импульсных электрических разрядах, вызывают эрозию электродов. О закономерностях электроразрядной эрозии судят по различным факторам. Если эрозия будет протекать под действием поверхностного источника тепла, то возможен процесс поверхностного испарения, подобный процессу сублимационного испарения. Процесс эрозии будет протекать селективно, в продуктах эрозии концентрация компонента сплава с более высоким значением парциального давления будет выше, чем у исходного материала, что является доказательством протекающих тепловых процессов при импульсных разрядах.

Величина электрической эрозии зависит от следующих факторов: теплофизических констант вещества (в первую очередь, от удельной теплоты испарения); величины тепловой мощности и энергии разряда; величины импульсных давлений в разрядном промежутке; коэффициента поверхностного натяжения и вязкостных свойств жидкого металла в лунке. В общем суммарном эффекте эрозии следует учитывать и хрупкое разрушение поверхностных слоев за счет термических напряжений, возникающих при неравномерном нагреве участков электродов под действием плоских и объемных источников тепла [2].

Петрографический анализ продуктов разрушения материала электродов показал, что осадок в основном состоит из гидратных форм окиси железа, магнетита, металлического железа. Идентификация исследуемых осадков рентгено-

© Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Ющишина А.Н., Электронная обработка материалов, 2016, 52(6), 80–92.

фазовым анализом на установке ДРОН-1 (излучение Со K_{α}) указывает на присутствие Fe, FeO, Fe₃O₄.

Попытка моделирования процессов поглощения азота продуктами эрозии электродов за счет искусственного ввода Fe, Fe₂O₃, Fe(OH)₃ в раствор азотно-кислого железа не позволила однозначно объяснить наблюдаемое явление.

Анализ рентгенограмм продуктов эрозии в подтверждение наших предположений показывает, что диспергированный в процессе эрозии металл вступает в интенсивное взаимодействие со средой, в которой осуществляется процесс электроразряда. В результате этого в продуктах эрозии в большем или меньшем количестве (в зависимости от свойств материала и электроразрядной среды) встречаются оксиды и соединения элементов, которые входят в состав электродов и среды. Например, при разрядах между стальными электродами в воде в продуктах эрозии наблюдаются оксиды и гидрооксиды железа. Если учесть, что в данном случае процесс эрозии быстропротекающий, то можно сделать общий вывод, что описываемый характер взаимодействия материала с электроразрядной средой может наблюдаться только в том случае, когда эти процессы протекают при высоких температурах. Наличие в продуктах эрозии оксидов материала электродов с относительно крупной кристаллической структурой позволяет сделать следующее предположение о кинетике их образования.

В процессе эрозии оксидные соединения материала электродов могут быть образованы тремя путями. Первый – за счет химической реакции эрозированного в парообразном состоянии металла с кислородом среды. Металл в парообразном состоянии должен быть очень активным и соединяться с другими элементами среды, в частности с кислородом (если химическое взаимодействие возможно). Тогда следует ожидать, что эрозированный в парообразной фазе металл весь или почти весь должен выпадать (или содержаться в жидкости в коллоидном состоянии) в химически связанном с элементами среды состоянии. Но оксиды, имеющие крупнокристаллическую структуру, не могут быть образованы из парообразной фазы.

Образование оксидов по второму пути может происходить за счет реакции кислорода среды непосредственно с поверхностью электрода, подвергнутой действию плазмы разряда. Однако последующее действие разряда на предварительно окисленную поверхность, по-видимому, должно приводить к разложению или сублимации оксидов, то есть появление наблюдаемых в продуктах эрозии оксидов с крупнокристаллической структурой нельзя объяснить и этим механизмом.

Наиболее вероятен путь их образования – за счет взаимодействия кислорода среды с поверхностью отдельных частиц материала электродов (расплавленных или разогретых до высокой температуры), выбрасываемых с поверхности электрода под влиянием плазмы канала разряда.

Под действием энергии, выделяющейся в электрического разряда, происходит канале локальное разложение воды с образованием атомарных возбужденных и ионизированных водорода и кислорода. Активированный в разряде кислород инициирует развитие окислительновосстановительных реакций. В результате вода, в обычных условиях относительно слабоактивная к большинству материалов, становится чрезвычайно активной по отношению к склонным к окислению веществам. Непрореагировавшие кислород и водород рекомбинируют с образованием газообразных водорода и кислорода и выделяются в окружающую атмосферу [3].

Известно [4, 5], что жидкость, являющаяся электроразрядной средой, должна иметь сравнительно малую электропроводность, малую вязкость, быть негорючей и химически нейтральной к материалу электродов. Тщательно обессоленная вода, обработанная в ионообменниках, обладает очень низкой удельной электропроводностью (до $0,2 \cdot 10^{-8}$ $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$). Однако себестоимость ее получения значительно выше себестоимости получения дистиллированной воды, и, кроме того, сохранение во времени ее диэлектрических свойств требует специальных мероприятий. Поэтому считается, что в качестве электроразрядной среды наиболее целесообразно применять дистиллированную воду однократной перегонки с удельной электропроводностью 2·10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹.

Обычно электропроводность малых порций воды, непрерывно отбираемых из одной и той же пробы в стеклянном сосуде, не является постоянной величиной, а зависит от ряда свойств окружающей среды и, в частности, от свойств границ раздела «вода-воздух» и «вода-стекло». Как только вода малой электропроводности соприкасается с воздухом, ее электропроводность быстро возрастает. Растворение CO₂ играет основную роль в этом процессе. Нельзя сбрасывать со счетов и загрязнение пробы или измерительной ячейки, то есть возможны различные воздействия в ходе измерений, ускользающие от экспериментатора.

Нашими экспериментами установлено, что после электроразрядной обработки в испытуемой

воде увеличивается количество нитратов, и особенно нитритов, что свидетельствует о растворении оксидов азота в воде, а это также является причиной повышения электропроводности.

Фазовый состав нерастворимых остатков, полученных после электроразрядной обработки водопроводной воды, вследствие эрозии поверхности разрядной камеры и электрода свидетельствует о наличии гидратных форм окислов железа типа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Fe(OH)_3$, а также оксидных форм - Fe₂O₃·FeO и Fe₂O₃ в различных соотношениях, в зависимости от количества электроразрядных импульсов. Гидратные формы железа содержат включения до 20% (по площади поверхности) карбонатов кальция и магния. В случае замены водопроводной воды на дистиллированную картина фазового состава нерастворимого остатка несколько иная. В нем присутствуют только гидратные формы железа Fe₂O₃·nH₂O в коллоидном состоянии и тонкодисперсный Fe_2O_3 .

Процесс гидратации и образования структуры растворителя можно представить следующим образом [6]. Под гидратацией понимают всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных (через плазму электрического разряда) молекул и ионов в жидкую среду с образованием раствора определенного состава. Наблюдая совокупность изменений при гидратации ионов, можно отметить, что они связаны как с переходом из газообразного состояния в раствор, так и с различными видами взаимодействий: «ион – растворитель», «растворитель – растворитель», «ион – ион». Существуют два направления в изучении закономерностей ионной гидратации: термодинамическое и кинетическое. Первое основано на преимущественном учете взаимодействия «ион – растворитель». При этом гидратация рассматривается как прочное связывание ионами определенного числа молекул воды с образованием устойчивых гидратных комплексов. Во втором исследуется преимущественно взаимодействие «растворитель - растворитель». В этом случае гидратация рассматривается не как связывание ионами молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул растворителя.

Обычно когда говорят о гидратации ионов, подразумевают образование вокруг иона равномерной оболочки из молекул воды. Но подобная картина может быть только у изотропных одноатомных ионов. Многоатомные ионы в большинстве случаев являются анизотропными, поэтому их гидратация также должна быть такой же (примером сильной анизотропии являются плоские ионы CO_3^{2-} и NO_3^{-}). Ион NO_3^{-} взаимодействует с молекулами воды не только потому, что имеет отрицательный заряд, но еще вследствие образования между ними водородных связей. В этом смысле гидратация данного иона существенно отличается от гидратации многих ионов, не образующих водородных связей с молекулами воды.

В технологиях очистки органических волокон от нецеллюлозных веществ водные растворы, естественно, содержат много органических молекул. В таком случае способность молекул воды к образованию водородных связей друг с другом играет особую роль. Тенденция больших слабогидратированных ионов (или молекулы и иона) соединяться вместе сводит к минимуму вызываемые ими нарушения структуры воды [6]. Этой тенденцией объясняется, например, явление всаливания органических молекул водными растворами, содержащими ионы больших размеров. А органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора. Органические молекулы вталкиваются в пространство, окружающее большие ионы, где они могут использовать уже имеющиеся дефекты структуры воды, в то время как при растворении в чистой воде такие дефекты должны образоваться под действием электрических полей органических молекул. Так, если в растворе находятся катионы и анионы, причем те и другие гидрофобны и велики по размерам, то под влиянием только структуры воды катионы будут соединяться с анионами, образуя ионные пары. Последние по закономерностям своего образования резко отличаются от обычных ионных пар, возникающих под действием электростатических сил. Образование ионных пар под влиянием структуры воды характерно лишь для больших слабозаряженных (обычно однозарядных) ионов, в то время как маленькие многозарядные образуют гидратные оболочки, то есть активно взаимодействуют с окружающими их молекулами воды. Кроме того, образование ионных пар этого типа тем значительнее в количественном отношении, чем больше размеры ионов и, следовательно, чем сильнее вызываемые ими нарушения структуры воды.

Из-за отсутствия удовлетворительной теории молекулярной структуры ассоциированных жидкостей результаты молекулярных моделей с достаточным основанием трудно сравнить с экспериментальными данными. Особенно четко это проявляется для водных растворов, которые рассматриваются в большинстве теоретических и экспериментальных исследований в тесной связи с вопросами гидратации [5]. Поэтому возвратимся к нашим экспериментальным исследованиям.

Отметим, что приведенные ниже результаты исследований были получены при обработке образцов воды в реакторе объемом 3 л при следующих параметрах разрядного контура генератора импульсов тока: $U_0 = 36$ кВ; C = 0,4 мкФ; время обработки изменялось по ряду, с: 60; 120; 180; 3600; 7200; 10200; 14400; 25200 по методике, изложенной в части 1 статьи.

Из фильтратов, полученных после отделения нерастворимых остатков, выпали в осадок при нагревании с аммиаком гидроксиды железа и алюминия, а также гидрокарбонаты кальция (основная масса осадка – примерно 70%) и магния. Причем фазовый состав осадков идентичен как в случае контрольного образца водопроводной воды, так и образца этой же воды после электроразрядного воздействия. Данные по концентрации нерастворимых веществ и растворенного железа в водопроводной воде после электроразрядной обработки приведены в табл. 1.

При определении растворенного в водопроводной воде железа до и после электроразрядной обработки был использован метод, который базируется на образовании окрашенного комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Оптическую плотность раствора измеряли на фотометре КФК-3. Неизвестную концентрацию железа определяли по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам железа с погрешностью ± 5%.

Как видно из полученных данных, а также данных, например [10, 11], эрозия поверхности электроразрядной камеры и электрода приводит к тому, что нерастворимый в воде продукт, состоящий в основном из оксидов и гидроксидов, под электроразрядным воздействием с увеличением удельной введенной энергии нелинейно увеличивается, а количество растворенного трехвалентного железа (носителя зарядов) в растворе уменьшается. Возможно, это происходит в том числе в результате окклюзии ионов железа на поверхности гидроксидов.

Из полученных данных можно сделать предварительный вывод: тенденция к изменению количества трехвалентного железа, растворенного в воде после электроразрядной обработки, такова, что его наличие не может рассматриваться как основной фактор, влияющий на резкое увеличение электропроводности воды.

Поскольку в воде всегда много растворенного воздуха (постоянное наличие свободной поверхности – границы «жидкость-газ»), то под действием горячей плазмы разряда азот воздуха активируется и вступает в химические реакции с активированным кислородом воды этим же разрядом. Поэтому исследовалась возможность наличия взаимосвязи между количеством азота, растворенного в воде (сумма $NO_2^2 + NO_3^2$), и ее электропроводностью после электроразрядной обработки как для дистиллированной, так и водопроводной воды. Химический анализ воды на содержание общего азота в воде проводили по методу Кьельдаля [7] с погрешностью ±10 %.

Эти исследования показали, что нитрат- и нитрит-ионы частично адсорбируются нерастворимым остатком, образовавшимся в результате разрушения поверхностного слоя материала камеры и электродов при разряде. Нерастворимый остаток, по данным петрографического анализа, состоит из гидратных и окисных форм железа, как показано выше.

Суммарное количество нитритов и нитратов в пересчете на азот определяли как в нерастворимом осадке, так и в чистой жидкой фазе. Общее количество азота, полученного после серии электроразрядов в рабочей среде, состояло из суммы азота, адсорбированного на нерастворимом осадке, и азота, находящегося в чистой жидкой фазе.

Количественные данные о зависимости концентрации азота от удельной энергии, вводимой на заданный объем жидкости в разрядной камере, приведены в табл. 2–4, причем (для сравнительного анализа) и количественные данные об изменении удельной электропроводности соответствующей пробы воды. Сдвоенные строки отражают максимальную и минимальную величину измеряемых параметров.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что в первоначально относительно чистом (без учета растворенного естественным путем воздуха) водном растворе после электроразрядной обработки появляется значительное количество химических веществ, которые могут влиять на структуру воды – растворителя в процессах гидратации.

Это означает, что около ионов образуются многослойные гидратные оболочки, а следовательно, нарушается структурированность исходного растворителя – воды. Как показано выше, органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора. Это, в свою очередь, не исключает возникновения крупных ассоциатов (с учетом водородных связей) или даже кластеров воды. В результате первона-

№ опыта	Количество	Нерастворимые	Растворимое $reaction = 2$
	импульсов	вещеетва,мі/л	железоте, мілл
1	0	-	0,745
(контрольный образец)			
2	200	20,4	0,850
3	400	22,8	0,510
4	800	30,5	0,410
5	1200	32,0	0,470
6	1600	49,4	0,290
7	2000	52,8	0,400

Таблица 1. Зависимость концентрации нерастворимых веществ и растворенного железа в водопроводной воде после электроразрядной обработки от количества импульсов

Таблица 2. Изменение удельной электропроводности и концентрации азота в растворе после электроразрядной обработки дистиллированной воды

Измеряемые параме и характеристики	тры 4	Удельная энергия, вводимая в реакционный объем воды, кДж/дм ³								
		80	160	240	320	480				
Удельная электропроводность,	max	0,10	0,13	0,57	0,73	0,40				
$\sigma \cdot 10^{-2}, OM^{-1} \cdot M^{-1}$	min	0,08	0, 13	0,06	0,06	0,13				
Концентрация азота,	max	1,50	2,33	1,50	2,00	4,07				
мг/дм ³	min	1,33	2,00	1,33	1,00	2,00				

Таблица 3. Концентрация азота в нерастворимом осадке после электроразрядной обработки дистиллированной воды

Измеряемые пара и характеристи	метры 1ки	Удельная энергия, вводимая в реакционный объем воды, кДж/дм ³								
		80	160	240	320	480				
Концентрация азота, мг/дм ³	max	0,92	1,00	1,73	1,37	1,97				
	min	0,07	0,60	1,20	0,87	0,33				

Таблица 4. Изменение удельной электропроводности, концентрации азота в водопроводной воде и в осадке после электроразрядной обработки

Измеряемые	Удельная эн	Удельная энергия, вводимая в реакционный объем воды, кДж/дм ³								
параметры и										
характеристики	80	160	240	320	480					
Удельная электропро-	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48					
водность,										
$\sigma \cdot 10^{-2}, Om^{-1} \cdot m^{-1}$										
Концентрация азота в	0,83	0,83	0,73	0,61	1,00					
воде, мг/дм ³										
Концентрация азота в	0,13	0,13	0,11	0,15	0,40					
осалке. мг/лм ³										

чально значительная интенсивность водопоглощения волокнами по мере дальнейшей электроразрядной обработки резко уменьшается, и водопоглощение превращается в обычную статическую пропитку.

Вероятно, необходимо так изменять режим электроразрядной обработки растворителя-воды, чтобы вышеназванные крупные ассоциаты разрушались (дробились) на мелкие. Такая цель может быть достигнута путем создания в технологическом водном растворе (рабочей среде) интенсивной электроразрядной нелинейной кавитации [8, 9].

Для более полного исследования изменений свойств водных растворов под воздействием электроразрядной кавитации необходимо изучить ее влияние на такие фундаментальные характеристики, как удельное сопротивление и водородный показатель. Основываясь на современных представлениях о структуре и особенно-

№ образца	Удельная введенная энергия, W	Время релак- сации (T1) с	Ширина спектраль- ной линии, Ги	Интервал времени между ЭР обработкой и	Хими	Химический состав модельной жидкости, мг/дм ³						
	кДж/дм ³	(11), 0	14	моментом проведения	Fe	Cr	Ni	Ti				
				анализа, ч								
1	3,24	1,2	4	2	0,006	0,0215	0,0004	0,0004	Пробой- ный			
2	3,24	0,15	2	2	0,0015	0,0010	0,0002	0,0005	Беспро- бойный			
3	0 (модель- ный раствор)	0,20	3	_	0,0060	0,0215	0,0004	0,0004	Без обра- ботки			
4	0 (контроль- ный образец, дистилли- рованная вода)	2,12	1	_	следы	_	_	_	Без обработки			
5	2,6	2,0	4	3	0,1150	-	0,0400	_	Пробой- ный			
6	2,6	2,05	3	161	0,1150	-	0,0400	_	Пробой- ный			
7	0 (модель- ный раствор)	0,18	14	_	0,1150	_	0,0400	_	Без обработки			
8	26,6	2,08	9	3	0,5870	-	0,1750	_	Пробой- ный			
9	26,6	2,10	5	161	0,5870	-	0,1750	-	Пробой- ный			
10	0 (модель- ный раствор)	0,15	50	_	0,5870	_	0,1750	_	Без обра- ботки			

Таблица 5. Спектральные характеристики исследованных проб

стях строения молекулы воды [12-14], можно сделать вывод, что изменения физико-химических свойств воды под воздействием электрических разрядов (ЭР) в режиме электроразрядной кавитации нельзя объяснить только прямыми химическими реакциями [12-15]. Очевидно, немаловажную роль должны играть структурные изменения [17-19] за счет раздробления ассоциатов, кластеров, а также, с учетом особенностей строения молекулы воды, изменения магнитного момента ее молекул, который, в свою очередь, зависит от механического момента движения спина. Как показано в части 1 данной статьи, такого рода изменения могут быть зафиксированы методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В нашей работе исследованы пробы воды до и после электроразрядного воздействия методом ЯМР на ядрах водорода. Исследования проводились на спектрометре ЯМР СХР - 200.

Используя методический прием сравнения значений времени спин-решеточной релаксации (T1) и ширины спектральных линий водных проб с модельными растворами, исследовали влияние электрических разрядов на изменение магнитного момента молекулы воды, исключая влияние микропримесей. Полученные данные представлены в табл. 5.

Анализ полученных результатов показал, что время релаксации у образца № 1 соответствует времени релаксации для водопроводной (то есть с растворенным кислородом) воды. У образцов № 4 и 5 (дистиллированная вода), 6, 8 и 9 (дистиллированная вода) после электроразрядной обработки значение Т1 оказалось выше за счет дегазации и дополнительной очистки воды дистилляцией.

Наличие парамагнитных примесей в растворенном состоянии, таких, например, как Fe^{2+} , Fe^{3+} , обычно приводит к резкому сокращению T1, как у образцов № 3, 7, 10.

Ширина спектральных линий чистой, дегазированной воды обычно меньше 1 Гц. Парамагнитные растворенные примеси приводят к некоторому уширению линий – до 2–3 Гц, как в образцах № 1 и 3. Наличие небольших взвешенных, нерастворенных ферромагнитных или сильно парамагнитных частиц в воде, например оксидов или гидроксидов железа, должно привести к сильному уширению линии за счет появления неоднородности магнитного поля в объеме образца. Величина этого уширения тем больше, чем выше концентрация таких частиц. Время релаксации при этом практически не меняется – образцы № 5, 6, 8, 9.

Таким образом, при электроразрядной обработке в режиме электроразрядной кавитации дистиллированной воды в ней появляются микропримеси оксидов или гидроксидов железа эрозионного происхождения, влияющие на свойства воды. Однако нет оснований для утверждения, что единственной причиной этих изменений в процессе электроразрядной обработки воды являются продукты электроэрозии.

Глубина изменений физико-химических свойств воды под воздействием комплекса явлений, присущих электроразрядной кавитации, связана со структурными изменениями воды [17], которые проявляются путем изменения таких свойств, как концентрация ионов водорода и удельная электропроводность.

Рассмотренные в части 1 статьи модели структуры жидкой воды позволяют считать, что она состоит в основном из ассоциатов, а не мономерных молекул воды, то есть большая часть последних соединена в полимерные структуры типа $(H_2O)_n$. Структура жидкой воды неустойчива, поэтому различные внешние воздействия часто приводят к ее изменению и, как следствие, к изменению физико-химических свойств воды. Зачастую такое состояние метастабильно, так как после устранения вызвавших его причин структура воды с той или иной скоростью релаксирует к своему прежнему состоянию (например, в наших исследованиях – срок около 7 мин).

Исследования показали, что в результате электроразрядно-кавитационной обработки, которая связана с воздействием комплекса всех факторов, сопровождающих подводный электрический разряд, а именно: кавитации, ударных волн, акустического излучения, сильных токов, электромагнитных полей, светового излучения, вода активизируется и переходит в метастабильное состояние, вызванное структурно-энергетическими и электрохимическими изменениями. В результате таких изменений водные растворы в течение периода релаксации проявляют аномальные физико-химические свойства.

Здесь важна роль возникающих радикалов за счет распада молекулы воды на два фрагмента:

$$(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{n} \overset{\Downarrow \mathfrak{IP}}{\longrightarrow} \mathrm{H}^{+}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{n-k} + \mathrm{OH}^{-}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{k}.$$

В магнитном поле тока разряда изменяется спин электронов этих частиц (синглет-триплетные переходы), что существенно влияет на протекание химических реакций. Кроме того, кластер воды фрагментирует с образованием положительно и отрицательно заряженных частей – происходит полярная фрагментация. Энергия, необходимая для этого:

$$E_n = \varpi(\mathbf{H}^+) + D(\mathbf{H} - \mathbf{OH}) + E_f - [E_{\alpha}(\mathbf{OH}) + E_{\beta}(\mathbf{H}^+ - (\mathbf{H}_2\mathbf{O})_{n-k} + E_{\beta}(\mathbf{OH}^- - (\mathbf{H}_2\mathbf{O})_k)].$$

Здесь $\overline{\omega}$ – энергия ионизации; D – энергия диссоциации; E_f – энергия разрыва Ван-дер-Ваальсовских связей; E_{α} – энергия сродства к электрону; E_{β} – энергия связи ионов с молекулами.

Возможно также образование отрицательных кластерных ионов при захвате электрона кластером, поскольку последний имеет большое число внутренних степеней свободы и коллективный характер взаимодействия с электроном.

По результатам исследований (рис. 1) для свойств, характеризующих состояние воды после электроразрядной обработки, а именно водородного показателя (pH) и удельного сопротивления (ρ , Ом·м), наблюдаются изменения при увеличении суммарной энергии, введенной в реактор с исследуемой жидкостью. Следует отметить, что варьирование начального напряжения U_0 от 10 до 50 кВ незначительно повлияло на изменение вышеназванных свойств, однако наблюдалась значительная зависимость от суммарной энергии, введенной в реактор, при условии наличия канальной стадии пробоя.

Для удельного сопротивления при увеличении суммарной энергии, введенной в обрабатываемый объем, свыше 0,75 кДж/дм³ происходит существенное увеличение скорости изменений с последующим ее снижением. Известно [6], что с повышением температуры и давления (что характерно и для электроразрядной кавитации [8]) происходит разрушение тетраэдрической структуры воды и межмолекулярных водородных связей тепловыми колебаниями. При этом ионное произведение $K_{\omega} = \left[\alpha_{H^+}\right] \left[\alpha_{OH^-}\right]$, где K_{ω} – константа диссоциации воды; α_{H^+} – концентрация



Рис. 1. Зависимость изменения свойств воды при электроразрядной обработке от суммарной введенной энергии.

активных ионов водорода; α_{oh} – концентрация активных ионов гидроксигруппы, может увеличиться примерно на два порядка. Такое значительное увеличение концентрации ионов должно выразиться в резком возрастании электропроводности, что и получило экспериментальное подтверждение.

При электроразрядно-кавитационной обработке воды изменяется водородный показатель рН, величина которого оказывает значительное влияние на форму присутствия ионов в растворе, поэтому внимательно рассмотрим зависимости изменения водородного показателя по мере увеличения энергии, вводимой в рабочий объем жидкости, следуя [6, 13–16]. В начале процесса электроразрядной обработки с увеличением суммарной энергии, введенной в рабочий объем жидкости до 0,5 кДж/дм³, pH возрастает, но затем достаточно резко уменьшается. После достижения суммарной энергией значения около 2 кДж/дм³ рН обрабатываемой жидкости вновь увеличивается, чтобы к моменту достижения значения 7 кДж/дм³ плавно вернуться к $pH/pH_0 = 1.$

Вода обладает способностью к диссоциации на противоположно заряженные ионы водорода H^+ и гидроксила OH⁻, то есть к ионизации. При связывании одного из образовавшихся ионов с частицами другого вещества вода может стать кислой (при преобладании положительных свободных ионов водорода) или щелочной (при преобладании отрицательных гидроксильных ионов). Поскольку в воде всегда имеется растворенный воздух (то есть газы, входящие в его состав, – азот, кислород, углекислый газ и др.), то можно предположить, что именно эти растворенные газы под действием электрических разрядов в воде реагируют с ее молекулами.

Углекислый газ реагирует с водой, образовывая угольную кислоту:

$$CO_2+H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$$
,

молекула которой диссоциирует с образованием отрицательно заряженного гидрокарбонатного иона:

$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$$
.

Гидрокарбонатный ион, в свою очередь, превращается в карбонатный ион CO_3^2 :

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$$

Гидрокарбонатные ионы, как и карбонатные, образуются при растворении CO_2 , а притягивая ионы водорода из раствора, они восстанавливают свои заряды. Относительные концентрации H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} зависят от концентрации H^+ в растворе.

При низких значениях pH (то есть высокой концентрации H^+) наблюдается высокая относительная концентрация H_2CO_3 ; при высоких значениях pH карбонат-ион CO_3^{2-} будет преобладать. Гидрокарбонатные же ионы будут превалировать при средних концентрациях ионов водорода.

Анализируя зависимость pH/pH_0 от суммарной энергии, введенной в объем, представленную на рис. 1, можно сделать заключение, что в обрабатываемой электрическими разрядами воде в начале процесса появляется избыток OH^- , то есть вода становится щелочной средой, но затем достаточно быстро переходит в кислотную (наблюдается избыток H^+).

Кроме того, диссоциация воды в переходной зоне от плазмы канала разряда к жидкости по реакции $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ способствует образованию большого количества ионов в объеме воды. Вероятно, в этом случае положительно заряженные ионы участвуют в реакциях обмена и окисления, что приводит к повышению pH. Следует отметить, что угольная кислота относится к слабым и существует только в водных растворах, а, значит, под действием электрических разрядов и объемной кавитации быстро разлагается, поскольку реакция образования угольной кислоты обратима. Это также может способствовать переходу воды из щелочной области в кислотную, однако в воздухе объемное содержание углекислого газа составляет около 0,03% и утверждать, что такие ярко выраженные процессы перехода воды из щелочной среды в кислотную имеют место только за счет вышеописанного механизма, было бы необоснованно.

Главный компонент воздуха – азот, объемное содержание которого в нем достигает 78%. В нормальных условиях азот химически малоактивен, но под действием плазмы, возникающей при электрических разрядах, и коллапсирующих кавитационных пузырьков активизируется и может образовать азотную кислоту HNO₃. Эта кислота относится к сильным и может активно реагировать с продуктами эрозии электродов при разрядах, образуя соли – нитраты.

Кроме описанных выше реакций, электроразрядно-кавитационное воздействие на воду инициирует еще и другие:

$$\begin{array}{c} H_2O \rightarrow H^+ + OH^* + e^{-}, \\ OH^* + OH^* \rightarrow H_2O_2, \\ O_2 \rightarrow O^* + O^*, \\ OH^- + O^* \rightarrow HO_2^{*-}. \end{array}$$

Здесь наиболее важной является реакция образования короткоживущих гидроксильных радикалов ОН^{*}, которые аккумулируются в растворе в виде пероксида водорода. В результате связывания атомарного кислорода с ионом гидроксила образуется более гидрофильный анионрадикал HO_2^{*-} , также участвующий в разрушении больших кластеров и ассоциатов.

Следует подчеркнуть, что обработанная активированная вода находится в метастабильном состоянии. Это существенно затрудняет получение в ряду аналогичных измерений одинаковых физических или физико-химических характеристик, так как даже незначительные изменения в режиме активации или даже в проведении измерений дают отклонение от какого-то среднего значения. Поэтому мы ограничились только данными, определяющими диэлектрическую проницаемость полученными методом ЯМР (табл. 5).

Для установления длительности метастабильного состояния, полученного ЭР обработкой водного раствора, исследованы изменения его физико-химических свойств во времени после обработки пробойно-кавитационными (рис. 2) и беспробойными (рис. 3) электрическими разрядами при варьировании суммарной введенной энергии от 1 до 6 кДж/дм³.

Из этих рисунков видно, что оба выбранных варианта обработки воды изменяют и удельное сопротивление, и водородный показатель, хотя и

в различной степени. В частности, заметно меньшие изменения отмечаются для беспробойного разряда, когда отсутствует послеразрядная кавитация. Важно отметить, что все свойства обработанной воды в течение 5–7 ч релаксируют к своим исходным показателям. Мера активации воды в случае пробойного разряда пропорциональна суммарной введенной энергии.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований позволяют предположить, что происходят измельчение структуры воды в результате электроразрядно-кавитационной обработки, полярная фрагментация ассоциатов и изменение спинов частиц, разрушение ажурной тетраэдрической структуры воды и водородных связей.

Поскольку изначально поставленная нами цель – определение возможности увеличения интенсивности водопоглощения капиллярными объектами путем электроразрядной обработки пропитывающей среды, то были выполнены экспериментальные исследования интенсификации поглощения активированной в режимах электроразрядной кавитации воды. Водопоглощающие объекты помещались в воду непосредственно после ее активации электрическими разрядами. Это исключало воздействие на движение воды в капиллярах импульсных электрических полей [20-22], а также множественных импульсов давлений, возбуждаемых в воде при захлопывании кавитационных пузырьков [16]. Промежуточными стадиями исследования было изучение способности активированной электроразрядной кавитацией воды к растворению нерастворимых в обычных условиях веществ, влияния активированной воды на процессы кристаллизации и затворения цементно-песчаной смеси и, наконец, изучение водопоглощения льноволокна при его замачивании перед электроразрядной очисткой от нецеллюлозных веществ.

эффект электроразрядной Первоначально активации воды был проверен на способности к растворению практически нерастворимых в нормальных условиях веществ. Был выбран антипирен - мелкодисперсный порошок, состоящий из нефелина, экстракционной фосфорной кислоты и газообразного аммиака, применяющийся для пропитки древесины и древесно-волокнистых плит (тонко-капиллярные структуры) с целью обеспечения их пожаробезопасности. Оказалось, что в активированной электрическим разрядом воде при стандартных условиях его растворимость повышается на 2%. Налицо высокая химическая активность воды, достигаемая электроразрядной обработкой. Вероятно, это явление объясняется разрушением тетраэдрической



Рис. 2. Изменение свойств воды после обработки электрическим разрядом в режиме электроразрядной кавитации: (a) – водородный показатель; (б) – удельное электрическое сопротивление.



Рис. 3. Изменение свойств воды после обработки электрическим разрядом в беспробойном режиме: (а) – водородный показатель; (б) – удельное электрическое сопротивление.

структуры воды и водородных связей, полярной фрагментацией и изменением спинов частиц в результате действия комплексов физических явлений, сопровождающих электроразряднокавитационное воздействие.

Для исследования влияния активированной воды на процесс кристаллизации был применен метод капельных реакций. Применялись химически чистые реактивы солей медного купороса (CuSO₄·5H₂O), поваренной соли (NaCl), перманганата калия (KMnO₄). Выбор солей определялся, прежде всего, характерными кристаллами солей и наличием чистых реактивов. Растворение проводилось при стандартных условиях и строгом выдерживании массовой концентрации растворов во всех опытах (1 г соли растворяли в 100 мл дистиллированной воды).

Для каждой соли готовили 3 пробы.

Проба № 1 – соли растворяли в дистиллированной воде (контрольный образец).

Проба № 2 – соли растворяли в предварительно активированной воде.

Проба № 3 – соли растворяли в дистиллированной воде, затем раствор подвергали обработке электроразрядной кавитацией.

Выполнялись измерения физико-химических свойств – удельного сопротивления, водородного показателя, температруры до и после растворения; до и после электроразрядной обработки.

На предметное стекло наносили строго определенное количество жидкой пробы и в заданных условиях производили кристаллизацию проб методом испарения.

Высушенные пробы изучались с помощью микроскопа МБИ с фотонасадкой МФН-12442, позволяющей фиксировать кристаллы с увеличением х630.

При визуальном сравнении проб № 1, 2, 3 было установлено, что для всех зон кристаллизации (принятых по радиальному распределению для удобного анализа и сравнения количества и формы кристаллов) присутствие активированной воды привело к увеличению количества центров кристаллизации, измельчению кристаллов, изменению их формы, то есть к активации всех стадий кристаллизации через активацию массообменных процессов.

Кроме того, при проведении эксперимента нас интересовало подтверждение факта усиления водопоглощения другими тонкокапиллярными структурами. В качестве таковых могут рассматриваться цементные зерна в составе бетонной смеси, которые необходимо быстро и как можно полнее (от периферии к центру) пропитать водой в процессе приготовления (затворения) бетонной смеси. В описываемом эксперименте использовалась в том числе активированная электроразрядной кавитацией вода.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке 2, описанной в первой части статьи. В качестве реактора использовалась электроразрядная камера со сфе-

89

Исследования эффективности воздействия активированной воды, применяемой для затворения цементно-песчаных смесей, проводились на балочках – параллелепипедах размерами $40 \times 40 \times 160 \text{ (мм}^3)$. В опытах использовался цемент М-200, М-400 и М-500. Исследовалось влияние активированной воды (полученной в различных режимах активации) на скорость твердения цементно-песчаного раствора и на прочность получаемого бетона. Опытные образцы, затворенные активированной водой и затем сформованные, сохранялись в нормальных температурно-влажностных условиях, после чего испытывались по истечении 1, 3, 7, 14, 28 суток.

Следует отметить, что затворение предварительно приготовленной цементно-песчаной смеси активированной водой производилось через 1,2–1,5 минуты после выключения электроразрядной установки, то есть по истечении времени, необходимого для обеспечения технологического процесса извлечения воды из реактора и перемещения на необходимое расстояние к месту затворения.

Механические свойства бетона оценивались по его сопротивлению сдвигу, сжатию, растяжению. Предел прочности при сжатии является важнейшей прочностной характеристикой бетона. Прочность бетона является функцией активности цемента, а также соотношения воды и цемента. Был выбран наиболее распространенный способ определения прочности бетонов и цементно-песчаных смесей – испытание контрольных образцов путем их разрушения.

Формование образцов, предназначенных для проверки соответствия фактической прочности цементно-песчаной смеси производилось теми же средствами и приемами, которые приняты для уплотнения бетонных смесей в конструкциях строительных деталей и элементов. Уплотнение производилось до полного прекращения оседания бетонной смеси, выравнивания ее поверхности.

Были использованы стандартные промышленные методы определения прочности при сжатии и изгибе. Испытания на изгиб и сжатие проводились на разрывной машине УММ-20 (точность показаний – ± 1%). Предел прочности при изгибе и сжатии материалов вычислялся с точно-

стью до 0,1 МПа, как среднее арифметическое результатов испытаний пяти образцов. Оказалось, что прочностные характеристики образцов – балочек, изготовленных с использованием воды после активации, увеличиваются как на сжатие, так и на изгиб.

Для средних марок цементов (M400, M500) при затворении цементно-песчаной смеси активированной водой наблюдается эффект прекращения схватывания раствора с соотношением вода/цемент, равным 0,72 в начальный период. Так, для образца, затворенного активированной водой, полученной при ЭР обработке с суммарной введенной энергией 1 кДж/дм³, прекращение схватывания наблюдается по прошествии 75 мин. С увеличением суммарной энергии электрического разряда, введенной в воду для затворения в целях активации, увеличивается время до прекращения схватывания в начальной стадии твердения и сокращается время наступления конца схватывания, то есть цементно-песчаные растворы приобретают свойства быстрого твердения. Очевидно, что использование активированной воды для затворения бетонных смесей позволяет воде глубже проникать в цементное зерно, что и приводит к повышению основных параметров схватывания и твердения цементной и цементно-песчаной смеси и повышению прочностных характеристик бетонов в 1,5–2 раза.

Важным объектом исследований эффективности электроразрядной активации воды являлось льняное волокно, а именно такие его свойства, как влагопоглощение и набухаемость [23]. Контрольные опыты по оценке интенсивности водопоглощения при замачивании образцов льноволокна выполнялись в том же вышеописанном реакторе. Эти образцы использовались после электроразрядной очистки, перед взвешиванием высушивались до постоянного веса.

Для одной части образцов дистиллированная вода предварительно активировалась электрическими разрядами, после прекращения подачи импульсов тока в реактор погружалась навеска льноволокна, после чего устанавливалась интенсивность водопоглощения или набухаемость. Другая часть таких же образцов помещалась в отдельный сосуд того же объема, что и камера, заполненный дистиллатом. Третья часть образцов помещалась в дистиллат в электроразрядном реакторе и пропитывалась водой под воздействием электрических разрядов с частотой посылок импульсов 2 Гц.

Результаты этих опытов по исследованию кинетики пропитки водой (активированной и неактивированной) льноволокна приведены на рис. 4. Способность волокна к набуханию по



Рис. 4. Изменение набухаемости образцов льноволокна при замачивании в активированной и неактивированной воде.

толщине (H_m) определялась из соотношения размера толщины отрезков волокна до и после воздействия на него воды, как описано выше, и вычислялась по формуле: $H_m = \frac{T_n - T_{ucx}}{T_{ucx}} \cdot 100\%$,

где T_{μ} – толщина волокна после набухания, мкм; T_{ucx} – толщина волокна до набухания, мкм. Для определения степени набухания проводили 20 замеров, температура воды – 20°С, продолжительность набухания – 2 мин.

Наибольшая набухаемость образцов льноволокна оказалась в предварительно активированном дистиллате – 100% за 125 с. В чистом дистиллате за тот же промежуток времени набухаемость была значительно меньше – 40%. Образцы, которые замачивались в дистиллате при одновременном электроразрядном воздействии, показали набухаемость все же невысокую – 70%.

Следовательно, предполагаемый механизм изменения физико-химических свойств воды под воздействием электрического разряда следующий: азот, растворенный в воде и захватываемый воздуха при подводном ИЗ электроразряде дополнительно, переходит связанное В состояние - в оксиды, затем в азотную и азотистую кислоты, которые реагируют с веществами, попавшими в воду в результате эрозии электродов (для стальных электродов и стенок реактора это в первую очередь железо), образуя, например, азотнокислое железо. И кислота, и азотнокислые соли железа существенным образом увеличивают электропроводность водного раствора. Некоторый дополнительный вклад в изменение электропроводности вносят и другие азотнокислые соединения с продуктами эрозии.

Одновременно под воздействием электромагнитного излучения разряда в воде образуются радикальные пары, электронные спины которых в магнитном поле тока разряда изменяют свою ориентацию (синглет-триплетные переходы), что ускоряет химические реакции и повышает выход продуктов реакции. Кроме того, при электроразряде изменяется структура воды – нейтральные кластеры фрагментируют с образованием положительно и отрицательно заряженных частиц (полярная фрагментация), то есть такие кластеры – источники легких отрицательных ионов. Ионы могут образоваться также при захвате электрона кластером, имеющим большое число внутренних степеней свободы при коллективном характере взаимодействия с электроном. Структура воды изменяется – количество кластеров и ассоциатов уменьшается. Вышеперечисленные изменения свойств воды и определяют ее метастабильное активированное состояние.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования показали, что существуют такие режимы электроразрядно-кавитационной обработки воды, которые приводят к значительному измельчению ее структуры и соответственно изменению физико-химических свойств на сравнительно большой (до 7 мин) срок, по истечении которого исходные свойства воды восстанавливаются.

В течение этого времени релаксации вода проявляет значительную активность – повышаются интенсивность поглощения такой воды мелкокапиллярными структурами как минерального, так и органического происхождения, а также набухаемость льноволоконных структур. Наиболее эффективным способом увеличения интенсивности водопоглощения массива органических волокон в электроразрядных технологических процессах является использование режима электроразрядной кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

- Keith R. Jennings (ed.). Fundamentals of Gas Phase Ion Chemistry. Dordrecht: Boston Kluwere Academic, 1991. 226 p.
- 2. Descoeudres A., Hollenstein C. Characterization of Electrical Discharge Machining Plasmas. *Thése EPFL*, 2006, # 3542.
- 3. Ющишина А.Н., Малюшевский П.П. *Химия и технология воды.* 1998, **20**(3), 306–310.
- 4. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наукова думка, 1983. 272 с.
- 5. Гончарук В.В., Самсони-Тодоров А.О., Яременко В.А., Выговская И.А., и др. *Химия и технология* воды. 2014, **36**(1), 3–22.

- 6. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. *Основы физики воды*. Киев: Наукова думка, 1991. 670 с.
- 7. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
- 8. Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И. ЭОМ. 2004, **40**(1), 46–53.
- Гончарук В.В. Божко И.В., Фальковский Н.И., Самсони-Тодоров А.О., и др. Химия и технология воды. 2008, 30(5), 463–477.
- 10. Гащин О.Р., Витенько Т.Н. Химия и технология воды. 2008, **30**(5), 567–575.
- 11. Халдеев В.Н. ЭОМ. 2003, 39(5), 4-10.
- 12. Dominik Marx. Chem Phys Chem. 2006, 7(9), 1848–1870.
- Смирнов А.Н., Сыроежкин А.В., Балышев А.В., Попов П.И. и др. Химия и технология воды. 2005, 27(6), 591–599.
- 14. Гончарук В.В. Химия и технология воды. 2015, **37**(1), 3-5.
- 15. Божко И.В., Чарный Д.В. Техническая электродинамика. 2013, (3), 81–86.
- 16. Божко І.В., Кобильчак В.В. *Техническая электродинамика*. 2015, (3), 61–66.
- 17. Антонченко В.Я. *Физика воды*. Киев: Наукова думка, 1986. 128 с.
- 18. Зарипов А.А., Ашуров Х.Б. *ЭОМ*. 2014, **50**(2), 105–107.
- 19. Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И. ЭОМ. 2004, **40**(1), 46–53.

- 20. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С. ЭОМ. 2005, **41**(6), 27–38.
- 21. Карпович И.Н., Панченко М.С. Инженерно-физический журнал. 2006, **79**(5), 20–25.
- 22. Мосиевич А.С., Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С. и др. *ЭОМ*. 2006, **42**(6), 44–49.
- 23. Малюшевская А.П., Сарибеков Г.С, Петриченко Л.А., Зубенко А.А. и др. ЭОМ. 2004, **40**(5), 54–59.

Поступила 19.03.15 После доработки 11.06.15 Summary

The article deals with the analysis of the working environment (water) in the course of the electrodischarge action. The process of the formation of insoluble and dissolved matters (metal oxides, hydrated forms of metal oxide, compounds of nitrogen) is studied. It is established that after the electrodischarge treatment a considerable quantity of different chemical compounds originates in the initial water solution. Those compounds can have an influence on the structure of water - solvent in the process of hydration. It is shown that there are discharge water treatment regimes that result in a significant change in the water structure and physicochemical properties during a relatively long (up to 7 minutes) period, after which the original properties of the water are recovered. During this time water exhibits an increased activity - absorption intensity of water by capillary structures of both mineral or organic origins increases, as well as the swelling ability of linen fiber structures.

Keywords: electrical discharge, water solution, hydration, activation of water, cavitation, water associates, capillary structure.

Бивариантный механический тюнинг пористых углеродных электродов для высокомощных и высокоэнергетических суперконденсаторов

^{*}Д. Г. Громадский^а, Л. И. Громадская^b

^аМежведомственное отделение электрохимической энергетики Национальной Академии Наук Украины, бульв. Вернадского, 38А, г. Киев, 03680, Украина ^bИнститут сорбции и проблем эндоэкологии Национальной Академии Наук Украины,

ул. Генерала Наумова, 13, г. Киев, 03163, Украина, *e-mail: <u>d.gromadskyi@gmail.com</u>

Пористые электроды, изготовленные из активированного угольного материала, были модифицированы с помощью бивариантного механического тюнинга (оптимизации электродной плотности и толщины). Детально описаны особенности данного метода и изучено электрохимическое поведение пористых углеродных электродов различной плотности (0,35; 0, 55 и 0,75 г/см³) в широком диапазоне толщин (60–1400 мкм). Проанализирована возможность использования модифицированных подобным образом электродов в высокомощных симметричных и высокоэнергетических асимметричных суперконденсаторах, а также предложен дополнительный критерий их отбора для последних.

Ключевые слова: бивариантный механический тюнинг, конденсатор двойного электрического слоя, пористый углеродный электрод, суперконденсатор.

УДК 544.636+546.26

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы – энергонакопительные устройства, обладающие большой удельной мощностью [1]. В отличие от традиционных химических источников тока (аккумуляторов), где накопление электрического заряда происходит за счет окислительно-восстановительных реакций и/или процессов интеркаляции-деинтеркаляции, суперконденсатора емкость обусловливается физической сорбцией ионов электролита в пористой матрице его электродов. При этом на границе электрод/электролит формируется двойной электрической слой [2], поэтому суперконденсаторы называют также конденсаторами двойного электрического слоя (КДЭС).

Углеродные материалы с наноразмерными порами (активированные угли, углеродные аэрогели, нанотрубки) наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к электродам КДЭС: высокая удельная поверхность и электропроводность, термическая, химическая и электролимическая стабильность. Отметим, что, согласно классификации IUPAC, наноразмерные поры делятся на микро- (< 2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропоры (> 50 нм) [4].

Основные эксплуатационные характеристики суперконденсаторных электродов (удельная энергия $E_{(s)}$ и мощность $P_{(s)}$), выраженные в ваттчасах на килограмм и киловаттах на килограмм соответственно, напрямую связаны с их емкостью *C* и омическим сопротивлением R_0 через следующие уравнения [5]:

$$E_{(s)} = \frac{C\Delta E^2}{2 \times 3600m},\tag{1}$$

$$P_{(s)} = \frac{\Delta E^2}{4 \times 1000 R_0 m},\tag{2}$$

где ΔE – диапазон рабочих потенциалов, В; *m* – масса электрода, кг.

Отношение энергии к мощности дает постоянную времени τ в секундах, показывающую, как быстро электрод заряжается—разряжается в диапазоне потенциалов 0,63*E*—*E* [6]:

$$\frac{E_{(s)}}{P_{(s)}} = 2R_{o}C = \tau.$$
(3)

Омическое сопротивление R_0 , известное также как эквивалентное последовательное сопротивление, включает в себя сопротивление электродного материала, металлического коллектора тока, на который он нанесен, раствора электролита, а также пористой мембраны-сепаратора, разделяющей электроды в ячейке. Но поскольку движение ионов при заряде-разряде КДЭС происходит в разветвленной структуре пор, то возникает диффузионное, эквивалентное распределенное сопротивление R_d, связанное с ограниченной ионной подвижностью в них [7]. Так, из литературы известно [8], что ион при входе в микропору десольватируется, а значение его эффективного коэффициента диффузии падает на несколько порядков по сравнению с коэффициентом диффузии в объеме электролита [1, 9]. Следовательно, с практической точки зрения

© Громадский Д.Г., Громадская Л.И., Электронная обработка материалов, 2016, 52(6), 93–102.

правильней будет учитывать величину полного внутреннего сопротивления электрода при расчете мощности суперконденсатора, особенно если он эксплуатируется в режиме переменного тока [10]. По аналогии с уравнением (2) она определяется как

$$P_{AC(s)} = \frac{\Delta E^2}{4 \times 1000 R_{max} m},\tag{4}$$

где R_{total} – полное внутреннее сопротивление пористого электрода ($R_{total} = R_0 + R_d$).

Для повышения емкости и понижения сопротивления электродных материалов суперконденсатора применяются различные химические и физические методы модифицирования (тюнинга) [3]. Среди которых – растравливание пор углеродного материала окислительными агентами [11], допирование его поверхности гетероатомами азота и/или бора [12] и т.п. Однако эти операции требуют использования достаточно высоких температур и агрессивных/токсических веществ, поэтому поиск новых способов улучшения удельных характеристик суперконденсаторных электродов, которые были бы свободны от описанных выше недостатков, является довольно актуальной задачей.

Исходя из этого, основная цель данной работы – разработка «зеленого» подхода к оптимизации пористой структуры углеродных материалов без участия химических реагентов – механического бивариантного тюнинга (МБТ). В качестве вариационных параметров возьмем толщину и плотность АУ-электрода, а критериями эффективности МБТ будем считать падение полного внутреннего сопротивления ΔR_{total} и прирост в емкости ΔC от исходных, эталонных значений (сопротивление и емкость того же электрода толщиной 160 мкм, наиболее близкой к промышленным стандартам [14]).

Отметим, что потенциальная возможность осуществления такого тюнинга была впервые описана в рамках так называемой «ярусной» модели пористого электрода [13]. Под ярусами авторы понимали неделимые, элементарные слои электрода, формирующие при наслоении его пористую структуру. Моделирование показало, что можно подобрать такое количество ярусов, при котором внутреннее сопротивление электрода будет минимальным.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Электродным материалом был выбран активированный уголь (АУ) от Kuraray Chemicals (марка YP50F), коллектором тока – титановая фольга толщиной 100 мкм (Goodfellow Cambridge), сепаратором – бумажная мембрана TF4030 толщиной 30 мкм производства Nippon Kodoshi. Водный раствор соли сульфата натрия (Sigma Aldrich) концентрацией 1 моль/л взят в качестве электролита.

Для формирования электродной заготовки АУ-порошок смешивался с этанолом в соотношении 1:10. К полученной смеси добавлялась связующая добавка – 60% водная суспензия политетрафторэтилена от Sigma Aldrich (содержание сухого политетрафторэтилена в готовом электроде составляло 5 масс.%). Образовавшаяся пульпа сначала гомогенизировалась в ультразвуковом диспергаторе, а затем отправлялась на механическое перемешивание при 40°С вплоть до полного испарения жидкой фазы. После этого заготовка сушилась при температуре 150°С в течение 8 часов до постоянной массы. Электроды изготавливались прессованием в диски диаметром 13 мм различной плотности и толщины на гидравлическом прессе при вариации усилия (1-8 т). Причем вначале прессовались более тонкие диски заданных плотностей, а потом при их наслаивании друг на друга увеличивалась толщина.

Ячейка КДЭС собиралась в 3-электродном формате, где рабочий и вспомогательный АУ-электроды, размещенные на титановой фольге, были разделены двумя слоями сепараторной бумаги, между которыми находился электрод сравнения – серебряная проволока, раскатанная до толщины порядка 50 мкм и покрытая слоем сульфата серебра. Технология изготовления Ag/Ag₂SO₄ электрода сравнения детально описана в работе [15] (его потенциал в 1 моль/л растворе Na₂SO₄ составляет +0,137 В относительно хлорсеребряного электрода). Данные по плотности ρ , толщине *h*, массе *m* и площади *S* рабочих электродов представлены в табл. 1.

Смонтированный подобным образом суперконденсатор плоской конструкции пропитывался электролитом, герметизировался пленкой Parafilm® M, зажимался клипсами между двумя пластинами из полиметилметакрилата (прижимное усилие было во всех случаях одинаково и составляло около 4 кг/см²) и поступал на электрохимические испытания.

Электрохимическое поведение АУ-электродов было изучено с помощью циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала от 5 до 30 мВ/с и импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре (~ 25°C).

Удельная (гравиметрическая) емкость $C_{(s)}$ электродов рассчитывалась из циклических вольт-амперных кривых согласно формуле,

	Выс	окоплоти	ные элект	гроды	Сред	неплотн	ые элект	роды	Низкоплотные электроды				
	ВП-1	ВП-2	BП-3 [*]	ВП-4	СП-1	СП-2	СП-3	СП-4	НП-1	НП-2	НП-3	НП-4	
ρ, г/см ³	0,75	0,75	0,76	0,75	0,54	0,55	0,55	0,56	0,36	0,35	0,35	0,36	
<i>h</i> , мкм	60	80	160	220	260	350	540	730	990	1100	1300	1400	
<i>т</i> , мг	6,0	8,0	16,2	21,8	18,7	25,6	39,2	53,8	47,4	50,9	61,1	66,4	
S, cm^2	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	

Таблица 1. Физические характеристики рабочих АУ-электродов

* эталонный АУ-электрод.

$$C_{(s)} = \frac{I\Delta t}{\Delta Em},\tag{5}$$

где I – сила тока, А; $\Delta E/\Delta t$ – скорость развертки потенциала, мB/с; m – масса электрода, г.

Сопротивление суперконденсаторных электродов определялось по данным электрохимического импеданса, как показано на рис. 1 и предложено в статье [7].



Рис. 1. Типичный годограф импеданса пористого электрода.

Величина омического сопротивления электрода отвечает значению первой экспериментальной точки на действительной Z' оси импедансной кривой при максимальной частоте (100)кГц). Тогда как для нахождения диффузионного сопротивления необходимо экстраполировать вертикальный участок кривой, который следует за импедансом Варбурга (электрической цепью со сдвигом фаз между током и напряжением в 45°), на Z[′] ось и вычесть $R_{\rm o}$.

Также из импедансных кривых определялась и удельная емкость $C_{(s)}$ одного квадратного сантиметра площади или 1 грамма АУ-электрода:

$$C_{(s)} = -\frac{1}{2\pi f Z_{lf} S(m)},$$
 (6)

где Z_{lf}^{*} – значение последней экспериментальной точки на мнимой $Z^{'}$ оси при минимальной

частоте (10 мГ); f – частота, Гц; S(m) – площадь либо масса электрода, см² (г).

Морфология исходного АУ-материала была исследована методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на приборе JEOL 2000FX TEM. Его пористая структура, а также пористая структура АУ-электродов определены с помощью адсорбции–десорбции азота при 77 К на установке Micromeritics ASAP 2420 и рассчитаны по теории функционала плотности (DFT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из ТЭМ-фотографии АУ-материала (рис. 2а), большинство частиц имеют близкие линейные размеры (0,5-3 мкм), но при этом их поверхность испещрена бороздами, сколами и другими дефектами. Их наличие является предпосылкой для возможности проведения БМТ, так как при изготовлении электродов они могут образовывать полости микронного и субмикронного размеров (транспортные каналы), облегчающие доступ ионов электролита к узким 1,5-2,5 нанометровым порам углеродной частицы. Согласно дифференциальной кривой распределения пор по диаметрам d, процентный вклад удельного объема таких пор в общий удельный объем V_(s) составляет более 90% (рис. 2б). Следовательно, варьирование электродной плотности и толщины должно приводить к изменению «ширины» и «длины» транспортных каналов, а это, в свою очередь, отразится на электрохимических характеристиках АУ-электродов.

С целью нивелирования влияния побочных фарадеевских процессов, связанных с переносом электрона (выделение водорода и/или кислорода при электролизе водного раствора сульфата натрия), диапазон электрохимической стабильности электродов был оценен с помощью циклической вольтамперометрии (рис. За–в). Важно заметить, что теоретическая величина разности электродных потенциалов для разложения воды в нейтральной среде составляет 1,23 В [16] – и это без учета величины перенапряжения, которое довольно значительно на углеродсодержащих электродах [17].

Вид вольт-амперных кривых несколько меняется как между группами электродов, так и



Рис. 2. (а) ТЭМ-фотография и (б) распределение пор по диаметрам АУ-порошка Кигагау ҮР50F.



Рис. 3. Циклические вольтамперограммы АУ-электродов, записанные при скорости развертки потенциала 5 мВ/с: (а) – группа высокоплотных электродов; (б) – группа электродов средней плотности; (в) – группа низкоплотных электродов.

в пределах одной плотности, что свидетельствует о нелинейном изменении электродных характеристик (емкости и сопротивления). Но отсутствие пиков и резкого роста плотности тока *i* на всех вольтамперограммах в диапазоне потенциалов *E* от -0,8 до +0,4 В свидетельствует о прохождении лишь основной реакции сорбции–десорбции катионов Na⁺ и анионов SO₄²⁻ на поверхности AУ-электрода при его катодной и анодной поляризации соответственно:

$$(-) AY + Na^{+} \Leftrightarrow AY || Na^{+}, \qquad (7)$$

$$(+) AY + SO_4^{2-} \Leftrightarrow AY || SO_4^{2-}, \qquad (8)$$

где || – обозначение двойного электрического слоя.

Для более детального анализа процессов заряда-разряда двойного электрического слоя пористых электродов в нашей бивариантной системе были рассмотрены годографы электрохимического импеданса (рис. 4а-е). Электрохимическое поведение пористых АУ-электродов из низкоплотной группы наиболее близко к поведению квазиплоского электрода, так как угол наклона низкочастотного участка стремится к 90°, а импеданса Варбурга – к 45° [18, 19]. По мере увеличения электродной плотности и толщины эти углы уменьшаются, что связано с



Рис. 4. Диаграммы Найквиста АУ-электродов, записанные при потенциалах -0,8 В (а–в) и +0,4 В (г–е): (а), (г) – группа высокоплотных электродов; (б), (д) – группа электродов средней плотности; (в), (е) – группа низкоплотных электродов.

диффузионными сложностями проникновения электролита в пористую матрицу. Появление на спектрах импеданса для низкоплотных «рыхлых» электродов характерного полукруга можно объяснить ростом контактного сопротивления на границе раздела электрод/коллектор тока [20].

Зависимости удельных сопротивлений и емкости от толщины пористых электродов, полученные из импедансных кривых, резюмируют описанные выше особенности АУ-материала, прошедшего БМТ (рис. 5а,б). На рис. 5а наблюдается прямолинейный рост диффузионного сопротивления в каждой группе электродных плотностей, причем при увеличении плотности электродов угол наклона

прямой возрастает – рост величины R_d для ВП-электродов составляет 50% в пределах толщин от 60 до 220 мкм, тогда как для НП-электродов он не превышает 25% в 400 микронном диапазоне. Величина омического сопротивления монотонно увеличивается внутри всего исследуемого диапазона толщин. Емкостная зависимость (рис. 5б) имеет два основных участка – область, где емкость прямолинейно возрастает с ростом толщины (0-700 мкм), и область, где емкость практически не зависит от нее (700 мкм и более). Увеличение электродной толшины приводит к росту емкости АУ-электродов, так как образованные полости – транспортные каналы – служат при этом еще и

97



Рис. 5. Зависимости (а) удельного омического (шестиугольники) и диффузионного (звездочки) сопротивлений и (б) удельной емкости от толщины АУ-электродов различной плотности.



Рис. 6. (а) Распределение пор по диаметрам и (б) зависимость удельной площади поверхности от размера поры для АУ-электродов различной плотности и исходного АУ-материала.

дополнительным буфером для ионов электролита. Постепенный выход емкости на плато в области больших толщин происходит вследствие обеднения верхних электродных слоев раствором электролита во время приложения разницы потенциалов.

Данные порометрии для электродов из каждой группы плотностей (рис. 6а,б) довольно хорошо согласуются с приведенными выше зависимостями: удельный объем микропор в группе высокоплотной имеет наименьшее значение, что говорит о блокировке части таких пор при прессовании электродов в диски. Следовательно, неудивительно, что величина удельной площади поверхности S_(s) ВП-электродов почти на 15% ниже, чем электродов из низкоплотной группы (S_(s) НП-электродов достигает 1419 м²/г по DFT и приближается к аналогичной величине исходного АУ-материала, то есть к 1434 м²/г). К сожалению, технические ограничения прибора для порометрии не позволяют увидеть «аморфные» макропоры транспортные каналы – диаметром выше 130 нм, но об их присутствии в АУ-электроде можно судить по ТЭМ-фотографии, представленной выше (рис. 2а). Отметим также, что заявленная производителем площадь удельной поверхности АУ Кигагау YP50F составляет 1500–1800 м²/г по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [21]. Однако ранее в работе [22] было показано, что этот метод дает завышенные результаты по величине $S_{(s)}$ для микропористых материалов и использование методики DFT – более предпочтительно [23].

Удельные значения энергии и мощности, а также постоянных времени всех исследуемых АУ-электродов, рассчитанные по уравнениям (1–4), отмечены в табл. 2. Наиболее интересными для дальнейшего изучения являются электроды ВП-1 и НП-1, поскольку они имеют самые высокие значения удельной мощности $P_{(s)}$ и энергии $E_{(s)}$ – более 100 кВт/кг и 24 Вт·ч/кг соответственно. Разница в характеристиках АУ-электродов обусловливает возможности их применения: электроды типа ВП-1 могут быть использованы в высокомощных симметричных КДЭС [1], так как значение τ одинаково при отрицательном и положительном потенциалах и

98

		Высокоплотные электроды								Сред	неплотн	ые элект	роды			Низкоплотные электроды								
	BI	I-1	BI	1-2	Bl	П-3	BI	1-4	Cl	П-1	CI	1-2	CI	I-3	Cl	1-4	HI	I-1	HI	1-2	H	П-3	HI	I-4
Е, В	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4
<i>Е</i> (<i>s</i>), Вт·ч/кг	18,2	17,5	17,6	17,0	17,1	16,2	17,0	15,4	18,6	17,9	20,9	19,1	23,2	21,0	24,0	22,1	25,8	23,1	25,2	21,5	23,1	20,3	22,4	19,7
<i>Р</i> (<i>s</i>), кВт/кг	102, 8	100, 5	72,2	70,6	31,6	29,9	22,2	21,5	24,6	23,8	16,6	15,8	9,9	9,4	6,8	6,5	7,3	6,9	6,5	6,3	4,9	4,8	4,4	4,3
τ, c	0,18	0,18	0,25	0,25	0,55	0,55	0,78	0,73	0,77	0,76	1,29	1,23	2,40	2,30	3,60	3,44	3,60	3,42	3,96	3,51	4,85	4,31	5,15	4,63
$P_{AC(s)},$ к $BT/к\Gamma$	28,6	26,9	16,5	15,6	7,0	6,5	4,3	4,0	10,5	10,2	6,70	6,4	3,9	3,6	2,6	2,4	3,9	3,6	3,4	3,3	2,7	2,6	2,2	2,2

Таблица 2. Энергетические и мощностные характеристики АУ-электродов

составляет всего 180 мс, а электроды типа НП-1 с их большой постоянной времени (3,6 с при -0,8 В и 3,4 с при +0,4 В) будут более эффективны в асимметричных высокоэнергетических гибридных батарейно-конденсаторных устройствах [24].

Как видно из данных циклической вольтамперометрии (рис. 7), при малых скоростях развертки потенциала АУ-электроды ИЗ НП-группы демонстрируют более высокую удельную емкость, чем электроды из ВП-группы. При больших скоростях развертки (> 15 мВ/с) вследствие разных углов наклона прямых емкость высокоплотных электродов становится большей. Другими словами, при медленном разряде процесс диффузии ионов в порах становится лимитирующим, поэтому толстые низкоплотные АУ-электроды имеют полное внутреннее сопротивление ниже, чем у тонких, но высокоплотных аналогов (табл. 3). Чтобы оценить качество проведенного БМТ и сравнить параметры выбранных электродов с результами, полученными на том же АУ-материале (Kuraray YP50F) другими исследователями, рассмотрим данные, представленные в этой таблице, подробнее.



Рис. 7. Зависимость удельной емкости АУ-электродов высокой и низкой плотностей от скорости развертки потенциала.

Согласно ссылкам [25–29], удельные величины емкости и сопротивления исследуемого электродного материала несколько варьируются в зависимости от метода и условий их определения, состава раствора электролита, а также характеристик сепаратора. Эталонный электрод (ВП-3) имеет несколько меньшую емкость, что связано, по всей видимости, с недостаточным смачиванием гидрофобной АУ-поверхности водным раствором сульфата натрия (решить эту проблему можно введением в электролит добавок, понижающих его поверхностное натяжение [31]). Что касается полного внутреннего сопротивления, то у эталонного электрода оно также ниже, так как в работах [25-29] суперконденсаторные электроды работают в паре с электролитами на основе органических апротонных растворителей либо ионными жидкостями, а их электропроводность существенно уступает водным системам. После проведения БМТ величина полного внутреннего сопротивления упала более чем на 30%, причем как у электродов ВП-1, так и у электродов НП-1, а прирост емкости наиболее значителен у последних (почти 50%). Таким образом, оптимизация плотности и толщины АУ-электродов позволила полностью реализовать емкостные характеристики и снять диффузионные ограничения, вызванные их пористой структурой.

Для сравнения БМТ с другими существующими методами модифицирования углеродных материалов (см. табл. 4) [32–40] были использованы те же критерии эффективности, описанные выше (ΔC и ΔR_{total}). Как видно из этой таблицы, предложенная методика, несмотря на свою простоту, является вполне конкурентоспособной и может быть легко использована в масштабе промышленного производства.

Кроме всего прочего, хочется отметить возможность изменения угла наклона прямой $C_{(s)} = f(v)$ при БМТ АУ-электродов, поскольку это является выжным моментом, который необходимо учитывать во время оптимизации асимметричых гибридных ячеек. Из литературы [30] известно, что для того чтобы достичь максимального рабочего напряжения в энергона-копительном устройстве, его электроды должны быть сбалансированы по массе согласно формуле:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_2 \Delta E_2}{C_1 \Delta E_1},\tag{9}$$

где m_1 , C_1 , ΔE_1 и m_2 , C_2 , ΔE_2 – масса, емкость, диапазон рабочих потенциалов отрицательного и положительного электродов соответственно.

Олнако если при оптимизации ячейки учитывать лишь «локальную» емкость (при одном значении скорости развертки потенциала), то работа сбалансированного подобным образом асимметричного суперконденсатора будет малоэффективной в случае значительных расхождений в углах наклона прямых $C_{(s)} = f(v)$ его электродов, поскольку при изменении скорости развертки потенциала емкость отрицательного и положительного электродов будет меняться, и в разной степени, что, в свою очередь, будет приводить к разбалансировке всей ячейки, в результате которого область рабочего напряже-

	ВП 1	НП 1	Эталон	YP50F	YP50F	YP50F	YP50F	YP50F
	DII-I	1111-1	(BП-3)	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]
$C_{(s)}, \Phi/\Gamma$	89,11	122,15	83,23	99,5–100,9	~88	96–101	95–99	97,2**
$R_{total(s)}$,	2,87	2,68	4,37	6,0–27,3	н/д	5,3–9,3	н/д	н/д
Oм·см ²								
$\Delta C, \%$	+7,07	+46,76						
$\Delta R_{total}, \%$	-34,32	-38,67						

Таблица 3. Параметры АУ-электродов^{*}, прошедших БМТ, в сравнении с литературными данными

удельные емкость и сопротивление взяты как средние арифметические значения при двух граничных потенциалах (-0,8 и +0,4 В);

средняя емкость одного электрода рассчитана из емкости симметричной ячейки суперконденсатора, умноженной на 4 [30].

Таблица	4.	Характеристики	эффективности	различных	методов	модифицирования	пористых	углеродных
материал	ов и	1 БМТ						

Условия модифицирования	ΔC ,	ΔR_{total} ,
(модифицирующий агент-температура-атмосфера)	%	%
БМТ (прижимное усилие-комнатная температура-воздух) [эта работа]	+46,76	-38,67
(гидроксид аммония-комнатная температура-воздух) [32]	+17	н/д
(пероксид водорода-комнатная температура-воздух) [33]	+9	н/д
(винилтриметоксисилан–125°С–воздух) [34]	+6	-17
(холодная плазма-н/д-аргон+кислород) [35]	+8	н/д
(азотная кислота–100°С–воздух) [36]	+61	н/д
(гидроксид калия–100°С-воздух) [37]	+35	н/д
(азотная кислота-90°С-воздух) [38]	+55	-12
(кислород-250°С-кислород) [39]	+25	н/д
(аммиак-350°С-воздух) [40]	+32	н/д

ния, где отсутствуют побочные процессы, сужается. Поэтому электроды для асимметричных ячеек следует выравнивать не только по количеству накопленного электрического заряда $C\Delta E$, но и по величине $\frac{dC\Delta t}{\Delta E}$ ($\frac{dC}{dI}$ в более общем случае).

Изучение электрохимических характеристик пористых углеродных электродов в широком диапазоне толщин и плотностей позволило также разрешить существующее в литературных данных противоречие. В ссылках [41-44] указано, что величина сопротивления изменяется нелинейно с толщиной и на кривой $R_{d(s)} = f(h)$ присутствует размытый минимум, тогда как исследователи в статьях [45-48] описывают прямолинейный рост сопротивления при увеличении электродной толщины. Теперь же можно с полной уверенностью утверждать, что нелинейный характер зависимости появляется, если исследуемые электроды находятся в разных группах плотностей (такая ситуация возникает при технологии изготовления электродов от толстых к более тонким, например, как в статье [42]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на анализе морфологии АУпорошка, был предложен способ модифицирования пористых углеродных электродов -БМТ. Варьируя электродную толщину и плотность в широких пределах, удалось достигуть более 30% снижения внутреннего сопротивления и почти 50% повышения емкости. Удельные характеристики по энергии и мощности лучших модифицированных образцов составили порядка 18 Вт.ч/кг и 28 кВт/кг для высокоплотной серии и 24 Вт.ч/кг и 4 кВт/кг – для низкоплотной серии соответственно.

Показано, что плотность является ключевым параметром, который нужно контролировать при изготовлении электродов, и выбирать ee величину следует в зависимости от требований, предъявляемых к КДЭС (условий эксплуатации, хранения и т.п.). Впервые была обоснована необходимость проведения $dC/_{dI}$ -балансировки сборкой асимметричных электродов перед суперконденсаторов и гибридных устройств, чтобы снизить влияние побочных процессов, протекающих во время заряда-разряда ячейки и приводящих к уменьшению срока ее службы (подтвержение этого вывода требует проведение дальнейших экспериментальных исследований).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S., et al. Energy Environ Res. 2013, 3, 156–165.
- 2. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. NY: Kluwer, 1999, 736 p.
- 3. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. J Power Sources. 2006, 157, 11-27.

- 4. Everett D.H. Pure Appl Chem. 1972, 31, 579-638.
- 5. Zhang S., Pan N. Adv Energy Mater. 2014, **1401401**, 1–19.
- Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. FL: CPS Press, 2013. 373 p.
- Li Z., Chen J. Microelectron Eng. 2008, 85, 1549–1554.
- 8. Chmiola J., Largeot C., Taberna P.L., Simon P., et al. *Angew Chem Int Ed.* 2008, **47**, 3392–3395.
- 9. Zuleta M., Bursell M., Björnbom P., Lundblad A., et al. *J Electroanal Chem.* 2003, **549**, 101–108.
- 10. http://skeletontech.com/wp-content/uploads/2014/10/ 150529-1-SK_Testing_Instructions-v1.pdf [viewed on 07.09.2015].
- Малетін Ю.А., Стрижакова Н.Г., Гоженко О.В., Малетін А.Ю., Тичина С.О. Спосіб модифікації поруватої структуру нанопоруватого вуглецевого матеріалу. *Патент України*. UA99516C2, 27.08.2012.
- 12. Guo H., Gao Q. J Power Sources. 2009, 186, 551–556.
- Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov V., et al. Appl Phys A. 2006, 82(4), 653–657.
- 14. Obreja V.V.N., Dinescu A., Obreja A.C. Int Rev Electr Eng. 2010, **5**(1), 272–282.
- 15. Gromadskyi D.G. J Chem Sci. 2016, **128**(6), 1011–1017.
- Barnum D.W. Potential-pH Diagrams. J Chem Educ. 1982, 59, 809–812.
- 17. Bichat M.P., Raymundo-Piñero E., Béguin F. *Carbon*. 2010, **48**, 4351–4361.
- 18. Song H.K., Jung Y.H., Lee K.H., Dao L.H. *Electrochim Acta*. 1999, **44**, 3513–3519.
- 19. Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattos O.R., et al. *Electrochim Acta*. 2002, **47**(13–14), 2109–2116.
- An K.H.A., Kim W.S., Park Y.S., Moon J.M., et al. Adv Funct Mater. 2001, 11(5), 387–392.
- 21. http://www.kuraraychemical.com/products/sc/ capacitor.htm [viewed on 01.09.2015]
- 22. Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötz R. *Carbon*. 2005, **43**, 1303–1310.
- 23. Landers J., Gor G.Y., Neimark A.V. *Colloids Surf A*. 2013, **437**, 3–32.
- Stevenson A.J., Gromadskyi D.G., Hu D., Chae J., et al. *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, 2015, 6, 179–210.
- 25. Sun X., Zhang X., Zhang H., Huang B., et al. *J Solid State Electrochem*. 2013, **17**, 2035–2042.
- Van Aken K.L., Pérez C.R., Oh Y., Beidaghi M., et al. Nano Energy. 2015, 15, 662–669.
- 27. Sun X.Z., Zhang X., Huang B., Ma Y.W. Acta Phys Chim Sin. 2014, **30**(3), 485–491.
- 28. Wang H., Forse A.C., Griffin J.M., Trease N.M., et al. *J Am Chem Soc.* 2013, **135**, 18968–18980.

- 29. Kim J.A., Park I.S., Seo J.H. *Trans Electr Electron Mater.* 2014, **15**(2), 81–86.
- 30. Khomenko V., Raymundo-Piñero E., Frackowiak E., Béguin F. Appl Phys A. 2006, **82**(4), 567–573.
- 31. Gromadskyi D.G., Chae J.H., Norman S.A., Chen G.Z. *Appl Energy*. 2015, **159**, 39–50.
- 32. Jung M.J., Jeong E., Lee S.I., Lee Y.S. J Ind Eng Chem. 2012, 18, 642–647.
- 33. Qiao W., Korai Y., Mochida I., Hori Y., et al. *Carbon*. 2002, **40**, 351–358.
- 34. Fang B., Binder L. J Power Sources. 2006, 163, 616–622.
- Ishikawa M., Sakamoto A., Morita M., Matsuda Y., et al. *J Power Sources*. 1996, 60, 233–238.
- 36. Li Y., Van Zijll M., Chiang S., Pan N. J Power Sources. 2011, **196**, 6003–6006.
- 37. Nian Y.R., Teng H. J Electrochem Soc. 2002, **148**(8), A1008–A1014.
- Wang D.W., Li F., Liu M., Cheng H.M. New Carbon Mater. 2007, 22(4), 307–314.
- 39. Hsieh C.T., Teng H. Carbon. 2002, 40, 667–674.
- 40. Jurewicz K., Babeł K., Pietrzak R., Delpeux S., et al. *Carbon*. 2006, **44**, 2368–2375.
- 41. Ізотов В.Ю., Громадський Д.Г. *Наукові Вісті НТУУ «КПІ»*. 2010, **3**, 73–77.
- 42. Lust E., Jänes A., Pärn T., Nigu P. J Solid State Electrochem. 2004, 8, 224–237.
- 43. Barbucci A., Carpanese M., Reverberi A.P., Cerisola G., et al. *J Appl Electrochem.* 2008, **38**, 939–945.
- 44. Zheng H., Li J., Song X., Liu G., et al. *Electrochim Acta*. 2012, **71**, 258–265.
- 45. Yoon S., Jang J.H., Ka B.H., Oh S.M. *Electrochim Acta*. 2005, **50**, 2255–2262.
- 46. Basiricò L., Lanzara G. *Nanotechnology*. 2012, **23**, 1–13.
- 47. Kötz R., Carlen M. *Electrochim Acta*. 2000, **45**, 2483–2498.
- 48. Eikerling M., Kornyshev A.A., Lust E. *J Electrochem Soc.* 2005, **152**(1), E24–E33.

Поступила 01.09.15 После доработки 14.09.15 Summary

Porous electrodes manufactured from activated carbon were modified by the bivariant mechanical tuning (optimization of the electrode density and thickness). The features of this technique were described in detail and an electrochemical behavior of the porous carbon electrodes with different densities (0.35, 0.55 and 0.75 g/cm³) was studied in a wide range of their thickness (60–1400 μ m). Besides, an opportunity was analyzed so as to use the as-described modified electrodes in high-power symmetric and high-energy asymmetric supercapacitors as well as an additional criterion of their choice was proposed for the latter.

Keywords: bivariant mechanical tuning, electric double-layer capacitor, porous carbon electrode, super-capacitor.

Электропроводящие волокнистые материалы со слоевой структурой

Я. В. Редько^а, ^{*}А. Н. Ющишина^b, О. В. Романкевич^с

^аКиевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко, 2, г. Киев, 01011, Украина ^bИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, ^{*}e-mail: <u>vuiia@mksat.net</u> ^cНиколаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского, ул. Никольская, 24, г. Николаев, Николаевская область, 54000, Украина

Изучен процесс самоорганизации электропроводящего слоя наночастиц полианилина в ходе гетерокоагуляции на полиамидное волокно. Показано, что распределение частиц дисперсии полианилина, полученной окислительной конденсацией анилина, имеет нормальный характер с максимумом 150 нм. Установлено, что сопротивление волокнистых материалов с многослойным полианилиновым покрытием, полученных методом layer-by-layer, зависит от числа слоев и типа используемого поверностно-активного вещества. Процесс гетерокоагуляции частиц полианилина на полиамидное волокно описан в рамках модели квазихимической реакции. Показано, что в этих условиях возникают структуры с ограниченным временем жизни, что способствует процессу их самоорганизации.

Ключевые слова: электропроводящие волокнистые материалы, полианилин, гетерокоагуляция, самоорганизация наночастиц.

УДК 677.014

Электропроводящие наноструктурированные материалы, не содержащие металлы, представляют интерес в ряде областей их использования [1–3]. При этом возможно образование различных структур, в частности, кристаллических за счет самоорганизации наночастиц. Характер образующихся структур, возможность управления их образованием представляют интерес как с научной [1–7], так и с практической точки зрения ввиду влияния на свойства наносистем. Одним из широко используемых электропроводящих полимеров является полианилин – жесткоцепной линейный полимер с сопряженными двойными связями вдоль цепи.

В работе [8] показана возможность получения электропроводящих волокон за счет осаждения на их поверхности по механизму гетерокоагуляции (в работе используется термин по [9, 10]) слоя наночастиц полианилина.

Цель данной работы – охарактеризовать процесс самоорганизации электропроводящего слоя наночастиц в процессе гетерокоагуляции на примере системы «полиамидное волокно – полианилин».

В работе в качестве волокнистого материала использовались трикотажное полиамидное волокно и комплексная полиамидная нить. Дисперсию полианилина получали окислительной конденсацией анилина в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в красильной ванне [8]. В работе использовались: 1) неионогенные ПАВ – препарат ОС-20 – моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4OH)$, где *n* около 18, $t \approx 20$; 2) анионактивные ПАВ – сульфанол – алкилбензолсулфонат и катионоактивные ПАВ– алкамон OC-2 [11].

Для выявления распределения частиц по размерам использовался лазерный седиментограф Mastersizer 2000 (Malvern, UK). Для решения поставленных задач применялись методы технологии текстильных материалов и определения электрофизических характеристик комплексных нитей. При выявлении количества полианилина на волокне применялась фотоколориметрия растворов волокон в серной кислоте. Концентрация полианилина в ванне принималась пропорциональной концентрации анилина до синтеза [8].

На рис. 1 приведены кривые распределения частиц полианилина по размерам в дисперсии.

К наночастицам относят по формальному признаку частицы размером менее 100 нм [12]. По сути, более верен подход С. Липатова: частица относится к коллоидным (к наночастицам), если при уменьшении размеров появляются качественно новые свойства [13]. В наносистемах возможно широкое распределение по размерам: при многократном диспергировании или обратимом процессе агрегирования реализуется логарифмически нормальное распределение по размерам частиц [14]. Во многих случаях частицы со средним размером между 100 и 1000 нм также рассматривают в качестве наночастиц, так как одни частицы попадают в область размеров менее 100 нм, а часть из них может являться динамическими агломератами, состоящими из частиц с размером менее 100 нм. Как следствие, исследуемые в работе дисперсии полианилина рассматриваются в качестве наносистем.



Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц полианилина в дисперсии по размерам.

На рис. 2 приведена в координатах уравнения Ленгмюра зависимость оптической плотности растворов волокнистых материалов, содержащих полианилин (D), от концентрации полианилина в ванне (C) в присутствии: 1) неионогенного препарата ОС-20 и 2) катионоактивного алкамона ОС-2.



Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов окрашенных волокнистых материалов (*D*) от концентрации полианилина в ванне (*C*) в присутствии: 1) препарата OC-20 и 2) алкамона OC-2.

Уравнение Ленгмюра выведено и используется для описания адсорбции, например молекул на поверхности в виде мономолекулярного слоя [15]. Известно [16, 17], что осаждение наночастиц на поверхность может происходить в виде монослоев за счет самоорганизации, в частности, возможен синтез монослоев полианилина на пленках [18].

На рис. З показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между двумя пластинами в соответствии с теорией ДЛВО [19, 20]. Дальнейшее развитие этой теории привело, в принципе, к сходным выражениям для взаимодействия между сферическими частицами [21]. Процесс дезагрегации при коагуляционном равновесии становится возможным при небольшой глубине второго минимума, и агрегаты коллоидных частиц, возникающие в результате дальнего взаимодействия, могут распадаться [10, 19]. Наличие адсорбционносольватного барьера не исключает возможность равновесия процессов агрегации – дезагрегации (сорбция – десорбция наночастиц при гетерокоагуляции) в коллоидных системах [19, 21].



Рис. 3. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между пластинами (2*h*) [19]. \vec{U}_{rep} – энергия отталкивания; \vec{U}_a – энергия притяжения; $\vec{U} = \vec{U}_{rep} + \vec{U}_a$.

Мы рассматриваем только равновесный обратимый процесс коагуляции, независимо от причин подобного взаимодействия поверхности подложки и наночастиц дисперсии. Представим равновесие между процессами гетерокоагуляции и пептизации (сорбция – десорбция) коллоидных частиц на поверхности в виде квазихимической обратимой реакции.

Использование обратимой квазихимической реакции принято при выводе уравнения Ленгмюра при исследовании процессов молекулярной адсорбции [15]. Равновесие между поверхностными «активными» центрами А, наночастицами дисперсии *пр* и временно осевшими на поверхности наночастицами А *пр* определяется квазихимическим уравнением обратимой реакции:

$$A + np \leftrightarrow A \cdot np. \tag{1}$$

Если максимальная концентрация (активных центров поверхности A), потенциально способных образовывать соединения с наночастицами в соотношении 1:1, равна $C_{A,\infty}$, то концентрация активных центров, оставшихся свободными, определяется величиной ($C_{A,\infty} - C_{A,np}$). При концентрации наночастиц в дисперсии C_{np} константа равновесия для реакции (1):

$$K = \frac{C_{A \cdot np}}{C_{np}(C_{A,\infty} - C_{A \cdot np})}.$$
 (2)

В координатах $1/C_{A \cdot np} = f(1/C_{np})$ уравнение (2) преобразуется в уравнение прямой:

$$\frac{1}{C_{A,np}} = \frac{1}{C_{A,\infty}} + \frac{1}{KC_{A,\infty}} \cdot \frac{1}{C_{np}}.$$
(3)

Анализ уравнений (2) и (3) показывает, что при образовании монослоя частиц дисперсной фазы в обратимом процессе гетерокоагуляции изотерма сорбции аналогична по форме уравнению Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции на межфазной поверхности. Совпадение уравнений для мономолекулярной адсорбции [15, 19], для растворения с образованием сольватов [22], для гетерокоагуляции наночастиц на поверхности волокна обусловлено реализацией ситуации, когда образуется соединение с ограниченным временем жизни (процесс обратим), что создает условия для прохождения процесса самоорганизации наночастиц с созданием упорядоченной структуры, в частности, монослоя наночастиц на поверхности волокна – подложки.

Полиамидное волокно в кислых средах (при pH < 5) имеет положительный заряд поверхности [23], наночастицы полианилина, синтезированные в присутствии анионактивного ПАВ сульфанола, – обладают отрицательным зарядом, как следствие, гетерокоагуляция в данном случае протекает по классическому механизму [9] – как взаимодействие частиц с противоположным зарядом. Электростатическое взаимодействие частиц достаточно интенсивно для необратимости процесса. Как следствие, при использовании сульфанола в качестве стабилизатора зависимость количества красителя на волокне от концентрации полианилина в ванне не описывается уравнением, совпадающим по форме с уравнением Ленгмюра. Отсутствие возможности перестройки осажденного слоя, по-видимому, может приводить к структуре слоя, подобной фрактальной структуре при агрегации, ограниченной диффузией.

Известно послойное осаждение (layer-bylayer) полиэлектролитов, белков, коллоидных частиц на подложку [16-18, 24]. Метод layer-bylayer может быть применим для увеличения электропроводности, по сути, композиционного материала «волокно - слой электропроводящего полимера» на поверхности. В методе layer-bylayer одноименность или разноименность зарядов поверхности и осаждаемых частиц различной природы играет важную роль [16-18, 24]. В проводился многостадийный синтез работе электропроводящего слоя анилина с использованием на каждой стадии дисперсий, стабилизированных ПАВ, образующих мицеллы с зарядом, противоположным заряду поверхности волокнистого материала. На рис. 4 (кривая а) приведена зависимость изменения сопротивления волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина. Каждая последующая стадия осаждения проводилась со сменой типа ПАВ и, как следствие, со сменой заряда наночастиц полианилина.



Рис. 4. Изменение сопротивления волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина. R_n/R_1 – отношение сопротивления при *n* слоев полианилина, нанесенных последовательно, к сопротивлению при одном слое; *a* – осаждение со сменой типа ПАВ; *b* – осаждение при неизменности типа ПАВ, использованного при получении дисперсии полианилина.

Таким образом, при осаждении осуществлялся процесс классической гетерокоагуляции [9, 10], когда участвуют разноименно заряженные поверхности (в нашем случае поверхности частиц полианилина и волокнистого материала). С увеличением количества осажденных слоев существенно изменялось сопротивление материала (на два порядка). Характер электростатического взаимодействия обеспечивал регулярность в уменьшении сопротивления с каждым последующим слоем (\approx в 3 раза). Зависимость $lg(R_n/R_1)$ от *n* описывается эмпирическим уравнением $lg(R_n/R_1) = 0,478n - 0,478.$

Иной характер имеет зависимость изменения сопротивления волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина в условиях использования на каждой стадии одного и того же ПАВ. На рис. 4 (кривая b) отмечено изменение сопротивления при проведении 5 стадий осаждения полианилина в присутствии анионактивного ПАВ – сульфанола. Неизменность знака заряда частиц полианилина на каждой стадии приводит к эффективной гетерокоагуляции на первой стадии осаждения (положительный ζ-потенциал волокна и отрицательный из-за адсорбции на поверхности наночастиц полианилина сульфанола ζ-потенциал наночастиц). При проведении последующих стадий осаждения происходит замедление сопротивления с увеличением количества стадий при отрицательном С-потенциале наночастиц И поверхности волокна (и по-видимому, с прогрессирующим уменьшением количества сорбированного полианилина).

Изменение сопротивления при многостадийном нанесении наночастиц полианилина с неизменным использованием анионактивного ПАВ (рис. 4, кривая *b*), подобно адсорбции по БЭТ, [25–27] – энергия взаимодействия первого слоя адсорбированных молекул значительно больше, чем энергия взаимодействия между каждым последующим слоем.

полимолекулярной При рассмотрении адсорбции в рамках уравнения БЭТ используется модель возникающей структуры адсорбционного слоя, представленная на рис. 5. Согласно этой модели, процесс состоит из одновременной адсорбции на поверхности твердого тела и на ранее адсорбированных молекулах первого, второго, третьего или других слоев [25-27]. При нанесении следующего слоя наночастиц полианилина, синтезированных в присутствии сульфанола, продолжаются «достраивание» существующего слоя или слоев осажденных частиц на подложку и возникновение нового слоя в процессе обратимой гетерокоагуляции частиц на поверхности подложки. В связи с этим модель строения слоя БЭТ осуществима при замене молекул на наночастицы.



Рис. 5. Модель структуры адсорбционного слоя физической адсорбции по БЭТ на поверхности твердого тела [27].

При выводе уравнения БЭТ для адсорбции, совпадающего по форме с уравнением БЭТ для процессов, связанных с абсорбцией низкомолекулярных веществ, часто используется квазихимический подход [27–32]. Поскольку модель БЭТ может быть применена для процесса многослойной обратимой гетерокоагуляции наночастиц на поверхности подложки, то алгоритм вывода уравнения, принятый в работах [30–32], использован для описания подобного процесса гетерокоагуляции.

Рассмотрим гетерокоагуляцию монодисперсных наночастиц на 1 моле активных центров A, которая сопровождается обратимым многослойным осаждением наночастиц на поверхность подложки. В работе координационное число активного центра подложки принимается равным 1. Первым актом является взаимодействие nнаночастиц с подложкой, образуя AS (первая координационная сфера в соответствии с моделью БЭТ [25–27]) с константой равновесия K_1 :

$$A + n \Leftrightarrow AS; AS = K_1 \cdot A \cdot n. \tag{4}$$

Определим среднечисленную длину цепи наночастиц в модели БЭТ, которые присоединены к первому слою частиц. Присоединение частицы к AS в ходе обратимого процесса взаимодействия наночастиц во втором слое с константой равновесия K_2 :

$$AS + n \Leftrightarrow AS_1, AS_1 = K_2 nAS.$$
(5)

Следующая стадия:

$$AS_1 + n \Leftrightarrow AS_2; AS_2 = K_2 AS_1 n = K_2^2 \cdot n^2 AS.$$
 (6)

Во второй и последующих стадиях для взаимодействия наночастиц принимается: $K_2 \cong K_3 \cong \cdots \cong K_i$. Аналогичный подход используется при рассмотрении цепи обратимых реакций при поликонденсации в предположении независимости реакционной способности концевых групп от степени полимеризации [33–36]. Для *i*-й стадии (*i*-го слоя) количество наночастиц в цепочке (при $\alpha = K_2n$, $\beta = AS\pm$):

$$AS_{i-1} + n \Leftrightarrow AS_i; AS_i = AS \cdot K_2^i \cdot n^i = \beta \alpha^i.$$
(7)

Для *i*-й стадии (каждый последующий слой заполняется менее плотно, рис. 5):

$$\alpha = nK_2 = n\frac{AS_i}{nAS_{i-1}} = \frac{AS_i}{AS_{i-1}} < 1.$$
(8)

Суммарное число цепей разной длины, образованных взаимодействующими наночастицами (модель БЭТ, рис. 5), которые начинаются в первом слое наночастиц, осевших на поверхность при обратимой гетерокоагуляции, определяется

суммой
$$\sum_{i=1}^{\infty} AS_i = eta \sum_{i=1}^{\infty} lpha^i$$
, которая при $lpha < 1$

равна:

$$\beta \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i = \beta (\sum_{i=0}^{\infty} \alpha^i - 1) = \beta \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$
 (9)

Суммарное количество наночастиц *a*, осевших на поверхность в виде цепей различной длины (в цепь не входят наночастицы, которые непосредственно контактируют с поверхностью), при многослойной обратимой гетерокоагуляции определяется суммой $\beta \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \alpha^{i}$, которая при $\alpha < 1$ равна [37]:

 $a = \beta \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \alpha^{i} = \beta \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot \alpha^{i} = \beta \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{2}}.$ (10)

В модели БЭТ длина «цепи» молекул адсорбированного вещества у активного центра статистически меняется (рис. 5) от одного активного центра к другому [25–27]. В работе принимается, что при обратимой гетерокоагуляции на активном центре ситуация аналогична. Среднечисленное количество наночастиц N_n , входящих в последовательности (цепи) наночастиц:

$$N_n = \beta \sum_{i=1}^{\infty} i \alpha^i / \beta \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i = 1/(1-\alpha).$$
(11)

Полученное выражение для среднечисленного количества наночастиц в цепи совпадает с аналогичным по смыслу уравнением для определения среднечисленной степени полимеризации при поликонденсации [33, 34]. В данном случае поверхность, образованная наночастицами, осевшими по механизму гетерокоагуляции, не будет «гладкой», а самоорганизация наночастиц приведет к образованию поверхности с выступами произвольной длины. Из-за статистического распределения наночастиц по размерам в реальной дисперсии шероховатость поверхности дополнительно увеличится.

Имеется существенное различие между коагуляцией в объеме дисперсии однородных частиц и гетерокоагуляцией на поверхности [21]. Разные условия устойчивости в объеме дисперсии (аналогичные по природе, например, по знаку и величине константы Гамакера, по знаку и величине ζ -потенциала) и вблизи поверхности – подложки (различные по природе, например, по знаку и величине константы Гамакера, по знаку и величине ζ -потенциала). Отсюда потенциально различная устойчивость к агрегированию наночастиц в объеме и к оседанию при гетерокоагуляции на поверхность подложки. Из этого различия вытекают два следствия.

Первое – структурное, при пренебрежимо малой скорости коагуляции в объеме из-за высокой агрегативной устойчивости в объеме дисперсии образование многослойной коагуляционной структуры на поверхности подложки мало вероятно, так как, по сути, многослойность определяется возможностью агрегирования наночастиц друг с другом с образованием пространственной коагуляционной структуры на подложке (первый слой – взаимодействие наночастицы непосредственно с подложкой).

Второе – технологическое. Известны золи, устойчивые к коагуляции в течение десятков лет, однако увеличение концентрации частиц дисперсной фазы, присутствие электролитов в коллоидном растворе уменьшают агрегативную устойчивость частиц в объеме дисперсии. Степень агрегативной устойчивости в объеме дисперсии должна быть достаточна для технологической устойчивости: система устойчива на протяжении времени, достаточного для осуществления нанотехнологии (крашение, покрытие, производство датчиков, элементов электронных схем и т.п.) - получение нанодисперсии и ее гетерокоагуляция на поверхности с реализацией заданной структуры.

Таким образом, пример системы ПКА – полианилин показывает, что изменение баланса сил притяжения и отталкивания наночастиц за счет изменения условий коагуляции в объеме и гетерокоагуляции (осаждения) на поверхности подложки может приводить к получению различных структур в процессе самоорганизации наночастиц и соответственно наносистем с различными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Львів: Світ, 1998. 154 С.
- Wallace Gordon G., Spinks Geoffrey M., Kane-Maguire Leon A.P., Teasdale Peter R. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*. 2nd ed. London, New York, Washington, D.C. CRC Press LLC, 2003.
- Eftekhari Ali. Nanostructured Conductive Polymers. Wiltshire, Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 2010. 810 p.
- 4. Kotov N.A. Nanoparticle Assemblies and Superstructures. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 614 p.
- Yoon S. Lee. Self-Assembly and Nanotechnology: a Force Balance Approach. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 361 p.
- 6. Leite E.R., Ribeiro C. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. N.Y.: Springer, 2012. 101 p.
- Born P.G. Crystallization of Nanoscaled Colloids. N.Y.: Springer, 2013. 138 p.
- 8. Редько Я.В. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. 2010, **3**(5), 129–134.
- 9. Песков Н.П. Физико-химические основы коллоидной науки. М.: ОНТИ, 1934. 325 с.
- Зонтаг Г., Штренге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Ленинград: Химия, 1973. 152 с.

- Абрамзон А.А., Бочаров В.В. и др. Поверхностноактивные вещества. Справочник. Ленинград: Химия, 1979. 376 с.
- Nanofibers and Nanotechnology in Textiles. Ed. P.J. Brown and K. Stevens. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2007. 544 p.
- 13. Липатов С.М. *Физико-химия коллоидов*. М.–Л.: ГНТИ, 1948. 372 с.
- 14. Колмогоров А.Н. ДАН СССР. 1941, **31**(2), 99–101.
- Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1964. 624 с.
- Colloidal Particles at Liquid Interfaces. Ed. Bernard P. Binks and Tommy S. Horozov. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 503 p.
- Self-Organized Morphology in Nanostructured Materials. Ed. K. Al-Shamery, J. Parisi. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 175 p.
- 18. Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H. *Thin Solid Films*. 2006, **497**, 96–102.
- 19. Фридрихсберг Д.А. *Курс коллоидной химии*. Ленинград: Химия, 1984. 368 с.
- Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. Chemical Physics of Colloid Systems and Interface. Handbook of Surface and Colloid Chemistry. New York: CRC Press, 2002. Chapter 5. P. 137–344.
- 21. Дерягин Б.В. Успехи химии. 1979, 48(4), 675-721.
- Романкевич О.В. Доповіді Національної академії наук України. 2006, (4), 148–151.
- Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат, 1985. 640 с.
- Multilayer Thin Films. Ed. G. Decher, J.B. Schlenoff. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2003. 524 p.
- 25. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция. М.: Издатинлит, 1948. 781 с.
- Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, Inc., 1982. 303 p.

- 27. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
- 28. Laatikainen M., Lindström M. Acta Polytechn Scand Chem Technol Ser. 1987, **178**, 105–116.
- 29. Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф. Журнал физической химии. 1996, **70**(11), 2053–2058.
- 30. Романкевич О.В. Доповіді Національної академії наук України. 2007, (1), 152–156.
- 31. Романкевич О.В. *Химические волокна*. 2008, (5), 28–30.
- 32. Романкевич О.В. Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. Киев: Наукова думка, 2012. С. 108–131.
- Коршак В.В., Рафиков С.Р. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. М.–Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1949. 446 с.
- 34. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. *Физика и химия макромолекул*. М.–Л.: Наука, 1965. 509 с.
- 35. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 263 с.
- Романкевич О.В. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. 2003, (1), 59–62.

Поступила 25.11.15

Summary

The article is devoted to the study of self-organization processes of conductive layer of polyaniline nanoparticles in heterocoagulation on a polyamide fiber. It is shown that the particle size distribution of polyaniline dispersion obtained by the oxidative condensation of aniline has a normal with a maximum of 150 nm. It is found that the resistance of the multilayer fibrous material with a polyaniline coating obtained by layer-by-layer depends on the number of layers and the type of the surfactants. The process of a heterocoagulation of polyaniline particles on the polyamide fiber is described by the quasi-chemical reaction model. It has been shown that under these conditions the structures with a limited lifetime and with the following self-organization are emerged.

Keywords: conductive fiber materials, polyaniline, heterocoagulation, self-organization of nanoparticles.