Управление процессом электроразрядного синтеза наноуглерода из газообразных углеводородов на металлических поверхностях

[*]Л. З. Богуславский[a], Д. В. Винниченко[a], Н. С. Назарова[a], Ю. О. Адамчук[a], С. В. Чущак[a], С. С. Козырев[b]

[a]Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев, 54018, Украина, [*]e-mail: dpes@iipt.com.ua
[b]Национальный университет кораблестроения, г. Николаев, 54025, Украина

Разработана система управления процессом высоковольтного высокочастотного электроразрядного синтеза наноуглерода на металлических поверхностях в среде углеродосодержащих газов. Получены критерии, определяющие производительный режим синтеза наноуглерода. Управление синтезом осуществляется по минимаксному критерию оптимальности и позволяет поддерживать величину тока в диапазоне продуктивного режима синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой. Управление движением образца металлической поверхности относительно электрода в процессе синтеза обеспечивает равномерность покрытия поверхности слоем синтезированного наноуглеродного материала.

Ключевые слова: электроразрядный синтез наноуглерода, газообразные углеводороды, высоковольтный высокочастотный разряд, система управления, критерий оптимальности.

УДК 681.51:537.523: 661.666.4:667.64
DOI: 10.5281/zenodo.1297927

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанопокрытия находят применение во многих областях науки, промышленности, техники и инженерии. Они используются для повышения прочности материалов, улучшения антикоррозионных свойств, создания антифрикционных материалов, для защиты от различных видов излучения [1–4]. Известные в настоящее время методы нанесения наноуглеродных покрытий, такие как газоплазменный метод, электродуговой метод, химическое и физическое осаждение из паровой фазы, детонационное напыление, лазерная наплавка и другие [5–7], отличают низкая производительность, высокая стоимость или неудовлетворительное качество покрытий, поэтому их промышленное использование затруднено.

Метод высокочастотного электроразрядного синтеза углеродных наноматериалов на металлических поверхностях из углеродосодержащих газов, разработанный в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины, позволяет одновременно синтезировать наноуглерод с onion-like структурой и формировать на его основе наноструктурированные покрытия [8]. Метод основан на получении наночастиц углерода под воздействием неравновесной плазмы, образовавшейся при высокочастотном высоковольтном разряде в углеродосодержащем газе [9], с осаждением их на металлическую поверхность, используемую в качестве противоэлектрода. Он имеет высокие показатели производительности и высокое качество полученных наноуглеродных покрытий, что соответствует требованиям к производству в промышленных масштабах. Для внедрения данного метода в промышленное производство и обеспечения эффективности электроразрядной обработки [10] необходимо обеспечить управляемость технологического процесса синтеза наноуглерода на металлических поверхностях на всех его стадиях.

Проведенный анализ технологического процесса электроразрядного синтеза наноуглерода из углеродосодержащих газов на металлических поверхностях как объекта управления показал, что он относится к сложным системам, процессы в которых существенно различаются по скоростям и параметрам. На основе анализа алгоритма работы высоковольтной электроразрядной установки для синтеза наноуглерода на металлических поверхностях и ее обобщенной модели управления [11] выделены составные части управляемого технологического процесса. К ним относятся вспомогательные операции по подаче и обеспечению необходимых параметров газового сырья, а также базовые операции, непосредственно обеспечивающие процесс синтеза наноуглерода в реакционном объеме и нанесения его на металлическую поверхность. Набор вспомогательных

© Богуславский Л.З., Винниченко Д.В., Назарова Н.С., Адамчук Ю.О., Чущак С.В., Козырев С.С., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 1–6.

операций зависит от конструкции технологического оборудования, от типа системы подачи газа в реакционный объем и ее элементов. Алгоритм работы подсистемы управления вспомогательными операциями задается циклограммой работы исполнительных механизмов и состоянием конечных датчиков, определенным в виде диаграммы положений датчиков. Базовые операции обеспечивают нужный режим разряда в реакционном объеме, заполненном углеродосодержащим газом, для поддержания продуктивного режима электроразрядного синтеза и необходимую траекторию движения обрабатываемой металлической поверхности относительно электрода для обеспечения требуемых параметров наноуглеродного покрытия. Продуктивный режим синтеза, в отличие от холостого режима, обеспечивает получение наноуглерода с onion-like структурой.

Цель работы – построение системы управления режимом разряда в процессе электроразрядного синтеза наноуглерода на металлических поверхностях из углеродосодержащих газов для поддержания продуктивного режима синтеза углеродных наночастиц с onion-like структурой на металлической поверхности и достижения однородности наноуглеродного покрытия.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Каждый этап технологического процесса высокочастотного высоковольтного электроразрядного синтеза наноуглерода из углеродосодержащих газов на металлических поверхностях имеет свои координаты вектора состояния и критерии оптимальности, поэтому при создании системы управления может быть применен метод декомпозиции, когда синтез отдельных подсистем управления производится независимо друг от друга. Подсистема управления режимом разряда должна обеспечить продуктивный режим синтеза наноуглерода с onion-like структурой. Синтез наноуглерода из углеродосодержащего газа на обрабатываемой металлической поверхности происходит в неравновесной плазме электрического газового разряда. В качестве источника разрядных импульсов используется высоковольтный высокочастотный генератор импульсов напряжения прямоугольной или синусоидальной формы с уровнем напряжения от единиц до десятков киловольт и частотой от 1 до 100 кГц. Разряд происходит в межэлектродном промежутке «острие–плоскость» между электродом и металлической поверхностью, расположенными в реакторе, заполненном углеродосодержащим газом. Синтез наночастиц углерода на металлической поверхности происходит под действием электрических разрядов одновременно на углеродосодержащий газ и обрабатываемую металлическую поверхность.

Задачей системы управления процессом разряда в газовой среде реакционного объема является поддержание необходимых значений параметров неравновесной плазмы, обеспечивающих продуктивный режим синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой на металлической поверхности, в условиях действия внешних возмущений и наличия определенных ограничений.

Координатами вектора состояния режима разряда в реакционном объеме, которые обеспечивают технологический результат синтеза наноуглерода, руководствуясь исследованиями электрофизических характеристик высоковольтной обработки газообразных углеводородов, можно считать следующие параметры: U_p – рабочее напряжение синтеза; $I_{раз}$ – разрядный ток; P – потребляемая мощность; l – длина разрядного промежутка и T – температура в реакционном объеме.

По результатам проведенных исследований установлено, что значения параметров неравновесной плазмы, обеспечивающих продуктивный режим синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой, зависят от мощности, введенной в канал разряда [12]. Таким образом, продуктивный режим синтеза ограничивается определенным значением мощности в канале разряда.

При стабилизированном разрядном токе $I_{раз}$ и линейном характере зависимости рабочего напряжения синтеза U_p от длины разрядного промежутка l [13] вводимая в канал разряда мощность будет пропорционально зависеть от длины канала разряда. Так как выходная мощность пропорциональна входной с коэффициентом пропорциональности, равным КПД электротехнической системы, то и входная мощность будет пропорциональна длине разрядного промежутка.

При постоянном напряжении на входе электротехнической системы границы продуктивного режима синтеза будут определяться интервалом значений входного тока $I \in \Delta I_{пр}$, соответствующим выбранному рабочему интервалу длины межэлектродного промежутка. Наличие границ значений тока продуктивного режима синтеза при фиксированном напряжении питания позволяет наложить ограничения на текущую величину тока для предотвращения выхода из продуктивного режима синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой.

С целью определения оптимального закона управления и критерия оптимальности проведено исследование функции потерь режима

разряда в газовой среде реакционного объема в процессе синтеза углеродных наноматериалов.

Необходимым условием синтеза является нахождение значения тока в диапазоне $\Delta I_{пр}$, который обеспечивает продуктивный режим. При невыполнении этого условия синтез не происходит, и потери равны энергии в разрядном импульсе W, поэтому функцией потерь для единичного разряда будет:

$$\Pi_i = \begin{cases} 0, & I \in \Delta I_{пр}, \\ W, & I \notin \Delta I_{пр}, \end{cases}$$

а при непрерывной работе – $\Pi_N(W) = \sum_{i=1}^{N_0} W_i$, где N – общее число импульсов; N_0 – число импульсов с током $I \notin \Delta I_{пр}$.

На основе исследования функции потерь Π_N с учетом стохастичности объекта принят минимаксный критерий оптимальности системы автоматического управления: $M(\Pi_N) = M(N_0/N) = \min$ [14]. Такой критерий обеспечивает минимум максимального риска, в нашем случае максимально возможных потерь энергии, и требует максимальной скорости возврата системы к продуктивному режиму, то есть система управления должна быть оптимальной по быстродействию. Главным принципом оптимального управления по быстродействию является принцип максимума Понтрягина [15]. В соответствии с ним при отклонении от производительного режима, когда значение тока выходит из допустимого диапазона $I \notin \Delta I_{пр}$, управляющая функция должна мгновенно принимать максимальное значение, что может обеспечить релейный закон управления:

$$\Psi = \begin{cases} 1, & I \notin \Delta I_{пр}, \\ 0, & I \in \Delta I_{пр}. \end{cases}$$

Количество образовавшегося наноуглерода почти пропорционально зависит от мощности источника питания, то есть от величины потребляемого тока. Таким образом, для обеспечения наибольшего выхода наноуглерода необходимо поддерживать значение среднеквадратического тока в заданном диапазоне $I \in \Delta I_{пр}$. Толщина покрытия зависит от продолжительности обработки поверхности.

Полученная эмпирическая зависимость тока $I(l)$ от длины межэлектродного промежутка имеет линейный характер, что позволяет в качестве канала управляющего воздействия использовать величину межэлектродного промежутка l. Каналом возмущающих воздействий также является длина разрядного промежутка l, поскольку имеет место стохастическое изменение его величины в процессе синтеза. Происходит это в результате неконтролируемого образования на конце электрода проводящего наноуглеродного материала, что приводит к уменьшению величины разрядного промежутка, а следовательно, и разрядного тока, и требует реакции системы управления. Алгоритм работы системы управления режимом разряда в газовой среде реакционного объема приведен на рис. 1, а блок-схема системы управления – на рис. 2.

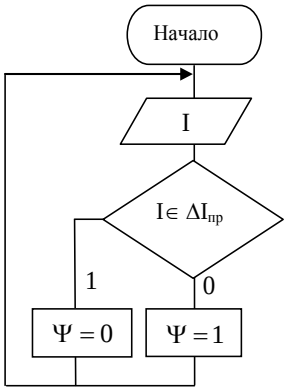


Рис. 1. Алгоритм работы системы управления режимом разряда.

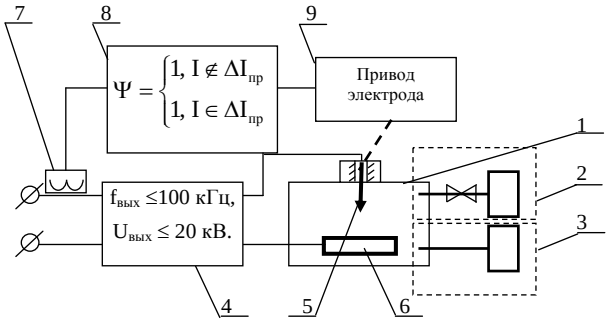


Рис. 2. Блок-схема системы управления режимом разряда.

С помощью датчика тока *7* постоянно определяется текущее значение среднеквадратичного потребляемого тока I. Если значение тока не находится в диапазоне $I \notin \Delta I_{пр}$, это означает выход из зоны продуктивного режима. Происходит это из-за изменения величины межэлектродного промежутка между обрабатываемой поверхностью *6* и электродом *5*, находящимися в реакционном объеме *1*, за счет налипания на конце электрода *5* наноуглеродного материала. В этом случае по управляющему сигналу ($\Psi = 1$) регулятора режима разряда *8* включается исполнительный механизм *9*, который является приводом электрода, при этом электрод *5* резко несколько раз перемещается вниз и вверх. В результате резкого возвратно-поступательного движения электрода проводящий наноуглеродный материал, образовавшийся на конце электрода и уменьшивший величину разрядного промежутка, разрушается, а межэлектродный промежуток снова увеличивается, обеспечивая

выполнение условия $I \notin \Delta I_{пр}$. После чего управляющий сигнал (Ψ = 0) регулятора выключает исполнительный механизм *9*, и движение электрода прекращается. В качестве датчика тока *7* используется трансформатор тока, в качестве регулятора режима газового разряда – релейный регулятор *8*. Исполнительным механизмом, то есть приводом электрода *9*, является электромагнит. Оборот газообразного углеродосодержащего сырья в реакционном объеме *1* происходит посредством системы емкостей *2*, *3* с автономным управлением, поддерживающим необходимые параметры сырья.

Таким образом, система управления режимом разряда в газовой среде реакционного объема, которая построена по минимаксному критерию оптимальности, позволяет поддерживать разрядный ток в заданном диапазоне. Это обеспечивает получение достаточного количества плазмы для образования углеродных наноструктурных материалов с onion-like структурой, а также поддерживает электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной плазмы, которые необходимы для создания углеродных покрытий заданной наноструктуры с малым статистическим рассеянием их размеров. Толщина покрытия регулируется продолжительностью обработки поверхности.

Синтез углеродных наноматериалов из углеродосодержащих газов на металлических поверхностях требует обеспечения равномерности покрытия поверхности слоем синтезированного наноуглеродного материала [16]. При статическом неподвижном взаиморасположении электрода и обрабатываемой поверхности обеспечить равномерность покрытия невозможно, поскольку формирование канала разряда является стохастическим процессом, что провоцирует образование уплотнений в непредсказуемых местах.

С целью обеспечения равномерности наноуглеродного покрытия предложено реализовать управление равномерным перемещением обрабатываемого образца поверхности относительно электрода в процессе синтеза наноуглерода из углеродосодержащего газа. Структурная схема системы управления движением образца металлической поверхности относительно электрода приведена на рис. 3.

Для обеспечения движения образца поверхности относительно электрода разработана автоматическая микроконтроллерная система, управляющая исполнительным механизмом, который обеспечивает возвратно-поступательное движение образца по координате *X* и его пошаговое перемещение по координате *Y* относительно электрода. В процессе получения наноуглеродных покрытий металлическую поверхность образца перемещают относительно электрода с заданной скоростью по заданной траектории, формируя тем самым слой покрытия требуемых толщины и качества.

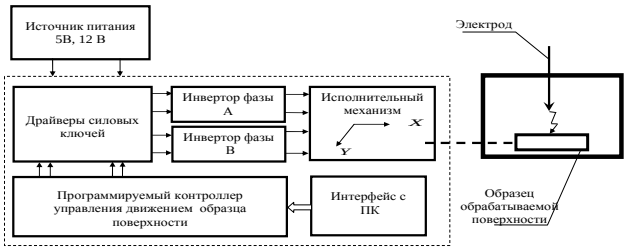


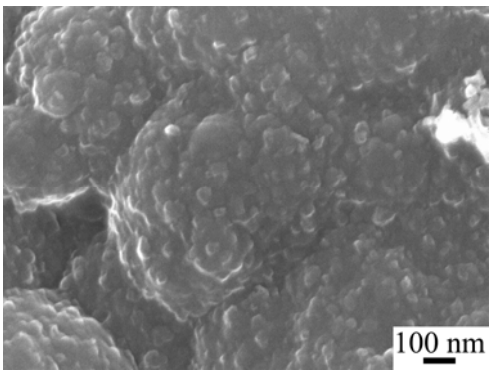
Рис. 3. Структурная схема системы управления движением образца обрабатываемой поверхности относительно электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ

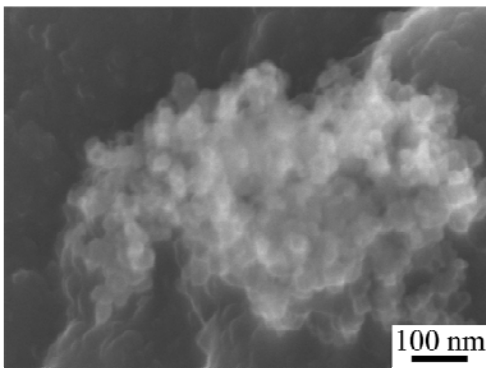
С помощью разработанной системы управления процессом электроразрядного синтеза наноуглерода из газообразных углеводородов получено наноструктурированное углеродное покрытие на медной поверхности. При обработке поверхности меди знакопеременными импульсами разрядного тока частотой 56 кГц в среде углеродосодержащего газа с использованием разработанной системы управления на металлической поверхности сформирован слой наноуглерода со структурой, показанной на рис. 4а. Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F. На рис. 4б показано изображение того же образца покрытия при большем увеличении микроскопа.

Рентгеноструктурный анализ полученного покрытия проведен в Национальном университете кораблестроения имени адмирала Макарова на дифрактометре ДРОН-3. Исследован образец медной пластины, на который нанесено управляемым электроразрядным способом наноуглеродное покрытие, и контрольный чистый образец. В качестве источника рентгеновских лучей применялась рентгеновская трубка 2,4БСВ-24Cu (длина волны характеристического излучения равна 0,154178 нм) с использованием Ni β-фильтра. Вращение образцов выбиралось в интервале двойных углов от 30° до 115°. Ускоряющее напряжение на трубке составляло 45 кВ, ток накала – 30 мА. Скорость развертки – 1 град/мин, скорость движения диаграммной ленты – 60 мм/час. Чувствительность прибора – 250 имп/с.

Результаты рентгеноструктурного анализа (значение полученных двойных углов отражения и соответствующие им значения межплоскостных расстояний) приведены в таблице, в которой приняты следующие обозначения: $d_{экспер.}$ – межплоскостное расстояние в Å, полученное



(а)



(б)

Рис. 4. Структура наноуглеродного покрытия на поверхности меди.

Данные дифрактометрического анализа образцов меди

Угол 2θ, град. Без покрытия / С покрытием	$d_{эксп}$, Å	$d_{лит}$, Å	Фаза	Интенсивность, имп. Без покрытия / С покрытием	Изменение интенсивности, %
43,65 / 43,8	2,074 / 2,067	2,08	$Cu_{[111]}$	6900 / 3000	-56,5
50,8 / 50,75	1,797 / 1,799	1,798	$Cu_{[200]}$	4800 / 2300	-52,1
74,4 / 74,4	1,275 / 1,275	1,271	$Cu_{[220]}$	6800 / 3700	-45,59

экспериментально; $d_{лит.}$ – межплоскостное расстояние в Å, из справочника.

Фазовый анализ исследованных образцов меди не выявил изменения состава до и после обработки, на дифрактограмме присутствуют четкие пики, принадлежащие меди (других кристаллических фаз не обнаружено). При исследовании обработанного образца наблюдаются незначительное увеличение параметра решетки от a = 0,36149 нм в исходном состоянии до a = 0,36160 нм после обработки (эталонное значение a = 0,3615 нм), а также существенное снижение уровня интенсивности пиков от 2 до 3 раз, в зависимости от толщины слоя покрытия, что может свидетельствовать о появлении новой аморфной фазы на поверхности металла. Полученное покрытие ослабляет отраженную волну с длиной λ_{K_α} = 0,154178 нм.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ технологического процесса электроразрядного синтеза наноуглерода на металлических поверхностях как объекта управления, показавший, что он относится к сложным системам, которые могут быть представлены фрагментарно. Установлено, что процессы в отдельных технологических циклах синтеза существенно различаются по скоростям и параметрам, имеют различные координаты вектора состояния и критерии оптимальности. Поэтому при создании системы управления применен метод декомпозиции, позволяющий разложить задачу управления на несколько задач разного уровня, каждая из которых относится к определенному фрагменту, является независимой и имеет свои алгоритмы управления.

Создана система управления режимом разряда в газовой среде реакционного объема, которая синтезирована по минимаксному критерию оптимальности. Система управления режимом разряда позволяет поддерживать величину тока в диапазоне продуктивного режима и обеспечивать получение достаточного количества плазмы для образования углеродных наноструктурных материалов, а также электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной плазмы, которые необходимы для создания углеродных нанопокрытий с onion-like структурой и малым статистическим разбросом их размеров. Необходимая толщина нанопокрытий обеспечивается путем контроля продолжительности обработки.

Разработана система управления движением образца поверхности относительно электрода, обеспечивающая равномерность покрытия металлической поверхности слоем наноуглеродного материала в процессе электроразрядного синтеза наноуглерода из углеродосодержащего газа, за счет предотвращения случайных уплотнений покрытия из-за стохастичности формирования канала разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Л., Воронина Е. *Перспективы применения наноматериалов в космической технике*. Учебное пособие. М.: Университетская книга, 2008. 188 с.

2. Гульбин В., Колпаков Н., Поливкин В. *Известия Волгоградского ГТУ*. 2014, (23), 43−51.
3. Кочанов Д. *Ритм*. 2010, (8) (56), 16−21.
4. Ешманова Г.Б., Шамельханова Н.А., Ускенбаева А.М. *Материалы международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в материаловедении − новый вектор индустриализации Казахстана», посвященной 85-летнему юбилею академика Омарова А.К.* 26–27 сентября 2014 г. Алматы, Казахстан. 137−143.
5. Панин В., Сергеев В., Панин А. *Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий*. Учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 154 с.
6. Ткачев А., Золотухин И. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур*. М.: Машиностроение-1, 2007. 316 с.
7. Cabioc'h T., Jaouen M., Thune E., Guérin Pet al. *Surf Coat Technol*. 2000, **128−129**, 43−50.
8. Богуславський Л.З., Вінниченко Д.В., Назарова Н.С. Патент 95543 Україна МПК C01B 31/02 (2006.01), H05H 1/24 (2006.01), H05H 1/32 (2006.01). *Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів (варіанти).* Опубл. 10.08.2011 р., Бюл. № 15. 9 с.
9. Богуславский Л., Винниченко Д., Назарова Н., Овчинникова Л. *Вестник НТУ ХПИ. Серия: Техника и электрофизика высоких напряжений.* 2012, (52), 25−31.
10. Kozyrev S., Ovchinnikova L. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(4), 332–338.
11. Назарова Н., Вінниченко Д., Козирєв С., Овчиннікова Л., и др. *Вісник НТУ ХПІ. Серия: Техника и электрофизика высоких напряжений.* 2016, (36), 66–69.
12. Щерба А.А., Вінниченко Д.В. *Вісник НТУ «ХПІ». Серия: Техника и электрофизика высоких напряжений.* 2014, (21), 141–151.
13. Вінниченко Д.В. *Технічна електродинаміка*. 2014, (4), 129–131.
14. *Основы автоматического управления*. Под ред. В.С. Пугачева. М.: Наука, 1974. 720 с.
15. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. *Математическая теория оптимальных процессов.* М.: Наука, 1976. 576 с.
16. Богуславський Л.З., Вінниченко Д.В., Назарова Н.С. Пат. 113323 Україна, МПК (2016.01) B82B 3/00, C01B 31/00, B82B 3/00 (2006.01), H05H 1/38 (2006.01). *Установка для одержання вуглецевих наноматеріалів.* Опубл. 10.01.17, Бюл. № 1. 6 с.

Поступила 31.01.18
После доработки 12.02.18

Summary

A system for controlling the process of high-voltage high-frequency electric-discharge synthesis of nanocarbon on metallic surfaces in a carbon-containing gas environment has been developed. The criteria that determine the productive mode of the synthesis of nanocarbon are defined. The control is carried out by the minimax optimality criterion, which allows maintaining the current value in the range of the productive mode of the synthesis of carbon nanomaterials with an onion-like structure. The control of the movement of a sample of the structural surface relative to the electrode during the synthesis ensures the uniformity of the coating of the structural surface with a layer of a synthesized nanocarbon material.

Keywords: electric-discharge synthesis of nanocarbon, gaseous hydrocarbons, high-voltage high-frequency discharge, control system, criterion of optimality.

В порядке дискуссии

О методологии упрочнения и восстановления исполнительных поверхностей деталей машин, повышении эффективности и критериях оценки при ЭИЛ. Часть 1. Методология исследований и получения ЭИЛ-покрытий

***В. И. Иванов[a,b], А. Д. Верхотуров[c], **Л. А. Коневцов[d]**

[a]*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», г. Москва, 109428, Россия*

[b]*Институт механики и энергетики Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, г. Саранск, 430005, Республика Мордовия, Россия*

**e-mail: tehnoinvest-vip@mail.ru*

[c]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, 680063, Россия*

[d]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, 680042, Россия*

***e-mail: konevts@yandex.ru*

Рассмотрен ряд методологических схем, связанных с получением функциональных ЭИЛ-покрытий. Разработаны основные методологические положения упрочнения и восстановления исполнительных поверхностей различных объектов из токопроводящих материалов методом ЭИЛ с учетом их функционального назначения и показана важная роль материала анода во взаимосвязи с материалом катода в процессе создания покрытий.

Ключевые слова: электроискровое легирование, методология, функциональные свойства, деталь, исполнительная поверхность, технология, анод, катод.

УДК 621.9.048
DOI: 10.5281/zenodo.1297921

ВВЕДЕНИЕ

Современное машиностроительное производство основано на использовании различных методов обработки материалов (механическая, термическая, электрофизическая, электрохимическая и др.) и их сочетаний. Это позволяет получать из исходных заготовок изделия требуемых формы и размеров с необходимыми объемными и поверхностными свойствами, рельефом поверхности. При этом в литературе отсутствуют систематические сведения о методологии достижения востребованных функциональных свойств исполнительных поверхностей (ИП) деталей широкой номенклатуры и различного назначения, используемых в технике, а также инструментов и технологической оснастки для их изготовления. Такая методология должна составлять основу для выбора методов обработки, назначения необходимого оборудования, технологических режимов и пр. с целью достижения нужных свойств поверхностного слоя.

Среди многих способов электрофизической обработки особое место занимает электроискровое легирование (ЭИЛ), способ, запатентованный советскими учеными, супругами Б.Р. и Н.И. Лазаренко в 1943 г. (авторское свидетельство от 03.04.1943 г. № 70010). Более чем за 75-летний период накоплен большой практический и теоретический опыт его применения, во многих технически развитых странах продолжаются его исследования в направлении совершенствования оборудования, технологий и электродных материалов [1–10]. Наряду с этим отсутствие систематических сведений о методологии применения ЭИЛ и общепринятых критериев повышения эффективности упрочнения и восстановления ИП с его использованием затрудняет разработку эффективных ЭИЛ-технологий, оценку оптимальных областей его применения. В сравнении с другими метод ЭИЛ относится к наукоемким [11], способствующим также сокращению экологических проблем. Поэтому он является современным и перспективным, составляющим одно из многих звеньев нового этапа в науке о материалах – материалогии, находящейся в стадии становле-

© Иванов В.И., Верхотуров А.Д., Коневцов Л.А., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 7–14.

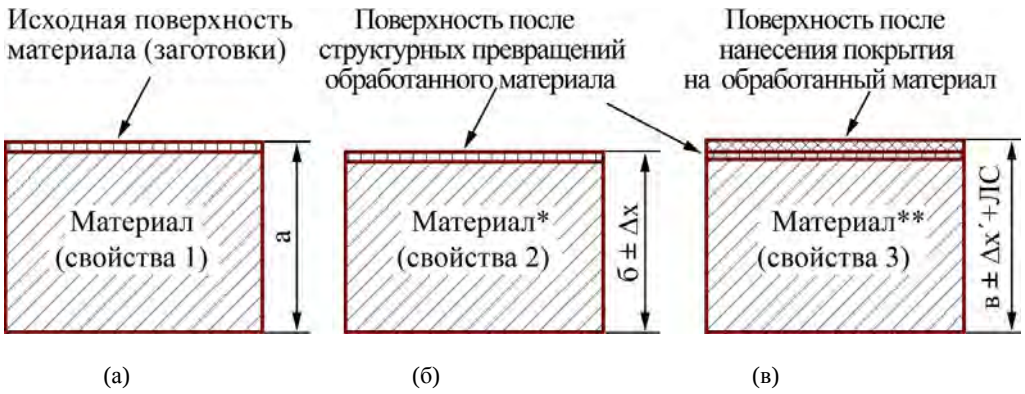


Рис. 1. Схема материала: (а) – до формирования на нем измененного поверхностного слоя – базовый материал (заготовка); (б) – в результате структурных, фазовых превращений материала, б ± Δx – изменение размера материала за счет химико-термической обработки или пластического деформирования; (в) – при использовании методов нанесения покрытий, в том числе создании легированного слоя (ЛС), в ± $\Delta x'$+*ЛС*.

ния и развития. С позиций материалогии к наукоемким технологиям относятся те, которые сопутствуют равновесному, устойчивому развитию человечества, а неприемлемыми считаются значительно повышающие энтропию биосферы и не отвечающие новому вектору науки [12–16]. В работах [17–25] показано формирование материалогии и составляющих ее разделов, одним из которых является материалогия поверхности*. В частности, материалогия поверхности изучает создание поверхностного слоя вещества (базового материала или его покрытия): состав, структуру, технологию формирования с целью достижения требуемых свойств и их использования (рис. 1).

Дальнейшее развитие метода ЭИЛ в современных условиях (в спектре нового этапа развития науки о материалах) может способствовать ускоренной разработке его методологических основ [26–29] и эффективному применению, обоснованному подходу к выбору режимов обработки, материалов катода, анода, межэлектродных сред.

Цель данной работы – разработка методологии создания ИП деталей различного назначения путем применения метода ЭИЛ и обоснование критериев и параметров оценки эффективности этого метода. Учитывая значимость философии в науке, в основе создания методологии использовали дедуктивный метод с постепенной уровневой конкретизацией и дополнением разрабатываемой тематики. Методологическую схему создания ИП строили на базе концептуальной основы нового этапа развития науки о материалах – материалогии, фундаментальной основой которой является парадигма материалогии. Она представляет собой дальнейшее развитие 4-звенной парадигмы Г.В. Самсонова: «состав → технология → структура → свойства», дополненной признаком функционального назначения (ФН) материала и расширенными признаками состава и технологии [16, 21–23, 27–29]. Для разработки методологии создания ИП деталей методом ЭИЛ использовали гипотетико-дедуктивную модель получения научного знания, верхними уровнями которой являются предельно допустимые и общенаучные методы, определяющие методологию наук о материалах – материалогию [26–29].

РАЗРАБОТКИ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методология исследований упрочнения и восстановления деталей методом ЭИЛ

Методология разработки методов и технологий упрочнения и восстановления деталей неразрывно связана с общенаучной методологией. Она имеет многоуровневый характер и построена на принципах дополнения и конкретизации общей методологии (рис. 2).

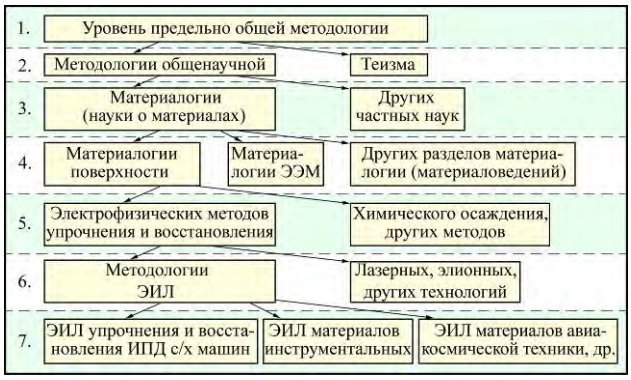


Рис. 2. Методологическая схема уровней разработки методов и технологий упрочнения и восстановления деталей (ЭЭМ – энтропийно-экологический раздел материалогии).

Методологий промежуточных уровней от методологии материалогии до методологии ЭИЛ в литературе нет. Поэтому методология ЭИЛ может быть разработана, исходя из методологии материалогии, на основании сформулированных целей и задач науки о материалах, ее предмета исследований и концептуальных основ [18]. В табл. 1 приведены результаты анализа методо-

* Под поверхностью условно принимается слой видимой поверхности, подповерхностный и приповерхностный, величина которого определяется измененными (в отличие от основы) составом и структурой в результате различного рода граничных воздействий.

Таблица 1. Цели, задачи, предмет исследований материалогии и ЭИЛ

Элементы методологии	Материалогия	ЭИЛ
Цель	Разработка и получение материалов с требуемыми свойствами в условиях устойчивого развития человечества.	Разработка и получение легированного слоя (ЛС) с высоким уровнем свойств и высокой эффективностью процесса ЭИЛ.
Задача	Исследование и получение информации, знаний о взаимосвязи «ФН – состав – технология – структура – свойства» с учетом циклического круговорота вещества и материалов во «второй» природе.	Исследование взаимосвязи «состав – технология – структура – свойства» материалов анода и катода для создания ЛС с требуемыми свойствами.
Предмет исследований	Материалы: химические элементы, сплавы на их основе, другие соединения, в том числе из нетрадиционных источников сырья.	Токопроводящие материалы (металлы и их сплавы), ЛС и его свойства.

Рис. 3. Методологическая схема упрочнения и восстановления ИП деталей методом ЭИЛ (шестого уровня).

логии материалогии и ЭИЛ из сопоставления целей, задач и предмета исследований.

В связи с отсутствием в литературе уровневой классификации методов и процессов необходимо допустить ограничения, так как ни методология получения поверхности материала с заданным качеством, ни методология электрофизических методов и ЭИЛ пока не созданы. В связи с этим сделано допущение, что методология ЭИЛ может быть разработана, исходя из методологии материалогии. Нами была разработана методология материалогии на основании сформулированных целей науки о материалах, ее задач, предмета исследований и концептуальных основ [26–29]. На ее основе, используя принцип «дополнения и конкретизации», разработана методологическая схема создания ИП деталей (рис. 3) по мере снижения до рассматриваемого уровня с формированием функционального ЛС. Для разработки методологических основ создания ИП деталей с использованием метода ЭИЛ предложено базироваться на концептуальной основе науки о материалах, в основу которой положена четырехзвенная парадигма Г.В. Самсонова. Эта парадигма является общепризнанной концептуальной основой материаловедения, однако она не включает в себя признак, определяющий создание *функциональных* материалов, то есть признак ФН – функционального назначения ИП, кроме того, она не в полной мере отражает применение разнообразных исходных материалов (например, нетрадиционного для материаловедения исходного сырья: минерального, растительного, производственных отходов и др., которое может быть использовано при ЭИЛ) и не учитывает использование современных (не повышающих значительно энтропию биосферы, таких как ЭИЛ) технологий. Уточнение и глубокое изучение этого признака ФН приводят к обоснованию требований по составу, структуре, свойствам анодного материала. Одними из главных факторов, определяющих выбор материала анода, являются изучение ФН материала катода и имеющаяся база данных модельных исследований анодных материалов (рис. 3).

Обоснование выбора анодных материалов является основой для осуществления типовой технологии «ЭИЛ-1», отработки с ее использованием режимов упрочнения ИП, получение ЛС и выполнение предварительных исследований ЛС (1*, рис. 3) по составу, структуре и свойствам. После предварительных исследований возможна формулировка уточнений ФН по технологии, первых выводов и корректировка режимов. Откорректированный вариант технологии «ЭИЛ-2» в свою очередь требует применения уточненных технологических режимов, в том числе и финишной обработки (также при осуществлении операций упрочнения, реновации

ИП деталей). После выполнения окончательных исследований (2*) получаемого ЛС (состав, структура, свойства), в частности после выполнения финишной обработки ЛС, ИП детали должна отвечать в полной мере своему ФН. При повышенных требованиях к качеству возможен дополнительный этап «ЭИЛ-3». Таким образом, признак ФН является при достижении качества ЛС исходным, и ему подчиняются технологические связи, формирующие требуемые состав, структуру, свойства ИП детали.

В связи с этим в работе используется парадигма материалогии, сформулированная на базе парадигмы Г.В. Самсонова, дополненная указанным признаком ФН и известная из работ [17, 20, 30]. Она является базой разработки парадигмы материалогии и методологии формирования ИП деталей методом ЭИЛ и их исследования с использованием критериев эффективности (рис. 4).

Рис. 4. Базовая схема разработки методологии исследования процесса создания ИП деталей методом ЭИЛ.

Более того, предлагается считать все материалы, как созданные природой, так и искусственные, функциональными, предназначенными для участия в тех или иных процессах, содержащих признак ФН материала. Даже случайно созданный путем алхимии материал становится функциональным после познания и уяснения его свойств, предопределяющих функциональное назначение изготовленной из него вещи. Отсутствие признака ФН материала свидетельствует о недостаточно глубоком изучении самого материала и его свойств.

Выбор метода повышения работоспособности ИП деталей

Защитные функциональные покрытия ИП на деталях машин и инструментах должны разрабатываться с учетом условий эксплуатации. При этом надо учитывать обеспечение требования не только получения новых свойств материала, но и управления технологическим процессом его создания. Обоснование выбора технологического процесса повышения работоспособности материала ИП деталей может быть обусловлено выбором директивного либо стратегического направления (рис. 5).

Директивное направление основано на создании условий устойчивого развития страны, решениях правительства с учетом вопросов ресурсообеспечения, импортозамещения, экологии и др. Оно реализуется через разработку и утверждение перечня критических технологий, приоритетных направлений развития науки и страны, перспективных планов РАН, другие разработки. Стратегическое направление обосновано непосредственно необходимостью упрочнения и восстановления деталей, дефицитом различной (например, сельскохозяйственной) техники, продукции в стране, непрерывным ростом потребления машин и энергозатрат отраслями производства. При этом мотивацией выбора направления является необходимость упрочнения и восстановления ИП различных деталей машин, определяемая их ФН.

В настоящее время существуют три пути повышения работоспособности материала деталей. Во-первых, это *получение новых материалов*, связанные с этим пополнение научного банка данных и совершенствование технологий создания материалов и изделий известными методами. Сюда относится получение аморфных, керамических, кристаллических, композиционных материалов. Этот банк пополняется новыми сведениями об исследовании соединений боридов, карбидов, нитридов, тугоплавких соединений. Здесь же рассматривается получение материалов с использованием наноматериалов, а также новых принципов материалогии с применением нетрадиционного для материаловедения исходного сырья. Во-вторых, это методы *объемного упрочнения* материалов с использованием экстремальных давлений, нагрева и охлаждения. Наряду с этим в последние годы наибольший эффект на практике дает *поверхностное упрочнение*, конструирование и применение слоистых покрытий ИП (одно- или многослойных) материалов методами физического (ФОП), химического (ХОП) осаждения покрытий, лазерного оплавления и осаждения, комбинированными методами. Особое место при этом занимает наукоемкий «русский метод» [31–33] Б.Р. Лазаренко – ЭИЛ, отличающийся высокой универсальностью, технологичностью и экономичностью.

Для реализации повышенных технических требований при создании ИП деталей с применением метода ЭИЛ должны учитываться до начала формирования покрытия химический состав и структурное состояние электродных материалов (катод, анод). Но также необходимо учитывать электрофизические и металлургические процессы в ходе его осуществления, особенности взаимодействия вступающих в связи материалов в процессе формирования ЛС, его

Рис. 5. Обоснование выбора метода повышения работоспособности ИП деталей.

свойства и характеристики поверхности при доводке ИП с целью достижения заданных свойств. При этом следует отметить особую роль слоистых покрытий в конструировании градиентного материала деталей, обладающих в области передачи механического воздействия переменными свойствами по твердости, пластичности, модулю упругости.

При осознании приоритета деятельности человека в производстве материальных благ в интересах страны необходимо государственное стимулирование данного направления (рис. 5). Это касается в значительной мере приоритетного финансирования науки о материалах и машиностроения, определяющих развитие всех других отраслей производства. В настоящее время указанное реализуется в виде постоянных программ, конкурсов, научно-исследовательских работ, грантов, что является, по нашему мнению, явно недостаточным механизмом поддержки в РФ.

Разработка методологической схемы получения функциональных ЭИЛ-покрытий

На рис. 6 и 7 представлены упрощенная и развернутая методологические схемы получения ЭИЛ-покрытий на ИП деталей машин, соответствующие седьмому уровню разработки методологии подразделов в науке о материалах (рис. 2).

На упрощенной схеме (рис. 6) не показаны все связи, однако видно, что решению функциональной задачи «ЭИЛ» $\Phi_{(X)}$ (технология ЭИЛ) получения ИП с покрытием деталей предшествуют решения двух параллельно связанных функциональных задач $\varphi_{(X)}$ и $F_{(X)}$ создания или выбора и использования материалов катода и анода соответственно. Формулировка задач $\varphi_{(X)}$ и $F_{(X)}$ базируется на парадигме материалогии [17–22], результаты решения сходятся на этапе ЭИЛ-технологии.

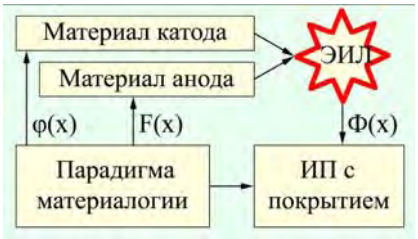


Рис. 6. Упрощенная методологическая схема ЭИЛ-покрытий ИП деталей.

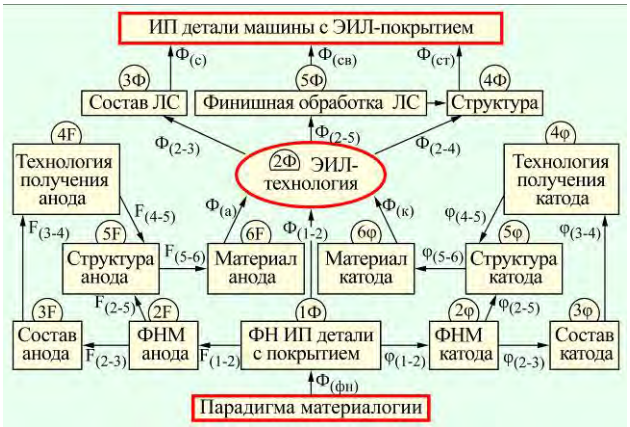


Рис. 7. Развернутая методологическая схема получения ЭИЛ-покрытий на ИП деталей машин.

Более подробно исходные ветви $\Phi_{(X)}$, $F_{(X)}$ и $\varphi_{(X)}$ (рис. 6) и их производные функциональные взаимосвязи раскрыты звеньями Ф (рис. 7) основной ветви (звенья 1Ф–5Ф) создания ИП деталей с покрытием. Эти звенья получены посредством преобразования связей составляющих звеньев ($\Phi_{(фн)} \rightarrow \Phi_{(1–5)} \rightarrow \Phi_{(св)}$), а также связей двух производных ветвей $F_{(1–6)}$ и $\varphi_{(1–6)}$. Каждая из производных ветвей имеет сложный набор собственных взаимосвязей функциональных параметров $F_{(1–6)}$, $\varphi_{(1–6)}$ и их комбинаций, требующих создания специальных условий для осуществления технологий, предшествующих ЭИЛ-технологии получения покрытия. Реализа-

ция основной ветви функциональных связей звеньев Ф (1Ф–5Ф) осуществляется по общей схеме пятизвенной парадигмы: «ФН → состав → технология → структура → свойства» и является результирующей. На ней сходятся итоги осуществленных процессов производных ветвей связей звеньев (2F–6F и звеньев 2φ–6φ). Указанные производные связи звеньев содержат технологии получения анодного материала с требуемой структурой и свойствами электрода $F_{(1–5)}$ и материала основы детали (катода) $\varphi_{(1–5)}$. В результате реализации связей $F_{(1–5)}$ и $\varphi_{(1–5)}$ образуются звенья 6F и 6φ, обладающие необходимыми для осуществления ЭИЛ-технологии (звено 2Ф) свойствами $Ф_{(а)}$ и $Ф_{(к)}$ при формировании ЛС.

Следует отметить, что функционально защитное покрытие после финишной обработки детали (совокупность звеньев $Ф_{(с)}$, $Ф_{(ст)}$, $Ф_{(св)}$) является ее исполнительной поверхностью (ИП), которая в дальнейшем при эксплуатации испытывает различное воздействие (механическое, тепловое, химическое и пр.). ИП деталей машин (например, рабочие поверхности органов по переработке растительного сырья) подвергаются переменным ударным, тепловым и силовым нагрузкам, сложным физико-химическим процессам, микропроцессам в зоне резания, что ведет к их изнашиванию и затуплению. Они воспринимают экстремальные нагрузки в отличие от поверхности ориентирования деталей (основных конструкторских баз) и их свободных поверхностей, не требующих особых свойств. Поэтому для выбранного материала той или иной детали при уточнении $Ф_{(а)}$ и $Ф_{(1–2)}$ может формулироваться задача создания свойств покрытия $Ф_{(св)}$, требующих перехода от обычных свойств материала детали к повышенным свойствам поверхности воздействия, работающей в экстремальных условиях.

В идеальном случае для каждого покрытия в соответствии с его функциональным назначением и условиями эксплуатации существует только одно оптимальное соотношение свойств. При этом свойства от обычных значений основы стремятся постепенно, плавно усиливать до требуемых функциональных значений исполнительной поверхности воздействия. Функциональные взаимосвязи $Ф_{1–5}$ реализуются через ряд других взаимосвязей и зависят, в первую очередь, от получения состава $Ф_{2–3}$ и структуры $Ф_{2–4}$ покрытия, определяемых взаимосвязями «ФНМ ИП детали → состав ЛС» и «ФНМ ИП детали → структура ЛС». Успех выбора прогнозируемых свойств, формирования связи $Ф_{(2–5)}$ и $Ф_{(св)}$ зависит от формулировки и уточнения условий эксплуатации покрытия, имеющегося банка научных данных, глубины анализа и осуществления технологии во взаимосвязи звеньев всех трех ветвей: Ф, F, φ, и в первую очередь от получения звеньев 3Ф и 4Ф посредством преобразования связей $Ф_{(2–3)}$, $Ф_{(с)}$ и $Ф_{(2–4)}$, $Ф_{(ст)}$ – получения состава и структуры ЛС.

Завершение реализации связей Ф → $Ф_{(1–2)}$ → $Ф_{(2–5)}$ → $Ф_{(св)}$ и окончательное формирование $Ф_{(с)}$ состава и структуры $Ф_{(ст)}$ ИП деталей с ЭИЛ-покрытием осуществляются через включение в технологию основной ветви двух новых замыкающих звеньев производных ветвей $F_{(1–6)}$ (анодный материал электрода) и $\varphi_{(1–6)}$ (катодный материал детали). Эти связи участвуют в технологическом процессе, который преобразует через $Ф_{(2–3)}$ и $Ф_{(2–4)}$ прогнозируемые состав и структуру (звенья $3_Ф$ и $4_Ф$) и обеспечивает реальные свойства детали с покрытием, достигаемые связями $Ф_{(2–5)}$, $Ф_{(св)}$ замыкающих звеньев $2_Ф$ и $5_Ф$ («ЭИЛ – технология – свойства»). Создание защитных покрытий на ИП детали приводит к необходимости проектирования как основной исходной связи Ф, так и новых производных связей $F_{1–6}$ и $\varphi_{1–6}$ для формирования новых востребованных материалов покрытий (получения звеньев 6_F, 6_φ). Указанные взаимосвязи диктуют необходимость фундаментального научного изучения, создания обоснованных научных рекомендаций, позволяющих назначать исходный состав материалов и выбор технологии покрытий.

Во всех случаях изучение, отработка и практическая реализация связей Ф параметров технологии при создании защитных покрытий деталей являются производной от исходного звена взаимосвязей $Ф_{(фн)}$. Отметим важную роль звена $2_Ф$ (ЭИЛ-технология), что обусловлено конечным формированием требуемых свойств покрытий $Ф_{(св)}$ при наличии значительной номенклатуры пока еще не установленного полного перечня параметров технологического процесса ЭИЛ. Также отметим, что при создании защитных покрытий методом ЭИЛ особая роль отводится реализации связи $Ф_{2–5,}$ которая осуществляется на заключительном этапе, ответственном за формирование конечного качества $Ф_{(св)}$ ЛС, и ему подчинена реализация всех предшествующих взаимосвязей: $F_{(1–6)}$, $\varphi_{(1–6)}$, $Ф_{(2–5)}$.

Появление сведений о многослойных покрытиях на основе нитридов, карбидов, боридов и других соединений тугоплавких металлов, а также с подслоями из чистых металлов – Ti, Ni, Cr, Mo, формируемых методами ФОП и ХОП, подтверждает перспективность проведения исследований в направлении использования связей φ и F с применением метода ЭИЛ.

Приведенный подход к созданию методологической схемы формирования новых защитных

покрытий может быть применен также к имеющим широкое распространение покрытиям методами ФОП и ХОП, другим методам.

ВЫВОДЫ

1. Показан подход к разработке методологии создания и упрочнения ИП деталей машин методом ЭИЛ, в основе которой использовался дедуктивный метод с постепенной уровневой конкретизацией и дополнением разрабатываемой тематики.

2. Разработаны основные методологические положения упрочнения и восстановления исполнительных поверхностей различных объектов из токопроводящих материалов методом ЭИЛ с учетом их функционального назначения.

3. Показана важная роль материала анода во взаимосвязи с материалом катода в процессе создания методологии функциональных покрытий ИП деталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spadło S. *Advanced Manufacturing Systems and Technology, International Centre for Mechanical Sciences (CISM), Courses and Lectures*. Wien, New York: Springer–Verlag, 2002, P. 515–524.
2. Radek N., Bartkowiak K. *Phys Procedia*. 2010, **5**, 417–423.
3. Chang-bin T., Dao-xin L., Zhan W., Yang G. *Appl Surf Sci*. 2011, **257**, 6364–6371.
4. Victor Verbitchi, Cristian Ciuca, Radu Cojocaru. *Nonconventional Technologies Review*. 2011, (1), 57–62.
5. Xie Y.J., Wang M.C., Huang D.W. *Appl Surf Sci*. 2007, **253**(14), 6149−6156.
6. Ribalko A.V., Sahin O. *Surf Coat Technol*. 2003, **168**, 129–135.
7. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. *Новые электродные материалы для электроискрового легирования*. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
8. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A. et al. *Surf Coat Technol*. 2016, **298**, 15–23.
9. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перетятку П.В. *ЭОМ*. 2006, (3), 106–111.
10. Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И. и др. *Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика)*. Саранск: Красный Октябрь, 2003. 504 с.
11. Ляшенко Б.А., Соловых Е.К., Мирненко В.И. и др. *Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости*. Киев: Институт проблем прочности НАН Украины, 2010. 193 с.
12. Верхотуров А.Д., Шпилев А.М., Евстигнеев А.И., Макиенко В.М. и др. *Ученые записки КнАГТУ*. 2012, **I**(10), 65–77.
13. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Воронов Б.А., Коневцов Л.А. *Ученые записки КнАГТУ*. 2013, **I**–3(15), 86–93.
14. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Коневцов Л.А. *Химическая технология*. 2012, (10), 623–636.
15. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Коневцов Л.А. *Вестник АмГУ. Серия естественные и экономические науки*. 2013, (62), 15–25.
16. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Макиенко В.М., Иванов В.И. и др. *Технология металлов*. 2014, (1), 3–10.
17. Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Коневцов Л.А. *Химическая технология*. 2006, (9), 11–15.
18. Верхотуров А.Д., Шпилев А.М., Коневцов Л.А. *Химическая технология*. 2008, (5), 197–204.
19. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Коневцов Л.А. *Экология промышленного производства*. 2012, (1), 5–15.
20. Верхотуров А.Д., Крюков В.Г., Коневцов Л.А. *Сборник статей по материалам LIX международной научно-технической конференции*. Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2016, (6), 45–61.
21. *Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова* Т. 3. *Материалогия*. Под ред. А.И. Евстигнеев, Б.Я. Мокрицкий, В.А. Ким. Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВО "КнАГТУ", 2016. 313 с.
22. *Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова*. Т. 1. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2016. 328–337.
23. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Романовский Н.П., Макиенко В.М. и др. *Вестник ДВО РАН*. 2013, (3), 101–108.
24. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Макиенко В.М., Коневцов Л.А. *Ученые записки КнАГТУ*. 2014, **I**–2(18), 86–94.
25. Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Макиенко В.М., Коневцов Л.А. *Ученые записки КнАГТУ*. 2014, **I**–4 (20), 74–82.
26. Верхотуров А.Д., Коневцов Л.А. *Труды ГОСНИТИ*. 2010, **106**, 132–136.
27. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Иванов В.И., Коневцов Л.А. *Труды ГОСНИТИ*. 2015, **119**, 250–263.
28. Верхотуров А.Д., Иванов В.И., Коневцов Л.А. *Социальные и гуманитарные науки на Дальнем Востоке*. 2015, (2), 153–160.
29. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Коневцов Л.А, Серенко А.Ф. *Ученые записки КнАГТУ*. 2013, **I**–3(15), 94–101.
30. Верхотуров А.Д., Шпилев А.М., Коневцов Л.А. *Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова*. Т. 1. Общие проблемы науки о материалах на современном этапе развития человеческой цивилизации. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2016. 182–195.
31. Kislyi P.S. *Sci Sinter*. 1978, (6), 25–31.
32. *Г.В. Самсонов – ученый, учитель, друг*. Киев: Наукова Думка, 2012. 192 с.

33. Верхотуров А.Д., Козырь В.А., Коневцов Л.А. *Научные основы разработки и получение слоистых материалов на поверхности твердых сплавов.* Владивосток: Дальнаука, 2016. 475 с.

Поступила 29.08.17
После доработки 19.01.18

Summary

The work is devoted to achieving the required functional properties of the functional surfaces of various objects: machine parts and technological equipment, tools for mechanical processing of materials in the cold and hot state, by processing them by the electrospark alloying (ESA). The aim of the work was to develop a methodology for getting functional surfaces of components for various purposes by applying ESA and to justify the criteria and parameters for evaluating this method. In the first part of the investigation, a number of methodological schemes related to obtaining functional ESA coatings are considered. The main methodological provisions for hardening and restoring the functional surfaces of various objects from conductive materials using ESA are considered, taking into account their functional purpose and the important role of the anode material in interrelation with the cathode material in the process of creating coatings.

Keywords: electrospark alloying, methodology, functional properties, detail, functional surface, technology, anode, cathode.

Фарадеевские процессы при взаимодействии низкотемпературной плазмы с водой и водными растворами

*В. С. Кублановский[a], А. В. Кравченко[b], О. Л. Берсирова[a]

[a]*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, г. Киев, 03142, Украина, *e-mail: kublan@ukr.net*
[b]*ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр, 49005, Украина*

Рассмотрены механизмы реакций, приводящих к изменению физико-химических свойств воды при электрохимической активации ее неравновесной низкотемпературной плазмой. Уникальность метода низкотемпературного плазменного электролиза (НТПЭ) состоит в том, что один электрод расположен в жидкой фазе, а другой вынесен на некоторое расстояние от поверхности жидкости, что приводит к новым возможностям электрохимического метода. Показано, что при НТПЭ обработке в воде протекают деструктивные изменения, приводящие к образованию пероксидных и надпероксидных соединений, обладающих высокими окислительными свойствами. Высказано предположение о том, что механизм этих процессов основан на возникновении и биполярного электрода на границе жидкость–газ.

Ключевые слова: активация воды, фарадеевский процесс, низкотемпературная плазма, плазменный электролиз, электролиз воды.

УДК 537.527+66.088
DOI: 10.5281/zenodo.1297933

ВВЕДЕНИЕ

Воздействию низкотемпературной плазмы на водные растворы различных соединений посвящено достаточно работ [1–20]. В большинстве из них описывается синтез различных классов органических соединений как аналогов природных реакций, протекающих под воздействием электрических разрядов, солнечного света, ионизирующих излучений и других факторов.

Практически не встречаются работы, где бы рассматривались механизмы процессов, происходящих при прохождении фарадеевского тока, возникающего под действием низкотемпературной плазмы.

В настоящей работе нами исследуется изменение свойств воды и водных растворов в этих условиях.

Рассматриваемые процессы условно можно разделить на электрохимические (превращения на электродах) и плазмохимические (контактное воздействие на жидкофазные системы ультрафиолетовым излучением, ионизацией газовой среды с образованием заряженных частиц и ультразвуковым облучением).

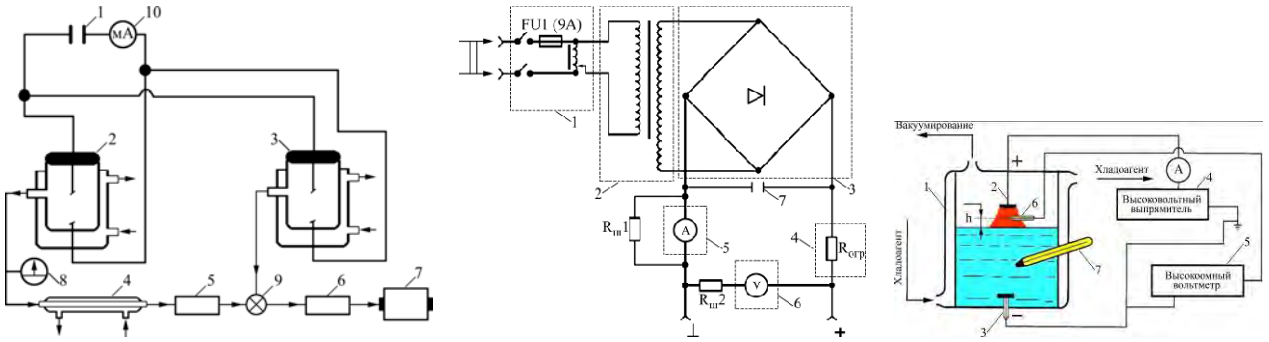
Суть низкотемпературного плазменного электролиза (НТПЭ) заключается в том, что один электрод в электролизере находится в жидкой фазе, а другой – вынесен на некоторое расстояние от поверхности раствора, при этом в цепи проходит довольно значительный фарадеевский ток, поэтому на границе раздела жидкость–газ могут протекать такие окислительно-восстановительные процессы, осуществление которых невозможно при использовании «классического электролиза» или воздействия на электролит «чистой» плазмы дугового, коронного, таунсендовского или барьерного разрядов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны вода дистиллированная с величиной электропроводности $6\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$, вода природная со средним содержанием солей 280 $мг\cdot л^{-1}$ (pH 7,2), соответствующая категории ГОСТ 2874-82 «вода питьевая», а также растворы хлорида натрия концентрацией 0,005 $моль\cdot л^{-1}$ и сульфата меди концентрацией 0,02 $моль\cdot л^{-1}$.

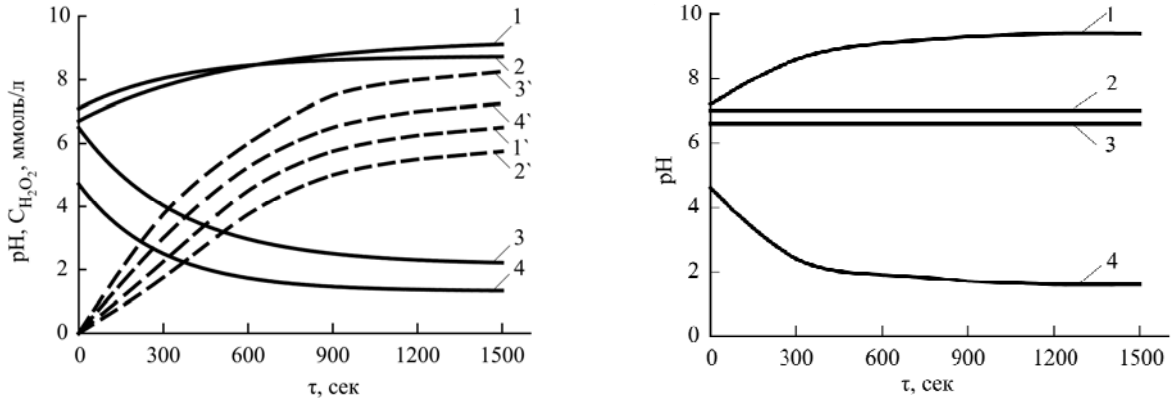
Исследования проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1а. Электрическая схема источника питания представлена на рис. 1б. Питание системы осуществлялось от сети переменного тока частотой 50 ± 1 Гц и напряжением 220 В через регулятор переменного тока с предельной величиной тока 9 А. Повышающий напряжение трансформатор имел коэффициент 7,9. В диодном мосте применялись высоковольтные диоды КЦ201Е. В работе использовалось балластное сопротивление не менее 27 кОм, что обеспечивало все необходимые условия реализации тлеющего разряда. Сглаживающий конденсатор имел значение емкости 0,5 ± 5% мкФ.

© Кублановский В.С., Кравченко А.В., Берсирова О.Л., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 15–20.



(а) (б) (в)

Рис. 1. Схемы установки низкотемпературного плазменного электролиза: принципиальная (а), электрическая (б) и для изучения распределения потенциала в газовой и жидкой фазах (в); (а): *1* – источник питания; *2* – рабочая ячейка; *3* – вспомогательная ячейка; *4* – обратный холодильник; *5* – емкость для конденсата; *6* – ресивер; *7* – вакуумный насос; *8* – манометр; *9* – трехходовой кран; *10* – миллиамперметр; (б): *1* – регулятор напряжения; *2* – повышающий трансформатор; *3* – диодный мост; *4* – балластное сопротивление; *5* – амперметр; *6* – вольтметр; *7* – сглаживающий конденсатор; (в): *1* – ячейка; *2* – анод; *3* – катод; *4* – высоковольтный выпрямитель; *5* – высоковольтный вольтметр; *6* – зонд; *7* – термометр.



(а) (б)

Рис. 2. Зависимость pH и концентрации образующегося пероксида водорода при воздействии низкотемпературного плазменного (а) и классического (б) электролиза. Кривые со штрихом – концентрации перекиси водорода. *1, 1`* – вода питьевая; *2,2`* – раствор 0,005 М NaCl; *3, 3`* – вода дистиллированная; *4,4`* – раствор 0,02 М $CuSO_4$.

После зажигания плазма принимала форму заостренного вверх конуса между вершиной электрода и поверхностью электролита. Для поддержания разряда требовалось около 600 В, а ток, в зависимости от условий, поддерживали на уровне 0,002–0,2 А. Объем обрабатываемого раствора в ячейке в основной серии экспериментов составлял 30 см^3.

В эксперименте использовались основная и вспомогательная ячейки, а вакуумное пространство было разделено таким образом, что предусматривало во время проведения опытов использование объемов 500 или 10000 см^3. В качестве газовой фазы применялась водородно-кислородная смесь с парами воды или атмосферный воздух с указанной выше смесью.

При использовании водородно-кислородной смеси эксперимент осуществлялся следующим образом. В ячейку *2* и во вспомогательную ячейку *3* заливался исследуемый раствор. Затем система вакуумировалась до вскипания растворов в ячейках *2* и *3*, выдерживалась 5 мин до полной дегазации растворов, после чего краном *9* отсоединялся от основной вакуумной системы малый круг, и в ячейке *3* реализовывался тлеющий разряд в течение времени, которое позволяло в малом круге подняться давлению до 20,27–20,33 кПа. После достижения указанного давления ячейка отключалась, избыточное давление сбрасывалось через кран *9* в ресивер *6*, и малый круг снова отсоединялся от общей системы. После выполнения вышеизложенных действий ячейка *2* употреблялась для проведения эксперимента. При использовании атмосферного газа система вакуумировалась до необходимых условий, и проводился эксперимент. Для сравнения на этом же оборудовании проводился классический электролиз с нерастворимыми платиновыми электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости изменения pH раствора и образования перекисных соединений в воде дистиллированной, питьевой и растворах солей.

Как видно, в одних случаях pH раствора в процессе проведения низкотемпературного плазменного электролиза увеличивается, а в других – снижается. Рассмотрим с позиции электрохимии наблюдаемое явление.

В катодном пространстве возможно протекание следующих реакций:

$$2H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2OH^-, \qquad (1)$$

Таблица 1. Изменения pH и электропроводности воды во времени

Среда	Время	Электропроводность, $Ом^{-1}·м^{-1}$	pH
Необработанная вода	1 ч	$10{,}05·10^{-6}$	6,80
	6 ч	$9{,}85·10^{-6}$	6,70
	1 сут	$9{,}90·10^{-6}$	6,80
	10 сут	$10{,}02·10^{-6}$	6,75
	30 сут	$10{,}01·10^{-6}$	6,82
Вода после обработки методом низкотемпературного плазменного электролиза	1 ч	0,020	2,10
	6 ч	0,019	2,08
	1 сут	0,022	2,05
	10 сут	0,020	2,10
	30 сут	0,022	2,07
0,01 М H_2SO_4	1 ч	0,018	2,00
	6 ч	0,020	1,95
	1 сут	0,022	2,01
	10 сут	0,020	2,02
	30 сут	0,019	1,97

Таблица 2. Коррозионные характеристики воды, обработанной методом НТПЭ

Металл	Cd		Bi		Zn	
Среда	H_2O	0,01 М H_2SO_4	H_2O	0,01 М H_2SO_4	H_2O	0,01 М H_2SO_4
$I_к$, мкА	23,2	10,8	32,8	24,1	7,6	3,1
$R_к·10^{-3}$, Ом	0,70	1,85	1,31	1,18	5,51	9,21
$E_к$, В	0,62	-0,67	-0,15	0,00	-0,86	-0,94

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0, \quad (2)$$

$$2H^+ + e^- \rightarrow 2H^0, \quad (3)$$

$$2H^0 \rightarrow H_2. \quad (4)$$

В анодном пространстве – соответственно:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+, \quad (5)$$

$$2H_2O - 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H^+, \quad (6)$$

где M^{n+} – ион металла-деполяризатора.

Из анализа приведенных реакций видно, что в случае реализации реакции (2) в исследуемом растворе величина pH должна понижаться вследствие образования кислоты (кривая *4* на рис. 2б). Если же реакция (2) отсутствует, то вследствие баланса катодно-анодных реакций pH раствора после перемешивания катодно-анодных пространств должен оставаться неизменным. В действительности при классическом электролизе, как видно из рис. 2б, в вышеупомянутых растворах pH остается практически неизменным только при электролизе воды дистиллированной. В случае с питьевой водой и водой, содержащей определенные количества NaCl, наблюдается тенденция к некоторому его повышению.

Следует отметить, что при низкотемпературном плазменном электролизе тенденция к повышению pH выражена более явно. Во всех случаях при обычном электролизе образование пероксида водорода в заметных количествах обнаружено не было.

При низкотемпературном плазменном электролизе во всех без исключения случаях в большей или меньшей степени образовывался пероксид водорода. Учитывая, что под воздействием УФ излучения на катоде могут реализовываться реакции:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-, \quad (7)$$

$$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH^-, \quad (8)$$

$$HO_2 + e^- \rightarrow HO_2^-, \quad (9)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2. \quad (10)$$

Следовательно, пероксид водорода может образоваться как на катоде, так и в области раздела фаз раствор–газ в результате последовательных реакций:

$$2OH^- - 2e^- \rightarrow 2OH, \quad (11)$$

$$2OH \rightarrow H_2O_2. \quad (12)$$

Анализ представленных данных показывает, что при воздействии низкотемпературной плазмы на воду, очищенную от неорганических примесей методом дистилляции, ее свойства резко отличаются от таковых при обычном электролизе.

Так, значение pH этой воды при воздействии низкотемпературного плазменного электролиза резко понижается до некоторого постоянного значения и в дальнейшем сохраняет эти свойства (табл. 1). Величина удельной электропровод-

Рис. 3. Спектры ^{1}H ядерно-магнитного резонанса. Дистиллированная вода до (а) и после обработки (б) низкотемпературной плазмой. Сигналы синглета метильной группы ацетона (1) и протонов воды (2). δ – химический сдвиг (м.д.).

ности повышается и в дальнейшем также сохраняет эти свойства. Резко возрастают коррозионные свойства воды активированной.

Согласно данным табл. 1, pH и электропроводность активированной в разряде химически чистой воды соизмеримы с аналогичными характеристиками для 0,01 М раствора H_2SO_4, однако коррозионная активность воды превышает показатель для 0,01 М раствора серной кислоты. Анализ данных, полученных путем коррозионных измерений методом вольтамперометрии, представленных в табл. 2, показывает, что для активированной воды этот показатель в 1,5–2 раза выше, чем для раствора H_2SO_4. При столь выраженных приобретенных свойствах активированной воды следовало бы ожидать возможных изменений в ее структуре.

Однако, как это видно из рис. 3, химический сдвиг протонов водорода до и после обработки воды дистиллированной остается практически неизменным. Последнее может быть связано с тем, что количество образуемого в воде агента меньше порогового количества, обнаруживаемого данным методом, которое может изменить структуру исследуемой воды. Тем не менее некоторые изменения в спектрах прослеживаются, что можно отнести к появлению пероксида водорода. Как показывает анализ данных на рис. 2, количество пероксида водорода, получаемого при определенных условиях, не пропорционально длительности процесса, и по истечении определенного интервала времени скорость его образования резко снижается, что затрудняет измерения.

Таким образом, количество продуктов по массовому отношению к общему объему в процессе низкотемпературного плазменного электролиза незначительно, и можно прийти к выводу, что изменение структуры общей массы раствора вряд ли возможно, тем более что характер возникающих связей не столь сильно отличается от уже имеющихся. Учитывая, что приобретенные свойства активированной воды довольно стабильны, представилась возможность определить ее основные электрохимические характеристики.

В табл. 3 представлены значения чисел переноса, подвижности и константы диссоциации образуемых продуктов под воздействием низкотемпературного плазменного электролиза.

Сопоставление подвижности положительно заряженных частиц с табличными данными позволяет сделать вывод, что в качестве протона образуемого соединения при электролизе выступает протон водорода. Анионактивная частица по своим характеристикам (подвижность, число переноса) сильно отличается от аниона OH^- и приближается по своим свойствам к SO_4^{2-}, что позволяет предположить возможное образование аниона HO_4^-, характерного при образовании надпероксидных соединений щелочных и щелочно-земельных металлов. В пользу последнего также свидетельствует и сопоставление констант диссоциации исследуемого соединения и перекиси водорода.

Таким образом, можно достоверно предположить образование при низкотемпературном плазменном электролизе воды дистиллированной наряду с пероксидом водорода также надпероксидных соединений типа H_2O_3 и H_2O_4. Один из возможных механизмов этих реакций может быть представлен следующей схемой:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-, \quad (13)$$

$$OH^- - e^- \rightarrow OH, \quad (14)$$

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2, \quad (15)$$

$$2OH` + O \rightarrow H_2O_3, \quad (16)$$

$$2OH + 2O \rightarrow H_2O_4. \quad (17)$$

Необходимо отметить определяющую роль в процессе подкисления реакции образования H_2O_4 с его последующей диссоциацией:

$$H_2O_4 \leftrightarrow H^+ + HO_4^-. \quad (18)$$

Таблица 3. Характеристики проводимости активированной воды

Кратность разбавления	Числа переноса анион-активных частиц		Подвижность заряженных частиц, $м \cdot с^{-1}/В \cdot м^{-1} \cdot 10^{-8}$				Константа диссоциации	
			положительных		отрицательных			
	определяемые частицы	H_2SO_4 (0,1 М)	определяемые частицы	H^+	определяемые частицы	SO_4^{2-}	определяемые частицы	H_2O_2
0	0,17	0,175						
2	0,17	0,175						
4	0,17	0,175	32,1	32,4	6,9	7,1	$2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$
5	0,17	0,175						
10	0,17	0,175						

Так, при обработке химически чистой воды низкотемпературным плазменным электролизом в ней протекают деструктивные изменения, приводящие к образованию пероксидных и надпероксидных соединений, обладающих высокими окислительными свойствами. Механизм этих процессов, вероятно, основан на возникновении и работе биполярного электрода.

Эти же результаты подтверждаются измерениями формальных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) электролита, подвергшегося обработке НТПЭ. Измерения проводили на платиновом электроде относительно хлорсеребряного электрода сравнения в ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами.

В результате измерений было установлено, что ОВП вначале быстро возрастает, достигая значений 1,2–1,3 В, а затем скорость замедляется, причем картина зависит как от величины поляризующего тока, так и от природы электролита. Наиболее быстро возрастает ОВП для дистиллированной воды. В отдельных опытах значения ОВП для дистиллированной воды были достаточно высоки и составляли порядка 1,5 В.

Рассмотрим возможные механизмы возникновения и работы биполярного электрода на границе раздела вода–газовая фаза (рис. 4). При наложении электрического поля между катодом и анодом молекулы воды на границе раздела ориентируются в соответствии с данными рис. 4а. Затем поверхностные молекулы диссоциируют по уравнению:

$$H_2O + H_2O \rightarrow OH^- + H_3O^+ \qquad (19)$$

с образованием двухслойной прокладки (рис. 4б). И наконец, после формирования биполярно заряженной поверхности ионы OH^- эмитируют электроны в газовую фазу (рис. 4в). При этом возможны протекания реакции

$$2OH^- - 2e^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O, \qquad (20)$$

а также реакций (14–17).

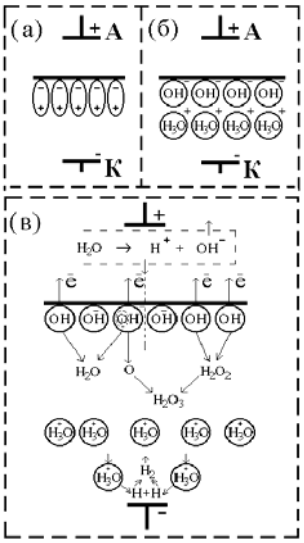


Рис. 4. Механизмы возникновения и работы биполярного электрода.

Необходимо отметить определяющую роль в процессе закисления, образования и диссоциации полиоксида водорода:

$$H_2O_4 \rightarrow H^+ + HO_4^-, \qquad (21)$$

для которого предельное значение водородного показателя составляет 2,1, что на три порядка выше, чем для пероксида водорода. Этим и можно объяснить падение pH воды при низкотемпературном плазменном электролизе.

Возникновение биполярной поверхности позволяет сделать вывод о наличии нового типа электрохимических жидкостных электродов второго рода, появляющегося вследствие специфики процесса только при достижении определенной напряженности поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при активации воды НТПЭ в ней протекают деструктивные изменения, приводящие к образованию оксидных и надпероксидных соединений, обладающих высокими окислительными свойствами. Механизм этих процессов основан на возникновении и работе биполярного жидкостного электрода, который может быть

эффективно использован при реализации других процессов в разрядах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harada K., Nomoto M.M., Gonji H. *Tetrahedron Lett.* 1981, **22**(8), 769–772.
2. Kravchenko A.V., Berlizova S.A., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. *High Energ Chem*. 2004, **38**(5), 333–337.
3. Kravchenko A.V., Rudnitskii A.G., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. *Russ J Appl Chem.* 2002, **75**(8), 1265–1268.
4. Kostin N.A., Kublanovskii V.S. *Pulse electrolysis of alloys.* Kiev: Naukova Dumka, 1996.
5. Kravchenko A.V., Rudnitskii A.G., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S. *Ukr Chem J.* 1994, **60**(11), 11–13.
6. Кравченко А.В., Кублановский В.С., Пивоваров А.А., Пустовойтенко В.П. *Низкотемпературный электролиз: теория и практика*. Днепропетровск: Акцент ПП, 2013. 229 с.
7. Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. *Доповіді НАН України*. 1996, **7**, 115–120.
8. Кравченко А.В., Рудницкий А.Г., Барский В.Д., Кублановский В.С. *Вопросы химии и химической технологии*. 2004, **5**, 226–229.
9. Кравченко А.В., Кублановский В.С. *ЭОМ*. 2003, **39**(3), 70–75.
10. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В., Хлюстова А.В. *Химия высоких энергий.* 2013, **49**(1), 71–75.
11. Sirotkin N.A., Khlyustova A.V., Maksimov A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(4), 323–329.
12. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. *ЭОМ*. 2012, **48**(1), 73–76.
13. Jie Ren, Mengqi Yao, Wu Yang, Yan Li, Jinzhang Gao. *Cent Eur J Chem*. 2014, **12**(12), 1213–1221.
14. Gao Jin-Zhang, Wang Xiao-Yan, Hu Zhong-Ai, Hou Jing-Guo et al. *Plasma Sci Technol.* 2001, **3**(3), 765.
15. Susanta K. Sengupta, Om Prakash Singh. *J Electroanal Chem.* 1994, **369**(1–2), 113–120.
16. Gardi R.B., Roth J.R., Montie T.C., Kelly-Wintenberg K. et al. *Surf Coat Technol.* 2000, **131**, 528–542.
17. Ковалев В., Ковалева О. *Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды*. Кишинев: Изд. МолдГУ, 2003, 415 с.
18. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. et al. *Surf Coat Technol.* 1999, **122**, 73–93.
19. Habibi A., Khoie M., Mahboubi F., Urgen M. *Bull Mater Sci.* 2017, **40**(2), 355–365.
20. Chu P.K., Lu X.-P. *Low Temperature Plasma Technology*: Methods and Applications, CRC Press, 2013. 493 p.

Поступила 20.02.18
После доработки 18.05.18

Summary

The paper considers the mechanism of the reaction that leads to a change in the physicochemical properties of water in case of its electrochemical activation with non-equilibrium plasma. The uniqueness of the method of low-temperature plasma electrolysis (LTPE) consists in the fact that one electrode is in the liquid phase while the other is placed at some distance from the liquid surface, which offers new possibilities of the electrochemical method. It is shown that when water is treated by LTPE, destructive changes take place in it, which results in the formation of peroxide and superoxide compounds that have good oxidation properties. It is supposed that the mechanism of these processes is based on the occurrence and functioning of a bipolar electrode at the liquid-gas interface.

Keywords: water activation, faradaic process, low-temperature plasma, plasma electrolysis, water electrolysis.

Электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO_2 с использованием электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя

Ф. И. Данилов[a], А. А. Китык[a], Д. А. Шайдеров[a], Д. А. Богданов[a], С. А. Корний[a,b], *В. С. Проценко[a]

[a] *Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр, 49005, Украина, *e-mail: Vprotsenko7@gmail.com*
[b] *Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, г. Львов, 79060, Украина*

Низкотемпературные эвтектические растворители (НЭР) рассматриваются как весьма перспективные аналоги ионных жидкостей. НЭР могут внести существенный вклад в развитие новейших эффективных, экономичных и экологически безопасных технологий, прежде всего в инженерии поверхности и электроосаждении. В работе исследовано электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO_2 из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя ethaline. Частицы диоксида титана вводились в электролит в виде нанопорошка Degussa P 25. Показано, что содержание диоксида титана в электроосажденном композите зависит от режима перемешивания, плотности тока и концентрации TiO_2 в электролите и может достигать 2,35 (масс.)%. Охарактеризованы микроструктура и морфология поверхности полученных композиционных осадков. Отмечено формирование нанокристаллической никелевой матрицы. Внедрение частиц TiO_2 в покрытие на основе никеля приводит к увеличению микротвердости осадков. Данные, полученные методом спектроскопии электродного импеданса, показывают повышение коррозионной стойкости осадков при включении частиц диоксида титана в покрытие. Композиционные Ni–TiO_2 осадки проявляют фотокаталитическую активность по отношению к реакции фотохимического разложения органического красителя метиленового синего в водном растворе.

Ключевые слова: электроосаждение, никель, диоксид титана, композиционные осадки, низкотемпературный эвтектический растворитель.

УДК 621.357
DOI: 10.5281/zenodo.1297937

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электрохимическое осаждение композиционных покрытий обеспечивает образование поверхностных слоев с улучшенной микротвердостью, высокими износостойкостью и коррозионной устойчивостью и позволяет придать поверхности разнообразные полезные физико-химические и эксплуатационные свойства [1, 2]. Электроосажденные композиционные покрытия состоят из металлической матрицы и дисперсной фазы частиц нано- или микромасштабного размера, которые захватываются металлической матрицей в ходе процесса электроосаждения. Хотя в качестве матрицы для электроосажденных композиционных покрытий могут быть использованы различные металлы, представляется, что никель особенно широко применяется для электрохимического синтеза композиционных слоев [1, 3–17].

Среди разнообразных видов дисперсных частиц, которые могут быть соосаждены с Ni матрицей, диоксид титана занимает особое место. Это обусловлено тем, что диоксид титана является универсальным и доступным материалом, имеющим широкий спектр применений: от красок и косметических средств до фотокатализа, электрокатализа, производства водорода, аккумуляторов, топливных элементов, солнечных элементов, сенсоров, а также разнообразных приложений, связанных с охраной окружающей среды, биологией, медициной [18].

Многочисленные исследования показали, что введение дисперсных частиц TiO_2 в никелевую матрицу приводит к существенному улучшению механических и физико-химических свойств осадков [9–15]. Было обнаружено, что механические свойства электроосажденных нанокомпозиционных пленок Ni–TiO_2 (микротвердость и устойчивость к износу) превосходят соответствующие величины никелевой матрицы [9]. Повышение микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости в результате внедрения наночастиц диоксида титана в осажденные Ni покрытия было также подтверждено в работах Chen и соавт. [10, 11]. Композиционные покрытия Ni–TiO_2 проявляют фотоиндуцированную гидрофильность и фотокаталитическую активность, что определяет их способность к

© Данилов Ф.И., Китык А.А., Шайдеров Д.А., Богданов Д.А., Корний С.А., Проценко В.С., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 21–33.

самоочищению [12]. Ni–TiO_2/TiO_2 композиционные мультислои, электроосажденные из электролита Уоттса с добавкой золя TiO_2, обладают заметной фотокаталитической и фотоэлектрокаталитической активностью в реакциях разложения красителя метилового оранжевого и разложения фенола соответственно [13]. Осажденные нанокомпозиты Ni–TiO_2 могут быть также использованы в топливных элементах, в частности для электрохимического окисления метанола [14]. Возрастание коррозионной стойкости и тенденции к пассивации никелевой матрицы в результате инкорпорации частиц TiO_2 описано в работе [15].

Как правило, электроосаждение композиционных покрытий проводят с использованием водных электрохимических систем [1–3, 5–15]. Хотя водные коллоидные электролиты относительно просты, дешевы и доступны, они обладают рядом недостатков. Так, например, в водных растворах могут быстро протекать процессы агрегации дисперсной фазы (коагуляция и флокуляция) [19–21], что приводит к разделению фаз (седиментация) и ухудшению свойств получаемых композитов.

Недавно была разработана альтернатива «обычным» водным электролитам для осаждения металлов, которая предполагает использование низкотемпературных эвтектических растворителей (НЭР, deep eutectic solvents (DESs) – англ.) [22–25]. НЭР представляют собой эвтектическую смесь некоторых органических и неорганических компонентов, температура плавления которой существенно ниже, чем у каждого из индивидуальных компонентов [23–25]. В настоящее время НЭР рассматриваются как новый и перспективный тип ионных жидкостей, который может найти применение в разнообразных областях, в частности в электрохимии и электроосаждении [22, 23]. Использование НЭР в качестве растворителей в процессах осаждения металлов обусловлено рядом их исключительных свойств, таких как широкое электрохимическое окно, высокая растворимость солей металлов, относительно высокая электропроводность, пренебрежимо низкое давление насыщенного пара, доступность и экологическая безопасность [23].

В ряде работ было описано использование электролитов на основе НЭР для электроосаждения композиционных покрытий [4, 26–30].

Эбботт (Abbott) и соавт. [26] описали электроосаждение композитов серебро/SiC и серебро/Al_2O_3 из электролита, содержащего НЭР на основе этиленгликоля и хлорида холина. В этом электролите возможно внедрение высокодисперсной фазы, что существенно улучшает свойства осадков в сравнении с чистым металлом.

Электроосаждение нанокомпозитов Ni/SiO_2 из низкотемпературных эвтектических растворителей исследовано в работах [4, 27]. Использование электролитов на основе НЭР эффективно снижает агломерацию наночастиц в электролите осаждения и обеспечивает равномерное распределение наночастиц внутри металлической матрицы. При этом могут быть получены нанокомпозиты Ni/SiO_2 с хорошими трибологическими свойствами и повышенной стойкостью к коррозии.

Влияние содержания частиц в электролите на основе НЭР, плотности тока и скорости перемешивания на содержание микро- и наноразмерных частиц SiC, инкорпорированных в Ni матрицу, было изучено в [28]. Микротвердость и износостойкость композиционных покрытий Ni–SiC существенно выше, чем у Ni матрицы.

Насколько нам известно, композиты Ni–TiO_2, электроосажденные из электролитов на основе НЭР, в литературе еще не описывались. Поэтому цель данной работы – исследовать закономерности электроосаждения композитов никель-диоксид титана из электролита на основе НЭР.

Было установлено и проанализировано влияние условий электролиза на содержание TiO_2 в осадке. Изучена морфология поверхности и микроструктура полученных покрытий. Измерены значения микротвердости электроосажденных Ni–TiO_2 композитов. Исследовано и обсуждено влияние содержания TiO_2 на коррозионную стойкость и фотокаталитические характеристики композитов никель-диоксид титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление электролитов на основе НЭР и электроосаждение композиционных покрытий

В данной работе был использован электролит никелирования на основе низкотемпературного эвтектического растворителя с коммерческим названием ethaline [22, 31, 32]. Этот НЭР представляет собой эвтектическую смесь хлорида холина и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1:2 соответственно.

Хлорид холина (Aldrich, чистота > 98%) был перекристаллизован из изопропанола, отфильтрован и затем высушен в вакууме. Этиленгликоль (Aldrich, чистота > 99%) и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, чистота > 99%) были использованы без дополнительной очистки. Ethaline был приготовлен смешиванием хлорида холина и этиленгликоля в указанном выше эвтектическом молярном соотношении. Смесь термостатировали при 70°C и перемешивали до получения

гомогенной бесцветной жидкости. Затем к приготовленному НЭР добавляли соль $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и смесь перемешивали при 70°С до образования зеленой гомогенной жидкости. Содержание Ni(II) составляло 1 моль·дм$^{-3}$.

Нанопорошок TiO_2 (Degussa P 25, Evonik) со средним размером частиц 25–30 нм был использован без предварительной обработки. Для получения коллоидного электролита для электроосаждения композитов взвешенную порцию нанопорошка TiO_2 Degussa P 25 вводили непосредственно в ванну осаждения, при этом концентрация TiO_2 в электролите составляла 1, 2, 5, 10 или 15 г·дм$^{-3}$. Непосредственно после этого электролит перемешивали в течение 1 ч механической мешалкой, а затем проводили ультразвуковую обработку с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН–А в течение 1 ч (22,4 кГц, 340 Вт дм$^{-3}$) для того, чтобы обеспечить равномерное распределение коллоидных частиц в электролите.

В качестве подложки для электроосаждения композитов использовали золотую пластинку (S = 3,54 см^2), закрепленную в пластиковой кассете. Перед каждым экспериментом поверхность золотого электрода обрабатывалась оксидом магния, протравливалась в течение нескольких минут раствором HCl (1:1 (об.)) и затем тщательно промывалась бидистиллированной водой. Электролиз проводили с использованием никелевых анодов. Электроосаждение композиционных покрытий Ni–TiO_2 осуществляли в условиях непрерывного перемешивания электролита магнитной мешалкой, скорость перемешивания варьировали от 300 до 800 об/мин. Электроосаждение проводили при постоянном значении плотности тока в обычной стеклянной ячейке, термостатированной при 25°С. Катодную плотность тока изменяли в интервале от 1 до 15 мА см$^{-2}$. Продолжительность электролиза подбирали таким образом, чтобы толщина полученного осадка составляла около 20 мкм. Отметим, что скорость электроосаждения и состав покрытия практически не зависят от продолжительности электролиза.

Оценка свойств гальванических осадков

Морфологию поверхности композиционных осадков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss EVO 40XVP) в режиме детектирования вторичных электронов. Химический состав поверхностных слоев определяли методом энергорассеивающего рентгеновского анализа (EDX) с использованием приставки Oxford INCA Energy 350, встроенной в СЭМ микроскоп.

Состав композиционного покрытия Ni–TiO_2 определяли также методом рентгеновского флуоресцентного анализа (спектрометр “SPRUT”).

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН–3.0 в монохроматизированном Co–K_α излучении. Размер кристаллитов рассчитывали с использованием уравнения Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi}, \qquad (1)$$

где D – средний размер кристаллитов; λ – длина волны рентгеновского излучения (1,78901 Å); K – константа (обычно принимаемая равной 0,94); β – откорректированная ширина пика на середине его интенсивности, выраженная в градусах; θ – угол рассеяния.

Микротвердость по Виккерсу (HV) измеряли на приборе ПМТ–3 при нагрузке 100 г. Среднюю величину микротвердости осадка рассчитывали как результат пяти независимых измерений.

Изучение коррозионной устойчивости синтезированных композиционных покрытий проводили методом спектроскопии электродного импеданса (СЭИ) с использованием водного раствора 3% NaCl в качестве агрессивной среды при 25°С. В этой серии экспериментов в качестве подложки для электроосаждения покрытий использовали пластинки из малоуглеродистой стали. Толщина осадков составляла примерно 20 мкм.

Электродный импеданс измеряли на потенциостате Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry). Омическая составляющая потенциала автоматически компенсировалась с использованием компенсатора, встроенного в потенциостат. В этих экспериментах применяли термостатированную трехэлектродную ячейку, в которой электродные пространства были разделены стеклянной пористой диафрагмой. Растворенный атмосферный кислород отдували барботированием через электролит очищенного электролитического водорода. Вспомогательным электродом служил пористый графит, площадь поверхности которого существенно превосходила площадь рабочего электрода. Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Спектры электродного импеданса измеряли при стационарном (бестоковом) потенциале в интервале частот от 0,01 Гц до 100 кГц при амплитуде синусоидального переменного тока, равной 5 мВ. Данные СЭИ обрабатывали (разработка эквивалентной электрической схемы и определение

количественных характеристик параметров элементов схемы) с использованием пакета программного обеспечения Gamry Elchem Analyst.

Фотокаталитические свойства композиционных покрытий Ni–TiO_2 тестировали в специально сконструированном реакторе, который был детально описан в работе [33]. Покрытия с толщиной около 20 мкм осаждали на пластинки из малоуглеродистой стали. В качестве тестового органического красителя был использован метиленовый синий (МС). Его фотохимическую деструкцию оценивали в водном растворе, который подвергался воздействию УФ-излучения в спектральном диапазоне 180–275 нм. Кинетику деколоризации изучали в течение 105 мин при температуре 25°С. Содержание красителя МС в растворе определяли по поглощению света, измеренного на светофильтре с длиной волны 670 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние параметров электроосаждения на содержание TiO_2 в композиционных покрытиях

Известно, что гидродинамические условия оказывают заметное воздействие на состав электроосажденных композиционных покрытий [1, 6]. С одной стороны, интенсивность перемешивания электролита определяет скорость, с которой коллоидные частицы переносятся к электродной поверхности [34]. С другой – перемешивание электролита в ходе электроосаждения композиционных слоев является необходимым для обеспечения хорошего равномерного распределения частиц в электролите [1].

Как следует из рис. 1, содержание TiO_2 в композиционных покрытиях увеличивается при возрастании скорости перемешивания в том случае, когда скорость перемешивания меньше некоторого порогового значения. Как только скорость перемешивания превосходит это пороговое значение, содержание TiO_2 в композитах начинает снижаться.

Такое поведение может найти объяснение в рамках концепции, предложенной Маурином и Лаванантом (Maurin and Lavanant) [35]. Они установили, что для постоянного значения плотности тока существуют два конвективных режима. При относительно низкой скорости перемешивания интенсификация конвективного потока приводит к увеличению количества частиц, доставляемых к поверхности и инкорпорируемых в покрытие. Однако при относительно высокой скорости перемешивания инкорпорация частиц ослабляется вследствие отбрасывания слабо закрепленных частиц интенсивным радиальным потоком. Это объясняет возникновение порогового значения скорости перемешивания, при которой содержание частиц в композиционном покрытии достигает максимума (примерно 500 об/мин для исследуемого гальванического покрытия Ni–TiO_2). Для обеспечения достаточно высокого содержания диоксида титана в осадке все последующие эксперименты проводили при скорости перемешивания 500 об/мин.

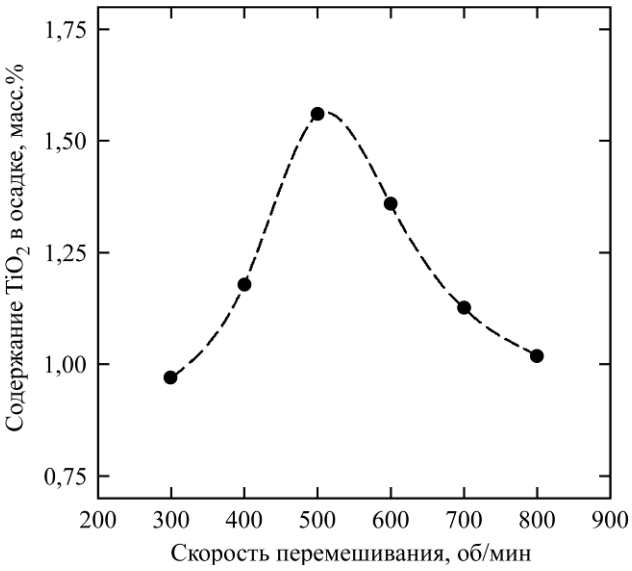


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на содержание TiO_2 в композитах, электроосажденных при плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и концентрации диоксида титана в электролите 1 г·дм$^{-3}$.

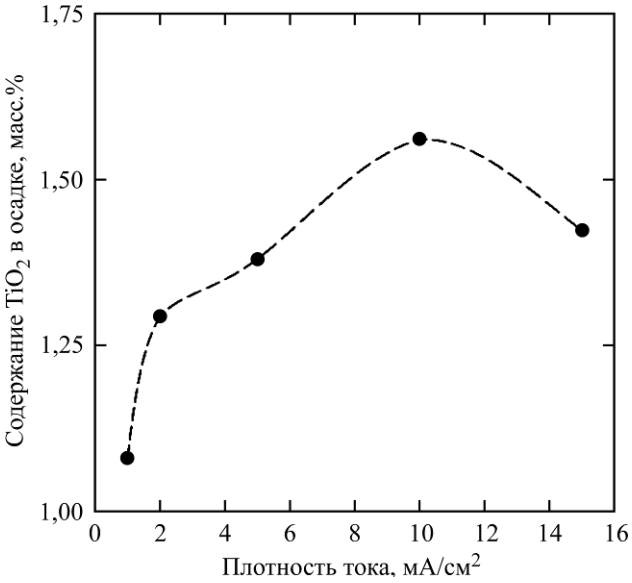


Рис. 2. Влияние плотности тока на содержание TiO_2 в композитах, электроосажденных при скорости перемешивания 500 об/мин и концентрации диоксида титана в электролите 1 г·дм$^{-3}$.

На рис. 2 показано влияние катодной плотности тока на состав композиционных покрытий Ni–TiO_2, полученных из электролита на основе НЭР. При увеличении плотности тока от 1 до

10 мА·см$^{-2}$ наблюдается постепенное увеличение содержания TiO_2 в композите. При дальнейшем росте плотности тока (до 15 мА·см$^{-2}$) содержание TiO_2 в осадке слегка уменьшается. В общем и целом, изменение содержания диоксида титана в композитах при увеличении плотности тока относительно невелико.

Многие исследователи обнаружили, что умеренное возрастание плотности тока приводит к усилению инкорпорации частиц в осадок, однако зависимости могут иметь и более сложный характер [2]. В ряде случаев обнаруживается четкий максимум содержания частиц в композите при превышении некоторого порогового значения плотности тока.

Так, например, Ли (Li) и соавт. [28] также зафиксировали максимум на зависимости содержания частиц SiC в осадках от плотности тока для электроосаждения композитов Ni–SiC из низкотемпературного эвтектического растворителя. Было высказано предположение о том, что при низких плотностях тока относительно невысокая скорость восстановления ионов Ni(II) позволяет частицам находиться на поверхности электрода в течение времени, достаточном для их адсорбции, что благоприятствует инкорпорации частиц. Дальнейшее увеличение плотности тока (это означает более высокую скорость роста металлической матрицы) препятствует закреплению частиц и, как следствие, содержание инертных частиц в осадке снижается. Такая интерпретация позволяет объяснить данные, полученные в настоящей работе.

Во всех последующих экспериментах композиционные покрытия никель-диоксид титана осаждали при постоянном значении плотности тока, равном 10 мА·см$^{-2}$.

На рис. 3 показана зависимость содержания диоксида титана в электроосажденных композитах от концентрации нанопорошка TiO_2 в электролите. Наблюдается постепенное увеличение содержания диоксида титана в осадках при увеличении концентрации TiO_2 в коллоидном электролите.

В соответствии с моделью электроосаждения композитов, предложенной Гуглиельми (Guglielmi) [36], включение частиц в металлическую матрицу происходит в результате двух последовательных адсорбционных стадий. На первой стадии («слабая адсорбция») частицы обратимо адсорбируются на электродной поверхности и обеспечивают высокую степень заполнения. На второй стадии восстановление ионов металла, адсорбированных на частицах, создает условия для необратимой адсорбции («сильная адсорбция»). Затем частицы поглощаются растущей металлической матрицей. Очевидно, скорость адсорбции частиц TiO_2 должна возрастать при увеличении концентрации частиц в коллоидном электролите, приводя к возрастанию содержания частиц в композиционном покрытии.

Сравнивая данные, полученные в нашей работе, с представленными в ряде предыдущих публикаций [9–12, 14], важно отметить, что содержание частиц TiO_2, включаемых в никелевую матрицу из электролита на основе НЭР, сравнительно невысоко, оно достигает всего 2,35 (масс.)% (при 15 г дм$^{-3}$ TiO_2 в электролите, см. рис. 3). В то же время максимальные значения концентрации инкорпорированных частиц находятся в интервале от 3,26 до 11,58 (масс.)% TiO_2 (в зависимости от типа электролита, его состава и условий электролиза) для случаев, когда композиты Ni–TiO_2 были осаждены из «обычных» водных электролитов [9–12, 14, 15]. Мы предлагаем следующее объяснение этому эффекту.

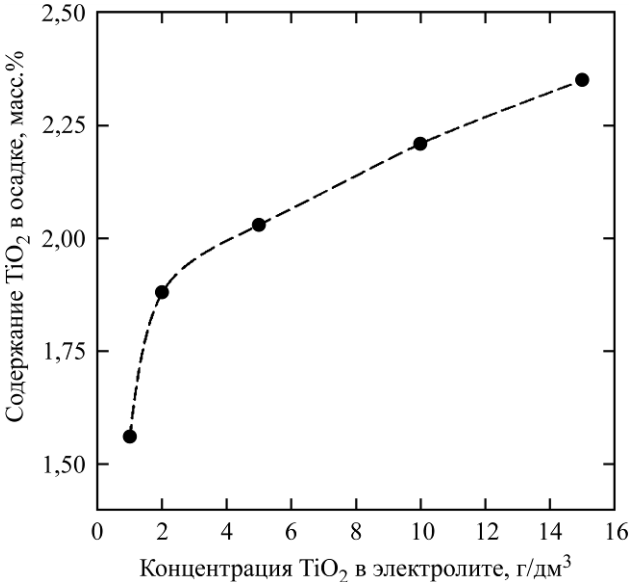


Рис. 3. Влияние концентрации диоксида титана в электролите на содержание TiO_2 в композитах, электроосажденных при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см$^{-2}$.

Каждая частица, находящаяся в коллоидном электролите, покрыта тонким его слоем, который должен быть удален при встраивании в растущий металлический осадок. Аналогично тонкий слой электролита должен быть удален с электродной поверхности в процессе внедрения частиц в осаждающуюся матрицу. Также следует учитывать возможное наличие адсорбционных слоев на электроде, которые должны быть полностью или частично разрушены.

Электролиты, содержащие НЭР, отличаются от водных существенно большей вязкостью и плотностью [23]. Очевидно, что системы на основе НЭР требуют больше времени и затрат энергии на разрушение плотной и вязкой пленки, образующейся как на поверхности частиц, так и на растущей металлической матрице, что

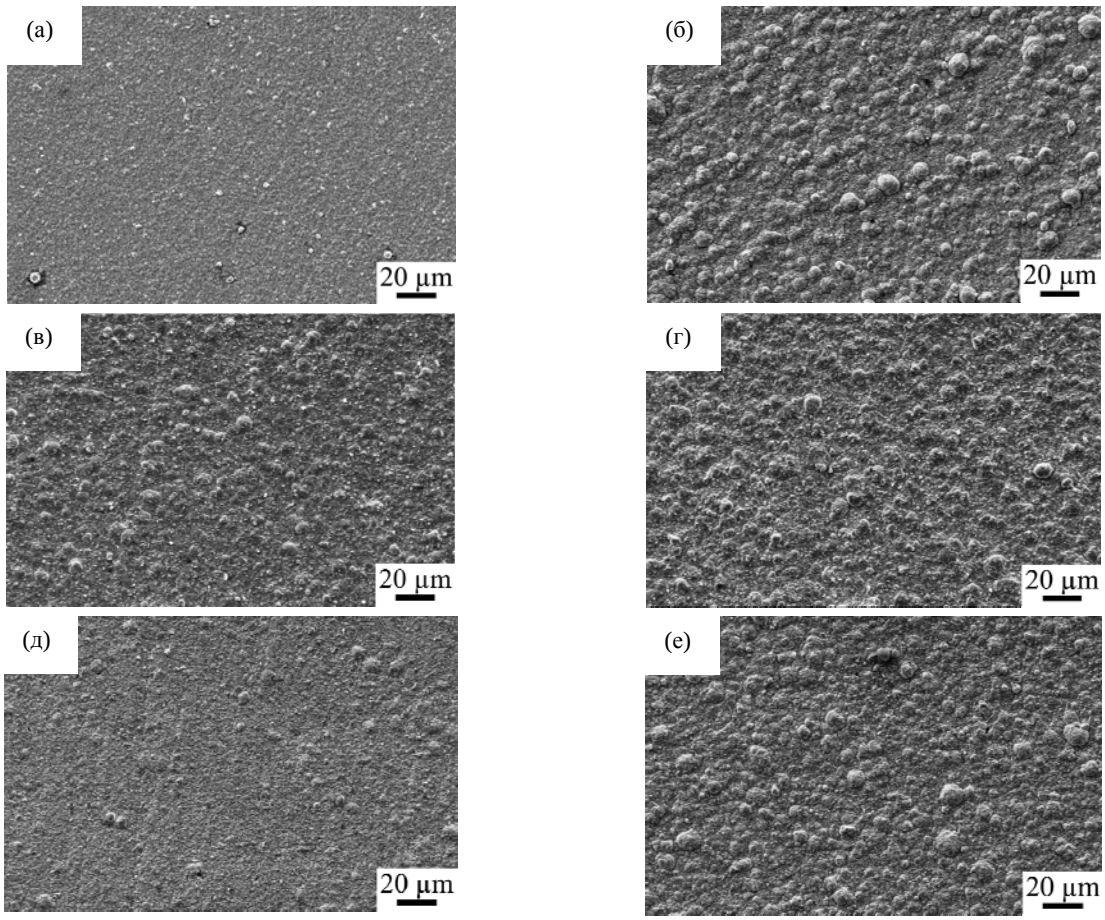


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности (а) чистого никеля и (б–е) Ni–TiO_2 композиционных покрытий, электроосажденных при различном содержании частиц диоксида титана в электролите (г·дм$^{-3}$): (б) 1, (в) 2, (г) 5, (д) 10 и (е) 15. Все покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см$^{-2}$.

снижает скорость включения частиц в осадок и, следовательно, уменьшает максимально достижимое содержание инертной дисперсной фазы в синтезированном композиционном покрытии.

Следует подчеркнуть, что исследованные электролиты, содержащие НЭР, проявляют очень высокую агрегативную устойчивость. Мы не зафиксировали видимых признаков коагуляции и седиментации даже после прекращения перемешивания электролита (по крайней мере в течение одной недели наблюдений).

Исследование морфологии поверхности методом СЭМ

Влияние введения частиц TiO_2 (Degussa P 25) в никелевую матрицу на морфологию поверхности покрытий, осаждаемых из электролита на основе ethaline, проиллюстрировано на рис. 4. СЭМ изображения покрытий «чистым» Ni обнаруживают сравнительно однородную поверхность со сфероидной структурой, при этом средний диаметр сфероидов близок к 0,5–2 мкм (рис. 4а). На поверхности имеется небольшое количество дефектов (небольшие выступы), однако трещины не обнаруживаются. Энергорассеивающий рентгеновский анализ показал, что поверхность покрытий «чистым» никелем состоит преимущественно из Ni, также зафиксировано присутствие небольших количеств таких элементов как O, C и Cl.

При введении в электролит небольшого количества нанопорошка TiO_2 (1–5 г·дм$^{-3}$) на поверхности возникает большое число сфероидов с размером 2–10 мкм (рис. 4б–г). Согласно спектрам EDX, на поверхности композиционных покрытий Ni–TiO_2 наблюдается присутствие Ni, Ti, O, C и Cl (спектры не приводятся). Небольшие (следовые) количества кислорода, углерода и хлора могут быть обусловлены внедрением органических компонентов электролита, адсорбированных на электродной поверхности.

Интересно отметить, что структура поверхности становится более равномерной и измельченной, когда концентрация TiO_2 достигает 10 г·дм$^{-3}$ (рис. 4д). Однако дальнейшее увеличение концентрации TiO_2 в электролите приводит к огрублению поверхностной структуры и возникновению сравнительно крупных сфероидальных включений (рис. 4е).

Полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что наночастицы TiO_2, находящиеся в электролите на основе НЭР и

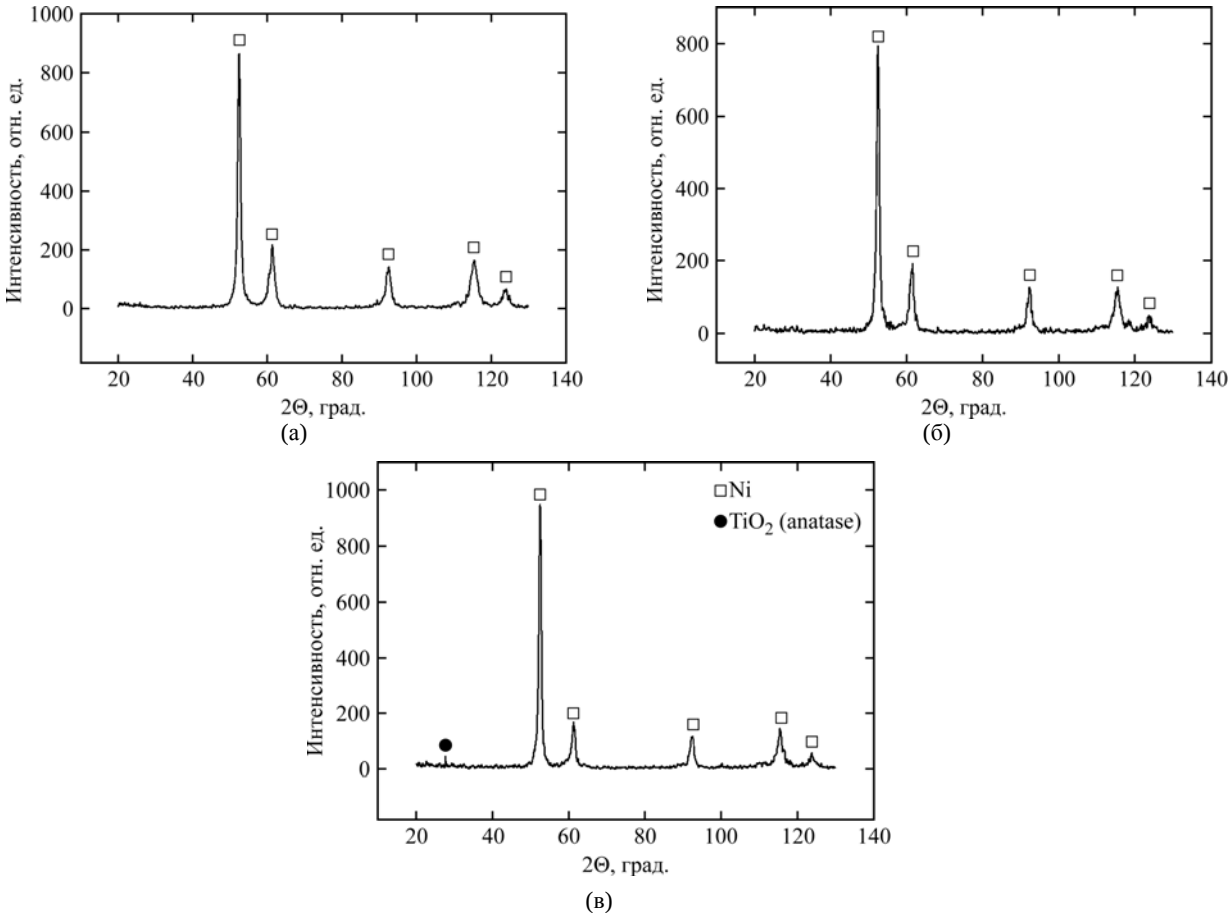


Рис. 5. Типичные рентгеновские дифрактограммы (а) Ni и (б, в) Ni–TiO_2 композиционных покрытий, электроосажденных из электролита на основе НЭР при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и различной концентрации нанопорошка TiO_2 (г·дм$^{-3}$): (а) 0, (б) 1 и (в) 15.

внедряющиеся в никелевую матрицу, оказывают воздействие на процессы нуклеации и рост зародышей, а также на формирование металлических кристаллитов. Таким образом, наночастицы TiO_2 выступают в роли своеобразной поверхностно-активной добавки. Хорошо известно, что введенные в гальваническую ванну ПАВ адсорбируются на растущей поверхности, обеспечивают выравнивание поверхности, вызывая формирование покрытия с мелкокристаллической структурой. В данном случае при увеличении концентрации частиц диоксида титана положительный эффект сглаживания поверхности усиливается, и наиболее мелкокристаллическая морфология поверхности наблюдается при концентрации TiO_2 в электролите, равной 10 г·дм$^{-3}$ (рис. 4д). Дальнейший рост концентрации частиц TiO_2 (до 15 г·дм$^{-3}$) может приводить к частичной агломерации частиц в электролите. Внедрение в металлическое покрытие более крупных частичек способствует укрупнению и огрублению кристаллитов (рис. 4е).

Следует отметить, что влияние соосаждения инертных частиц на механизм нуклеации и рост зародышей было ранее обнаружено в случае электроосаждения композиционных покрытий Ni–SiC из НЭР [28].

Рентгеноструктурный анализ покрытий

Типичные рентгеновские дифрактограммы покрытий чистым никелем и композитами Ni–TiO_2, осажденных из электролита, содержащего НЭР, показаны на рис. 5. Были зафиксированы рефлексы, соответствующие гранецентрированной кубической решетке никеля, а также TiO_2 (анатаз). Вследствие малого количества TiO_2 в покрытии соответствующие рефлексы фазы анатаза весьма слабы, их можно обнаружить на дифрактограммах только для образцов, полученных из электролитов с наибольшей концентрацией частиц TiO_2 (10 и 15 г·дм$^{-3}$).

Таблица 1. Вычисленные значения размера кристаллитов в покрытии, осажденном из электролита на основе НЭР при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и различной концентрации TiO_2 в электролите

Концентрация TiO_2 в электролите, г·дм$^{-3}$	*D*, нм
0	12,6
1	13,4
2	13,3
5	11,8
10	9,9
15	13,9

Большие значения ширины дифракционных пиков никеля на половине их высоты, середине, свидетельствуют о нанокристаллической структуре металлической матрицы. Средний размер кристаллитов в осадке был определен с использованием уравнения (1) для плоскости (111), отвечающей дифракционному пику с наибольшей интенсивностью. Рассчитанные значения *D* представлены в табл. 1. Видно, что величины размера кристаллитов варьируются в сравнительно узком диапазоне примерно 9–14 нм. Хотя четко выраженной тенденции их изменения не обнаружено, можно все же отметить, что наименьший размер кристаллитов достигается при концентрации TiO_2 в электролите, равной 10 г·дм$^{-3}$, где наблюдается наиболее равномерная морфология поверхности. Таким образом, существует определенная корреляция между размером кристаллитов, определяемых по уравнению Шеррера, и размером зерен, оцениваемых на основании СЭМ изображений.

Микротвердость покрытий

Рис. 6 показывает зависимость между содержанием частиц TiO_2 в ванне никелирования и микротвердостью электроосаждаемых покрытий. Введение частиц диоксида титана в никелевую матрицу и увеличение его концентрации приводят к возрастанию микротвердости осадков.

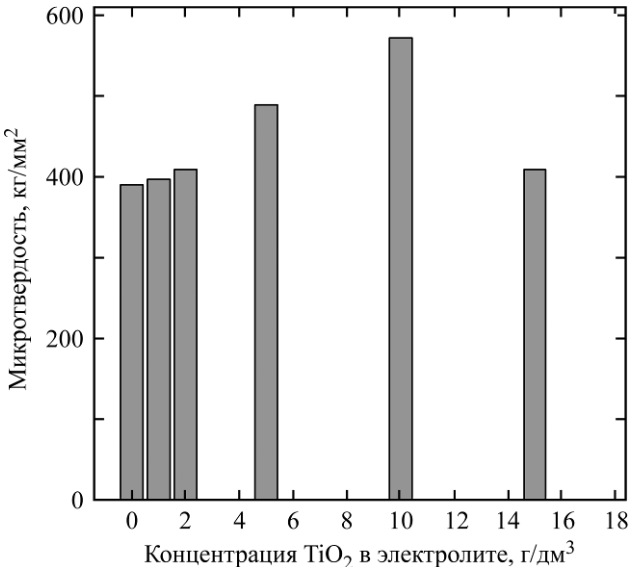


Рис. 6. Микротвердость покрытий в зависимости от концентрации TiO_2 в электролите. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см$^{-2}$.

Упрочнение композиционных гальваноосадков обычно связывают с двумя механизмами: упрочнением за счет измельчения зерен согласно уравнению Хэлла-Петча (Hall-Petch) и дисперсионным упрочнением по механизму Орована (Orowan) [37]. Уравнение Хэлла-Петча показывает, что микротвердость наноструктурированного материала возрастает при уменьшении размера нанокристаллитов. Как показано выше (табл. 1), при увеличении концентрации TiO_2 в электролите не отмечается существенное уменьшение размера кристаллитов. Поэтому мы полагаем, что возрастание микротвердости композитов Ni–TiO_2, осажденных из электролита на основе НЭР, определяется главным образом механизмом Орована. Этот эффект обусловлен наличием рассредоточенных мелких коллоидных частиц, которые препятствуют движению дислокаций в металлической матрице, что и приводит к увеличению твердости материала [21, 37]. Ясно, что увеличение концентрации тесно расположенных дисперсных частиц, захваченных покрытием, ведет к возрастанию количества препятствий для движения дислокаций. Это обеспечивает усиление дисперсионного упрочнения.

Однако при наиболее высоком содержании TiO_2 в электролите (15 г·дм$^{-3}$) наблюдается заметное снижение микротвердости, несмотря на дальнейшее увеличение содержания диоксида титана в осадке. Мы предполагаем, что снижение микротвердости происходит вследствие того, что поверхность покрытия становится более грубозернистой, как это следует из данных СЭМ (рис. 4е): более дефектная и менее однородная структура поверхности вызывает снижение поверхностной прочности материала.

Исследование коррозионного поведения методом СЭИ

На рис. 7 представлена зависимость стационарного коррозионного потенциала (ОСР) гальваноосадка, помещенного в агрессивную среду, содержащую 3% NaCl, от концентрации TiO_2 в электролите для осаждения покрытий. Следует отметить, что значения ОСР весьма незначительно изменяются во времени после погружения образцов в коррозионную среду (изменения не превышают ±(25–30) мВ в течение 2 часов наблюдений). Следовательно, измеренные величины ОСР отражают практически стационарный режим коррозии.

Как видно, введение частиц TiO_2 в никелевую матрицу и увеличение их концентрации приводят к смещению коррозионного потенциала в сторону более позитивных значений, что указывает на повышение коррозионной стойкости осадков. Однако, когда концентрация TiO_2 достигает 15 г·дм$^{-3}$, значение ОСР несколько снижается.

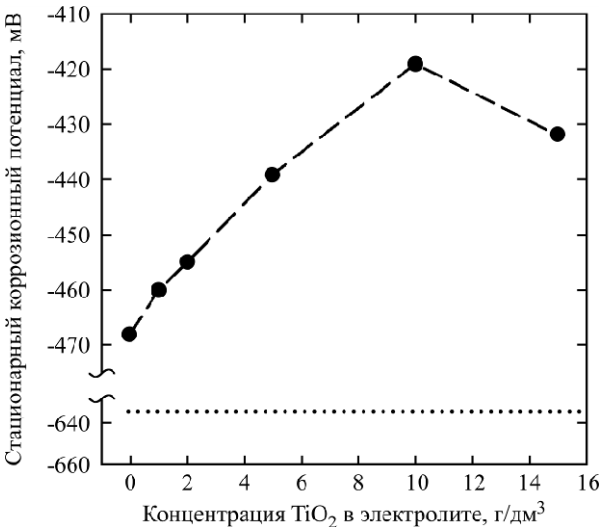


Рис. 7. Зависимость между содержанием TiO_2 в электролите и стационарным коррозионным потенциалом (OCP) электроосажденного покрытия в растворе 3% NaCl. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см$^{-2}$. Пунктирная линия показывает OCP стальной подложки без покрытия.

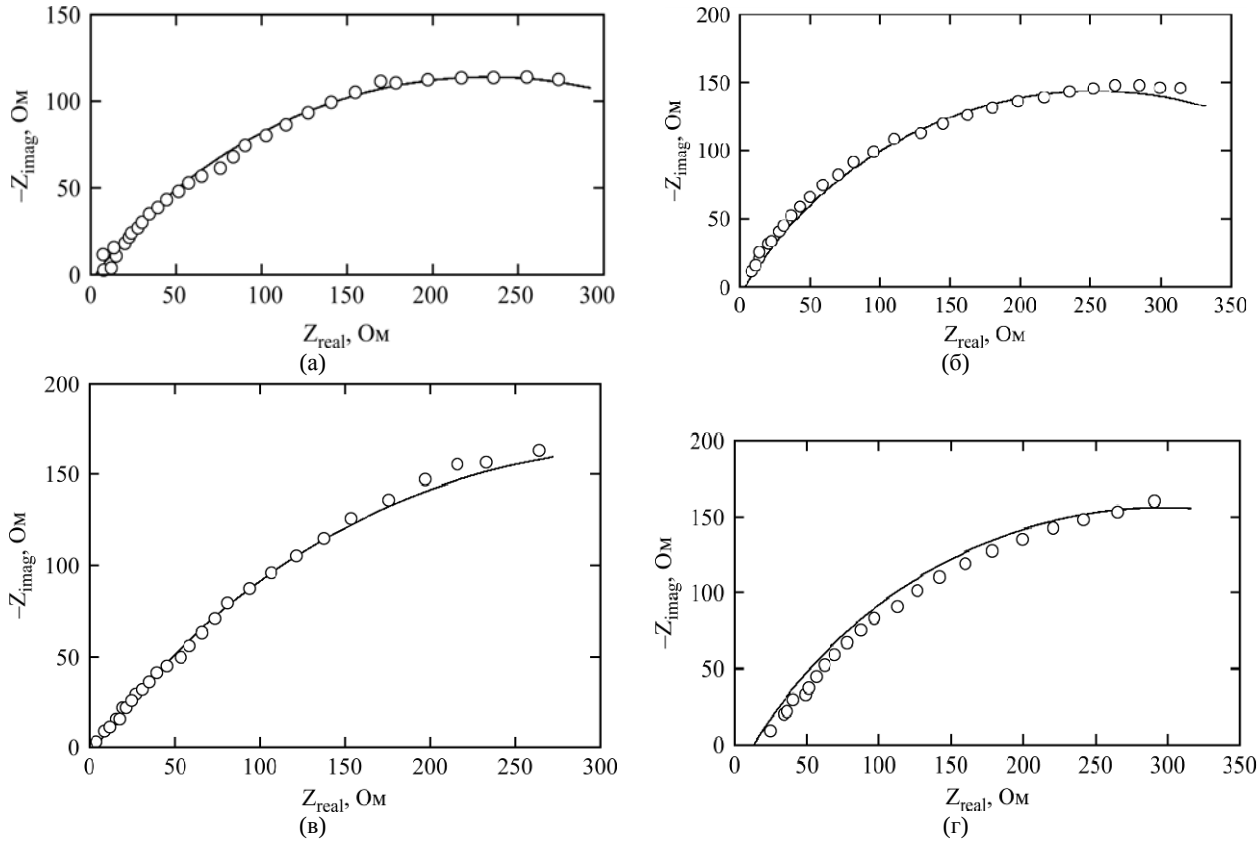


Рис. 8. Типичные диаграммы Найквиста Ni и Ni–TiO_2 композиционных покрытий, осажденных из электролита на основе НЭР при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и различном содержании TiO_2 в электролите (г·дм$^{-3}$): (а) 0, (б) 2, (в) 10 и (г) 15. Измерения проведены при стационарном коррозионном потенциале в растворе 3% NaCl. Геометрическая площадь поверхности электрода 2 см^2. Точки обозначают измеренные (экспериментальные) значения импеданса, сплошные линии отображают результаты аппроксимации.

Для того, чтобы получить более детальную информацию о влиянии включения частиц TiO_2 (Degussa P 25) в никелевую матрицу на коррозионную стойкость осадков, был использован метод спектроскопии электродного импеданса (СЭИ). Измерения импеданса были проведены при стационарном коррозионном потенциале. Несколько типичных диаграмм Найквиста для покрытий, осажденных из электролита на основе НЭР, показаны на рис. 8.

Все полученные диаграммы Найквиста имеют сходный вид: спектр импеданса представляет собой деформированную полуокружность, что свидетельствует о том, что электрохимический процесс контролируется стадией переноса заряда и происходит на неоднородной электрод-

ной поверхности. Такое поведение может быть описано так называемым элементом постоянной фазы (CPE) [38].

Рис. 9 представляет эквивалентную электрическую схему, принятую для интерпретации и анализа экспериментальных данных измерений импеданса. Эквивалентная схема включает поляризационное сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}), элемент постоянной фазы, характеризующий поверхность раздела «твердый электрод/раствор» (*CPE*) и омическое сопротивление раствора (R_s). Импеданс элемента постоянной фазы может быть выражен следующей формулой [39]:

$$Z_{\mathrm{CPE}} = \left[Q\left(j\omega \right)^{n} \right]^{-1}, \qquad (2)$$

где Q – константа; $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; ω – угловая частота переменного тока; n – безразмерный эмпирический показатель степени, соответствующий фазовому отклонению и связанный с неоднородностью электродной поверхности.

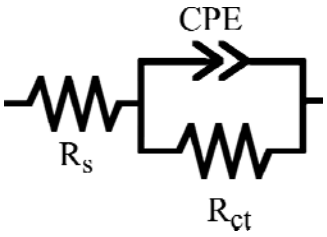


Рис. 9. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая импеданс поверхности твердый электрод/раствор.

Экспериментальные данные на рис. 8 отображены точками, а сплошные линии получены путем аппроксимации с использованием эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 9. Рассчитанные кинетические параметры сведены в табл. 2. Для сравнения также приведены импедансные характеристики коррозии стальной основы без покрытия.

Поляризационное сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}) может рассматриваться как параметр, однозначно характеризующий коррозионную устойчивость покрытия. Как следует из полученных данных, R_{ct} возрастает при повышении содержания TiO_2 в электролите и, следовательно, в композиционном осадке, что указывает на возрастание коррозионной устойчивости. Однако эта монотонная зависимость нарушается, когда содержание диоксида титана в электролите достигает 15 г·дм$^{-3}$: при этой концентрации TiO_2 наблюдается определенное снижение R_{ct}. Таким образом, наиболее коррозионно-стойкие покрытия электроосаждаются из электролита, содержащего некоторое пороговое значение концентрации TiO_2 (приблизительно 10 г·дм$^{-3}$).

Что касается эмпирического показателя n в уравнении (2), то он в большей степени характеризует степень неоднородности электродной поверхности, нежели степень шероховатости поверхности (истинную площадь поверхности). Наши данные показывают, что наиболее неоднородная поверхность формируется при отмеченном выше пороговом значении концентрации TiO_2 в электролите. Это отвечает большому числу наночастичек, диспергированных в металлической матрице, что обеспечивает образование весьма коррозионно-стойкого материала. Как увеличение, так и уменьшение концентрации TiO_2 приводит к возрастанию значения n.

Величину Q в уравнении (2) часто связывают с площадью поверхности, доступной для электрохимической реакции [19]. Сопоставляя значения Q для никеля и никель/диоксид-титанового композита, осажденных из электролита на основе НЭР, можно прийти к выводу, что наибольшие значения Q отвечают наименьшим эмпирическим константам n.

В целом, полученные данные показывают, что введение наночастиц диоксида титана в электроосажденную металлическую матрицу приводит к повышению коррозионной устойчивости композиционных осадков по сравнению с чистым никелем. Мы полагаем, что улучшение коррозионной стабильности обусловлено не только образованием защитного физического барьера, который состоит из «инертных» частиц TiO_2 и частично блокирует электродную поверхность, но также и формированием коррозионных гальванических микроэлементов, в которых TiO_2 выступает катодом, а никель – анодом [40].

Фотокаталитическая активность композиционных покрытий Ni–TiO_2

Большое внимание в настоящее время вызывает использование гетерогенных фотокатализаторов (TiO_2/UV) для очистки сточных вод [41]. В этом контексте поиск удобных и эффективных носителей для TiO_2 катализатора является важной проблемой при разработке усовершенствованных окислительных процессов (advanced oxidation processes) [42]. Мы считаем, что электроосаждение композиционных покрытий, содержащих дисперсные частицы TiO_2, является весьма перспективным способом разработки новых носителей для диоксида титана [33].

Фотокаталитические свойства частиц TiO_2, иммобилизованных в Ni–TiO_2 композиционном гальваноосадке, были оценены в реакции фотохимического разложения красителя метиленового синего (МС) в воде по действием УФ-излучения [43]. Рис. 10 показывает кинетические кривые фотохимического разложения; как видно,

Таблица 2. Вычисленные значения параметров электродного импеданса коррозии стальной подложки, Ni и Ni–TiO_2 композиционных покрытий

Система	R_s, Ом	R_{ct}, Ом·см^2	$Q\cdot10^3$, Ом$^{-1}\cdot c^n\cdot$ см$^{-2}$	n
Ni	4,88	229,4	1,600	0,588
Ni–TiO_2, 1 г·дм$^{-3}$ TiO_2 в электролите	5,20	236,4	0,711	0,729
Ni–TiO_2, 2 г·дм$^{-3}$ TiO_2 в электролите	4,90	258,5	0,714	0,666
Ni–TiO_2, 5 г·м$^{-3}$ TiO_2 в электролите	5,12	278,5	0,986	0,565
Ni–TiO_2, 10 г·дм$^{-3}$ TiO_2 в электролите	5,18	332,2	2,312	0,556
Ni–TiO_2, 15 г·дм$^{-3}$ TiO_2 в электролите	5,00	280,8	1,083	0,655
Стальная подложка	4,68	128,9	3,456	0,674

они подчиняются кинетическим закономерностям реакций псевдопервого порядка. Очевидно, что наклон прямых, построенных в координатах «логарифм концентрации МС от времени», позволяет определить кажущиеся константы скорости процесса деколоризации (табл. 3).

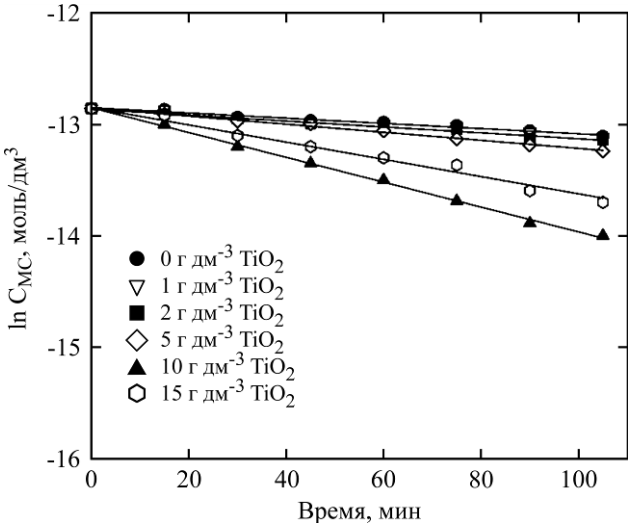


Рис. 10. Кинетические кривые разложения красителя МС в воде под действием УФ-излучения в отсутствие и в присутствии Ni–TiO_2 фотокатализатора. Данные представлены в полулогарифмических координатах реакций псевдопервого порядка. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин, плотности тока 10 мА·см$^{-2}$ и различном содержании TiO_2 в электролите.

Рост концентрации диоксида титана в электролите, а значит, и в осажденном покрытии, прогнозируемо приводит к усилению фотокаталитической активности (увеличение кажущейся константы скорости) вследствие увеличения поверхностной концентрации фотокатализатора TiO_2. После достижения определенного порогового значения, соответствующего 10 г·дм$^{-3}$ TiO_2 в электролите, фотокаталитическая активность снижается при 15 г·дм$^{-3}$ TiO_2, что может быть связано с укрупнением поверхностных зерен и частичной агломерацией частиц диоксида титана (см. выше).

Таблица 3. Вычисленные значения кажущейся константы скорости реакции разложения красителя метиленового синего под действием УФ-излучения. Покрытия были осаждены при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 10 мА·см$^{-2}$

Концентрация нанопорошка TiO_2 в электролите, г·дм$^{-3}$	$k\cdot10^3$, мин$^{-1}$
0 (без фотокатализатора, то есть фотолиз)	2,30
1	2,33
2	2,65
5	3,63
10	11,10
15	7,73

Следует отметить, что наблюдаются симбатные зависимости между исследованными функциональными свойствами покрытий (их микротвердостью, коррозионной стойкостью и фотокаталитической активностью) и содержанием TiO_2 в электролите. Все эти свойства достигают своих «наилучших значений» при определенном пороговом содержании нанопорошка TiO_2 в электролите осаждения (приблизительно 10 г·дм$^{-3}$). Очевидно, что экстремальный характер этих зависимостей вызван двумя основными факторами. Первый из них обусловлен соответствующим увеличением количества TiO_2 в гальваноосадке. Второй может быть связан с наблюдаемыми изменениями в состоянии поверхности покрытия (морфология поверхности, шероховатость поверхности, размер зерен и т.п.).

ВЫВОДЫ

1. В данной работе впервые описано электроосаждение композита Ni–TiO_2 из низкотемпе-

ратурного эвтектического растворителя ethaline. Вследствие высокой вязкости и плотности коллоидные электролиты на основе НЭР обеспечивают высокую дисперсионную стабильность в сравнении с «обычными» водными системами. Это является одним из важнейших преимуществ коллоидных электролитов, содержащих низкотемпературные эвтектические растворители.

2. Содержание дисперсной фазы диоксида титана в осадке зависит от концентрации TiO_2 в электролите, применяемой плотности тока и скорости перемешивания; оно может достигать 2,35 (масс.)%.

3. Композиционные гальваноосадки Ni–TiO_2 обладают нанокристаллической структурой. Введение частиц диоксида титана в никелевую матрицу влияет на размер зерен и морфологию поверхности, что может быть вызвано изменениями в кинетике стадий нуклеации и роста зародышей.

4. Соосаждение частиц TiO_2 с никелем приводит к существенному улучшению функциональных свойств покрытий. Микротвердость и коррозионная стойкость в агрессивной среде у композитов выше, чем в случае чистого никеля. Инкорпорация частиц диоксида титана в никелевую матрицу придает поверхности осадка фотокаталитическую активность по отношению к фотохимической реакции разрушения органических красителей.

5. Увеличение содержания TiO_2 в композиционном осадке повышает микротвердость, коррозионную устойчивость и фотокаталитическую активность. Однако после превышения определенного порогового значения содержания диоксида титана все эти свойства начинают несколько ослабляться, вероятно, вследствие более дефектной и менее однородной морфологии поверхности покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Low C.T.J., Wills R.G.A. and Walsh F.C. *Surf Coat Technol.* 2006, **201**, 371–383.
2. Walsh F.C. and Ponce de Leon C. *Trans Inst Met Finish.* 2014, **92**, 83–98.
3. Ahmad Y.H. and Mohamed A.M.A. *Int J Electrochem Sci.* 2014, **9**, 1942–1963.
4. Li R., Hou Y., Liu B., Wang D. et al. *Electrochim Acta.* 2016, **222**, 1272–1280.
5. Dehgahi S., Amini R. and Alizadeh M. *Surf Coat Technol.* 2016, **304**, 502–511.
6. Eroglu D. and West A.C. *J Electrochem Soc.* 2013, **160**, D354–D360.
7. Lapinski J., Pletcher D. and Walsh F.C. *Surf Coat Technol.* 2011, **205**, 5205–5209.
8. Zhang Z., Wu X., Jiang C. and Ma N. *Surf Eng.* 2014, **30**, 21–25.
9. Thiemig D. and Bund A. *Surf Coat Technol.* 2008, **202**, 2976–2984.
10. Chen W. and Gao W. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 6865–6871.
11. Chen W., He Y. and Gao W. *Surf Coat Technol.* 2010, **204**, 2487–2492.
12. Spanou S., Kontos A.I., Siokou A., Kontos A.G. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **105**, 324–332.
13. Mohajeri S., Dolati A. and Ghorbani M. *Int J Electrochem Sci.* 2017, **12**, 5121–5141.
14. Abdel Aal A. and Hassan H.B. *J Alloys Compd.* 2009, **477**, 652–656.
15. Mohajeri S., Dolati A. and Ghorbani M. *Surf Coat Technol.* 2015, **262**, 173–183.
16. Mohan Reddy R., Praveen B.M. and Praveen Kumar C.M. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**, 179–185.
17. Mohan Reddy R., Praveen B.M., Praveen Kumar C.M. and Venkatesha T.V. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**, 258–264.
18. Chen X. and Mao S.S. *Chem Rev.* 2007, **107**, 2891–2959.
19. Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A. and Protsenko V.S. *Int J Hydrogen Energy.* 2016, **41**, 7363–7372.
20. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S. and Danilov F.I. *Prot Met Phys Chem Surf.* 2016, **52**, 532–537.
21. Protsenko V.S., Vasil’eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**, 65–75.
22. Abbott A.P., Ryder K.S. and König U. *Trans Inst Met Finish.* 2008, **86**, 196–204.
23. Smith E.L., Abbott A.P. and Ryder K.S. *Chem Rev.* 2014, **114**, 11060–11082.
24. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. et al. *Chem Commun.* 2003, (1), 70–71.
25. Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L. et al. *J Am Chem Soc.* 2004, **126**, 9142–9147.
26. Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., Ryder K.S. et al. *Phys Chem Chem Phys.* 2012, **14**, 2443–2449.
27. Li R., Hou Y. and Liang J. *Appl Surf Sci.* 2016, **367**, 449–458.
28. Li R., Chu Q. and Liang J. *RSC Adv.* 2015, **5**, 44933–44942.
29. Abbott A.P., El Ttaib K., Frisch G., McKenzie K.J. et al. *Phys Chem Chem Phys.* 2009, **11**, 4269–4277.
30. Pereira N.M., Brincoveanu O., Pantazi A.G., Pereira C.M. et al. *Surf Coat Technol.* 2017, **324**, 451–462.
31. Abbott A.P., Ballantyne A., Harris R.C., Juma J.A. et al. *Electrochim Acta.* 2015, **176**, 718–726.
32. Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. and Danilov F.I. *Electrochim Acta.* 2017, **245**, 133–145.
33. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Kityk A.A. et al. *J Environ Chem Eng.* 2017, **5**, 136–146.

34. Fransaer J., Celis J.P. and Roos J.R. *J Electrochem Soc.* 1992, **139**, 413–425.

35. Maurin G. and Lavanant A. *J Appl Electrochem.* 1995, **25**, 1113–1121.

36. Guglielmi N. *J Electrochem Soc.* 1972, **119**, 1009–1012.

37. Hou F., Wang W. and Guo H. *Appl Surf Sci.* 2006, **252**, 3812–3817.

38. Mulder W.H. and Sluyters J.H. *Electrochim Acta.* 1988, **33**, 303–310.

39. Rammelt U. and Reinhard G. *Electrochim Acta.* 1990, **35**, 1045–1049.

40. Ranganatha S., Venkatesha T.V. and Vathsala K. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**, 7377–7383.

41. Ahmad R., Ahmad Z., Khan A.U., Mastoi N.R. et al. *J Environ Chem Eng.* 2016, **4**, 4143–4164.

42. Shan A.Y., Ghazi T.I.M. and Rashid S.A. *Appl Catal A.* 2010, **389**, 1–8.

43. Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E. et al. *Appl Catal B.* 2001, **31**, 145–157.

Поступила 16.03.18
После доработки 17.04.18

Summary

Deep eutectic solvents (DESs) are nowadays considered to be very promising analogues of room temperature ionic liquids. DESs can make a significant contribution to the development of novel efficient, economic, and environmentally friendly processes, particularly in surface engineering and electroplating. The electrodeposition of Ni–TiO_2 composite coatings from an electrolyte based on a deep eutectic solvent, ethaline, has been studied in this work. Titania particles were introduced into the plating bath in the form of Degussa P 25 nano-powder. The content of titania in electro-deposited composite coatings was shown to depend on the stirring rate, the current density, and the TiO_2 concentration in the electrolyte; it can reach ~ 2.35 wt.%. Both the microstructure and the surface morphology of the obtained composite layers were characterised. The formation of the nanocrystalline nickel matrix was detected. The introduction of TiO_2 particles into nickel-based coatings resulted in an increase in the microhardness of deposits. The data obtained by electrochemical impedance spectra technique revealed an improvement in the corrosion resistance of coatings due to titania particles incorporation into deposits. The Ni–TiO_2 composite coatings manifested a photocatalytic activity towards the reaction of photochemical degradation of methylene blue organic dye in water solution.

Keywords: electrodeposition, nickel, titania, composite coating, deep eutectic solvent.

Временная эволюция амплитуд капиллярных волн на поверхности заряженной струи, движущейся относительно материальной диэлектрической среды

***С. О. Ширяева, А. И. Григорьев**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль, 150000, Россия, *e-mail: shir@uniyar.ac.ru*

Рассчитана временная эволюция амплитуд капиллярных волн произвольной симметрии на поверхности заряженной цилиндрической струи идеальной несжимаемой электропроводной жидкости, движущейся относительно идеальной несжимаемой диэлектрической среды, с учетом многомодовых начальных условий. Найдены аналитические выражения для временной эволюции амплитуд волн на струе, амплитудных значений гидродинамических потенциалов полей скоростей в струе и среде, а также электрического потенциала поля в окрестности струи. Проведена оценка характерного времени отрыва капли от струи. Исследована очередность возбуждения различных азимутальных мод.

Ключевые слова: заряженная струя, внешняя среда, начальные условия, азимутальная симметрия, неустойчивость, капля.

УДК 77.051.15: 621.384.8
DOI: 10.5281/zenodo.1297939

ВВЕДЕНИЕ

Проблему изучения закономерностей разбиения струй на отдельные капли исследователи не обходили вниманием (см., например, [1–7]) полтора столетия. За это время обнаружено так много режимов распада струй, что стала актуальной проблема их классификации с обозначением физических причин распада [8–11]. В частности, оказалось, что режим распада зависит от симметрии волн на поверхности струи. Общие закономерности возбуждения первых двух осенесимметричных мод капиллярных волн на струе можно найти в [12–13], а фотографии таких мод в [14]. В итоге появилась проблема исследования устойчивости волн с произвольной симметрией на поверхности цилиндрической струи, описываемых функциями более общего вида по сравнению с осесимметричными, а именно $\sim \exp(im\varphi)\cdot\exp(ikz)\cdot\exp(st)$, где s – частота волн; t – время; φ – азимутальный угол; k – волновое число; m – азимутальное число. Осесимметричная волна отвечает случаю $m = 0$, а $m = 1$ и $m = 2$ – изгибной и деформационной волнам соответственно.

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Пусть струя радиуса R идеальной несжимаемой жидкости плотностью ρ_{in} движется с постоянной скоростью $\vec{U} = U\cdot\vec{e}_z$ ($\vec{e}_z$ – орт координаты z) относительно идеальной несжимаемой диэлектрической среды плотностью ρ_{ex}, диэлектрической проницаемости ε_d. На поверхности струи распределен заряд с поверхностной плотностью χ. Коэффициент поверхностного натяжения границы раздела сред σ. Задачу будем решать в цилиндрической системе координат, ось OZ совпадает с осью симметрии невозмущенной струи, а начало координат движется со скоростью струи.

Форму свободной поверхности струи (границы раздела сред) опишем уравнением:

$$r = R + \xi(\varphi, z, t): F(r,\varphi,z,t) \equiv$$
$$\equiv r - (R + \xi(\varphi, z, t)) = 0;$$

где $\xi(\varphi, z, t)$ – возмущение равновесной цилиндрической поверхности струи, происходящее из-за капиллярного волнового движения, генерируемого уже тепловым движением молекул жидкости [15]. Амплитуда таких волн весьма мала и по порядку величины определяется выражением $\sim\sqrt{\kappa T/\sigma}$, где κ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура [15].

Безразмерная амплитуда возмущения принимается в качестве малого параметра задачи: $\varepsilon \equiv \max\left|\xi(\varphi,z,t)\right|/R$.

Математическая формулировка задачи имеет вид по аналогии с [16]:

$$div\,\vec{u}_j = 0;\ \frac{\partial\vec{u}_j}{\partial t} + (\vec{u}_j\cdot\nabla)\vec{u}_j = -\frac{1}{\rho_j}\nabla P_j;$$

$$(j = in, ex);$$

$$div\,\vec{E}(\vec{r},t) = 0;$$

граничные условия:

$$r \to \infty: \qquad \vec{u}_{ex} \to -\vec{U}; \; r \to 0: u_{in} \to 0$$

$$F(\vec{r},t) = 0; \; \frac{dF(\vec{r},t)}{dt} = \frac{\partial F(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{u}_j \cdot \nabla F(\vec{r},t) = 0;$$

$$p_{in}(\vec{r},t) - p_{ex}(\vec{r},t) + p_E(\vec{r},t) - p_\sigma(\vec{r},t) = 0;$$

$$p_E(\vec{r},t) = \frac{\varepsilon_d}{8\pi}\left(\vec{E}(\vec{r},t)\right)^2; \; p_\sigma(\vec{r},t) = \sigma \, div \, \vec{n}(\vec{r},t);$$

$$\vec{n}(\vec{r},t) = \left(\frac{\nabla F(\vec{r},t)}{\left|\nabla F(\vec{r},t)\right|}\right); \; \vec{\tau}(\vec{r},t) \cdot \vec{E}(\vec{r},t) = 0;$$

$\vec{\tau}(\vec{r},t)$ и $\vec{n}(\vec{r},t)$ – орты касательной и нормали к возмущенной поверхности струи; $u_j \equiv u_j(\vec{r},t)$ и $P_j = P_j(\vec{r},t)$ – поля скоростей течения жидкости и гидродинамических давлений в струе ($j = in$) и во внешней среде ($j = ex$).

Для участка струи длиной, равной длине волны λ:

$$\int_a^{a+\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{R+\xi} r dr d\varphi dz = \pi\lambda;$$

$$\frac{1}{4\pi} \int_a^{a+\lambda} \int_0^{2\pi} \frac{\vec{n}(\vec{r},t) \cdot \vec{E}(\vec{r},t)}{\vec{n}(\vec{r},t) \cdot \vec{e}_r} r d\varphi dz = 2\pi\chi\lambda; \qquad (1)$$

где $\vec{e}_r$ – орт радиальной координаты.

Примем, что в начальный момент времени возмущение цилиндрической поверхности струи представлено в виде суперпозиции конечного спектра волн с разными волновыми k_l и азимутальными числами $m_{l,j}$:

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

$$= \varepsilon \sum_{l \in \Omega} \sum_{j \in \Xi} (\zeta_{l,j} \cdot \exp(i m_{l,j} \varphi) + \bar{\zeta}_{l,j} \cdot \exp(-i m_{l,j} \varphi)) \cdot \exp(i k_l z);$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \xi(\varphi, z, 0) = 0; \qquad (2)$$

где Ω – спектр волновых чисел и изначально возбужденных волн; Ξ – спектр азимутальных чисел для каждого фиксированного волнового числа k_l; $\zeta_{l,j}$ – амплитуды изначально возбужденных мод.

Все нижеследующие расчеты будем проводить в безразмерных переменных, где $R = \rho_{in} = \sigma = 1$.

СКАЛЯРИЗАЦИЯ ЗАДАЧИ

В рамках модели потенциального течения жидкости в квазиэлектростатическом приближении представим поле скоростей и вектор напряженности в виде градиентов гидродинамического [17] и электрического [18] потенциалов соответственно:

$$\vec{u}_j(\vec{r},t) = \nabla \psi_j(\vec{r},t); (j = in, ex); \; \vec{E}(\vec{r},t) = -\nabla \Phi(\vec{r},t).$$

С учетом этих формул уравнения непрерывности скорости и электрического поля переходят в уравнения Лапласа:

$$\Delta \psi_j(\vec{r},t) = 0; \; \Delta \Phi(\vec{r},t) = 0.$$

Уравнения Эйлера легко интегрируются, и в результате получаются выражения для гидродинамических давлений внутри струи и во внешней среде:

$$p_j(\vec{r},t) = p_{0,j} - \rho_j \left(\frac{\partial \psi_j(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{(\nabla \psi_j(\vec{r},t))^2}{2} \right).$$

Естественные условия для потенциалов на оси и на бесконечности преобразуются к виду:

$$r \to \infty: \quad \psi_{ex} \to -Uz; \; \nabla\Phi \to 0; \; r \to 0: \psi_{in} \to 0.$$

Граничные условия на поверхности струи также переформулируются в условия на потенциалы ψ_{in}, ψ_{ex}, Φ.

Кинематические условия на поверхности струи примут вид:

$$\frac{\partial F(\vec{r},t)}{\partial t} + \nabla \psi_j(\vec{r},t) \cdot \nabla F(\vec{r},t) = 0.$$

Отсутствие тангенциальной компоненты вектора напряженности электрического поля на поверхности струи преобразуется в условие ее эквипотенциальности:

$$\Phi = \text{const}.$$

Динамическое граничное условие задачи (1) не меняет своего вида, только давление электрических сил записывается через электрический потенциал:

$$P_E(\vec{r},t) = \frac{\varepsilon_d}{8\pi} (\nabla \Phi(\vec{r},t))^2.$$

Задача решается асимптотическим методом многих временных масштабов в линейном приближении по малому параметру ε [19]. Все искомые функции будут зависеть от разных временных масштабов, определяемых через малый параметр ε: $T_p = \varepsilon^p t$; (p = 0, 1, 2,..). Производная по времени вычисляется по правилу [19–20]:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \varepsilon^0 \frac{\partial}{\partial T_0} + \varepsilon^1 \frac{\partial}{\partial T_1} + O(\varepsilon^2)... \qquad (3)$$

Представим искомые функции в виде разложений по малому параметру задачи [20]:

$$\psi_{in}(r, \varphi, z, T_0, T_1) =$$

$$= \varepsilon \psi_{in}^{(1)}(r, \varphi, z, T_0, T_1) + O(\varepsilon^2); \qquad (4)$$

$$\psi_{ex}(r,\varphi,z,T_0,T_1) =$$
$$= \psi_{ex}^{(0)}(z) + \varepsilon\psi_{ex}^{(1)}(r,\varphi,z,T_0,T_1) + O(\varepsilon^2);$$
$$\Phi(r,\varphi,z,T_0,T_1) =$$
$$= \Phi^{(0)}(r) + \varepsilon\Phi^{(1)}(r,\varphi,z,T_0,T_1) + O(\varepsilon^2);$$
$$\xi(\varphi,z,T_0,T_1) = \varepsilon\cdot\xi^{(1)}(\varphi,z,T_0,T_1) + O(\varepsilon^2).$$

Верхний индекс в скобках указывает на порядок малости соответствующей компоненты.

В виде аналогичных разложений представим входящие в динамическое граничное условие давления на поверхности струи:

$$p_{in} = p_{in}^{(0)} + \varepsilon p_{in}^{(1)} + O(\varepsilon^2);$$
$$p_{ex} = p_{ex}^{(0)} + \varepsilon p_{ex}^{(1)} + O(\varepsilon^2);$$
$$p_E = p_E^{(0)} + \varepsilon p_E^{(1)} + O(\varepsilon^2);$$
$$p_\sigma = p_\sigma^{(0)} + \varepsilon p_\sigma^{(1)} + O(\varepsilon^2). \qquad (5)$$

Подставив разложения (3)–(5) в систему уравнений граничных и начальных условий скаляризованной задачи и группируя слагаемые при соответствующих степенях малого параметра ε, разобьем исходную задачу на краевые задачи нулевого и первого порядков малости.

ЗАДАЧА НУЛЕВОГО ПОРЯДКА МАЛОСТИ

Эта задача описывает невозмущенное равновесное состояние системы: цилиндрическую струю, движущуюся относительно среды с постоянной скоростью:

$$\vec{U} = U\,\vec{e}_z.$$

Во введенной системе координат, движущейся вместе со струей, сама струя остается неподвижной, а внешняя среда движется со скоростью $\vec{U}$. Очевидно, что потенциал скорости внешней среды в равновесном состоянии будет иметь вид:

$$\psi_{ex}^{(0)} = -Uz.$$

Распределение электрического потенциала в окрестности цилиндрической струи определяется следующей краевой задачей нулевого порядка малости:

$$\Delta\Phi^{(0)} = 0$$
$$r \to \infty: \quad \nabla\Phi^{(0)\text{тм}}\ 0;$$

что означает стремление к нулю напряженности поля цилиндрической струи на бесконечном удалении от нее:

$$r = 1: \ \Phi^{(0)} = \text{const};$$
$$-\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_a^{a+\lambda} \partial_r\Phi^{(0)} d\varphi dz = 2\pi\lambda\chi_0.$$

Интегральное условие означает сохранность заряда на длине капиллярной волны струи. Здесь и в дальнейшем для упрощения записи будем использовать для обозначения знака частной производной по некой координате x не $\frac{\partial}{\partial x}$, а символ ∂_x.

Решение выписанной задачи с учетом осевой симметрии равновесного состояния легко находится:

$$\Phi^{(0)}(r) = -4\,\pi\chi_0\log(r).$$

Динамическое граничное условие на равновесной поверхности струи:

$$r = 1: \ p_{in}^{(0)} - (-\frac{1}{2}U^2\rho_2 + p_{ex}^{(0)}) + \frac{\varepsilon_d}{8\pi}\left(\frac{\partial\Phi^{(0)}(r)}{\partial r}\right)^2 = 1$$

определяет разность давлений в среде и струе в равновесном состоянии:

$$p_{in}^{(0)} - p_{ex}^{(0)} = 1 - \frac{\rho_{ex}U^2}{2} - 2\pi\epsilon_d\chi^2.$$

ЗАДАЧА ПЕРВОГО ПОРЯДКА МАЛОСТИ

Математическая формулировка задачи первого порядка малости имеет вид:

$$\Delta\psi^{(1)}{}_{ex} = 0; \ \Delta\psi_{in}{}^{(1)} = 0; \ \Delta\Phi^{(1)} = 0;$$
$$r \to 0: \nabla\psi_{in}{}^{(1)} \to 0; \ r \to \infty: \nabla\psi_{ex}{}^{(1)} \to 0;$$
$$r \to \infty: \nabla\Phi^{(1)} \to 0;$$
$$\partial_r\psi_{in}{}^{(1)}\Big|_{r=1} - \partial_{T_0}\xi^{(1)} = 0;$$
$$\partial_r\psi_{ex}{}^{(1)}\Big|_{r=1} - \partial_{T0}\xi^{(1)} - (\partial_z\psi_{ex}{}^{(0)})(\partial_z\xi^{(1)}) = 0;$$
$$\left(-\partial_{T_0}\psi_{in}{}^{(1)} + \rho_{ex}\left(\partial_{T_0}\psi_{ex}{}^{(1)} + (\partial_z\psi_{ex}{}^{(0)})(\partial_z\psi_{in}{}^{(1)})\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\varepsilon_d}{4\pi}(\partial_r\Phi^{(0)})\left(\partial_r\Phi^1 + (\partial_{r,r}\Phi^{(0)})\xi^{(1)}\right) + \xi^{(1)} + \partial_{z,z}\xi^{(1)} + \partial_{\varphi,\varphi}\xi^{(1)}\right)\Bigg|_{r=1} = 0;$$
$$\Phi^{(1)}\Big|_{r=1} + \xi^{(1)}\partial_r\Phi^{(0)} = 0;$$

условие неизменности заряда на длине капиллярной волны:

$$-\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_a^{a+\lambda}\left(\xi^{(1)}\left(\partial_r\Phi^{(0)} + \partial_{r,r}\Phi^{(0)}\right) + \Phi^{(1)}\right)\Big|_{r=1} d\varphi dz = 0;$$

условие неизменности объема струи на длине капиллярной волны:

$$\int_0^{2\pi}\int_a^{a+\lambda}\xi^{(1)}d\varphi dz=0;$$

начальные условия:

$$\xi^{(1)}\Big|_{t=0}=\sum_{l\in\Xi_l}\sum_{m\in\Omega_{l,m}}\exp(ikz)(\zeta_{l,m}\exp(im\varphi)+\zeta c_{l,m}\exp(-im\varphi));$$

$$\frac{\partial\xi^{(1)}}{\partial t}\Big|_{t=0}=0.$$

Запишем решения уравнений Лапласа для гидродинамических и электрического потенциалов, гармонических по координатам (φ, z) и удовлетворяющих естественным граничным условиям [21] в виде:

$$\psi_{in}^{(1)}=\left(B_1(T_0,T_1)\cdot\exp(im\varphi)+B_2(T_0,T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\frac{I_m(kr)}{I_m(k)}\cdot\exp(ikz);$$

$$\psi_{ex}^{(1)}=\left(A_1(T_0,T_1)\cdot\exp(im\varphi)+A_2(T_0,T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\frac{K_m(kr)}{K_m(k)}\cdot\exp(ikz);$$

$$\Phi^{(1)}=\left(F_1(T_0,T_1)\cdot\exp(im\varphi)+F_2(T_0,T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\frac{K_m(kr)}{K_m(k)}\cdot\exp(ikz), \quad (6)$$

где $I_m(x)$ и $K_m(x)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода [21].

Волновое возмущение равновесной поверхности струи запишется аналогично:

$$\xi^{(1)}=\left[\alpha_1(T_0,T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\alpha_2(T_0,T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right]\exp(ikz).$$

Подставляя это выражение и выражение для $\psi_{in}^{(1)}$ в кинематическое граничное условие скаляризованной задачи и приравнивая коэффициенты при одинаковых экспонентах, найдем связь коэффициентов B_1, B_2 с амплитудами α_1 и α_2:

$$B_q(T_0,T_1)\cdot g_m(k)-\partial_{T_0}\alpha_q(T_0,T_1)=0;\ (q=1,\ 2);$$

$$g_m(k)=\frac{k\cdot I'_m(k)}{I_m(k)}. \quad (7)$$

$I'_m(k)$ – производная функции Бесселя по аргументу.

Из второго кинематического условия, используя выражение для возмущения поверхности струи и выражение для $\psi_{ex}^{(1)}$, аналогично находим связь коэффициентов A_1, A_2 с амплитудами α_1 и α_2:

$$A_q(T_0,T_1)\cdot h_m(k)+i\cdot k\cdot U\cdot\alpha_q(T_0,T_1)-\partial_{T_0}\alpha_q(T_0,T_1)=0;\ (q=1,\ 2); \quad (8)$$

где использовано обозначение: $h_m(k)=\dfrac{k\cdot K'_m(k)}{K_m(k)}$.

Связь коэффициентов F_1 и F_2 с амплитудами α_1 и α_2 получается после преобразования условия эквипотенциальности с учетом явного вида выражений для возмущения поверхности и электрического потенциала $\Phi^{(1)}$:

$$F_q(T_0,T_1)+\alpha_q(T_0,T_1)\cdot\partial_r\Phi^{(0)}\Big|_{r=1}=0;\ (q=1,\ 2). \quad (9)$$

При подстановке на возмущенной поверхности выражений для гидродинамических потенциалов $\psi_{in}^{(1)}$ и $\psi_{ex}^{(1)}$ и электрического потенциала в динамическое граничное условие получим соотношение:

$$\begin{gathered}-i\cdot k\cdot U\cdot A_q(T_0,T_1)\rho_{ex}-\varepsilon_d\cdot F_q(T_0,T_1)\cdot h_m(k)\cdot\chi_0+\\+\alpha_q(T_0,T_1)-k^2\alpha_q(T_0,T_1)-\\-m^2\alpha_q(T_0,T_1)-4\cdot\pi\cdot\varepsilon_d\cdot\chi_0^2\cdot\alpha_q(T_0,T_1)+\\+\rho_{ex}\cdot\partial_{T_0}A_q(T_0,T_1)-\partial_{T_0}B_q(T_0,T_1)=0;\\(q=1,\ 2).\end{gathered} \quad (10)$$

Уравнения (7)–(9) образуют линейную алгебраическую систему для коэффициентов A_q, B_q, F_q, решая которую получим их выражения через α_j:

$$\begin{gathered}A_q(T_0,T_1)=\frac{1}{h_m(k)}\left(\partial_{T_0}\alpha_q(T_0,T_1)-i\cdot k\cdot U\cdot\alpha_q(T_0,T_1)\right),\\B_q(T_0,T_1)=\frac{1}{g_m(k)}\partial_{T_0}\alpha_q(T_0,T_1),\\F_q(T_0,T_1)=4\cdot\pi\cdot\chi_0\cdot\alpha_q(T_0,T_1).\end{gathered} \quad (11)$$

Подставляя коэффициенты (11) в соотношения (10), получаем дифференциальное уравнение второго порядка для амплитуд $\alpha_q(T_0, T_1)$:

$$\begin{gathered}\partial_{T_0,T_0}\alpha_q(T_0,T_1)+\\+i\cdot k\cdot U\cdot\partial_{T_0}\alpha_q(T_0,T_1)\gamma_m(k)+\omega_0^2\alpha_q(T_0,T_1)=0;\end{gathered} \quad (12)$$

$$\omega_0^2=\frac{g_m(k)}{1-\rho_{ex}\dfrac{g_m(k)}{h_m(k)}}\left(k^2+m^2-1+\frac{k^2\cdot We}{h_m(k)}+w\left(1+h_m(k)\right)\right);$$

$$w\equiv4\pi\varepsilon_d\cdot\chi_0^2;\ We\equiv\rho_{ex}U^2;$$

$$\gamma_m(k)=\frac{2\rho_{ex}g_m(k)}{h_m(k)-\rho_{ex}g_m(k)}.$$

Уравнение (12) является эволюционным, определяющим зависимость $\alpha_q(T_0, T_1)$ от временного масштаба T_0. Путем подстановки в него проекта решений в виде гармонической функции $\alpha_q \sim \exp(i\omega T_0)$ получим дисперсионное уравнение:

$$\omega^2+kU\gamma_m(k)\omega-\omega_0{}^2=0. \quad (13)$$

Решениями дисперсионного уравнения (13) будут корни ω_1 и $-\omega_2$:

$$\omega_1(k,m)=\frac{1}{2}kU\gamma_m(k)+\sqrt{\omega_0^2+0,25\left(kU\gamma_m(k)\right)^2}; \quad (14)$$

$$\omega_2(k,m)=-\frac{1}{2}kU\gamma_m(k)+\sqrt{\omega_0^2+0,25\left(kU\gamma_m(k)\right)^2}.$$

Частоты (14) могут быть как вещественными, так и комплексными в зависимости от знака подкоренного выражения. Если оно становится отрицательным, то у частот появляются мнимые части, а соответствующие им волны теряют устойчивость. Мнимая часть комплексной частоты определяет инкремент экспоненциального нарастания амплитуды волны. Так как подкоренные выражения у обоих решений дисперсионного уравнения одинаковы, то и условия проявления неустойчивости для обеих волн будут одинаковыми.

Запишем общее решение уравнения (12) в виде:

$$\alpha_q(T_0,T_1)=A\cdot\exp(iT_0\,\omega_1)\cdot\alpha_q(T_1)+$$
$$+B\cdot\exp(iT_0\,\omega_2)\cdot\alpha_q(T_1);$$

где $A\cdot\alpha_q(T_1)$ и $B\cdot\alpha_q(T_1)$ – функции, описывающие зависимости амплитуд от масштаба времени T_1, определяются в задаче следующего порядка малости.

Используя решения (6) и соотношения между коэффициентами (11) после некоторых преобразований и переобозначений функций, определяющих зависимость решений от временного масштаба T_1, приведем выражения для потенциалов и возмущения поверхности к следующему виду:

$$\xi^{(1)}=\left(A(T_1)\exp(im\varphi)+\overline{A}(T_1)\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz-T_0\omega_1)]+$$
$$+\left(B(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{B}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz+T_0\omega_2)];$$
$$\psi_{in}^{(1)}=-\frac{\mathrm{i}}{g_m(k)}\Big(\omega_1\left(A(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{A}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz-T_0\omega_1)]-$$
$$-\omega_2\left(B(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{B}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz+T_0\omega_2)]\Big)\frac{I_m(kr)}{I_m(k)};$$
$$\psi_{ex}^{(1)}=-\frac{i}{h_m(k)}\Big(\left((\omega_1+kU)\left(A(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{A}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz-T_0\omega_1)]-\right.$$
$$\left.-(\omega_2-kU)\left(B(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{B}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz+T_0\omega_2)]\right)\frac{K_m(kr)}{K_m(k)};$$
$$\Phi^{(1)}=4\pi\chi\Big(\left(A(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{A}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz-T_0\omega_1)]+$$
$$+\left(B(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{B}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\right)\exp[i(kz+T_0\omega_2)]\Big)\frac{K_m(kr)}{K_m(k)}, \quad (15)$$

где ω_1 и $-\omega_2$ определяются выражениями (14), вид функций $A(T_1)$, $B(T_1)$ и комплексно сопряженных к ним функций $\overline{A}(T_1),\overline{B}(T_1)$ определяется в задаче следующего порядка малости.

Заметим, что общие решения для потенциалов и возмущения поверхности следует писать в виде суперпозиции частных решений (15) для всех возможных значений волнового числа k и азимутального числа m, то есть в виде интеграла по k и суммы по m.

АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА МАЛОСТИ

Анализ решений дисперсионного уравнения проведем численно.

На рис. 1 приведены зависимости от волнового числа k вещественных и мнимых частей обеих частот ω_1 и ω_2, определяемых (14), для основной осесимметричной моды (m = 0) капиллярных волн поверхности струи (на границе раздела сред) при различных значениях скорости движения струи U. Цифрами 1–3 обозначены частоты капиллярных волн, а цифрами 4–6 – инкременты в тех областях значений физических параметров, в которых капиллярные волны теряют устойчивость. Согласно (14), аналитические выражения частот ω_1 и ω_2 состоят из двух слагаемых: всегда вещественного (при любых значениях входящих величин) первого слагаемого ~ $kU\gamma_m(k)$ и второго слагаемого, радикала, который в зависимости от значений физических параметров может быть как вещественным, так и мнимым. Условием появления мнимой компоненты частоты (инкремента) или реализации неустойчивости волны является переход через ноль выражения, стоящего под радикалом. На рис. 1 первые компоненты частоты изображены почти прямыми линиями в малой (сомножитель $\gamma_m(k)$ порядка тысячной доли единицы) окрестности оси абсцисс: на рис. 1а эти линии лежат в области отрицательных значений Reω, а на рис. 1б – в области положительных Reω. Своим происхождением эти ветви частоты обязаны наличию движения струи относительно материальной среды и при равной нулю скорости обращаются в ноль. При разных по величине скоростях струи (см. рис. 1) соответствующие линии различаются на толщину линии. Эти ветви кончаются быстрым ростом частоты, когда подрадикальное выражение становится положительным.

Рис. 1а и 1б в остальном одинаковы (см. (14)), а на рис. 2 и 3 ограничимся изображением только ω_1.

Из рис. 1 следует, что при ε_{ex} = 1, χ_0 = 0, ρ_{ex} = 0,001 и различных скоростях неустойчивы длинные капиллярные волны и с увеличением скорости струи расширяется зона неустойчивости за счет смещения правой границы. При этом также увеличиваются инкременты, то есть с увеличением скорости движения струи неустойчивость развивается быстрее. Неустойчивость

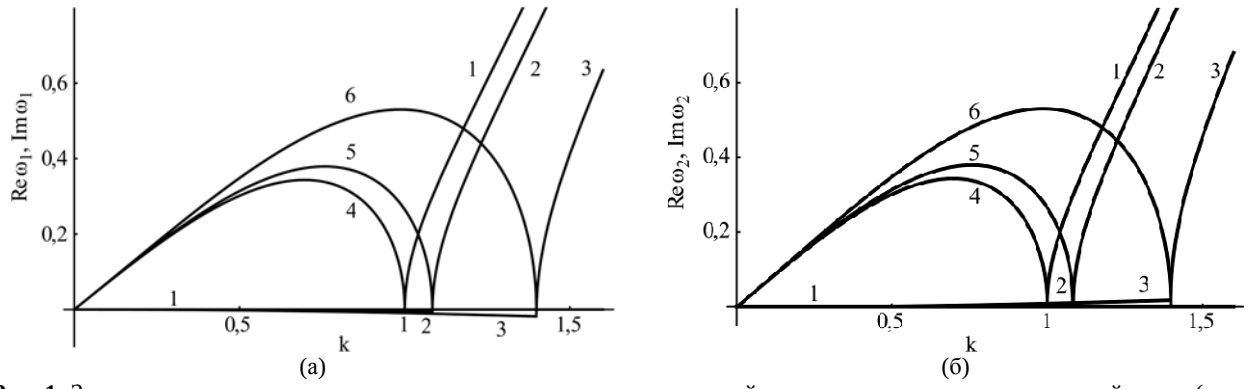


Рис. 1. Зависимость от волнового числа вещественных и мнимых частей частот волн для осесимметричной моды (m = 0). Линии: *1* и *4* – U = 0; *2* и *5* – U = 15; *3* и *6* – U = 30. Линии *1–3* – это Re ω; линии *4–6* – это *Im* ω. Рассчитано при m = 0, ε_{ex} = 1, χ_0 = 0, ρ_{ex} = 0,001. Для ω_1 (а); для ω_2 (б).

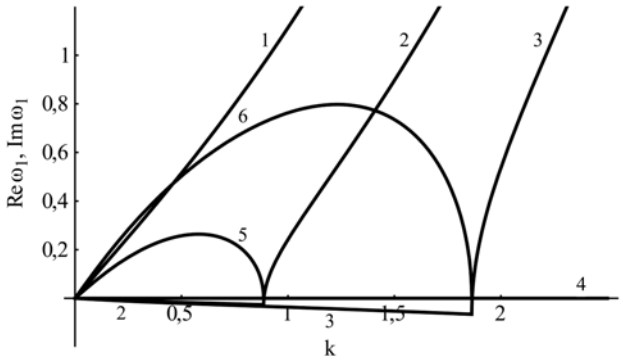


Рис. 2. Зависимость от волнового числа вещественных и мнимых частей частоты волны ω_1 для изгибной моды (m = 1). Линии: *1* и *4* – U = 0; *2* и *5* – U = 40; *3* и *6* – U = 50. Линии *1–3* – это Re ω_1; линии *4–6* – это *Im* ω_1. Рассчитано при m = 1, ε_{ex} = 1, χ_0 = 0, ρ_{ex} = 0,001.

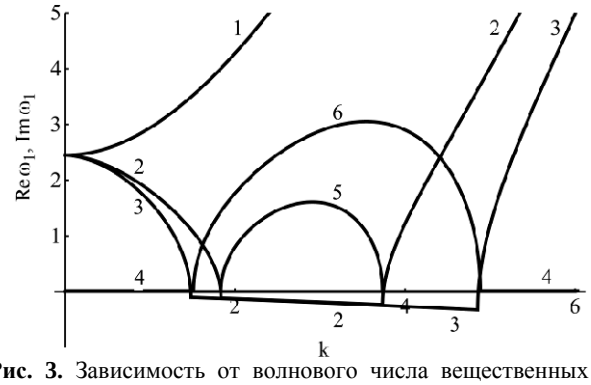


Рис. 3. Зависимость от волнового числа вещественных и мнимых частей частоты волны ω_1 для деформационной моды (m = 2). Линии: *1* и *4* – U = 0; *2* и *5* – U = 75; *3* и *6* – U = 80. Линии *1–3* – это Re ω_1; линии *4–6* – это *Im* ω_1. Рассчитано при $m = 2$, ε_{ex} = 1, χ_0 = 0.

развивается в основном под действием капиллярных сил [4], вклад аэродинамических сил незначителен. Короткие капиллярные волны устойчивы.

На рис. 2 приведены те же зависимости, что и на рис. 1, но для изгибной моды (m = 1) капиллярных волн. В качественном отношении ход кривых такой же, как на рис. 1, но при нулевой скорости изгибная мода остается устойчивой. Как и для осесимметричной моды, с ростом скорости зона неустойчивости увеличивается за счет смещения правой границы зоны неустойчивости, растут и величины инкрементов.

На рис. 3 приведены аналогичные вышеприведенным зависимости для деформационной моды (m = 2). В отличие от предыдущих случаев для деформационной моды длинные капиллярные волны устойчивы, то есть малые значения k – это зона устойчивости. Зона неустойчивости появляется в окрестности $k \approx 3$. В этом случае имеем дело с аэродинамической неустойчивостью [22]. При нулевой скорости аэродинамическая неустойчивость, естественно, не реализуется. В остальном влияние скорости движения струи полностью аналогично рассмотренным ранее ситуациям мод с m = 0 и m = 1.

На рис. 4 представлены зависимости от поверхностной плотности заряда χ_0 вещественной и мнимой частей частоты ω_1 для осесимметричной моды (m = 0) капиллярных волн на поверхности струи при различных значениях волнового числа k.

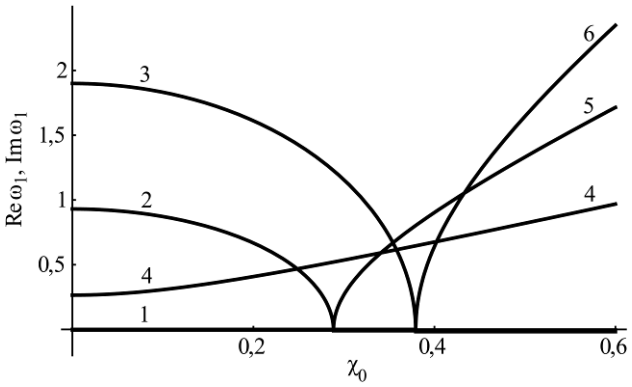


Рис. 4. Зависимость вещественных и мнимых частей частоты ω_1 от поверхностной плотности заряда на струе при различных волновых числах для осесимметричной моды (m = 0). Линии: *1* и *4* – k = 1; *2* и *5* – k = 1,5; *3* и *6* – k = 2. Линии *1–3* – это Re ω_1; линии *4–6* – это *Im* ω_1. Рассчитано при m = 0, ε_{ex} = 1, U = 15, ρ_{ex} = 0,001.

Из рис. 4 видно, что при k = 1 волна неустойчива на всем диапазоне изменения заряда. Неустойчивость более коротких волн реализуется при превышении зарядом некоторой

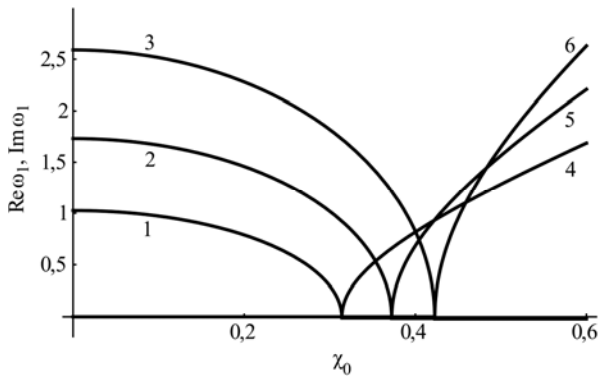


Рис. 5. Зависимость вещественных и мнимых частей частоты ω_1 от поверхностной плотности заряда на струе при различных волновых числах для изгибной моды (m = 1). Линии: *1* и *4* – k = 1; *2* и *5* – k = 1,5; *3* и *6* – k = 2. Линии *1–3* – это Re ω_1; линии *4–6* – это *Im* ω_1. Рассчитано при m = 1, ε_{ex} = 1, U = 15, ρ_{ex} = 0,001.

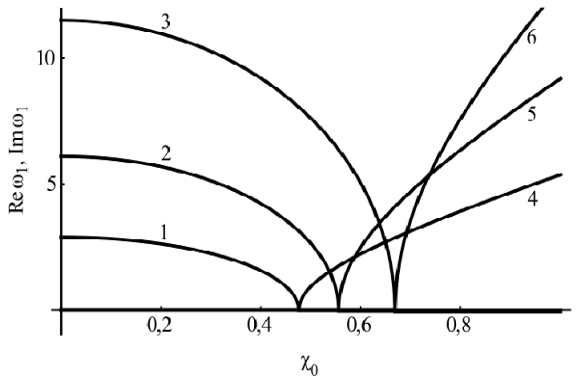


Рис. 6. Зависимость вещественных и мнимых частей частоты ω_1 от поверхностной плотности заряда на струе при различных волновых числах для деформационной моды (m = 2): Линии: *1* и *4* – k = 1; *2* и *5* – k = 3; *3* и *6* – k = 5. Линии *1–3* – это Re ω_1; линии *4–6* – это *Im* ω_1. Рассчитано при m = 2, ε_{ex} = 1, U = 15, ρ_{ex} = 0,001.

конечной величины. С ростом волнового числа граница реализации неустойчивости смещается в область больших значений плотностей поверхностного заряда.

На рис. 5 и 6 изображены аналогичные зависимости для изгибной (m = 1) и деформационной (m = 2) моды. Зависимости частоты ω_1 от зарядового параметра в представленных графиках аналогичны полученным ранее для осесимметричной моды.

Расчеты показывают, что существует и заметная зависимость вещественной и мнимой частей частоты от плотности внешней среды.

УДОВЛЕТВОРЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Решение для возмущения поверхности должно удовлетворять начальным условиям. Подставим решение для возмущения $\xi^{(1)}$ в начальное условие для возмущения поверхности. Распишем сначала левую часть выражения:

$$\xi^{(1)}(\varphi,z,T_0,T_1)\Big|_{T_0,T_1=0}=$$

$$=\sum_{m=0}^{\infty}\int_0^{\infty}\Big(\Big(A(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{A}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\Big)\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]+$$

$$+\Big(B(T_1)\cdot\exp(im\varphi)+\overline{B}(T_1)\cdot\exp(-im\varphi)\Big)\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\Big)dk\Big|_{T_0,T_1=0}=$$

$$=\sum_{m=0}^{\infty}\int_0^{\infty}\Big(\exp(im\varphi)\big(A(T_1)+B(T_1)\big)\Big|_{T_1=0}+\cdot\exp(-im\varphi)\Big(\overline{A}(T_1)+\overline{B}(T_1)\Big)\Big|_{T_1=0}\Big)\exp(ikz)dk. \tag{16}$$

Подставив $\xi^{(1)}$ в левую часть начального условия для возмущения поверхности, умножив полученное равенство на $\cdot\exp(im'\varphi)$ и $\cdot\exp(-ik'z)$ и интегрируя по z в пределах от $-\infty$ до ∞, по φ от $-\pi$ до π получим:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ik'z)\int_{-\pi}^{\pi}\cdot\exp(-im'\varphi)$$

$$\Bigg(\sum_{m=0}^{\infty}\int_0^{\infty}\Big(\exp(im\varphi)\big(A(T_1)+B(T_1)\big)\Big|_{T_1=0}+$$

$$+\cdot\exp(-im\varphi)\Big(\overline{A}(T_1)+\overline{B}(T_1)\Big)\Big|_{T_1=0}\Big)\cdot\exp(ikz)dk\Bigg)d\varphi dz=$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ik'z)\int_{-\pi}^{\pi}\exp(-im'\varphi)\Bigg(\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\Big(\zeta_{l,j}\exp(im_{l,j}\varphi)+\overline{\zeta}_{l,j}\exp(-im_{l,j}\varphi)\Big)\cdot\exp(ik_lz)\Bigg)d\varphi dz.$$

Воспользуемся интегральными представлениями δ-функции и δ-символа Кронекера:

$$\delta_{m,n}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[i(m-n)\varphi]\,d\varphi;$$

$$\delta(|k-k'|)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[i(k'-k)z]\,dz$$

и преобразуем выражение (16):

$$\sum_{m=0}^{\infty}\int_0^{\infty}\Big(\delta_{m,m'}\big(A\cdot\alpha_1(T_1)+B\cdot\alpha_1(T_1)\big)\Big|_{T_1=0}+$$

$$+\delta_{m,-m'}\Big(\overline{A}(T_1)+\overline{B}(T_1)\Big)\Big|_{T_1=0}\Big)\delta(|k-k'|)dk=$$

$$=\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\Big(\zeta_{l,j}\delta_{m',m_{l,j}}+\overline{\zeta}_{l,j}\,\delta_{m',-m_{l,j}}\Big)\delta(|k'-k_l|).$$

Используя свойства δ-функции и δ-символа Кронекера, получим уравнение:

$$\Big(A\alpha_{1,k',m'}(T_1)+B\alpha_{1,k',m'}(T_1)+\overline{A}\alpha_{1,k',-m'}(T_1)+\overline{B}\alpha_{1,k',-m'}(T_1)\Big)\Big|_{T_1=0}=$$

$$=\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\zeta_{l,j}\delta_{m',m_{l,j}}\cdot\delta(|k'-k_l|)+$$

$$+\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\overline{\zeta}_{l,j}\,\delta_{m',-m_{l,j}}\cdot\delta(|k'-k_l|). \tag{17}$$

Выполняя аналогичные операции с выражением (2) для производной от $\xi^{(1)}$, запишем второе уравнение:

$$\Big(-A\omega_1(k',m')\cdot\alpha_{1,k',m'}(T_1)-\overline{A}\omega_1(k',-m')\cdot\alpha_{1,k',-m'}(T_1)+$$

$$+\omega_2(k',m')B\alpha_{1,k',m'}(T_1)+\omega_2(k',-m')\overline{B}\alpha_{1,k',-m'}(T_1)\Big)\Big|_{T_1=0}=0. \tag{18}$$

В результате решения систем (17) и (18) найдем коэффициенты $A, \overline{A}, B, \overline{B}$:

$$A = \frac{\omega_2(k,m)}{(\omega_2(k,m)+\omega_1(k,m))}\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\zeta_{l,j}\,\delta_{m,m_{l,j}}\,\delta\left(\left|k-k_l\right|\right);$$

$$B = \frac{\omega_1(k,m)}{(\omega_2(k,m)+\omega_1(k,m))}\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\zeta_{l,j}\,\delta_{m,m_{l,j}}\,\delta\left(\left|k-k_l\right|\right). \quad (19)$$

Используя (19) и (15), получим окончательный вид решений первого порядка малости, удовлетворяющих начальным условиям:

$$\xi^{(1)}(\varphi,z,T_0,T_1) = \sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\left(\alpha_{l,j}(T_1)\exp(i\cdot m_{l,j}\varphi)+\overline{\alpha}_{l,j}(T_1)\exp(-i\cdot m_{l,j}\varphi)\right)\times$$
$$\times\left(\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]+d_{l,j}\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\right)+\text{к.с.};$$

$$\psi_1^{(1)}(r,\varphi,z,T_0,T_1) =$$
$$= -i\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}b_{l,j}\left(\alpha_{l,j}(T_1)\exp(i\cdot m_{l,j}\varphi)+\overline{\alpha}(T_1)_{l,j}\exp(-i\cdot m_{l,j}\varphi)\right)\times$$
$$\times\left(\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]-\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\right)\frac{I_{m_{l,j}}(k_l r)}{I_{m_{l,j}}(k_l)}+\text{к.с.};$$

$$\psi_2^{(1)}(r,\varphi,z,T_0,T_1) =$$
$$= -i\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\left(\alpha_{l,j}(T_1)\exp(i\cdot m_{l,j}\varphi)+\overline{\alpha}_{l,j}(T_1)\exp(-i\cdot m_{l,j}\varphi)\right)\times$$
$$\times\left(f_{l,j}^{(1)}\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]-f_{l,j}^{(2)}d_{l,j}\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\right)\frac{K_{m_{l,j}}(k_l r)}{K_{m_{l,j}}(k_l)}+\text{к.с.};$$

$$\Phi^{(1)}(r,\varphi,z,T_0,T_1) =$$
$$= 4\pi\chi\sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\left(\alpha_{l,j}(T_1)\exp(i\cdot m_{l,j}\varphi)+\overline{\alpha}_{l,j}(T_1)\exp(-i\cdot m_{l,j}\varphi)\right)\times$$
$$\times\left(\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]+d_{l,j}\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\right)\frac{K_{m_{l,j}}(k_l r)}{K_{m_{l,j}}(k_l)}+\text{к.с.} \quad (20)$$

Чтобы избежать излишней громоздкости, буквами «*к.с.*» мы обозначили слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным. Кроме того, в (20) комплексное сопряжение (при записи внутристрочных выражений под суммами) обозначено горизонтальной чертой. Для сокращения записи использованы следующие обозначения

$$\omega_1(l,j)\equiv\omega_1(k_l,m_j),\ \omega_2(l,j)\equiv\omega_2(k_l,m_j);$$

$$\alpha_{i.j}(T_1)\equiv\frac{\omega_2(l,j)}{(\omega_2(l,j)+\omega_1(l,j))}\zeta_{l.j}(T_1);$$

$$d_{i.j}\equiv\frac{\omega_1(l,j)}{\omega_2(l,j)};\ b_{i.j}\equiv\frac{\omega_1(l,j)}{g_{m_{l,j}}(k_l)};$$

$$f_{l,j}^{(1)}\equiv\frac{\omega_1(l,j)+k_l U}{h_{m_{l,j}}(k_l)};\ f_{l,j}^{(2)}\equiv\frac{\omega_2(l,j)-k_l U}{h_{m_{l,j}}(k_l)}. \quad (21)$$

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРНОГО ВРЕМЕНИ РАЗВИТИЯ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Знание решений первого порядка малости, удовлетворяющих начальным условиям, позволяет провести разумные оценки характерного времени развития неустойчивости струи при появлении у частот мнимых компонент.

Исходить будем из выражения (20) возмущения равновесной поверхности струи:

$$\xi^{(1)}(\varphi,z,T_0,T_1) =$$
$$= \sum_{l\in\Omega}\sum_{j\in\Xi_l}\left(\alpha_{l,j}(T_1)\exp(i\cdot m_{l,j}\varphi)+\overline{\alpha}_{l,j}(T_1)\exp(-i\cdot m_{l,j}\varphi)\right)\times$$
$$\times\left(\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]+d_{l,j}\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\right)+\text{к.с.}$$

В этом выражении следует прежде всего оценить порядок величины коэффициентов $d_{l,j}$ и $\alpha_{i.j}(T_1)$ согласно (21). Подставив $\omega_1(k_l, m_j)$ и $\omega_2(k_l, m_j)$ из (21) в выражения для $d_{l,j}$ и $\alpha_{i.j}(T_1)$ с учетом того, что для струи жидкости в воздухе при нормальных условиях $\gamma_m(k) << 1$ и несложно найти:

$$\alpha_{i.j}(T_1)\equiv\frac{\sqrt{\omega_0^2+0,25\left(kU\gamma_m(k)\right)^2}-\frac{1}{2}kU\gamma_m(k)}{2\sqrt{\omega_0^2+0,25\left(kU\gamma_m(k)\right)^2}}\zeta_{l.j}(T_1)\approx$$

$$\approx\left[\frac{1}{2}-\frac{kU\gamma_m(k)}{4\omega_0\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{kU\gamma_m(k)}{2\omega_0}\right)^2\right)}\right]\zeta_{l.j}(T_1)\approx\frac{\zeta_{l.j}(T_1)}{2};$$

$$d_{i.j}\equiv\frac{\omega_1(l,j)}{\omega_2(l,j)}\approx 1+\frac{kU\gamma_m(k)}{\omega_0}\approx 1.$$

Далее получим:

$$\xi^{(1)}(\varphi,z,T_0,T_1)\sim$$
$$\sim\zeta_{l.j}(T_1)\left(\exp[i(kz-T_0\omega_1(k,m))]+\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))]\right)+\text{к.с.}\sim$$
$$\sim\zeta_{l.j}\cdot\exp[i(kz+T_0\omega_2(k,m))].$$

Здесь учтено, что, хотя выражения (20) определены в виде сумм по волновым и азимутальным числам начального возмущения, все же очевидно: характерное время определится волной с максимальным инкрементом. Различие начальных амплитуд отдельных волн может играть роль только при равенстве инкрементов.

Когда частота волны становится комплексной, то ее амплитуда начнет расти по порядку величины по закону:

$$\xi^{(1)}(\varphi,z,t_1)\sim\zeta_{l.j}\cdot\exp[t\cdot\operatorname{Im}\omega_0(k,m))]. \quad (22)$$

Проведем оценку характерного времени отделения капли от струи (времени реализации неустойчивости нулевой азимутальной моды (m = 0)). Следует отметить, что отрыв капли от струи происходит за счет реализации неустойчивости осесимметричной (m = 0) моды (перетяжечной) капиллярных волн (так как неустойчивость изгибной моды ведет лишь к изгибу, а неустойчивость деформационной – к деформации).

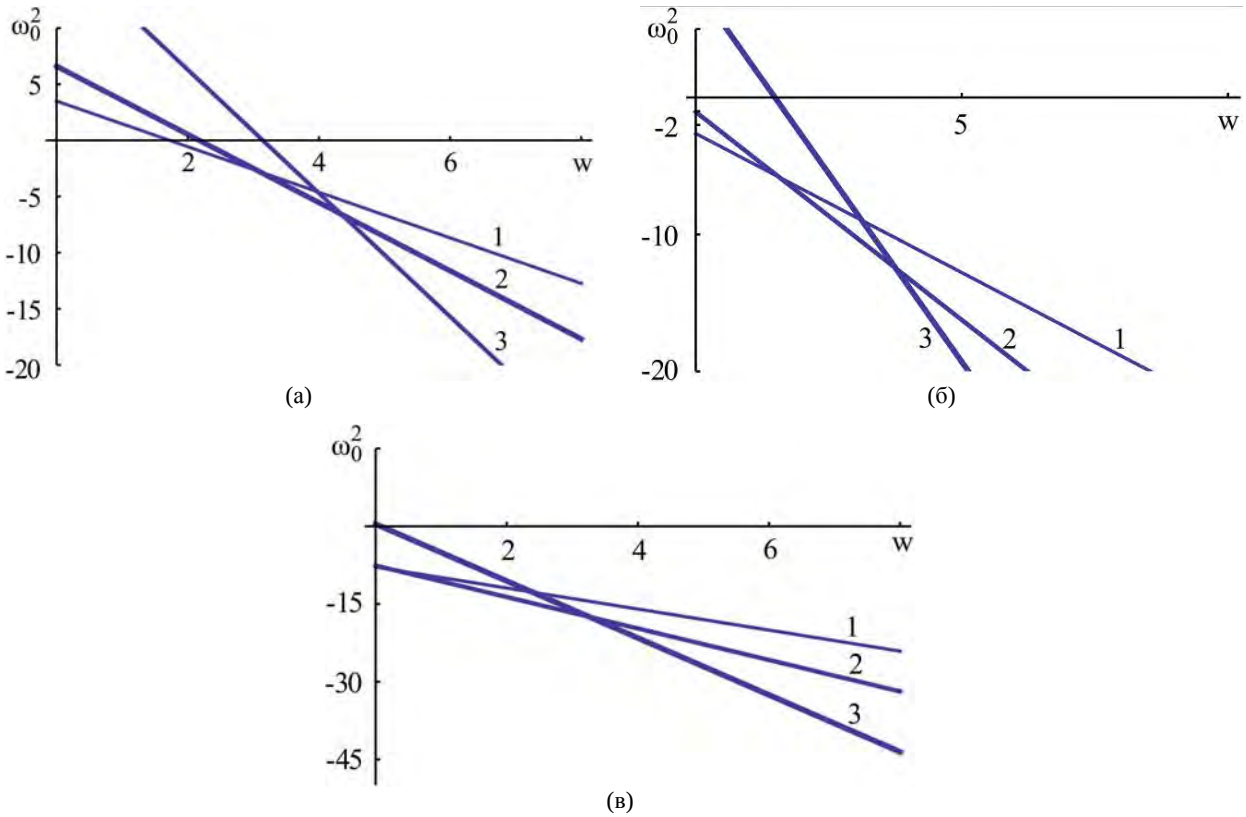


Рис. 7. Зависимость ω_0^2 от величины зарядового параметра W для первых трех азимутальных мод и различных значений параметра Вебера, рассчитанная при k = 2; ρ_{ex} = 0,001, ε_d = 1. Кривая *1* соответствует m = 0; кривая *2* – m = 1; кривая *3* – m = 2. (а) We = 0,3; (б) We = 3; (в) We = 5,3.

Выражение (22) записано в безразмерном виде. При принятом обезразмеривании амплитуда начальной деформации ζ, как и текущая амплитуда ξ, обезразмеривается делением на радиус струи R, инкремент и частота волны – делением на комбинацию $\omega_* \equiv \sqrt{\sigma / \rho_{in} R^3}$, а время – делением на обратную комбинацию $t_* \equiv \sqrt{\rho_{in} R^3 / \sigma}$. Таким образом, величина единицы обезразмеривания времени будет зависеть от радиуса струи, плотности и величины коэффициента поверхностного натяжения.

Как показывают оценки по порядку величины, начальная амплитуда капиллярных волн на струе $\sim \sqrt{\kappa T / \sigma}$ [15], или ~ 0,1 нм. Тогда для струи воды радиуса R = 1 мм получим $\omega_* \approx 2 \cdot 10^2$ сек$^{-1}$, а $t_* \approx 5 \cdot 10^{-3}$ сек. Если радиус струи уменьшить в десять раз, то единицы обезразмеривания частоты и времени изменятся $\omega_* \sim 10^4$ сек$^{-1}$, $t_* \sim 10^{-4}$ сек.

При радиусе струи R характерное время отрыва капли τ определится временем, пока растущая амплитуда капиллярной волны на поверхности струи не станет $\approx R$.

$$\xi^{(1)}(\varphi, z, t_1) \approx R \approx \zeta_{l.j} \cdot \exp[\tau \cdot \mathrm{Im}\,\omega_0(k,m))]$$

или

$$\tau \sim \frac{1}{\mathrm{Im}\,\omega_0(k,m)} \cdot \ln \frac{R}{\zeta_{l.j}}. \qquad (23)$$

В этом выражении τ получается в безразмерном виде. Чтобы перейти к размерным единицам, нужно данное τ умножить на t_*. В итоге для струи радиуса R = 1 мм при $Im\omega_0$ = 1,6 найдем $\tau \sim 10$, в размерном виде $\tau \sim 5 \cdot 10^{-2}$ сек, а для струи с R = 0,1 мм получим $\tau \sim 10^{-3}$ сек. Поскольку зрительное восприятие человека инерционно (человек не воспринимает процессы, происходящие быстрее, чем за 0,1 сек [23]), то процесс отрыва капли от струи таких радиусов (и более тонких) замечен не будет. Визуально будут восприниматься неподвижная струя и поток капель. Для струй с радиусами R > 3 мм отрыв капель от струи будет заметен. Естественно, что оценки зависят от величины принятого инкремента (величина $Im\omega_0$ = 1,6 была принята для упрощения алгебраических оценок), но такие численные величины мнимых компонент частоты по порядку величины следуют из рис. 1 и 2 и при его изменении будут меняться.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Из (14) и (23) следует, что критические условия реализации неустойчивости в нулевом порядке по отношению $\left(kU\gamma_m(k)\right)^2 / \omega_0^2$ определяются условиями прохождения ω_0^2 из области положительных значений в область отрицательных. В этой связи на рис. 7 приведены зави-

симости ω_0^2 от $w \equiv 4\pi\varepsilon_d \cdot \chi_0^2$ для первых трех азимутальных чисел при различных значениях $We \equiv \rho_{ex} U^2$. Там, где $\omega_0^2 > 0$, капиллярные волны устойчивы, а там, где $\omega_0^2 < 0$, их амплитуда нарастает экспоненциально со временем. Из рис. 7 ясно видно, что очередность реализации неустойчивости различных азимутальных мод зависит от величин зарядового параметра w и параметра Вебера We. Так, при больших значениях w различные азимутальные моды возбуждаются в порядке очередности: от младшей к старшей независимо от величины We. При малых значениях w порядок возбуждения этих мод меняется: в зависимости от величины w – первой может возбудиться изгибная мода или деформационная. Следующая за ней возбуждающаяся мода также может быть произвольной. Это обстоятельство приводит к большому разнообразию режимов электродиспергирования жидкости [9–11].

ВОЗМОЖНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ ПОЛУЧЕННЫХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование ориентировано на физическое истолкование экспериментов, описанных в [8–9, 11, 14]. Во всяком случае целенаправленные эксперименты по проверке закономерностей возбуждения моды с $m = 2$ еще не поставлены. Режим ветвящихся струй, обнаруженный экспериментально в [8], воспроизведенный в [9, 11], воспринимался как пограничный режим, реализующийся при весьма высоких напряжениях и никак не связанный с азимутальной модой $m = 2$. Теперь на основе приборов типа использованных в [8–9, 11, 14] его можно изучить досконально.

Для экспериментальной проверки закономерностей отрыва капли от струи можно воспользоваться оборудованием, аналогичным описанному в [24–26].

В общем случае проведение экспериментального исследования закономерностей устойчивости струи при начальном возбуждении совокупности или отдельных мод возможно было бы на оборудовании, описанном в [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена задача расчета капиллярного волнового движения в заряженной струе идеальной несжимаемой жидкости, движущейся с постоянной скоростью относительно идеальной непроводящей материальной среды, когда начальная деформация поверхности струи определена целым набором волн с произвольными волновыми и азимутальными числами. Найдены удовлетворяющие начальным условиям аналитические выражения для нахождения временной эволюции гидродинамических потенциалов в струе и среде, а также электрического потенциала в окрестности струи. Получено аналитическое выражение для характерного времени отрыва капли от струи. Исследована очередность возбуждения различных азимутальных мод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelvin Lord W. *Lond Edinb Dubl Phil Mag. Series 4*. 1871, **42**, 368–374.
2. Strutt J.W. (Lord Rayleigh). *Proc of the London Math. Soc.*, 1878, **10**, pp. 4–13.
3. Basset A.B. *Amer J Math.*, 1894, **16**, 93–110
4. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
5. Taylor G. *Proc Roy Soc*. 1969, **A313**, 453–470.
6. Ентов В.М., Ярин А.Л. *Итоги науки и техники. Серия «Механика жидкости и газа»*. 1984, **17**, 112–197.
7. Eggers J. *Rep Prog Phys*. 2008, **71**(036), 1–79.
8. Cloupeau M., Prunet Foch B. *J Electrostatics*. 1990, **25**, 165–184.
9. Cloupeau M., Prunet Foch B. *J Aerosol Sci*. 1994, **25**(6), 1021–1035.
10. Shiryaeva S.O., Grigor'ev A.I. *J Electrostatics*. 1995, **34,** 51–59.
11. Jaworek A., Krupa A. *J Aerosol Sci*. 1999, **30**(7), 873–893.
12. Ширяева С.О. *ЖТФ*, 2010, **80**(4), 24–32.
13. Григорьев А.И. *ЖТФ*, 2009, **79**(4), 36–45.
14. Kim O.V., Dunn P.F. *Langmuir*. 2010, **26**, 15807–15813.
15. Френкель Я.И. *ЖЭТФ*, 1936, **6**(4), 348–350.
16. Жакин А.И. *ЭОМ*. 2017, **53**(2), 21–37**.**
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. М.: Наука, 1986. 736 с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля*. М.: Наука, 1973. 504 с.
19. Nayfeh A.H. *J Fluid Mech*. 1971, **48**(3), 463–475.
20. Найфе А.Х. *Методы возмущений*. М.: Мир, 1976. 455 с.
21. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям*. М.: Наука, 1979. 830 с.
22. Григорьев А.И., Михеев Г.Е., Ширяева С.О. *Изв. РАН. МЖГ*, 2017, (5), 3–14.
23. Луизов А.В. *Глаз и свет*. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 140 с.
24. Duft D., Lebbeus H., Huber B.A. *Phys Rev Lett*. 2002, **89**(8), 1–4.
25. Duft D., Achtzehn T., Muller R. et al. *Nature*. 2003, **421**(919), 128.

26. Grimm R.L., Beauchamp J.L. *J Phys Chem*. B. 2005, **109,** 8244–8250.

27. Аметистов Е.В., Блаженков В.В., Городов А.К. и др. *Монодиспергирование вещества: принципы и применение.* Под ред. В.А. Григорьева. М.: Энергоатомиздат, 1991. 336 с.

Поступила 19.03.18
После доработки 30.04.18

Summary

A solution to the problem of the calculation of temporary evolution of amplitudes of capillary waves of any symmetry on a surface of the charged cylindrical jet of ideal incompressible conductive liquid, moving relative to an ideal incompressible dielectric medium is offered, whith an account of multimode initial conditions. Analytical expressions for temporary evolution of amplitudes of waves on a jet, amplitude values of hydrodynamic potential of fields of speeds are found in a jet as well as the electric potential of the field in the neighborhood of a jet. An assessment of the characteristic time of separation of a drop from a jet is carried out.

Keywords: charged jet, external environment, initial conditions, azimuthal symmetry, instability, drop.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в порошковой системе Ti-Al-C с использованием различных углеродных прекурсоров

*Д. И. Челпанов, А. Н. Ющишина, Н. И. Кускова

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: chelpanoffdimitri@gmail.com*

Исследованы процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в порошковой системе Ti-Al-C. В качестве углеродных прекурсоров использовали гексаметилентетрамин, политетрафторэтилен и аморфный углерод. Показано, что характер протекания процесса СВС и основные его параметры определяются типом выбранного углеродного прекурсора и методикой приготовления исходных порошковых образцов. Установлено, что использование выбранных углеродных прекурсоров позволяет получать наноструктурные композитные материалы, содержащие карбид титана и МАХ-фазу Ti_2AlC, в то время как в порошковых системах Ti-Al-гексаметилентетрамин и Ti-Al-аморфный углерод при определенных условиях происходит синтез МАХ-фазы Ti_3AlC_2.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, МАХ-фазы, карбид титана, углеродные прекурсоры.

УДК 537.52:542.9:661.66
DOI: 10.5281/zenodo.1297923

ВВЕДЕНИЕ

Многолетние наработки в области развития методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) разнообразных материалов [1–3] позволяют процессам СВС до сих пор оставаться конкурентоспособными среди многочисленных аналогов. Преимущества СВС заключаются в его основополагающих процессах, до определенной степени контролируемых химических реакциях, которые протекают внутри узкой высокотемпературной зоны, распространяющейся в выбранной исходной системе порошков.

В настоящее время методами СВС успешно синтезируются различные наноматериалы и порошки, содержащие наноразмерные кристаллиты, керамические и металлокерамические пеноматериалы, сверхтвердые материалы, создаются композиционные материалы типа полимер-керамика и др.

Целенаправленный поиск новых СВС-систем, изучение механизма и закономерностей их горения и условий синтеза углеродных и металлоуглеродных наноматериалов составляют перспективу развития метода СВС и разработки новых эффективных технологических процессов [4].

В современном материаловедении особое внимание привлекает новый вид тугоплавких соединений – МАХ-фазы [5–11]. Под МАХ-фазой понимается тройное соединение, соответствующее $M_{n+1}AX_n$ с гексагональной плотной упаковкой, где М – переходный металл; А – элемент подгруппы «А» таблицы Менделеева; Х – углерод или азот. В МАХ-фазах сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы, они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной температуре, противостоят распространению трещин, не чувствительны к термическому удару, пластичны при высоких температурах. Как керамика, они имеют низкую плотность, обладают высокими значениями характеристик упругости, характеризуются высокой жаростойкостью и жаропрочностью.

Основным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является горячее изостатическое прессование, которое требует существенных затрат энергии и времени и большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии: прессование, вакуумное спекание или горячее прессование, отжиг пластификатора. Альтернативой метода горячего изостатического прессования является СВС, который позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения материалов на основе МАХ-фаз.

Цель данной работы – получение композитов на основе МАХ-фаз методом СВС в порошковых системах Ti-Al-C с использованием различных углеродсодержащих прекурсоров (гексаметилентетрамин, политетрафторэтилен, аморфный углерод).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки экспериментальных образцов использовали порошки титана (100 мкм) и

© Челпанов Д.И., Ющишина А.Н., Кускова Н.И., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 45–52.

алюминия (50 мкм). В качестве углеродных прекурсоров применяли гексаметилентетрамин (техн.) ГОСТ 1381-73 и политетрафторэтилен ГОСТ 10007-80 (предварительно измельченный и просеянный до 50 мкм). В качестве углеродных наноматериалов (УНМ) использовали нанотрубки, пленки и аморфный углерод, синтезированные нами в процессе электроразрядной обработки газообразных углеводородов [12]. Исходный состав шихты для получения MAX-фаз соответствовал стехиометрическому соотношению компонентов, подходящему для успешного синтеза Ti_3AlC_2. Эксперименты выполняли на воздухе при атмосферном давлении без предварительной механической активации при минимальном времени перемешивания порошковой смеси.

В работе применялись две методики приготовления исходных экспериментальных порошковых образцов: 1) компактирование шихты в кварцевых или фторопластовых трубках с внутренним диаметром 3 мм и высотой до 15 мм и 2) изготовление цилиндрических брикетов диаметром 8 мм и высотой 15 мм путем прессования исходной шихты в специальной пресс-форме.

Процесс СВС инициировали нагревом вольфрамовой проволоки диаметром 0,3 мм.

Процесс горения изучали по общеизвестной методике, описанной в работах [13–15].

Для измерения температуры использованы вольфрам-рениевые термопары (ТВР) А1 диаметром 450 мкм, для установки которых в камере и капсуле с образцом просверливали отверстия глубиной ~ 2 мм и диаметром 1 мм. Для усиления сигналов применяли аналоговый прецизионный усилитель AD627. Регистрацию сигналов осуществляли с помощью осциллографа Wittig Technologies W2012.

Видеорегистрацию процесса СВС выполняли с использованием цифрового фотоаппарата Sony Cyber-shot DSC-H7.

Основные параметры, характеризующие процесс СВС, – ширину зоны прогрева x_m, время реакции в волне t_p, время нагревания вещества в волне t_m и скорость нагревания вещества в волне W находили, используя расчетные формулы, указанные в [1],

$$x_m = \frac{\alpha}{u}, \quad (1)$$

$$t_m = \frac{x_m}{u}, \quad (2)$$

$$t_p = \frac{(L_в - x_m)}{u}, \quad (3)$$

$$W = \frac{(T_г - T_0)}{t_m}, \quad (4)$$

где α – коэффициент температуропроводности образца; u – линейная скорость волны горения; $L_в$ – длина волны горения; T_0 – начальная температура шихты; $T_г$ – максимальная температура горения на температурном профиле.

Для построения температурного профиля процесса горения также были рассчитаны коэффициент теплопроводности порошковой смеси $\lambda_{см}$ (по формуле Оделевского [18]) и тепловой поток q:

$$\lambda_{см} = \lambda_1 \left(1 - \frac{y_2}{\frac{1}{1-\upsilon} - \frac{y_1}{3}} \right), \quad (5)$$

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} = \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial t} \cdot u^{-1}, \quad 6)$$

где λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности компонентов смеси; y_1, y_2 – объемные содержания компонентов смеси; $\upsilon = \lambda_2 / \lambda_1$ [14].

Расчет по формуле (5) сначала проводили для двух компонентов смеси, а затем полученную величину теплопроводности и значение теплопроводности третьей компоненты смеси, а также их объемные содержания использовали для расчета коэффициента теплопроводности трехкомпонентной смеси.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных углеродных и металлоуглеродных материалов и исходной шихты проводили в излучении CuK_α на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 DISCOVER, Rigaku Ultima IV (Япония). Обработку результатов РФА осуществляли с использованием программного обеспечения Bruker: EVA. Для приближенной оценки среднего размера кристаллитов применялся метод Уильямсона-Холла [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система Ti-Al-гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$)

Порошковую смесь для реализации СВС готовили с мольным отношением реагентов, соответствующим стехиометрическому уравнению химической реакции:

$$3Al + 9Ti + C_6H_{12}N_4 = 3Ti_3AlC_2 + 2N_2 + 6H_2. \quad (7)$$

Следует отметить, что данная исходная смесь является слабоэкзотермической и потому требует длительного инициирования. При этом шихта, помещенная во фторопластовый контейнер, не зажигается вовсе, в то время как сложные многоступенчатые реакции, проходящие в брикетиро-

Таблица 1. Параметры процесса СВС в исследуемых системах

Параметры процесса СВС	Порошковые системы		
	Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$	Ti-Al-(-C_2F_4-)$_n$	Ti-Al-аморфный углерод
Температура инициирования T_i, К	1227	1575	930
Температура горения $T_г$, К	1940	2430	2343
Длительность процесса $t_{пр}$, с	1,03	1,5	1,1
Линейная скорость горения u, мм/с	11,65	8	10,9
Ширина зоны прогрева x_m, мм	3,95	2,73	4,78
Общая длина волны $L_в$, мм	5,5	3	5,7
Время реакции в волне t_p, с	0,13	0,03	0,08
Время нагревания вещества в волне t_m, с	0,0034	0,34	0,43
Скорость нагревания вещества в волне W, К/с	52900	2505	3222

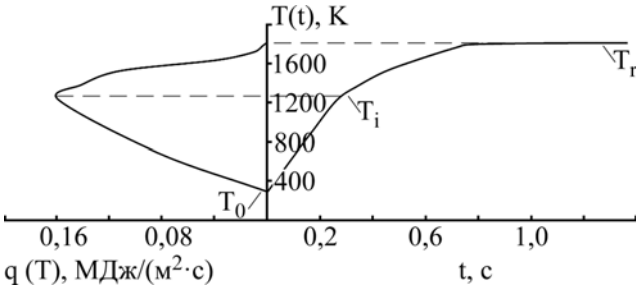


Рис. 1. Температурный профиль процесса СВС в системе Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$.

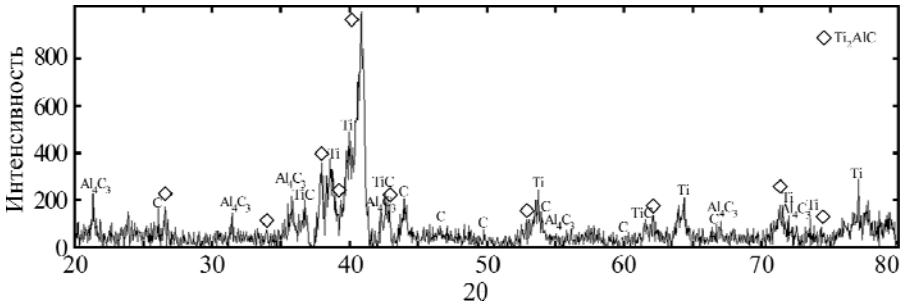


Рис. 2. Дифрактограмма СВС-продукта в системе Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$ при дополнительном сжатии (CuKα-излучение).

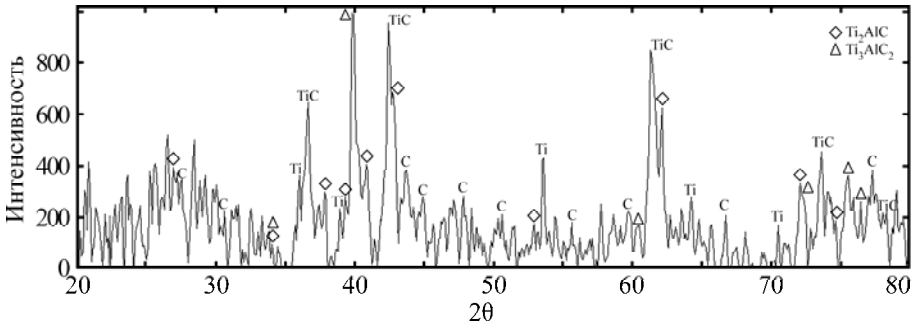


Рис. 3. Дифрактограмма СВС-продукта в системе Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$ после химической обработки (CuKα-излучение).

ванном образце на воздухе при атмосферном давлении, сопровождаются горением гексаметилентетрамина и алюминия, и, собственно, сам СВС начинается только после определенного периода времени. Для уменьшения пористости материала было применено дополнительное сжатие образца после прохождения волны горения в момент начала остывания синтезированного продукта.

Результаты измерения линейной скорости волны и термограммы горения позволяют рассчитать основные параметры, характеризующие процесс СВС (табл. 1).

Температурные профили процесса СВС для смеси титан-алюминий-гексаметилентетрамин (рис. 1) построены на основе экспериментальных данных о температуре в волне горения и рассчитанных параметров порошковой смеси (плотность $\rho = 2826$ кг/м^3; теплоемкость $c = 704{,}2$ Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности $\lambda = 17{,}79$ Вт/(м·К) и температуропроводности $\alpha = 89{,}02 \cdot 10^{-6}$ м^2/с). Как следует из термо-

Таблица 2. Условия синтеза и фазовый состав материала в системе Ti-Al-гексаметилентетрамин

Условия получения материала	Фазовый состав, %						
	TiC	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2	Al_4C_3	α-Ti	β-Ti	C
СВС брикета при дополнительном сжатии	11,5	47,1	–	11	8,2	14,3	7,9
СВС брикета с дополнительным сжатием и химической обработкой	12,9	52,9	–	–	10,1	15,2	8,9
СВС брикета с химической обработкой	28,3	19,6	29,8	–	6	6,8	9,5

Таблица 3. Параметры решетки и средний размер кристаллитов синтезированных фаз в системе Ti-Al-гексаметилентетрамин

Синтези-рованные фазы	База данных и номер карточки	Параметры решетки и средний размер кристаллитов				
		Крист. группа	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	Размер кристал-литов, нм
α-Ti	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-074-4578	194: P63/mmc	0,289	0,289	0,466	1,67
Ti_2AlC	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-075-9784	194: P63/mmc	0,2979	0,2979	1,3515	52
Carbon	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-075-0444	166: R-3m, hexagonal	0,228	0,228	1,005	9,8
Carbon	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 00-054-0501	139: I4/mmm	0,425	0,425	0,243	35,6
β-Ti	User (COD) 9008517	194: P63/mmc	0,300	0,300	0,454	3,4
Al_4C_3	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 03-065-9731	166: R-3m,hexagonal	0,336	0,336	2,501	60,6
TiC	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 03-065-9883	225: Fm-3m	0,4322	0,4322	0,4322	437
Ti_3AlC_2	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-074-8806	194: P63/mmc	0,3057	0,3057	1,801	179

граммы, горение порошковой смеси Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$ происходит при температуре, близкой к температуре плавления титана.

Из результатов рентгенофазового анализа продукта СВС в системе Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$ (с реализацией дополнительного сжатия) видно, что рентгеновские пики для Ti, TiC и Al_4C_3 в интервале углов отражения от 35° до 43° перекрываются (см. рис. 2), что не позволяет достоверно судить о наличии MAX-фаз. Исходя из результатов химического анализа полученного СВС материала – соотношение титана и алюминия составляет Ti : Al = 8,6 (исходное соотношение Ti : Al = 5,3), можно сделать вывод о частичном испарении Al, которое не позволяет прореагировать всем компонентам смеси согласно уравнению (7) и приводит к наличию в СВС-продукте свободных титана и углерода.

Для очистки СВС-продукта от карбида алюминия и свободного титана продукт обрабатывали 10% серной кислотой в течение двух часов при температуре 100°С.

На дифрактограмме химически обработанного продукта СВС в системе Ti-Al-$C_6H_{12}N_4$ (рис. 3) хорошо видны пики MAX-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2, что позволило определить фазовый состав синтезированного композитного материала (табл. 2) при различных условиях проведения синтеза и последующей химической очистки, а также параметры решетки и средний размер кристаллитов (табл. 3).

Система Ti-Al-политетрафторэтилен $(-C_2F_4-)_n$

Образцы для реализации СВС в системе Ti-Al-политетрафторэтилен готовили из смеси порошков компонентов с мольным отношением реагентов, соответствующим стехиометрическому уравнению предполагаемой химической реакции:

$$10nAl + 18nTi + 3(-C_2F_4-)_n + nC_6H_{12} = \\ = 4nAlF_3 + 6nTi_2AlC + 6nTiC + 6nH_2. \quad (8)$$

В порошковую смесь был добавлен циклогексан C_6H_{12} (5 масс.%) в качестве инертной органической жидкой среды, препятствующей окислению продуктов синтеза.

Компоненты порошков после смешивания помещали в трубки из политетрафторэтилена

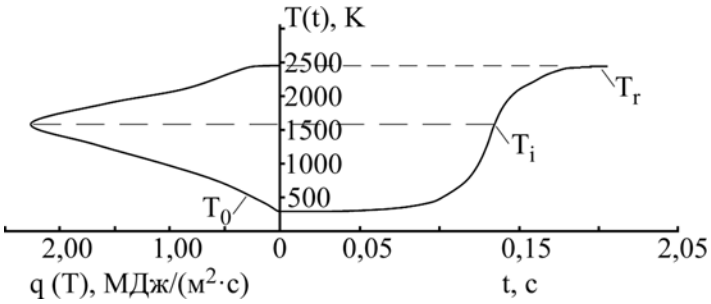


Рис. 4. Температурный профиль процесса СВС в системе Ti-Al-политетрафторэтилен.

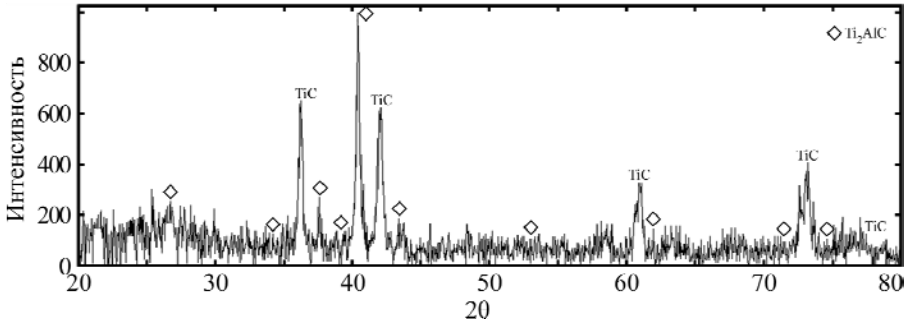


Рис. 5. Дифрактограмма СВС-продукта в системе Ti-Al-политетрафторэтилен (CuKα-излучение).

Таблица 4. Фазовый состав, параметры решетки и средний размер кристаллитов синтезированных фаз в системе Ti-Al-политетрафторэтилен

Синтезированные фазы	Фазовый состав, %	База данных и номер карточки	Параметры решетки и средний размер кристаллитов				
			Крист. группа	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	Размер кристаллитов, нм
TiC	39,4	User (COD) 5910091	225: Fm-3m	0,4313	0,4313	0,4313	39,0
Ti_2AlC	60,6	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-075-	194: P63/mmc	0,2979	0,2979	1,3515	52

высотой 15 мм и внутренним диаметром 3 мм при относительной плотности порошковой шихты 0,65.

При импульсном нагреве вольфрамовой спиралью верхнего торца подготовленного порошкового образца до необходимой температуры происходит инициирование реакции СВС. Внешний вид продукта свидетельствует о прохождении волны горения смеси по всему объему образца.

Температурный профиль процесса СВС (рис. 4) построен на основе экспериментальных данных о температуре в волне горения и рассчитанных параметров порошковой смеси (плотность $\rho = 2851$ кг/м^3; теплоемкость $c = 783{,}2$ Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности $\lambda = 18{,}15$ Вт/(м·К) и температуропроводности $\alpha = 8{,}25 \cdot 10^{-6}$ м^2/с). Рассчитаны основные параметры процесса СВС в данной системе (табл. 1). Из рис. 4 видно, что профиль волны горения рассматриваемой смеси отличается от профиля предыдущей смеси, имеет плавный подъем от начальной температуры T_0 до $T_i = 1575$ К и далее до максимальной $T_г = 2430$ К.

На основании полученных результатов рентгенофазового анализа (рис. 5 и табл. 4) и с учетом экспериментальных данных о температуре в волне горения предполагается следующий механизм прохождения СВС-реакции в порошковой системе «алюминий + титан + политетрафторэтилен».

Первой стадией прохождения СВС после инициирования процесса горения является плавление алюминия, далее происходит реакция между алюминием и политетрафторэтиленом с образованием фторида алюминия и синтезом свободного углерода. Согласно химическому анализу полученного СВС материала, соотношение титана и алюминия составляет Ti : Al = 4,2 (исходное соотношение Ti : Al = 3,2). Так как рентгенофазовый анализ показал отсутствие в СВС-продукте свободного титана, то

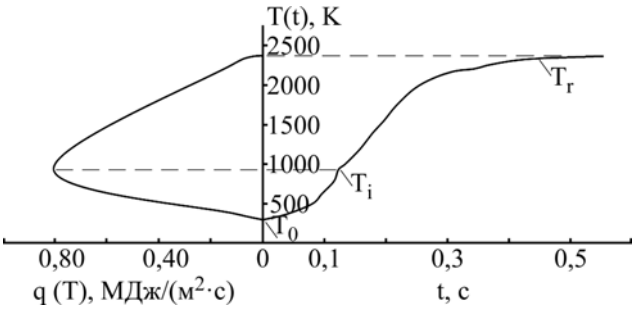


Рис. 6. Температурный профиль процесса СВС в системе Ti-Al-аморфный углерод.

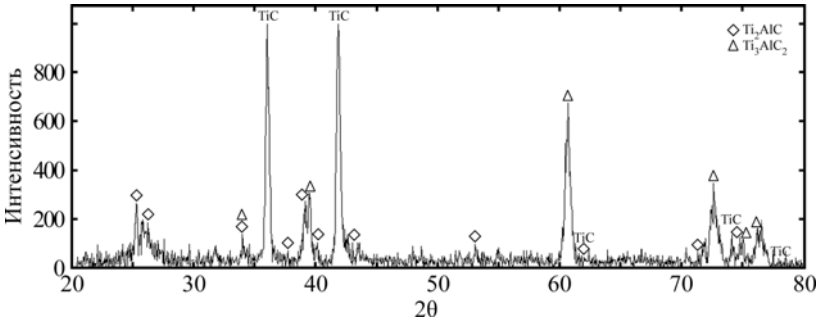


Рис. 7. Дифрактограмма СВС-продукта в системе Ti-Al-аморфный углерод (образец, помещенный в политетрафторэтиленовую трубку) (CuKα-излучение).

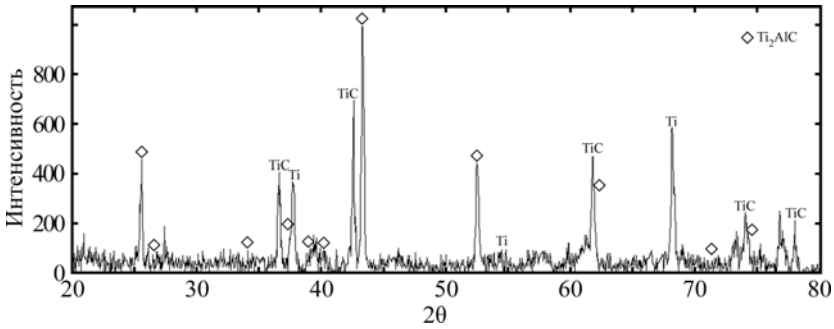


Рис. 8. Дифрактограмма СВС-продукта в системе Ti-Al-аморфный углерод (образец, спрессованный в брикет) (CuKα-излучение).

Таблица 5. Фазовый состав, параметры решетки и средний размер кристаллитов синтезированных фаз в системе Ti-Al-аморфный углерод

Условия СВС	Фазовый состав продуктов		База данных и номер карточки	Параметры решетки и средний размер кристаллитов				
	Фаза	Состав, %		Крист. группа	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	Размер кристаллитов, нм
Шихта в ПТФЭ трубке	Ti_3AlC_2	36	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-074-8806	194: P63/mmc	0,3057	0,3057	1,801	179
	Ti_2AlC	17	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-075-9784	194: P63/mmc	0,2979	0,2979	1,3515	52
	TiC	47	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 03-065-9883	225: Fm-3m	0,4322	0,4322	0,4322	437
Брикет на воздухе	Ti_2AlC	51	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-075-9784	194: P63/mmc	0,2979	0,2979	1,3515	52
	TiC	33	User (COD) 9008747	225: Fm-3m	0,4243	0,4243	0,4243	187
	Ti	16	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-074-7075	229: Im-3m	0,3367	0,3367	0,3367	182

можно предположить, что снижение содержания алюминия в процессе СВС происходит не в результате его испарения, а вследствие возгонки фторида алюминия (при температуре 1553 К). После плавления титана под воздействием высоких температур экзотермической реакции (1940 К) образуется расплав, состоящий из титана и алюминия, насыщенный углеродом. Затем из расплава выделяются карбид титана и MAX-фаза Ti_2AlC.

Таким образом, в процессе горения в системе Ti-Al-политетрафторэтилен происходит синтез наноструктурного композитного материала, содержащего карбид титана (39,4%) и MAX-фазу Ti_2AlC (60,6%) (табл. 4).

Система Ti-Al-аморфный углерод

Образцы для реализации СВС готовили из смеси порошков с мольным отношением реагентов, соответствующим стехиометрическому уравнению химической реакции:

$$2Al + 3Ti + 2C = Ti_3AlC_2. \quad (9)$$

В качестве источника углерода в этой серии экспериментов применяли аморфный углерод, синтезированный в газоразрядной камере в результате двухстадийной электроразрядной обработки циклогексана [12].

Исходные образцы были приготовлены согласно двум описанным выше методикам. Процесс СВС проходит до конца в обоих случаях.

Измерения температуры в волне горения проводили в образце, помещенном во фторопластовый контейнер. Температурный профиль процесса СВС (рис. 6) построен на основе экспериментальных данных о температуре и рассчитанных параметров порошковой смеси (плотность $\rho = 3506$ кг/м^3; теплоемкость $c = 649{,}4$ Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности $\lambda = 19{,}07$ Вт/(м·К) и температуропроводности $\alpha = 8{,}36 \cdot 10^{-6}$ м^2/с).

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рис. 7 и 8, показали, что состав продуктов СВС в данной системе зависит от методики приготовления экспериментальных образцов: в политетрафторэтиленовом контейнере образуется смесь двух MAX-фаз и карбида титана, тогда как в брикетированном образце фаза Ti_3AlC_2 не синтезируется, а материал содержит непрореагировавший титан (табл. 5). Последний факт, по-видимому, обусловлен выгоранием алюминия на воздухе и соответственно нарушением исходного стехиометрического соотношения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы горения и синтеза в порошковой системе Ti-Al-C при использовании разных углеродных прекурсоров (гексаметилентетрамин, политетрафторэтилен, аморфный углерод). Показано, что характер протекания и основные параметры процессов СВС определяются типом выбранного углеродного прекурсора и методикой приготовления исходных образцов. Скорость волны горения составляет порядка 10 мм/с, температуры горения 1800–2430 К.

Использование выбранных в работе прекурсоров позволяет получать в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композитные материалы, содержащие карбид титана и MAX-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2.

Возможные механизмы протекания исследуемых процессов в выбранных порошковых системах, а также влияние дополнительного воздействия на образец после окончания процесса СВС будут рассмотрены в последующих публикациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chun-Cheng Zhu, Jia Zhu, Hua Wu, Hong Lin. *Rare Metals*. 2015, **34**(2), 107–110.
2. Varma A. *Adv Chem Eng*. 1998, **24**, 78–226.
3. Bystrzejewski M., Szala M., Kicinski W., Kaszuwara W. et al. *New Carbon Mater*. 2010, **25**(2), 81–88.
4. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. *Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов.* Под научной редакцией В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007. 471 с.
5. Barsoum M.W., El-Raghy T. Ali M. *Metall Mater Trans A*. 2000, **31**, 1857–1865.
6. Yan M., Mei B, Zhu *J*. et al. *Ceram Int J*. 2008, **34**(6), 1439–1442.
7. Старостина А.В., Прихна Т.А., Карпец М.В. *Сверхтвердые материалы*. 2011, (5), 32–41.
8. Прихна Т.А., Дуб С.Н., Старостина А.В., Карпец М.В и др. *Сверхтвердые материалы*. 2012, (2), 38–48.
9. Nagub M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J. et al. *Adv Mater*. 2011, **23**(37), 4248–4253.
10. Syzonenko O., Sheregii E., Prokhorenko S., Torpakov A. et al. *Machines, Technologies, Materials*. 2017, (4), 171–173.
11. Сизоненко О.М., Липян Є.В., Зайченко А.Д., Торпаков А.С., Присташ М.С. и др. *Спосіб виготовлення MAX-матеріалу на основі потрійних карбідів титану і алюмінію*. Украина пат. 121019, 2017. Бюл. № 22. 4 с.
12. Kuskova N.I., Baklar' V.Yu., Terekhov A.Yu., Yushchishina A.N. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014, **50**(2), 101–105.

13. Челпанов Д.І., Кускова Н.І., Смалько А.О. *Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів*. Украина патент 104443, 2016. Бюл. № 2. 4 с.

14. Челпанов Д.И., Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Корзинова А.Н. *Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг.* 2016, (51), 115–120.

15. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.

16. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. *Теплофизические свойства компонентов горючих систем.* М.: Информ ТЭИ, 1992. 184 с.

17. Suryanarayana C., Grant Norton M. *X-ray Diffraction: A Practical Approach*. New York: Springer Science+Busines Media, 1998. 273 p.

18. Mote V., Purushotham Y. & Dole B. *J Theor Appl Phys.* 2012, **6**, 1–8.

Поступила 26.01.18

Summary

The processes of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the Ti-Al-C powder system were investigated. Hexamethylenetetramine, polytetrafluoroethylene and amorphous carbon were used as carbon precursors. It was shown that the character of the SHS process and its main parameters are determined by the type of the chosen carbon-containing precursor and by the method of the initial powder samples preparation. It was established that the usage of chosen carbon precursors allows the synthesis of nanostructure composite materials containing titanium carbide and MAX phase Ti_2AlC, while in powder systems Ti-Al-hexamethylenetetramine and Ti-Al-amorphous carbon, the synthesis of MAX phase Ti_3AlC_2 occurs under certain conditions.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, MAX phases, titanium carbide, carbon precursors.

Механизм формообразования плоских поверхностей электрической дугой

[*]В. М. Боков, [**]О. Ф. Сиса, В. Я. Мирзак

Центральноукраинский национальный технический университет,
г. Кропивницкий, 25006, Украина, [*]e-mall: victor.alia.knty@gmail.com ; [**]e-mail: sisaoleh@ukr.net

Предложен новый способ высокопроизводительной размерной обработки металлов электрической дугой (РОД) двух одинаковых плоских поверхностей в деталях из труднообрабатываемых материалов в биполярном режиме без традиционного применения электрода-инструмента, который по сравнению со способом РОД с применением электрода-инструмента обеспечивает повышение производительности обработки на 230%. Показано, что при переходе от униполярной РОД твердого сплава ВК-15 графитовым электродом-инструментом к биполярной РОД двух образцов из этого же сплава наблюдается существенное увеличение тепловой энергии катодной области за счет энергии столба дуги, которая может превысить тепловую энергию анодной области и вызвать инверсию, то есть изменение направления преобладающей электрической эрозии. Это увеличение тепловой энергии катодной области дуги объясняет увеличение производительности биполярной РОД двух образцов из твердого сплава ВК-15 по сравнению с униполярной.

Ключевые слова: электрическая дуга, гидродинамический поток, биполярный режим, твердый сплав.

УДК 621.9.048.4
DOI: 10.5281/zenodo.1297935

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении деталей из труднообрабатываемых материалов, которых все больше появляется благодаря внедрению современных технологий в машиностроении [1–3], часто возникает потребность быстрого снятия большого припуска под последующую чистовую обработку. К таким деталям относятся пуансоны, матрицы, прокатный инструмент (валки) из закаленных сталей и сплавов, а также из твердых сплавов. Для снятия этого припуска обычно используются электроэрозионные методы обработки [4–5], которые для разрушения электрода-заготовки (ЭЗ), как правило, применяют нестационарные формы электрического разряда (электрическую искру или электрический импульс). При этом обработка сопровождается паузами, а поэтому отличается низкой производительностью.

Известно, что производительность процесса зависит от интенсивности введения в зону обработки тепловой энергии [6–8] (через силу технологического тока). В то же время стабильность процесса, при прочих равных условиях, определяется балансированием между количеством разрушенного и вынесенного за пределы межэлектродного промежутка металла (продуктов эрозии). Понятно, что наибольшую производительность электроэрозионной обработки можно достичь, когда тепловая энергия вводится в зону обработки непрерывно, то есть без пауз (когда скважность q = 1). При этом инструментом становится электрическая дуга.

Из работ [9–11] известен способ размерной обработки металлов электрической дугой (РОД). В этом процессе непрерывность горения дуги во времени и возможность введения в зону обработки большой мощности технологического тока обеспечивают десятикратное и более увеличение производительности по сравнению с электроимпульсной обработкой. Процесс РОД обычно осуществляется с использованием графитового электрода-инструмента (ЭИ). Электрическую дугу в поперечном гидродинамическом потоке рабочей жидкости возбуждают между ЭЗ и ЭИ. Поэтому часть энергии, которая подводится в зону обработки, расходуется не на пользу, а именно на разрушение ЭИ.

По мнению авторов, производительность обработки плоских поверхностей можно существенно повысить, если использовать указанную выше часть энергии для разрушения ЭЗ.

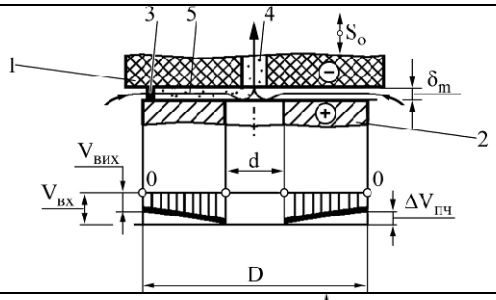
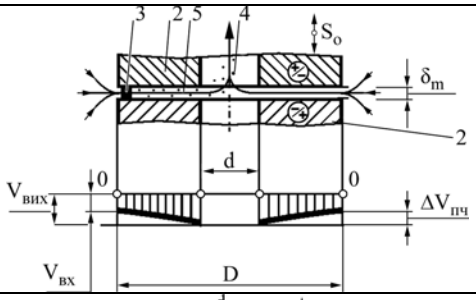
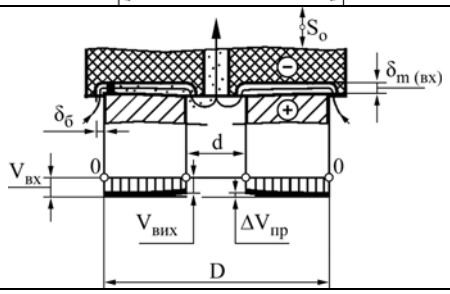
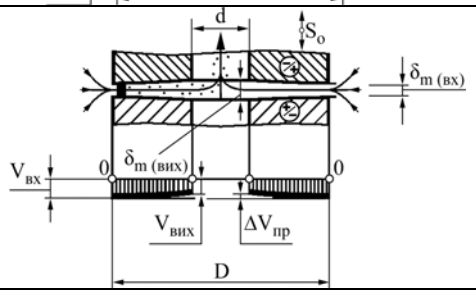
Настоящая работа посвящена исследованию нового способа высокопроизводительной электродуговой обработки [12], при котором электрическая дуга возбуждается между одинаковыми плоскими поверхностями двух электродов-заготовок, то есть без традиционного применения электрода-инструмента.

МЕТОДИКА

В работе для обоснования новой технологической схемы формообразования плоской

© Боков В.М., Сиса О.Ф., Мирзак В.Я., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 53–63.

Таблица 1. Сравнительный анализ технологических схем формообразования плоской поверхности способами РОД с применением и без применения электрода-инструмента и эпюры скоростей потока в торцевом межэлектродном зазоре

Фаза обработки	Известный способ РОД плоской поверхности: электродная пара «графитовый ЭИ-сплав ВК15», униполярный режим (серия 1)	Новый способ РОД плоской поверхности: электродная пара «сплав ВК15-сплав ВК15», Биполярный режим (серия 2)
Начальная		
Промежуточная		
Примечание. *1* – графитовый ЭИ; *2* – сплав ВК15; *3* – дуга; *4* – продукты эрозии; *5* – гидродинамический поток.		

поверхности использовался метод сравнительного анализа. Объектами сравнения были способы РОД плоской поверхности с применением и без применения ЭИ (табл. 1). Так, в известном способе РОД плоской поверхности электрическая дуга в униполярном режиме горит в гидродинамическом потоке рабочей жидкости между графитовым ЭИ и ЭЗ. В результате наблюдаются: сравнительно низкая производительность процесса, так как часть энергии расходуется на разрушение графитового ЭИ; значительная неплоскостность, вызванная увеличением торцевого межэлектродного зазора (МЭЗ) в направлении эвакуации продуктов эрозии преимущественно за счет ЭЗ; повышенное сопротивление течению жидкости, вызванное износом ЭИ, что требует повышенного расхода электроэнергии для создания необходимого гидродинамического режима потока в зоне горения электрической дуги. В предлагаемом способе РОД плоской поверхности используется новая технологическая схема формообразования, при которой обрабатываются одновременно два ЭЗ, так как электрическую дугу в гидродинамическом потоке жидкости возбуждают между их плоскими одинаковыми поверхностями. Но, в отличие от известного способа, для обеспечения равномерности съема металла с обоих ЭЗ полярность обработки периодически меняют. Такой режим в дальнейшем будем называть биполярным. Новая технологическая схема формообразования имеет ряд преимуществ. Во-первых, она способствует более высокой производительности обработки за счет полного использования электрической энергии и одновременной обработки двух деталей. Во-вторых, она обеспечивает примерно в два раза меньшую неплоскостность по сравнению с известной за счет особенности ее формирования: увеличение МЭЗ на выходе потока из него происходит равномерно как за счет верхнего, так и за счет нижнего ЭЗ. В-третьих, она так же, как и известная схема, позволяет управлять равномерностью распределения скоростей потока в радиальном направлении торцевого МЭЗ и тем самым обеспечивает равномерное качество обработки плоской поверхности. В-четвертых, она гарантирует меньшую себестоимость РОД плоских поверхностей, так как отпадает необходимость в изготовлении и применении сравнительно дорогих графитовых ЭИ. И наконец, в-пятых, она позволяет получать продукты эрозии электродов без посторонних примесей как ценный продукт для дальнейшего использования.

Моделирование физико-технологических характеристик двух способов РОД плоских поверхностей осуществлялось с использованием пакета прикладных программ «ПРИАМ».

Таблица 2. Математические модели технологических характеристик процесса РОД

Математическая модель	Масштабные соотношения факторов
Униполярный режим, электродная пара «графитовый ЭИ – твердый сплав»	
$M = 1018 + 772x_1 - 108x_3 - 85x_2 - 72x_1x_3 - 60x_1x_2$	$x_1 = 0,00667(X_1 - 250)$ $x_2 = 5(X_2 - 1)$ $x_3 = 0,00623(X_3 - 560,5)$ $x_4 = 0,667(X_4 - 2,5)$,
$M_a = 3,52 + 0,982x_1 - 0,403x_3 - 0,311x_2 + 0,11x_2x_3 - -0,097x_4$	
$a = 10,36 - 2,47x_1 + 2,17x_3 - 1,4x_1x_3 + 1,19x_4 - 1,06x_1x_4 +$ $+ 0,76x_2x_4 - 0,70x_3x_4 + 0,65x_2x_3 + 0,41x_1x_2$	
$Ra = 40,8 + 19,1x_1$	
$\delta_б = 0,0712 + 0,0162x_3 - 0,0075x_2$	
$\gamma_л = 5,26 + 2,48x_2 + 1,54x_3 + 0,955x_2x_3 - 0,735x_4$	
где: $X_1 \to I$, А; $X_2 \to P_{ст}$, МПа; $X_3 \to F$, мм^2; $X_4 \to h$, мм	
Биполярный режим, электродная пара «твердый сплав – твердый сплав»	
$M = 1051 + 312x_1 - 115x_3 - 76x_1x_3 - 56x_2$	$x_1 = 0,02(X_1 - 150)$ $x_2 = 5(X_2 - 1)$ $x_3 = 0,00623(X_3 - 560,5)$ $x_4 = 4,44(X_4 - 0,275)$
$M_a = 7,09 - 0,672x_3 - 0,338x_2 - 0,284x_1 - 0,281x_1x_3 - 0,186x_4$	
$a = 4,41 + 0,441x_3 + 0,226x_1 + 0,223x_2 + 0,213x_1x_3 + 0,126x_4$	
$Ra = 17,5 - 3,50x_2 + 1,25x_3 + 0,50x_1 - 0,25x_2x_3$	
$\Delta = 1,46 - 0,93x_4 - 0,309x_3 + 0,127x_1$	
где: $X_1 \to I$, А; $X_2 \to P_{ст}$, МПа; $X_3 \to F$, мм^2; $X_4 \to f$, Гц	

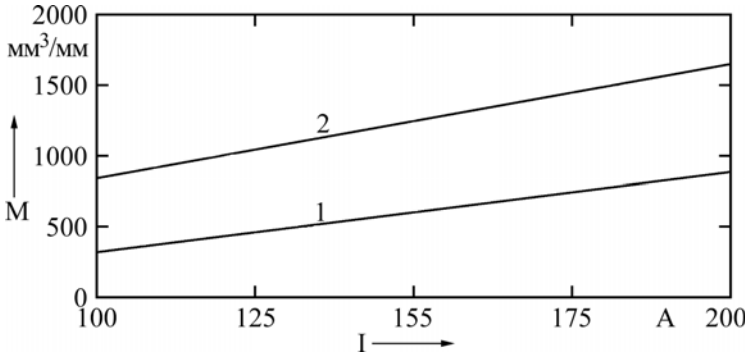


Рис. 1. Зависимость производительности обработки *M* плоских поверхностей способами РОД от силы тока *I*: *1* – униполярный режим, электродная пара «графит – твердый сплав»; *2* – биполярный режим, электродная пара «твердый сплав – твердый сплав».

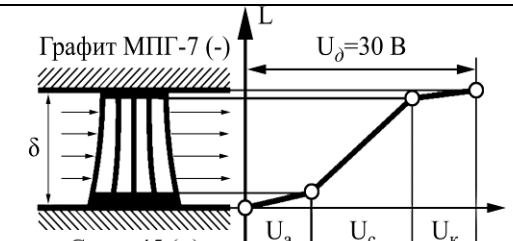
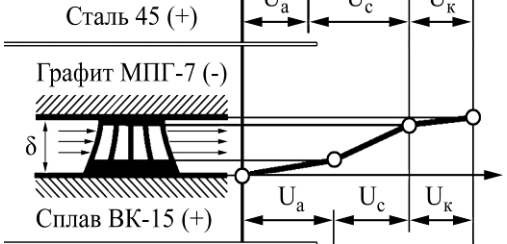
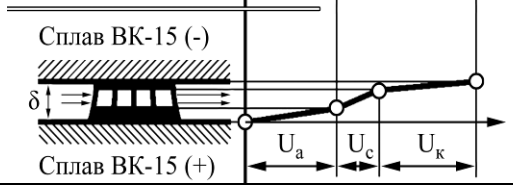
Объектом моделирования были такие технологические характеристики, как: производительность обработки *M*, мм^3/мин; удельная производительность обработки M_a, мм^3/А·мин; удельный расход электроэнергии *a*, кВт·ч/кг; боковой внешний МЭЗ δ, мм; относительный линейный износ ЭИ γ, %; шероховатость обработанной поверхности *Ra*, мкм; относительная неравномерность обработки Δ, %. Кроме того, объектом моделирования были такие физические параметры дуги в условиях биполярного режима РОД, как: плотность тока в дуге *j*, А/мм^2; напряженность электрического поля в столбе дуги *E*, В/мм; объемная плотность тепловой мощности в столбе дуги *K*, кВт/мм^3.

В качестве факторов использовались сила технологического тока *I*, частота изменения его полярности *f*, статическое давление рабочей жидкости $P_{ст}$ на входе потока в МЭЗ, площадь обработки *F* и глубина обработки *h*.

В работе для изготовления ЭИ применялся графит марки МПГ-7, а в качестве ЭЗ – твердый сплав ВК-15.

Экспериментальные исследования проводились на электроэрозионном станке модели «Дуга-8Г». Осциллографирование силы униполярного и биполярного тока, напряжения на электродах и статического давления рабочей жидкости на входе потока в МЭЗ осуществлялось с помощью платы АЦП L-264 с частотой преобразования 200 Гц и пакета программного обеспечения «Oscilloskop». Расход рабочей жидкости измерялся расходомером с бесконтактным счетчиком инфракрасных лучевых сигналов в невидимом спектре излучения с длиной волны λ = 1,12 мкм. Для металлографических исследований твердого сплава ВК-15 после РОД использовались металлографический микроскоп МИМ-8 и растровый электронный микроскоп модели РЭМ-106И.

Таблица 3. Сравнительный анализ физических параметров электрической дуги и технологических характеристик в условиях униполярного и биполярного режимов РОД

Режим обработки	Схема обработки и распределение электрического поля в дуге	P, Вт	$U_{а+к}$, В	$U_с$, В	M, мм^3/мин	a, кВт·час/кг	$\delta = \delta_б$, мм
Униполярный		3000	16	14	1020	6,24	0,10
Униполярный		3000	19	11	351	9,99	0,05
Биполярный		3000	23	7	800	3,84	0,03

*Примечание. I = 100 А = const; U = 30 В = const; $P_{ст}$ = 0,8 МПа = const.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью установления аналитических связей с электрическим и гидравлическим режимами обработки, геометрическими параметрами электродов, а также возможности управления производительностью и точностью обработки, качеством обработанной поверхности и прогнозированием данных параметров получены математические модели технологических характеристик процесса РОД плоских поверхностей образцов из твердого сплава ВК-15 (табл. 2).

С помощью данных математических моделей получены расчетные зависимости производительности обработки M плоских поверхностей способами РОД с применением и без применения электрода-инструмента от силы тока I и выполнен их сравнительный анализ при следующих одинаковых начальных условиях: диапазон изменения силы тока I = 100–200 А; площадь обработки F = 400 мм^2; $P_{ст}$ = 0,8 МПа (рис. 1). Для объяснения физических закономерностей биполярного режима процесса РОД плоских поверхностей выполнен сравнительный анализ физических параметров электрической дуги и технологических характеристик (табл. 3).

В процессе РОД плоских поверхностей без применения ЭИ боковой МЭЗ не образуется, а измерить торцевой МЭЗ крайне сложно. Не зная величины торцевого МЭЗ, невозможно активно управлять скоростью потока на входе в торцевой МЭЗ. Скорость, как известно, зависит от величины торцевого МЭЗ и расхода рабочей жидкости. Управление статическим давлением рабочей жидкости на входе потока в торцевой МЭЗ и расходом жидкости обеспечивает необходимый торцевой МЭЗ, а следовательно, необходимую скорость потока на входе в него. С этой целью получена аналитическая зависимость (1) статического давления $P_{ст}$ органической рабочей жидкости в герметичной камере станка от группы факторов, которые характеризуют геометрические параметры межэлектродного промежутка (МЭП) ($\delta_{m(вх)}$, D), количественные и качественные параметры жидкости (Q, ρ, ν), а также гидравлическое сопротивление на разных участках МЭП ($\xi_{вх}$, $\xi_р$), и разработана номограмма (рис. 2):

$$P_{ст} = \frac{\rho Q}{\pi D \delta^2_{m(вх)}} \left\{ \frac{Q}{2\pi D}\left(\xi_{вх} + 0,25\xi_{вых}\right) + \frac{48\nu}{D^2 \delta_{m(вх)}} a = \int^{b=\sqrt{2D\delta_{m(вх)}}}_{b=0,5D} \left(r_i - \sqrt{2D\delta_{m(вх)}}\right) \cdot \left(0,5 + \frac{r_i - \sqrt{2D\delta_{m(вх)}}}{D - 2\sqrt{2D\delta_{m(вх)}}}\right)^3 r_i dr \right\}. \quad (1)$$

Физический механизм электрической эрозии в условиях биполярного режима процесса РОД двух твердосплавных электродов тесно связан с качеством источников тепла на электродах, полярностью и динамикой процесса.

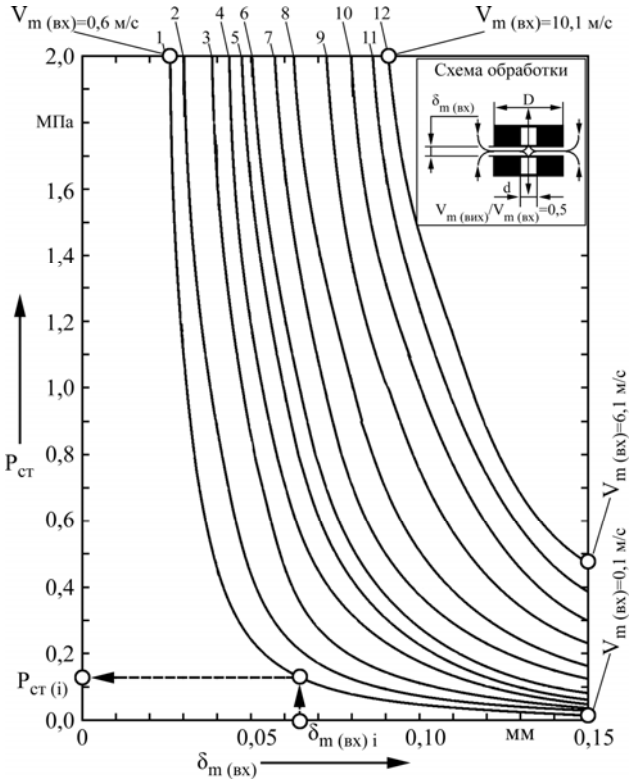


Рис. 2. Номограмма для определения статического давления органической рабочей жидкости $P_{ст}$ в герметичной камере станка при заданных значениях торцевого МЭЗ $\delta_{т(вх)}$ и расхода жидкости Q при РОД пары плоских поверхностей (плотность жидкости ρ = 875 кг/м^3; кинематическая вязкость $\nu = 9 \cdot 10^{-6}$ м^2/с; внешний диаметр ЭЗ D = 0,17 м; коэффициент гидравлического сопротивления на входе потока в торцевой зазор $\xi_{вх}$ = 0,25; коэффициент гидравлического сопротивления на выходе потока из торцевого зазора $\xi_{вх}$ = 1,8. Ключ: $\delta_{т\ (вх)\ и} \to Q_i \to P_{ст\ (и)}$: *1* – Q = 0,5 л/мин; *2* – Q = 1,0 л/мин; *3* – Q = 2,0 л/мин; *4* – Q = 3,0 л/мин; *5* – Q = 4,0 л/мин; *6* – Q = 5,0 л/мин; *7* – Q = 7,0 л/мин; *8* – Q = 10 л/мин; *9* – Q = 1,5 л/мин; *10* – Q = 2,0 л/мин; *11* – Q = 25 л/мин; 12 – Q = 30 л/мин.

Таблица 4. Математические модели физических параметров дуги в условиях биполярного режима процесса одновременной РОД двух образцов из твердого сплава ВК-15

Математическая модель	Масштабные соотношения факторов
Плотность тока в дуге: $j_б = 550{,}5 - 25x_1 + 168{,}5x_2 - 62{,}5x_3$	$x_1 = 0{,}02(X_1 - 150)$ $x_2 = 5(X_2 - 1)$ $x_3 = 0{,}00623(X_3 - 560{,}5)$ $x_4 = 4{,}44(X_4 - 0{,}275)$
Напряженность электрического поля в столбе дуги: $E = 638 + 77x_2 - 199x_3$	
Объемная плотность тепловой мощности в столбе дуги: $K = 377 - 35{,}9x_1 + 148{,}9x_2 - 151{,}3x_3$	
где $X_1 \to I$, А; $X_2 \to P_{ст}$, МПа; $X_3 \to F$, мм^2; $X_4 \to f$, Гц	

Качество источников тепла на электродах характеризуется объемной плотностью тепловой мощности в катодном и анодном источниках тепла. В свою очередь объемная плотность тепловой мощности в катодном и анодном источниках тепла определяется плотностью тока и напряженностью электрического поля соответственно в этих областях дуги. Для условий биполярного режима процесса одновременной РОД двух образцов из твердого сплава ВК-15 получены математические модели (табл. 4) и исследовано влияние переменных факторов (рис. 3) на среднюю плотность тока в дуге $j_б$, напряженность электрического поля в столбе дуги E и объемную плотность тепловой мощности в столбе дуги K.

Для исследования динамики процесса и физического механизма биполярной РОД:

– выполнены фрактографии торцевой поверхности образца из твердого сплава ВК-15 после биполярной РОД (рис. 4);

– выполнены фрактографии одиночных катодных и анодных следов дуги на предварительно шлифованных поверхностях электродной пары «сплав ВК-15 – сплав ВК-15» (рис. 5);

– получены осциллограммы силы тока I, напряжения на электродах U и статического давления рабочей жидкости на входе в МЭЗ $P_{ст}$ (рис. 6);

– выполнен энергетический баланс биполярной электрической дуги в условиях РОД твердосплавной электрической пары (рис. 7).

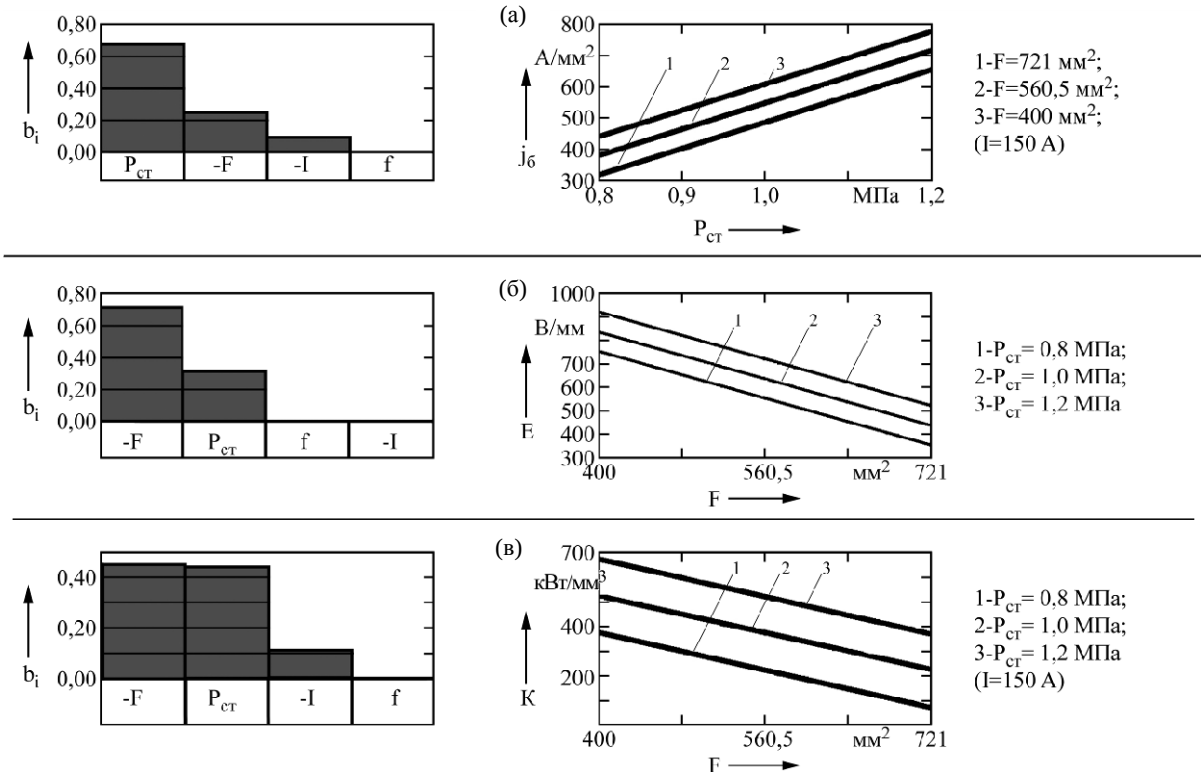


Рис. 3. Степень влияния факторов на физические параметры дуги в условиях биполярного режима процесса одновременной РОД двух образцов из твердого сплава ВК-15: (а) – плотность тока в дуге $j_б$; (б) – напряженность электрического поля в столбе дуги *E*; (в) – объемная плотность тепловой мощности в столбе дуги *K*.

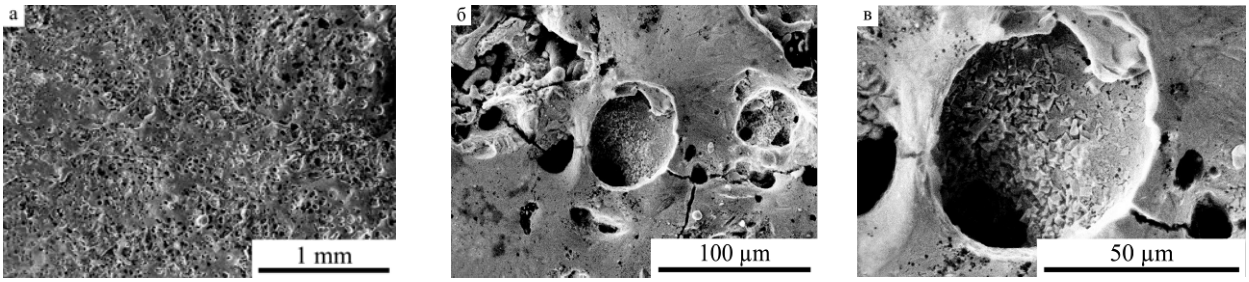


Рис. 4. Фрактографии торцевой поверхности образца из твердого сплава ВК-15 после биполярной РОД (*I* = 100 А; $P_{ст}$ = 0,8 МПа; *F* = 400 мм²): (а) – ×40; (б) – ×500; (в) – ×1200.

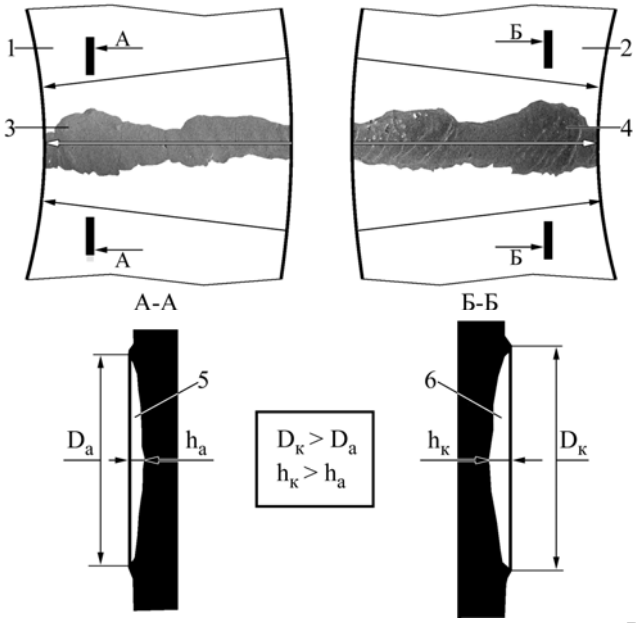


Рис. 5. Фрактографии одиночных следов от горения дуги между электродной парой «сплав ВК-15 – сплав ВК-15»: *1* – анод; *2* – катод; *3* – фрактография анодного следа; *4* – фрактография катодного следа; *5* – профиль анодного следа; *6* – профиль катодного следа.

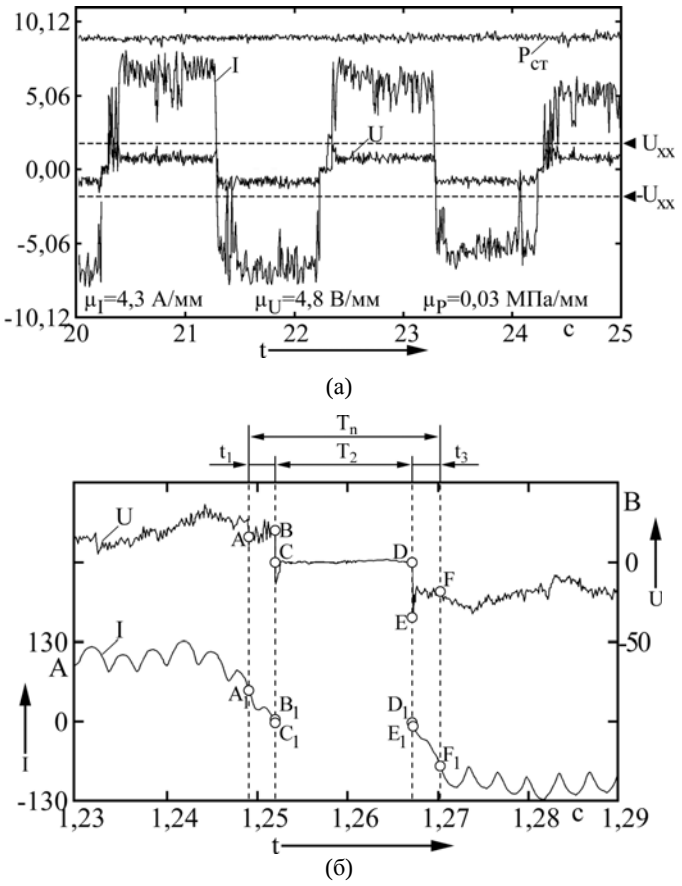


Рис. 6. Типичная осциллограмма (а) и структура переходного процесса биполярной РОД (б) торцевой поверхности электродной пары «сплав ВК-15 – сплав ВК-15» (I = 100 А; U = 30 В; $P_{ст}$ = 0,8 МПа; F = 400 мм^2).

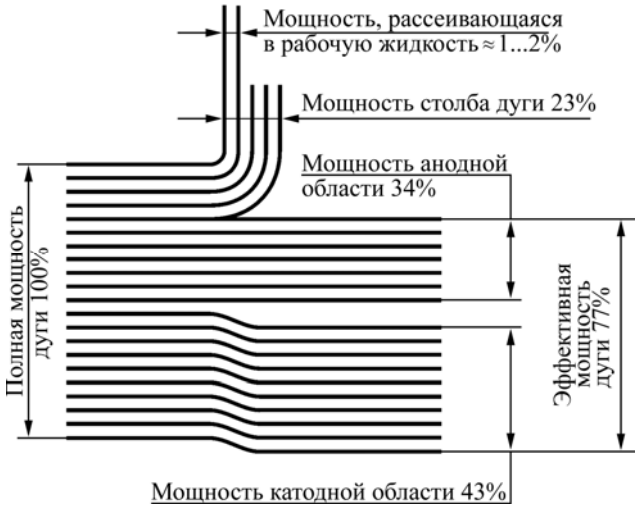


Рис. 7. Энергетический баланс биполярной дуги в условиях РОД.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сравнительного анализа полученных моделей технологических характеристик процессов РОД твердого сплава ВК-15 в условиях униполярного (с графитовым ЭИ) и биполярного (без ЭИ) режимов (см. табл. 2), который выполнялся при I = 100 А, $P_{ст}$ = 1,2 МПа, F = 400 мм^2, сведены в табл. 5.

Как видим:

– производительность M биполярной РОД, а также удельная производительность M_a значительно (на 230%) превышают производительность и удельную производительность униполярной РОД. Данное явление наблюдается впервые. Его физический механизм связан с перераспределением энергии в канале электрической дуги и обсуждается ниже;

– удельный расход электроэнергии a биполярной РОД в 2,6 раза меньше по сравнению с удельным расходом электроэнергии униполярной РОД, что положительно характеризует эффективность процесса биполярной РОД плоских поверхностей образцов из твердого сплава ВК-15;

Таблица 5. Результаты сравнительного анализа технологических характеристик процессов униполярной и биполярной РОД торцевых (плоских) поверхностей образцов из твердого сплава ВК-15

Технологические характеристики	Униполярная РОД: пара «графит – сплав ВК-15»	Биполярная РОД: пара «сплав ВК-15 – сплав ВК-15»
M, мм^3/мин	351	800
M_a, мм^3/А·мин	3,51	8
A, кВт·год/кг	9,99	3,84
Ra, мкм	16 ± 0,5	12,5 ± 0,5
$\delta_б$, мм	0,05	0,03
γ, %	1,78	–

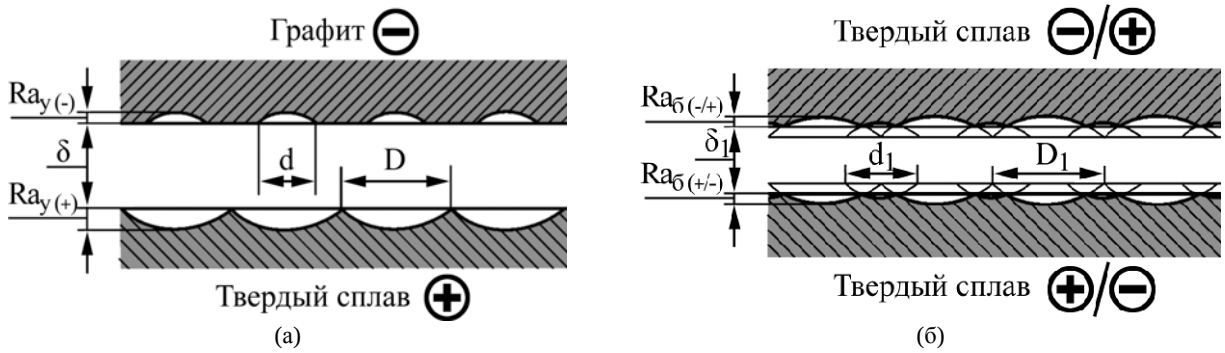


Рис. 8. Физический механизм формирования шероховатости поверхности после униполярной (а) и биполярной РОД (б).

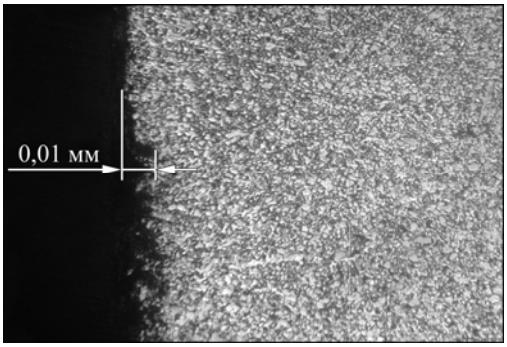


Рис. 9. Микроструктура поверхностного слоя сплава ВК-15 после РОД: (I = 100 А; $P_{ст}$ = 1,2 МПа; F = 400 мм^2; (×500).

– шероховатость поверхности Ra после биполярной РОД на 16–27% меньше по сравнению с шероховатостью поверхности после униполярной РОД. Это явление объясняется тем, что поверхность после униполярной РОД формируется только большими катодными лунками (рис. 8а), а поверхность после биполярной РОД – и большими катодными, и малыми анодными лунками (рис. 8б), так как полярность периодически меняется. Микротрещин в поверхностном слое твердосплавного образца после РОД не выявлено (рис. 9);

– выявлено существенное уменьшение (на 40%) торцевого МЭЗ при биполярной РОД по сравнению с униполярной, который оценивался по боковому МЭЗ $\delta_б$ в специальном эксперименте. Как будет показано ниже, это явление приводит к перераспределению энергии между катодной и анодной областями и столбом дуги.

Для объяснения факта значительного повышения производительности процесса при переходе от униполярной РОД твердосплавного образца (электродная пара «графит – сплав ВК-15») к биполярной РОД (электродная пара «сплав ВК-15 – сплав ВК-15») представим электрическую дугу как сумму трех самостоятельных источников тепла в анодной и катодной областях и в столбе дуги:

$$P = P_a + P_к + P_c, \qquad (2)$$

где P_a – тепловая мощность анодной области дуги, Вт; $P_к$ – тепловая мощность катодной области дуги, Вт; P_c – тепловая мощность столба дуги, Вт. Источник мощностью P_a, как известно, расположенный в плоском слое на поверхности анода, разрушает анод. Источник мощностью $P_к$, расположенный в плоском слое на поверхности катода, разрушает катод. А источник мощностью P_c, расположенный по объему столба дуги, отвечает за формирование длины столба дуги или торцевого МЭЗ.

В рамках сравнительного анализа физических параметров электрической дуги и технологических характеристик в условиях униполярного и биполярного режимов РОД (см. табл. 3) эксперименты выполнялись при одинаковой силе

технологического тока ($I = I_{const} = 100$ А). Потому если разделить левую и правую части выражения (2) на I, то получим выражение (3), которое показывает, что тепловая энергия в анодной и катодной областях, а также в столбе дуги пропорциональна падениям напряжения в них:

$$U = U_a + U_к + U_c, \qquad (3)$$

где U – напряжение на дуге, В; U_a – падение напряжения в анодной области, В; $U_к$ – падение напряжения в катодной области, В; U_c – падение напряжения в столбе дуги, В.

Из табл. 3 следует, что при переходе от униполярной РОД стали 45 к униполярной РОД твердого сплава ВК-15 наблюдается значительное повышение суммарного падения напряжений в анодной и катодной областях $U_{a+к}$ (с 16 В до 19 В), которое определялось из осциллограмм методом сближения электродов. Это свидетельствует о возрастании падения напряжения в анодной области U_a и об уменьшении падения напряжения в столбе дуги U_c (с 14 В до 11 В), так как падение напряжения в катодной области $U_к$ у них одинаково. В свою очередь, падение напряжения в столбе дуги приводит к уменьшению длины дуги L, а следовательно, торцевого МЕЗ δ, которое, как видим, подтверждается (зазор уменьшается с 0,10 до 0,05 мм). Аналогичным образом наблюдается перераспределение энергии между столбом дуги и катодной областью в пользу катодной области при переходе от униполярной РОД твердого сплава ВК-15 к биполярной РОД двух образцов из этого же сплава: повышается $U_{a+к}$ (с 19 до 23 В) путем увеличения падения напряжения в катодной области $U_к$ за счет уменьшения падения напряжения в столбе дуги U_c (с 11 до 7 В), так как падение напряжения в анодной области U_a у них одинаково; длина дуги уменьшается, что подтверждается уменьшением торцевого МЭЗ (с 0,05 до 0,03 мм).

Таким образом, при переходе от униполярной РОД твердого сплава ВК-15 к биполярной РОД двух образцов из этого же сплава наблюдается существенное увеличение тепловой энергии катодной области за счет энергии столба дуги, которая может превысить тепловую энергию анодной области и вызвать инверсию, то есть изменение направления преобладающей электрической эрозии. Это увеличение тепловой энергии катодной области дуги объясняет увеличение производительности биполярной РОД двух образцов из твердого сплава ВК-15 по сравнению с униполярной.

Полученная аналитическая зависимость (1) статического давления органической рабочей жидкости в герметичной камере станка от группы факторов и построенная на ее основании номограмма (см. рис. 2) позволяют определить для указанных условий одновременной биполярной РОД твердосплавной пары скрытый от непосредственного наблюдения торцевой МЭЗ. Последний, в свою очередь, позволяет активно управлять скоростью потока, а через нее – технологическими характеристиками, которые отвечают прежде всего за качество обработки.

В результате анализа полученных математических моделей физических параметров дуги в условиях биполярного режима процесса одновременной РОД двух образцов из твердого сплава ВК-15 (табл. 4, рис. 3) установлено, что средняя плотность тока в дуге $j_б$ зависит от гидродинамического фактора $P_{ст}$ (степень влияния – 65,8%), с повышением которого она увеличивается, и от площади обработки F (24,4%), с повышением которой она уменьшается. На напряженность электрического поля в столбе дуги E наибольшее влияние оказывает площадь обработки F (72,1%), с повышением которой она уменьшается, и $P_{ст}$ (27,9%), с повышением которого E уменьшается. Объемная плотность тепловой мощности в столбе дуги K полностью определяется площадью обработки F (45%), с повышением которой K уменьшается, и статическим давлением $P_{ст}$ (44,3%), с повышением которого K увеличивается. В условиях эксперимента напряженность электрического поля в столбе дуги E при биполярной РОД образцов из сплава ВК-15 изменялась в пределах от 353 до 1000 В/мм, что в сотни раз превышает напряженность поля в столбе обычных сварочных и плазменных дуг. Объемная плотность тепловой мощности в столбе дуги K при тех же условиях изменялась в пределах от 99 до 794 кВт/мм^3. Оценивание объемной плотности тепловой мощности в катодном и анодном источниках тепла показало, что они отличаются на два порядка: 29700–674900 кВт/мм^3 (катодная область) и 297–6749 кВт/мм^3 (анодная область).

Установлено, что при реализации процесса биполярной РОД с использованием органической среды первая дуга возбуждается всегда контактным способом на периферийной части образца, а возможность горения дуги в центральной зоне связана с возбуждением ее исключительно продуктами эрозии. На основании этого на рис. 10 показаны последовательность горения дуги в торцевом МЭЗ при формировании единичной лунки, а также влияние продуктов эрозии на процесс РОД всей торцевой поверхности. Так, сначала наблюдается сближение образцов *1*, *2* (рис. 10а); дальше (рис. 10б) – «легкий» контакт в месте *3*, нагре-

вание, образование газовой полости *4*; возбуждение дуги *5*, расширение газовой полости (рис. 10в); взрыв дуги, термический выброс жидкой фазы из лунок в поток, затухание дуги, предварительное формирование лунки, расширение газовой полости до максимальных размеров, закипание и выброс дополнительной порции металла из лунок, окончательное формирование лунки, «легкий» электрический контакт валков на новом месте в направлении потока с помощью жидкой и твердой фаз *6* продуктов эрозии, нагревание, образование газовой полости *7* (рис. 10г); возбуждение второй дуги, возможное одновременное инициирование нескольких дуг (рис. 10д).

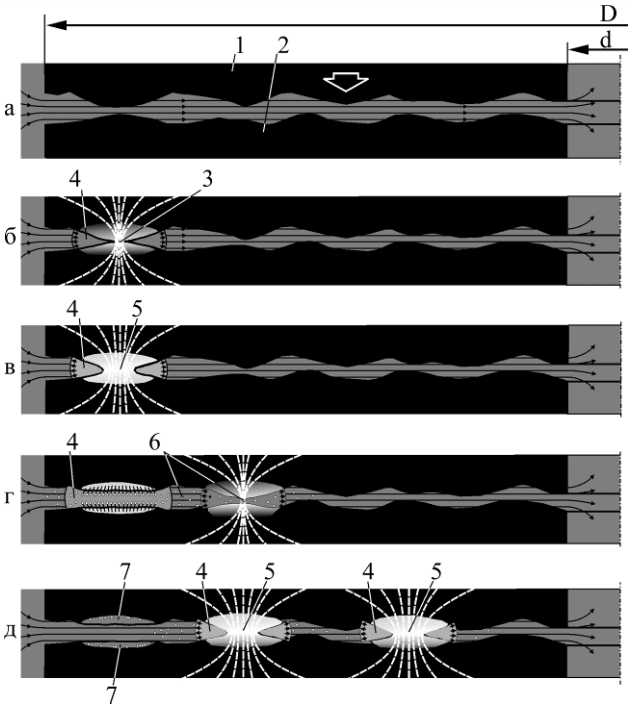


Рис. 10. Последовательность горения дуги в торцевом МЭЗ при биполярной РОД: *1* – верхний подвижный твердосплавный образец; *2* – нижний недвижимый твердосплавный образец; *3* – место контакта; *4* – газовая полость; *5* – электрическая дуга; *6* – продукты эрозии; *7* – единичная лунка.

Форма следа дуги представляет собой электроэрозионную дорожку (см. рис. 5) в направлении течения рабочей жидкости в торцевом МЭЗ, то есть в направлении эвакуации продуктов эрозии. Неравномерная ширина следа свидетельствует о дискретном характере разрушения электродов: дуга находится некоторое время на одном месте, а дальше перемещается на новый участок в соответствии с принципом минимума Г. Штеенбека. Выявлено, что ширина и глубина катодного следа больше соответствующих геометрических параметров анодного следа. Это свидетельствует о том, что тепловая энергия катодной области дуги больше тепловой энергии анодной области.

Из осциллограмм процесса биполярной РОД торцевых поверхностей электродной пары «сплав ВК-15 – сплав ВК-15» (рис. 6а) выявлено, что особенностью биполярной обработки является наличие переходного процесса, связанного с изменением полярности обработки (рис. 6б). Показано, что время переходного процесса T_n не зависит от режима обработки, а определяется конструктивными особенностями контакторного преобразователя. Выполнен структурный анализ времени переходного процесса и определена его продолжительность. Для условий эксперимента время переходного процесса составляет 0,021 с. Это время не превышает 0,21% от периода цикла изменения полярности. Последнее подтверждает тот факт, что частота изменения полярности практически не влияет на производительность процесса биполярной РОД. Но периодическое изменение полярности обеспечивает равномерную обработку припуска на обоих электродах.

С учетом тепловых мощностей приэлектродных областей и столба дуги определен коэффициент полезного действия (кпд) биполярной дуги в поперечном потоке органической среды для электродной пары «сплав ВК-15 – сплав ВК-15». В условиях эксперимента при силе тока I = 100 А, рабочего напряжения U = 30 В ($U_{a+к}$ = 23 В, U_c = 7 В), $P_{ст}$ = 0,8 МПа, f = 0,5 Гц и F = 400 мм^2 кпд составляет 77%. При аналогичных условиях кпд униполярной дуги для электродной пары «графитовый ЭИ – сплав ВК-15» в 2,3 раза меньше и равен 33%, что свидетельствует об экономической целесообразности использования биполярной дуги для РОД твердосплавных деталей.

Установлено, что биполярная электрическая дуга в условиях РОД твердосплавной электродной пары (см. рис. 7) является эффективным источником тепла, так как полезно использует электрическую энергию не только анодной, но и катодной области. Именно поэтому сравнительно с униполярной обработкой образца графитовым ЭИ производительность биполярной РОД возрастает на 230%.

По результатам проведенных исследований предложен, разработан и исследован новый способ высокопроизводительной биполярной обработки труднообрабатываемых материалов электрической дугой в гидродинамическом потоке рабочей жидкости без традиционного применения ЭИ [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый способ высокопроизводительной электродуговой обработки двух одинаковых плоских поверхностей в деталях из труд-

нообрабатываемых материалов в биполярном режиме без традиционного применения электрода-инструмента, который по сравнению со способом электродуговой обработки с применением электрода-инструмента обеспечивает повышение производительности обработки на 230%.

Получены математические модели технологических характеристик процесса униполярной РОД с применением графитового ЭИ и биполярной РОД без применения ЭИ, которые позволяют прогнозировать производительность, точность и качество обработки, а также сравнить между собой эти два способа обработки и выявить преимущества процесса биполярной РОД.

Показано, что физический механизм существенного увеличения производительности процесса РОД (на 230%) при переходе с униполярной (с графитовым ЭИ) к биполярной (без применения ЭИ) обработке связан с инверсией, которая вызвана перераспределением тепловой энергии между катодной областью и столбом дуги в пользу катодной области.

Установлено, что кпд дуги при биполярной РОД достигает 77%, в то время как кпд дуги при униполярной РОД электродной пары «графитовый ЕІ – сплав ВК-15» не превышает 33%. Данный способ является высокоэффективной альтернативой традиционным способам обработки труднообрабатываемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gorbatyuk S.M., Shapoval A.A., Mos'pan D.V., & Dragobetskii V.V. *Steel Transl*. 2016, **46**(7), 474–478. DOI: 10.3103/S096709121607007X.
2. Dragobetskii V.V., Shapoval A.A., Mospan D.V., Trotsko O.V. et al. *Metall Min Ind*. 2015, (4), 363–368.
3. Dragobetskii V.V., Shapoval A.A., Zagoryanskii V.G. *Steel Transl*. 2015, **45**(1), 33–37. DOI: 10.3103/S0967091215010064.
4. Uhlmann E., Domingos D.C. *Procedia CIRP*. 2013, **6**, 180–185. DOI: 10.1016/j.procir.2013.03.102.
5. Demellayer R., Richard J. *Procedia CIRP*. 2013, **6**, 89–94. DOI: 10.1016/j.procir.2013.03.030.
6. Золотых Б.Н., Круглов А.И. *Проблемы электроискровой обработки материалов*. М.: ЦНИИЛ-электром, 1960. 65–67.
7. Meshcheriakov G.N. *Process and Metal Transfer. CIRP Annals*. 1970, **18,** 491–499.
8. Klocke F., Klink A., Veselovac D., Keith A.D. et al. *CIRP Annals – Manuf Technol*. 2014, **63**, 703–726.
9. Tamura T. *Proceedings of the Seventeenth CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM)*. 12th, April 2013, Leuven, Belgium. 2013, **6**, 117–122.
10. Meshcheriakov G.N., Nosulenko V.I., Meshcheriakov N.G., Bokov V.M. *Process and Metal Transfer. CIRP Annals*. 1988, **37**(1), 209–212.
11. Носуленко В.И. *ЭОМ*. 2005, (1), 8–17.
12. Боков В.М. *Розмірне формоутворення поверхонь електричною дугою*. Кіровоград: Поліграфічно-видавничий центр ТОВ «Імекс-ЛТД», 2002. 300 с.
13. Боков В.М., Сіса О.Ф. *Спосіб одночасної розмірної обробки електричною дугою плоских торцевих поверхонь двох деталей*. Україна пат. 45498, 2009. Бюл. № 21.

Поступила 12.03.18
После доработки 18.04.18

Summary

A new method is offered for high-performance dimensional treatment by an electric arc (DTEA) of two similar plane surfaces in the components of hard-for-treatment materials in a bipolar mode without the traditional application of an electrode, which in contrast to the method of DTEA, with the application of an electrode, provides the rise in the efficiency of treatment by 230%. It is shown that while transfering from the unipolar DTEA of the hard alloy BK-15 by the graphite electrode-tool to the bipolar DTEA of two samples of the same alloy, there is a considerable increase of thermal energy of the cathode area due to the energy of the arc column, which can overrun the thermal energy of the anode area and invoke the inversion, that is, the change of the direction of prevailing electric erosion. This increase of the thermal energy of the cathode area of the arc explains the increase of productivity of the bipolar DTEA of the two samples of the hard alloy BK-15 in contrast to the unipolar one.

Keywords: electric arc, hydrodynamic flow, bipolar mode, hard alloy.

Нагрев электролита через диэлектрический барьер

А. А. Авдеев, *М. К. Бологa

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

Показана возможность эффективного нагрева электролита переменным током через диэлектрический барьер. Описаны технические аспекты реализации. Показана связь с другими процессами в воде и водных электролитах. Отмечена чистота процесса нагрева по отношению к объекту нагрева.

Ключевые слова: *объемный нагрев, согласование источника и нагрузки, стойкость диэлектрического барьера.*

УДК 664.1.033
DOI: 10.5281/zenodo.1297943

ВВЕДЕНИЕ

Исследования, составляющие содержание настоящей статьи, относятся к плазмолизу и возможным методам, связанным с пропусканием переменного тока через жидкость [1]. При плазмолизе источником электрической энергии служит силовая сеть, которую подключают к нагрузке через тиристоры. При включении тиристора через нагрузку идет короткий, но очень мощный импульс тока. Мезга, служащая нагрузкой, как и всякий водный электролит, имеет комплексное сопротивление, состоящее из емкости и сопротивления, соединенных параллельно. При открывании тиристора весь заряд, накопленный в емкости сети, переходит в емкость электролита.

Для улучшения чистоты процесса использовались диэлектрический барьер между электродом и объектом воздействия, ток повышенной частоты для уменьшения потерь мощности на барьерах, применялся источник, вольт-амперная характеристика (ВАХ) которого в большой степени стабилизировала ток [2]. В результате рабочий ток перестал содержать импульсную составляющую и, как следствие, исчезли микровзрывы в электролите, которые приводят к механическому, в виде ультразвуковых (УЗ) импульсов, и химическому, в виде образования озона и окислов азота, действию на объект. Оставалось, по сути, только действие тока по нагреву электролита.

Исследования проводились на электролите и сводились к измерению электрической мощности и температуры. Температура при этом неодинакова из-за теплоотдачи по краям, что не играет существенной роли. Этот процесс, кажущийся тривиальным, нуждается в нетривиальных методах реализации.

В качестве примера в [2] рассматривался тепловой эффект, который проявляется в резком переключении источника в режим с пониженной выходной мощностью. Переключение происходило, как в триггере, при достижении определенной температуры морской водой, которая использовалась в качестве нагрузки. Эффект имел выраженный гистерезис и четко наблюдался. Через несколько минут после включения резко менялся режим в сторону уменьшения выходной мощности источника, что способствовало снижению температуры, а после этого режим восстанавливался. Эффект зависел от согласования источника и нагрузки, комплексное сопротивление которой зависит от температуры. Чем длиннее кювета, тем меньше емкость нагрузки и больше активное сопротивление. Согласование с нагрузкой осуществлялось за счет изменения длины кюветы и не могло быть выполнено точно. При повышении температуры в нагрузке согласование нарушалось и изменялся режим работы.

Источник тока стабилизировал выходной ток. Во многих технологических процессах источник питания работает на нагрузку, являющуюся водным электролитом: защита трубопровода от коррозии, размерная импульсная обработка, гальваника, но только при плазмолизе применяется переменный ток. В импульсной обработке имеются тонкости в работе мощных источников, где любая неточность при разработке приводит к аварийным ситуациям. Почти все электролитные нагрузки не стабильны, и их сопротивление имеет комплексный характер, что делает применение данных технологий сложной технической задачей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выполненных исследований был выбран резонансный источник, поскольку он имеет наивысший КПД [3]. Большая критичность качества согласования обусловлена свойствами резонансного преобразователя, с одной стороны, и непостоянством параметров электролита – с

© Авдеев А.А., Бологa М.К., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 64–68.

другой. Комплексное сопротивление электролита состоит из активного сопротивления и параллельной емкости, которая имеет большую добротность (очень малые активные потери до сверхвысоких частот). Резонансный преобразователь имеет КПД порядка 70% на нагрузке типа водного электролита из-за сдвига фаз между током и напряжением. Преобразователь и емкость нагрузки представляют собой два звена с малыми потерями, включенными последовательно в одну систему. Отсюда критичность в согласовании.

Если использовать эту особенность системы, можно создать источник таким, чтобы при коротком замыкании (КЗ) ток был ограничен на уровне 25% от рабочего за счет ВАХ системы, что дает значительное преимущество в простоте, надежности и быстродействии по сравнению с традиционными системами с регулятором и отрицательной обратной связью (ООС). При этом обеспечивается выигрыш в таком важном параметре, как устойчивость. Если бы не высокая устойчивость системы, нельзя было бы засечь описанный эффект теплового триггера. Источник с ограничением КЗ возможно создать только на переменном токе. Попытки распространить ограничение тока КЗ на постоянный или импульсный низкой частоты пока не удаются.

На рис. 1 показана схема полумостового преобразователя. Два ключа на полевых транзисторах, поочередно включаясь, возбуждают резонансный контур, состоящий из конденсаторов полумоста и индуктивности рассеяния силового трансформатора. Нагрузка соединена с резонансным контуром через трансформатор. Она состоит из параллельного сопротивления и емкости электролита.

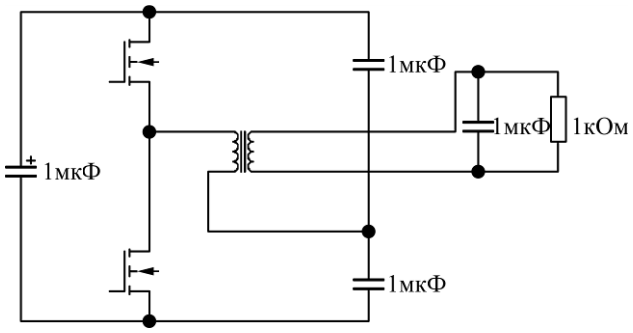


Рис. 1. Полумостовой преобразователь.

В эквивалентной схеме 1 (рис. 2) генератор переменного напряжения заменяет силовые ключи, эквивалентные элементы соответствуют физическим, то есть реальным. Она позволяет объяснить работу преобразователя с раствором электролита в качестве нагрузки, например ограничение тока КЗ.

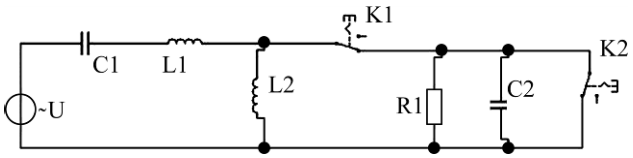


Рис. 2. Эквивалентная схема 1.

В макете использовались: резонансная емкость силового контура преобразователя, 0,47 мкФ (C1), индуктивность рассеяния со стороны первичной обмотки силового трансформатора, равная 92 мкГн (L1), индуктивность намагничивания силового трансформатора – 7,1 мГн (L2), сопротивление и емкость электролита (R1, C2).

В эквивалентной схеме два силовых ключа преобразователя заменены синусоидальным генератором напряжения. Емкость и индуктивность рассеяния силового контура имеют собственную частоту 24 кГц, без емкости нагрузки. При работе с электролитом с эквивалентной емкостью 0,47 мкФ частота системы равна 34 кГц. Когда первый ключ на эквивалентной схеме разомкнут, частота холостого хода (ХХ) примерно 2,7 кГц. Таким образом, имеются три режима – рабочий, ХХ и короткого замыкания. Для оптимальной работы системы необходимо задать рабочую частоту. Для этого замыкается второй ключ, что обеспечит режим КЗ. Меняя рабочую частоту от 13 до 40 кГц, находим ток потребления при частоте 25 кГц. Размыканием второго ключа, при замкнутом первом, выходим на рабочий режим. При изменении частоты в том же диапазоне ток потребления возрастает с локальными минимумом при 17 кГц и максимумом при 37–38 кГц. Выбирая рабочую частоту 37,5 кГц задающим генератором, получаем наибольший рабочий ток для данной нагрузки и ток КЗ примерно в 4 раза меньше рабочего. Ток ХХ будет мал. Тем самым достигаются характеристики, которые открывают большие перспективы во многих технологиях, связанных с электролитами. Ограничение тока КЗ при размерной обработке деталей, когда при малом зазоре вероятность КЗ большая со скоростью ограничения тока, превышающей любые системы с ООС, – это преимущество, однако имеются ограничения.

Рассмотрим эквивалентную схему 2 (рис. 3). В отличие от предыдущей схемы в режиме ХХ добавлен конденсатор C2. Его емкость может быть небольшой, например, равной паразитной емкости вторичной обмотки трансформатора, но в пересчете к первичной стороне частота фрагмента схемы L2, C2 может быть равна или близка к частоте силового контура. В таком режиме, частичном ХХ, ток потребления близок к рабочему, и это не экономично.

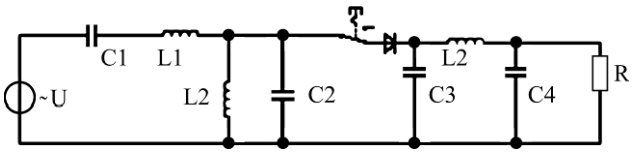


Рис. 3. Эквивалентная схема 2.

В схеме с замкнутым ключом диод – символ выпрямительного моста. Остальная схема представляет собой фильтр и нагрузку. При определенном напряжении на фильтре диод выключается, и получается уже рассмотренный режим частичного холостого хода.

Можно отметить, что любая попытка получить однополярное выходное напряжение, постоянное или импульсное, резко снижает КПД. Для выпрямителя с дросселем общий КПД составляет 11%, без него – 18%, что мало для силовой техники. Конденсатор С2 исключить нельзя по технологическим причинам, а также чтобы не исчез эффект ограничения тока КЗ.

В случае переменного тока можно включить емкость нагрузки в схему резонансного преобразователя; добротность емкости водного электролита на рассматриваемых частотах позволяет это. Оправданный интервал рабочей частоты примерно 20–200 кГц. В этом диапазоне емкость нагрузки имеет малые потери, и можно использовать ее в качестве элемента резонансного преобразователя.

При выборе мощности источника нужно обеспечить его согласование с активной составляющей комплексного сопротивления нагрузки [4]. Емкость силового контура должна быть одного порядка с емкостью электролита. При КЗ частота определяется емкостью силового контура, а в рабочем режиме она увеличивается за счет последовательной емкости нагрузки согласно эквивалентной схеме (рис. 2). Уменьшение частоты при КЗ и создает ограничение тока КЗ. Отношение частот определяет кратность ограничения рабочего тока к току КЗ.

Следует учесть, что сопротивление нагрузки должно быть примерно в 2–10 раз больше выходного сопротивления источника, чтобы он работал в области критического затухания или близко к ней, что продиктовано экономическими требованиями. В таком режиме согласование источника и нагрузки зависит от свойств электролита и от формы реактора при заданной рабочей частоте. Если сопротивление нагрузки много больше выходного сопротивления источника, то согласование теряет смысл, и ток нагрузки зависит только от частотных свойств силового контура источника.

Необходимо учесть, что комплексное сопротивление нагрузки может измениться с увеличением ее температуры. При этом могут возникнуть неожиданные эффекты циклического характера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

КПД нагрева электролита ограничен косинусом угла между током и напряжением на нагрузке и составляет примерно 70%. В данном случае этот параметр имеет смысл коэффициента использования сети.

Процесс нагрева электролита работает до температуры заметного газообразования (60–80°С), если кювета закрытая. Нагрев электролита – наиболее заметный результат данного процесса, но, вероятно, не единственный. При этом нагрев электролита характеризует энергетику процесса, независимо от его применения.

Для иллюстрации процесса приведены осциллограммы (рис. 4). Первые две – на эквиваленте, вторые две – на электролите. Показаны стадии настройки на синусоидальный ток в нагрузке. На реальной нагрузке (электролите) форма тока искажена, но даже при таких условиях выделяемая мощность на нагрузке увеличивается, как правило, в три раза по сравнению с дробным числом периодов тока в периоде напряжения.

На осциллограмме импульсного напряжения с переходным процессом (рис. 5) хорошо виден фазовый сдвиг (ток опережает напряжение) в случае водного электролита в качестве нагрузки.

Стойкость диэлектрического барьера

Первоначально в экспериментах применялась фторопластовая пленка на дюралевом электроде для изоляции его от электролита. С разных сторон пленки были проводники разного рода. Проводимость металла намного больше проводимости электролита. Когда возникали локальные концентрации тока на поверхности пленки, со стороны электролита эти концентрации выравнивались его малой объемной проводимостью, а со стороны металла поддерживалась большая концентрация тока из-за малости сопротивления металла.

Появление локальных максимумов неоднородностей тока можно объяснить неоднородностью поверхности металлического электрода. Это шероховатость и неравномерность окисной пленки. То, что окислы являются концентратором напряженности, замечено еще в ранних экспериментах с газовым импульсным разрядом. Таков предположительно механизм пробоя барьера.

Впоследствии использовался электролит с обеих сторон диэлектрического барьера, и наблюдалась хорошая стойкость пленки.

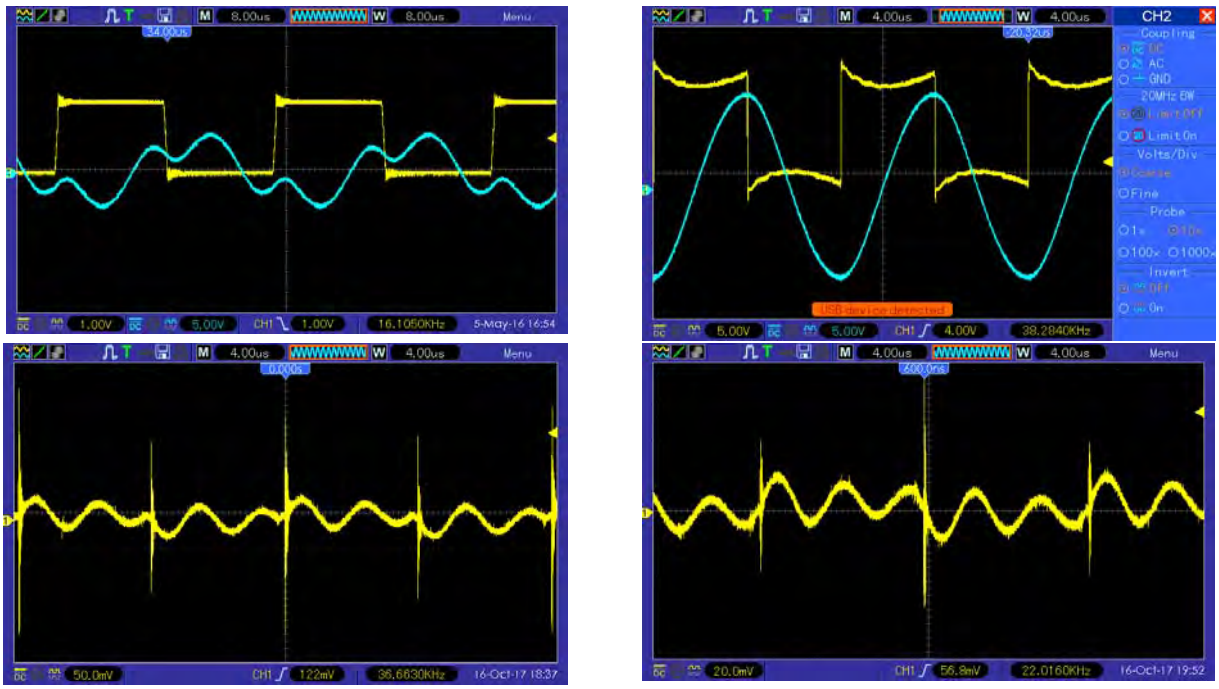


Рис. 4. Форма тока и напряжения на эквивалентной нагрузке при разной задающей частоте (верхние осциллограммы). Форма тока в электролите. Излом появляется при плохой настройке задающей.

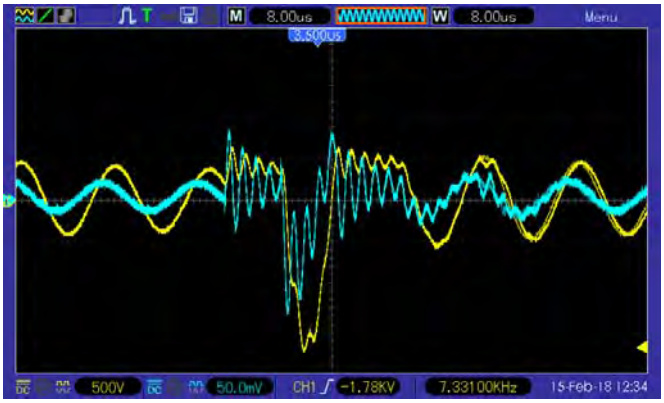


Рис. 5. Импульсный ток и напряжение на электролите.

Измерение температуры

В процессе экспериментов в зависимости от сопротивления нагрузки и мощности температура увеличивалась на единицы градусов. Измерения температуры оказались проблематичными, поскольку проводились на фоне помех в виде переменного тока и напряжения рабочей частоты. Данные полупроводниковых датчиков искажались из-за детектирования, например положительной полуволны помехи. В схеме термометра был предусмотрен такой же диод, противоположно направленный, подключенный параллельно диоду–датчику через разделительный конденсатор, и действие помехи компенсировалось.

Измерение мощности

Эксперименты проводились на переменном напряжении и токе в диапазоне частот 15–150 кГц. Использовался преобразователь среднеквадратичного значения напряжения сигнала, который был пропорционален произведению тока и напряжения на нагрузке. После нормирования входного сигнала произведение напряжения и тока, с учетом сдвига фазы, преобразовывалось в постоянное, пропорциональное действующему значению напряжение, которое представляло мощность и регистрировалось для оценки КПД, а также использовалось в биологических экспериментах для компенсации температурного фактора в контрольном образце.

Эксперименты с биологическими объектами

Температура электролита пропорциональна скорости движения его частиц. При пропускании переменного тока на хаотичное броуновское движение накладывается движение, пропорциональное переменному току через кювету. Проис-

ходит некоторая модуляция движения, достаточно малая. Проводились эксперименты с чайным грибом и дрожжами в водном растворе с сахаром. Разница температуры с контрольным образцом составляла от трех до десятых долей градуса после компенсации ее косвенным нагревом. Иногда получался интересный результат: дрожжи выпадали в осадок, а в контрольном образце оставались в виде взвеси, при разнице в температуре обработки 2,4°С, продолжительности обработки 60 мин и выдержке около 18 часов в одинаковых условиях.

По-видимому, существует вероятность ситуации, когда некоторые объекты, достаточно пассивные к тепловому броуновскому движению (то есть достаточно крупные), могут войти в резонанс с частотой пропускаемого тока. Эти объекты биологической или химической природы, войдя в резонанс, могут дать заметные эффекты. Напряженность поля менялась от 6 до 12 В/см при синусоидальном напряжении частотой от 25 до 115 кГц, и до 40 В/см при импульсном напряжении. Отсутствие влияния на биологический объект свидетельствует о чистоте процесса объемного нагрева и о возможности его использования для пастеризации, например виноматериалов.

Случаи выпадения взвеси в осадок были связаны с образованием газовых пробок поперек кюветы в сочетании с действием напряжения. Образование их могло быть не связано с пропусканием тока, но их наличие и пропускание тока одновременно способствовали выпадению осадка до 100%, в зависимости от амплитуды напряжения и времени его воздействия. Все эксперименты проходили с небольшим превышением температуры над окружающей температурой.

Опыты с биологическими объектами носили обзорный характер и опирались на внешние признаки. Сложилось впечатление, что ток в электролите является информационным параметром, а действующим его делает переход через раздел фаз жидкость – газ. В создании такого фазового раздела играет роль температура и другие, возможно, не связанные с током факторы [4].

Интересно отметить, что за последнее десятилетие традиционные исследования идут в сторону силового воздействия на воду и ее растворы, хотя в [5, 6] отмечено, что такие воздействия имеют малое время релаксации и объект возвращается к первоначальному состоянию. Воздействие гармоническим и импульсным сигналом с незначительным тепловым воздействием на объект может влиять на живые организмы в сторону увеличения их жизнедеятельности в следующих поколениях.

ВЫВОДЫ

1. Показана техническая возможность нагрева электролита током ультразвуковой частоты с высоким КПД.

2. Оправдано применение диэлектрических барьеров, изолирующих электроды, поскольку ни высокая частота, ни полное отсутствие постоянной составляющей не гарантируют нерастворения электродов, что подтверждается изменением цвета вспомогательного электролита, в котором находились электроды (нержавеющая сталь или медь) в процессе экспериментов.

3. Нагрев электролита может быть осуществлен с высокой точностью в потоке, при малых тепловых потерях и без контакта с металлическим электродом, следовательно, является высокотехнологичным процессом.

4. Объемный нагрев через диэлектрический барьер при отсутствии газовых разрывов в жидкой фазе электролита не приводит к уничтожению биологических объектов. Более тонкие воздействия требуют дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Фурсов С.П., Щеглов Ю.А., Бордиян В.В. и др. *Электроплазмолиз*. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1977. 79 с.
2. Авдеев А.А., Болога М.К. *ЭОМ*. 2015, **51**(6), 108–111.
3. Ирвинг М. Готтлиб. *Источники питания, инверторы, конверторы, импульсные и линейные стабилизаторы*. М.: Постмаркет, 2000.
4. Гак Е.З. Магнитные поля и водные электролиты – в природе, научных исследованиях, технологиях. Санкт-Петербург: Элмор, 2013. 55, 59.
5. Малюшевская А.П., Малюшевский П.П. *ЭОМ*. 2016, **52**(3), 40–46.
6. Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Ющишина А.Н. *ЭОМ*. 2016, **52**(6), 80–90.

Поступила 02.02.18
После доработки 28.05.18

Summary

A possibility of high-efficiency heating an electrolyte by applying the alternative current through a dielectric barrier with is shown. Technical aspects of the process are described. Connections with other processes in water and aqueous solutions are shown. High purity of the heating process regarding the object of the heating is pointed out.

Keywords: *space heating, source and load matching, sustainability of dielectric barrier.*

Алгоритм расчета параметров комбинированного электроразрядного источника энергии при высоковольтном электрохимическом взрыве в ограниченных объемах

А. И. Вовченко, Л. Ю. Демиденко, И. Н. Старков

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: dpte@iipt.com.ua, iipt@iipt.com.ua

На основе данных экспериментальных исследований разработан алгоритм расчета параметров комбинированных электроразрядных источников энергии с использованием высоковольтного электрохимического взрыва (ВЭХВ) (параметры генератора импульсных токов, длина разрядного промежутка и масса экзотермического состава), обеспечивающих заданные технологией энергетические характеристики при ВЭХВ в ограниченном объеме. Для исключения многовариантности решений по предложенному алгоритму рекомендуется использовать в качестве критерия оптимизации количество высвобождающейся химической энергии, отнесенное к единице, вводимой в канал ВЭХВ электрической энергии.

Ключевые слова: высоковольтный электрохимический взрыв, экзотермический состав, параметры комбинированного электроразрядного источника энергии, парогазовая полость, эффективность преобразования энергии, ограниченный объем.

УДК 532:537
DOI: 10.5281/zenodo.1297941

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее распространение в самых различных областях промышленного производства получают высокопроизводительные технологии, основанные на импульсном воздействии на обрабатываемый объект (магнитно-импульсная штамповка и запрессовка труб, лазерная обработка и др.), в том числе разрядно-импульсные технологии (РИТ) на базе высоковольтного электрического разряда (ВЭР) в конденсированных средах. Наряду с высокой производительностью и простотой реализации эти технологии характеризуются экологической чистотой, минимальными энергозатратами по сравнению с традиционными способами обработки и в большинстве своем являются безотходными.

В Институте импульсных процессов и технологий (ИИПТ) НАН Украины ранее были выполнены исследования [1], которые показали, что использование высоковольтного электрохимического взрыва (ВЭХВ) в различных РИТ позволяет расширить сферу применения технологий импульсной обработки материалов (например, электрогидроимпульсной запрессовки труб, штамповки, очистки отливок, разрушения негабаритов и др.). Обусловлено это тем, что при идентичных характеристиках генератора импульсных токов (ГИТ) при использовании ВЭХВ возрастают амплитуда и длительность генерируемого импульса сжатия, а также интенсивность гидропотоков жидкости. Кроме того, ВЭХВ предоставляет дополнительные возможности управления технологическими параметрами промышленных установок посредством выбора экзотермической среды (ЭС), варьирования ее ингредиентного состава и массы в разрядном промежутке при неизменных электрических параметрах ГИТ, что позволяет воздействовать на обрабатываемый объект импульсными нагрузками наиболее оптимальной формы в каждом конкретном случае.

Анализ технической реализации разных РИТ на базе ВЭХВ показал, что в ряде из них высоковольтный электрохимический взрыв может осуществляться либо в открытых камерах больших объемов (условно названных «безграничный объем»), либо в ограниченных замкнутых или даже малых объемах жидкости. Несомненно, что ВЭХВ применительно к каждой конкретной технологии должен осуществляться при условиях, которые гарантированно обеспечивали бы наиболее высокую эффективность преобразования электрической и химической энергий в другие виды энергии.

Установлено [2], что в отличие от ВЭХВ в безграничном объеме удельная энергетическая эффективность экзотермических реакций μ, равная величине дополнительного энерговыделения ΔW, отнесенной к единице массы ЭС, при ВЭХВ в ограниченном объеме зависит не только от основных электрофизических факторов: удельной электрической энергии w_τ (кДж/кг) и

© Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Старков И.Н., Электронная обработка материалов, 2018, **54**(3), 69–73.

начальной напряженности электрического поля E_0 (В/м), но и от безразмерного обобщенного параметра γ, характеризующего влияние ограниченного объема на процесс преобразования энергии в этих условиях, который равен отношению ограниченного объема V_k к объему парогазовой полости (ПГП) V_p при ее пульсации в безграничном объеме, то есть $\mu = f(w_\tau, E_0, \gamma)$. Алгоритм расчета комбинированного энергоисточника с использованием ВЭХВ, разработанный для безграничного объема [1], естественно не учитывает влияния ограниченного объема (параметр γ) на удельную эффективность экзотермических реакций. Принимая во внимание, что во многих РИТ [3–7] ВЭХВ осуществляется в условиях ограниченных замкнутых, причем часто «малых объемах» жидкости, разработка алгоритма расчета параметров комбинированного электроразрядного источника с использованием ВЭХВ в ограниченных объемах применительно к потребностям конкретных разрядно-импульсных технологий является актуальной научно-технической задачей.

Цель данной работы – развитие алгоритма расчета параметров комбинированного электроразрядного источника с использованием ВЭХВ в ограниченных объемах применительно к потребностям конкретных разрядно-импульсных технологий.

ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА РАСЧЕТА

Рассмотрим расчет параметров комбинированного электроразрядного источника энергии, исходя только из заданных энергетических характеристик устройств на базе ВЭХВ для ограниченных объемов, воспользовавшись подходом, изложенным в работе [1].

При этом исходными величинами для расчета являются необходимая суммарная энергия W_n, которая задается конкретной разрядно-импульсной технологией, и объем камеры V_k. Эта суммарная энергия W_n комбинированного источника ВЭХВ, высвобождаемая в процессе одного разряда в ограниченном объеме, определяется выражением:

$$W_n = W_{\tau\gamma} + \Delta W_\gamma, \qquad (1)$$

где W_n – суммарная энергия комбинированного электроразрядного источника, Дж; $W_{\tau\gamma}$ – электрическая энергия, выделившаяся из емкостного накопителя, при ВЭХВ в ограниченном объеме, Дж; ΔW_γ – тепловая энергия, выделившаяся при сгорании ЭС, при ВЭХВ в ограниченном объеме, Дж.

Выражая электрическую и тепловую энергии в формуле (1) через удельные энергетические характеристики, величину W_n можно записать в виде:

$$W_n = M_\gamma \cdot w_{\tau\gamma} + M_\gamma \cdot \mu, \qquad (2)$$

где μ – удельная энергетическая эффективность ЭС при ВЭХВ в ограниченном объеме, Дж/кг; M_γ – масса ЭС при ВЭХВ в ограниченном объеме, кг; $w_{\tau\gamma}$ – удельная электрическая энергия, то есть электрическая энергия, выделившаяся в канале разряда, приходящаяся на единицу массы ЭС, при ВЭХВ в ограниченном объеме, Дж/кг.

Из уравнения (2) при известных удельных энергетических характеристиках μ и $w_{\tau\gamma}$ можно определить необходимые величины $W_{\tau\gamma}$ и M_γ.

Поскольку в работе [3] показано, что критерием, определяющим удельную эффективность протекания химических реакций μ при ВЭХВ в ограниченных объемах, является безразмерный обобщенный параметр $\gamma = V_k/V_p$, необходимо предварительно вычислить значение γ.

Для этого, используя подход, предложенный в работе [1], запишем уравнение (2) для безграничного объема:

$$W_n = W_\tau \left(1 + \mu_0 / w_\tau\right), \qquad (3)$$

где W_τ – электрическая энергия, выделившаяся в канале разряда при ВЭХВ в безграничном объеме, Дж; μ_0 – удельная энергетическая эффективность ЭС при ВЭХВ в безграничном объеме, Дж/кг; w_τ – удельная электрическая энергия при ВЭХВ в безграничном объеме, Дж/кг; или же через массу:

$$W_n = M_{ЭС}\left(w_\tau + \mu_0\right), \qquad (4)$$

где $M_{эс}$ – масса ЭС при ВЭХВ в безграничном объеме, кг.

По выбранному значению w_τ и ранее полученной аппроксимационной зависимости (рис. 1) определяем удельную энергетическую эффективность μ_0 ЭС при ВЭХВ в безграничном объеме.

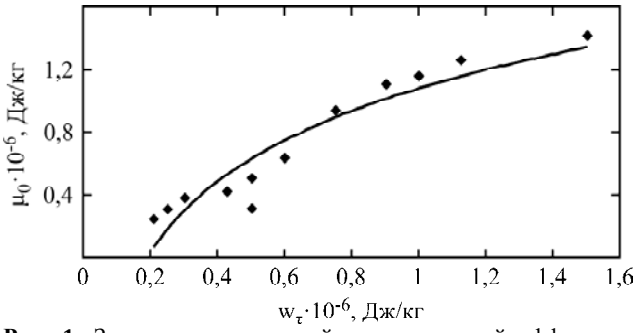


Рис. 1. Зависимость удельной энергетической эффективности μ_0 ЭС при ВЭХВ в безграничном объеме от удельной электрической энергии w_τ.

Далее рассчитываем, используя соотношения (3) и (4), необходимые для реализации соответствующего технологического процесса в безгра-

ничном объеме электрическую энергию W_τ и массу ЭС $M_{эс}$. Затем определяем суммарную расчетную энергию ПГП при ВЭХВ в безграничном объеме $W_{ср}$:

$$W_{ср} = W_э + \Delta W, \quad (5)$$

где ΔW – высвобождающаяся химическая энергия при ВЭХВ в безграничном объеме ($\Delta W = \mu_0 \cdot M_{эс}$), Дж; $W_э$ – часть энергии ПГП, обусловленная выделением электрической энергии ГИТ, Дж, которая согласно [1] связана с W_τ соотношением вида:

$$W_э = W_\tau \left[0,26 \exp\left(-2/3\beta\right)\right] + 0,14, \quad (6)$$

где β – коэффициент формы ПГП, который определяется выражением:

$$\beta = \left(W_\tau / P_0\right)^{1/3} \cdot l^{-1}, \quad (7)$$

где P_0 – гидростатическое давление на глубине ВЭХВ, Па (P_0 = 1,06·10^5 Па); l – длина межэлектродного промежутка, м.

Следует отметить, что в этом случае расчеты соответствуют сферической форме ПГП [1].

Затем, используя подход, изложенный в работе [1], определяем расчетную максимальную величину объема ПГП сферической формы при ВЭХВ в безграничном объеме, а следовательно, и искомую величину обобщенного параметра γ.

Далее по графику зависимости $\mu/\mu_0 = f(\gamma)$ (рис. 2) или с помощью аппроксимационной зависимости $\mu/\mu_0 = 1,92 \cdot \gamma^{-0,48}$ [3] по найденному значению γ находим коэффициент $K = \mu/\mu_0$, с помощью которого определяем величину удельной энергетической эффективности μ при ВЭХВ в ограниченном объеме:

$$\mu = K \cdot \mu_0, \quad (8)$$

где K – экспериментально полученный коэффициент.

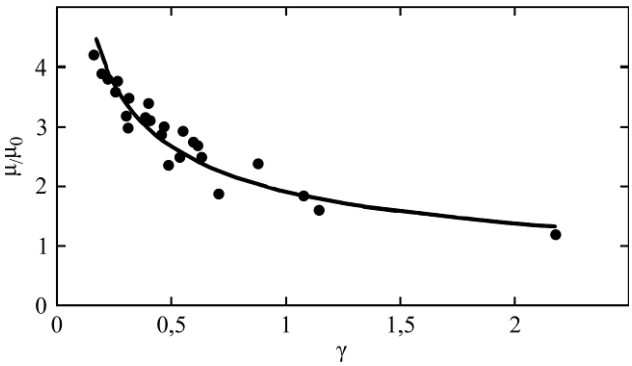


Рис. 2. Зависимость относительной величины удельной энергетической эффективности μ/μ_0 ВЭС от обобщенного параметра γ.

Следует отметить, что при значении величины $\gamma \geq 0,75$ увеличивается нестабильность относительной величины удельной энергетической эффективности μ/μ_0 (см. рис. 2), поэтому для обеспечения стабильного и эффективного энерговыделения при ВЭХВ в ограниченных объемах целесообразно соблюдать $\gamma \leq 0,75$.

Затем находим массу M_γ ЭС для осуществления ВЭХВ в ограниченном объеме из выражения (2) при выполнении условия $w_\tau \cong w_{\tau\gamma}$, тогда

$$M_\gamma = W_n / w_\tau \left(1 + K \cdot \mu_0 / w_\tau\right), \quad (9)$$

и после этого определяем количество высвобождающейся химической энергии ΔW_γ при сгорании ЭС в заданном ограниченном объеме:

$$\Delta W_\gamma = \mu \cdot M_\gamma. \quad (10)$$

Зная количество высвобождающейся химической энергии ΔW_γ при ВЭХВ в ограниченном объеме, с учетом обеспечения необходимой суммарной энергии W_n, определяем величину электрической энергии $W_{\tau\gamma}$ при ВЭХВ в ограниченном объеме:

$$W_{\tau\gamma} = W_n - \Delta W_\gamma. \quad (11)$$

Следует отметить, что при выбранной величине удельной электрической энергии w_τ и реализации ВЭХВ в ограниченном объеме по сравнению с его осуществлением в безграничном объеме величина электрической энергии, инициирующая протекающие в разрядном канале экзотермические химические превращения, существенно уменьшается, что приводит к значительному снижению массогабаритных характеристик электрогидроимпульсных установок (ЭГУ). При этом наблюдается существенное возрастание вклада энергии за счет экзотермических превращений в суммарную энергию ВЭХВ, что свидетельствует о значительном увеличении полноты сгорания частиц алюминия при ВЭХВ в ограниченных объемах и, следовательно, о повышении при этом эффективности химических превращений.

С учетом того, что использование ЭС сводит к минимуму предпробивные потери, принимаем $W_{\tau\gamma} \cong W_0$. Емкость накопителя рассчитываем исходя из технически допустимой величины зарядного напряжения U_0, определяемой типом используемых конденсаторов, которые выбираются из разработанного в ИИПТ НАН Украины параметрического ряда, по выражению:

$$C = 2W_0 / U_0^2. \quad (12)$$

Далее определяем длину межэлектродного разрядного промежутка l из соотношения:

$$l = U_0 / E_0. \quad (13)$$

Используемая в данной работе ЭС, содержащая порядка 60% алюминия, причем 15% мелко-

дисперсной и 45% крупнодисперсной фракций, характеризуется сравнительно невысокой напряженностью $E_{кр}$, при которой достигается максимальная величина удельной эффективности сгорания ЭС, поэтому принимаем $E_0 \geq 2 \cdot 10^5$ В/м [1].

Затем, зная массу и удельный вес применяемой ЭС, определяем диаметр диэлектрической трубки $d_{тр}$, в которую помещают ЭС, либо диаметр отверстия в электроде в случае автоматической подачи ЭС в разрядный промежуток по формуле:

$$d_{тр} = \sqrt{4M_{\gamma} / \pi \cdot l \cdot \rho_c}, \qquad (14)$$

где ρ_c – удельный вес ЭС, кг/м^3.

При необходимости механизированной подачи ЭС в разрядный промежуток целесообразнее использовать состав с 40% содержанием алюминия. Состав же с 60% содержанием алюминия (15% мелкодисперсной и 45% крупнодисперсной фракций), хотя и обеспечивает более высокие уровни амплитуды импульса и длительности давления в волне сжатия, не поддается механизированному процессу его подачи в разрядный промежуток ввиду его высокой вязкости.

Таким образом, параметры ГИТ, длина разрядного промежутка и масса ЭС, обеспечивающие необходимые энергетические характеристики при ВЭХВ в ограниченном объеме, определены. Естественно, что при таком подходе к расчету параметров ЭГУ существует определенный произвол в выборе величины w_τ. Избавиться от него можно, сформулировав критерий оптимизации μ_0 как функции w_τ [1]. Вид критерия оптимизации процесса совместного преобразования при ВЭХВ электрической и химической энергий зависит от постановки задачи. Выделим некоторые варианты задач, которые могут иметь практическое значение при проектировании электроразрядных устройств на базе ВЭХВ:

а) достижение максимальной суммарной энергии ВЭХВ (W_n – max) при фиксированной электрической энергии ГИТ (W_0 = const);

б) максимизация вклада химической энергии (ΔW – max) при фиксированной суммарной энергии ВЭХВ (W_n = const);

в) обеспечение максимального сгорания ЭС в канале ВЭХВ (μ_0 – max) при заданной суммарной энергии (W_n = const).

Очевидно, что лимитирование потребления электроэнергии или габаритов ЭГУ приводит к задачам а) или б), а ограничение расхода ЭС – к задаче в).

Как следует из работы [1], при надлежащем выборе напряженности E_0 ($E_0 \geq E_{кр}$ или E_0 = const) удельная эффективность сгорания μ_0 ЭС при ВЭХВ зависит только от выделившейся удельной электрической энергии $\mu_0 = f(w_\tau)$. Учитывая это, например для задачи б), из необходимого условия оптимума $\Delta W \left(d\Delta W / dw_\tau = 0 \right)$ получаем:

$$d\mu_0 / dw_\tau = \mu_0 / w_\tau. \qquad (15)$$

Интегрируя выражение (15), найдем, что в окрестности точки оптимума

$$\mu_0 = \chi \cdot w_\tau, \qquad (16)$$

где χ – константа.

Отсюда следует простая геометрическая интерпретация условия оптимума ΔW: точкой оптимума является точка касания кривой $\mu_0 = f(w_\tau)$ и прямой $\mu_0 = \chi \cdot w_\tau$ (рис. 3).

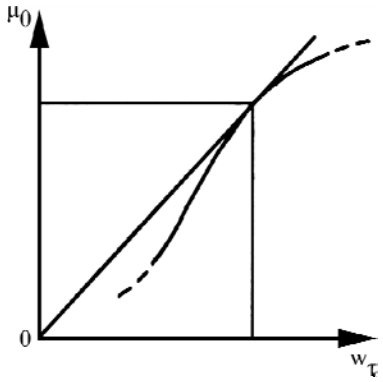


Рис. 3. Геометрическая интерпретация условий оптимизации для параметров μ_0/w_τ [1].

Можно показать, что условием максимума W_n в случае а) также является выражение (16). Действительно, учитывая W_0 = const и $M_{ЭС} = W_0/w_\tau$, находим, что необходимое условие максимума W_n ($dW_n/dw_\tau = 0$) приводит к выражению, которое эквивалентно формуле (16). Следовательно, как в случае а), так и в случае б) параметром оптимизации является величина μ_0/w_τ, имеющая простой физический смысл, – это количество высвобождающейся химической энергии, отнесенное к единице вводимой в канал ВЭХВ электрической энергии.

Условие оптимизации по формуле (16) позволяет однозначно определить величины w_τ и μ_0, необходимые для расчета параметров ЭГУ и массы ЭС, вводимого в разрядный промежуток при ВЭХВ в безграничном объеме, а следовательно, параметры ГИТ, массу ЭС и длину разрядного промежутка, обеспечивающие оптимальные энергетические параметры при ВЭХВ в ограниченных объемах.

ВЫВОДЫ

1. На основании данных экспериментальных исследований разработан алгоритм расчета параметров комбинированных электроразрядных источников энергии с использованием ВЭХВ в ограниченном объеме, обеспечивающих заданные технологией энергетические характерис-

тики. При этом для стабильного и эффективного энерговыделения при ВЭХВ в ограниченных объемах целесообразно соблюдать условие $\gamma \leq 0{,}75$.

2. Для исключения многовариантности решений по предложенному алгоритму в зависимости от выбора величины w_τ рекомендуется использовать критерий оптимизации μ_0 как функции w_τ. Применение критерия оптимизации позволит однозначно определить параметры ГИТ, массу ЭС и длину разрядного промежутка, обеспечивающие оптимальные энергетические параметры при ВЭХВ в ограниченных объемах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вовченко А.И., Посохов А.А. *Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах.* Киев: Наукова думка, 1992. 168 с.
2. Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Старков И.Н. *ЭОМ*. 2017, **53**(5), 41–47.
3. Ризун А.Р., Голень Ю.В., Яцюк С.А. *ЭОМ.* 2006, **42**(1), 70–72.
4. Коростовенко В.В., Коростовенко Л.П., Стрекалова Т.А., Стрекалова В.А. *Международный журнал экспериментального образования.* 2013, **10**(1), 129–132.
5. Ризун, А.Р., Голень Ю.В., Денисюк Т.Д. *Наука и инновации*. 2014, **10**(5), 18–23.
6. Рытов С.А., Смирнов П.В. *Информационный вестник*. 2006, **1**(12), 10–13.
7. Рытов С.А. *Жилищное строительство*. 2010, 7(5), 47–50.

Поступила 19.03.18
После доработки 11.05.18

Summary

Based on the experimental research data, the algorithm for calculating the parameters of combined electric discharge power sources using a high-voltage electrochemical explosion (HVEE):parameters of the pulse current generator, the length of the discharge gap, and the mass of the exothermic composition, has been developed. These parameters provide the energy characteristics specified by the technology in a confined volume. In order to eliminate multiple solutions in the proposed algorithm, it is recommended to consider the amount of the released chemical energy per unit of electric energy introduced to the HVEE channel, as optimization criterion.

Keywords: high-voltage electrochemical explosion, water-filled exothermic composition, parameters of combined electric discharge power source, steam-gas cavity, energy conversion efficiency, confined volume.

ПАМЯТИ КОНСТАНТИНА ГУДИМЫ
(09.09.1942 – 08.03.2018)

В марте 2018 года молдавское научное сообщество понесло большую утрату в лице Константина Гудимы, ученого с мировым именем, известного специалиста в области теории ядерных реакций, внесшего неоценимый вклад в становление теоретической ядерной физики в Республике Молдова.

Мне посчастливилось работать с этим замечательным человеком в течение пяти десятилетий. Я встретился с Константином Гудимой 50 лет назад – в феврале 1968 года. Тогда меня только что направили в Дубну, в филиал Научно-исследовательского института ядерной физики при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, для продолжения учебы в университете. В первые дни моего пребывания в Дубне я познакомился с молодой семьей Гудима, Константином и его супругой Марией. Глава семьи учился в аспирантуре в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ).

Наши судьбы переплелись таким образом, что провели рядом практически всю жизнь, работая в одной области и над одними и теми же проблемами. А в последние 15 лет вместе работали в одном кабинете. Дружба между нами также укрепилась благодаря тесным отношениям, сложившимся между нашими семьями.

Константин ГУДИМА родился 9 сентября 1942 года в селе Бырнова Окницкого района Молдовы. В 1959 году поступил на физико-математический факультет Кишиневского государственного университета. Окончив его в 1964 году, в 1965 году был принят на работу в Институт математики Академии наук МССР на должность лаборанта. В этом же году был направлен на специализацию в области теории атомного ядра и элементарных частиц в Дубну. Так началась научная деятельность молодого исследователя в коллективе известного русского ученого Владилена Сергеевича Барашенкова. Эта школа физиков-теоретиков положила начало нового направления фундаментальной и прикладной ядерной физики – компьютерное моделирование взаимодействия между частицами промежуточных энергий и ядрами с атомными ядрами и макроскопическими мишенями. Предлагаемые модели позволили идентифицировать механизмы этих взаимодействий и выявить новые фундаментальные эффекты, а созданные вычислительные коды были использованы в качестве основы для генераторов событий сложных транспортных кодов для расчета взаимодействия излучения с веществом.

В 1969 году после завершения работы в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне (1965–1968 гг. был перерыв для прохождения срочной военной службы) Константин Гудима защитил докторскую диссертацию по специальности «Физика атомного ядра и элементарных частиц». С научной степенью молодой ученый возвращается в Академию наук МССР, где поступает на должность старшего научного сотрудника (1971 г.) в Институт прикладной физики (ИПФ). В 1975 году в ИПФ была основана Лаборатория теории атомного ядра и элементарных частиц, руководителем которой Константин Гудима оставался до 1993 года, когда Лаборатория слилась с Отделом статистической физики во главе с академиком В. Москаленко, образовав Лабораторию статистической ядерной физики ИПФ (2011–2015 гг.) и он становится заместителем заведующего отделом. С 2015 года после реорганизации-слияния физических подразделений, Константин Гудима работал ведущим научным сотрудником

в Лаборатории теоретической физики ИПФ. Всю свою научную деятельность посвятил исследованию механизмов ядерных реакций при промежуточных и релятивистских энергиях, инициированных элементарными частицами и тяжелыми ионами.

Более чем за 50 лет плодотворной научной работы Константин Гудима сотрудничал с ведущими исследователями различных авторитетных ядерных центров таких стран, как Россия, Франция, Германия, США, где получили развитие глобальные проекты на новых рубежах современной физики: бозон Хигса, происхождение экзотической темной материи, суперсимметрии, антиматерия, кварки и глюоны. Имея большой опыт, участвовал в разработке вычислительных программ, используемых для моделирования спектров, в которых могли быть выявлены новые эффекты, в частности фазовые переходы ядерной материи в кварк-глюонное состояние, при плотностях и температурах намного превышающих значения нормального состояния ядерной материи. Изучал образование гиперядер и ядерных фрагментов, которые были предсказаны теорией и подтверждены экспериментами со столкновениями частиц и тяжелых ионов с атомными ядрами при высоких энергиях, совместно с исследователями Франкфуртского института перспективных исследований (FIAS) в Германии. Генераторы ядерных событий (вычислительные коды), разработанные Константином Гудима, были успешно внедрены в Национальной лаборатории Лос-Аламоса и Лаборатории ускорителей им. Ферми в Батавии (США), а также в Объединенном ядерном исследовательском институте в Дубне. Наряду с теоретическими исследованиями в области ядерных реакций, Константин Гудима участвовал в ряде международных проектов, в частности многофункционального детектора (MPD) для коллайдера NICA в Дубне, BM&N (Исследо-вания барионной материи на Нуклотроне) и “E & T-RAW” (Энергия и трансмутация радиоак-тивных отходов) в ОИЯИ.

Результаты исследований опубликованы более чем в 300 статьях в престижных международных журналах. Константин Гудима участвовал в подготовке более 20 специалистов по ядерной физике как в Институте прикладной физики, так и в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне.

Модели ядерных реакций, предложенные и разработанные нашим коллегой, цитируемые и известные под названиями CEM (Каскадно-экситонная модель) и QGSM (Кварк-глюонная струнная модель) широко используются для анализа, расчета и интерпретации явлений, происходящих при столкновении элементарных частиц и тяжелых ионов с атомными ядрами при высоких энергиях.

2017 год – год 75-летия Константина Гудима – был для него особенно плодотворным. Он опубликовал семь статей в международных специализированных журналах, из которых: две в Phys Rev C, одна, написанная для того же журнала, помещена в arxiv-nucl-th, а четыре вышли в свет в журнале EPJ Web of Conferences в качестве докладов, представленных на международных конференциях. За цикл работ «Кинетические модели ядерных реакций CEM (Cascade Exciton Model) и LAQGSM (Los Alamos Quarq Gluon String Model) – теоретический инструмент для изучения механизмов ядерных реакций, инициированных элементарными частицами и тяжелыми ионами при промежуточных и релятивистских энергиях» Константин Гудима был награжден ежегодной премией Института прикладной физики за 2017 год за высокие достижения в области теоретической ядерной физики. В связи с 75-летием со дня рождения и 50-летием научной деятельности Константин Гудима был награжден Высшим советом Академии наук Молдовы медалью «Meritul Științific».

Наш дорогой коллега Константин Гудима был настоящим другом, ученым мирового масштаба, образцом преданности исследовательской деятельности. Добрая память о нем навсегда останется в наших сердцах.

Мирча Базнат,
ведущий научный сотрудник
Института прикладной физики