Электроискровое легирование графитом стальных поверхностей: технология, свойства, применение

[*]В. Б. Тарельник[a], А. В. Паустовский[b], [**]Ю. Г. Ткаченко[b], В. С. Марцинковский[a], А. В. Белоус[a], Е. В. Коноплянченко[a], [***]О. П. Гапонова[c]

[a]*Сумский национальный аграрный университет,*
ул. Г. Кондратьева, 160, г. Сумы, 40021, Украина, [*]e-mail: tarelnik@i.ua
[b]*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,*
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина, [**]e-mail: tkachenko_yuri@ukr.net
[c]*Сумский государственный университет,*
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина, [***]e-mail: gaponova@pmtkm.sumdu.edu.ua

Исследованы закономерности и получены количественные данные о влиянии времени обработки и энергии разряда при электроискровом легировании стальных поверхностей графитом на толщину, микротвердость и шероховатость цементированных слоев. Толщина упрочненного слоя с увеличением энергии разряда и времени легирования увеличивается. При проведении исследований использовали образцы из сталей 40Х, 38ХМЮА, 40ХН2МЮА, 30Х13, АРМКО-железа, 12Х18Н10Т и стали 20, применялся графит марки ЭГ-4. Исследования проводились на установках «ЭИЛВ-8А», «ЭИЛВ-9», «Элитрон-22А» и «Элитрон-52А», обеспечивающих энергию разряда в диапазоне 0,1–6,8 Дж. Опыты показали, что глубина цементированного слоя и его микротвердость при одинаковых технологических режимах у разных марок сталей существенно отличаются. Глубина цементации тем больше, чем больше содержание углерода в стали в исходном состоянии. Чем больше энергия разряда, тем эта разница значительнее. Проведенные испытания на износ показали, что применение после электроискровой цементации графитом метода безабразивной ультразвуковой финишной обработки является эффективным и позволяет увеличить износостойкость образцов по сравнению с образцами без упрочнения в 7,8 раза для стали 40Х и в 11,5 раза для стали 12Х18Н10Т. Исследования подтвердили эффективность применения для снижения шероховатости технологии поэтапного электроискрового легирования графитовым электродом поверхности образца после цементации. На каждом последующем этапе энергия искрового разряда снижалась. Поэтапное ЭИЛ графитом цементированного слоя стали 38ХМЮА позволило снизить шероховатость поверхности со значений R_a = 11,9–14,0 мкм до 0,8–0,9 мкм. Апробация результатов исследований в промышленности показала, что электроискровое легирование графитом позволяет решить ряд практических задач.

Ключевые слова: графит, электроискровые покрытия, энергия искрового разряда, цементация, износостойкость, шероховатость поверхности, микротвердость, легированные стали.

УДК 621.9.048.669.268

ВВЕДЕНИЕ

Широкие возможности изменения свойств стальных поверхностей в нужном направлении открываются при использовании графита в качестве анода в процессе электроискрового легирования. Поверхности электродов подвергаются локальному действию высоких давлений ударной волны и температур [1, 2]. При этом происходит мгновенный разогрев анода, и капля или твердая частица материала анода перемещается к катоду. Летящие от анода к катоду фрагменты нагреваются до высокой температуры. Искровой разряд происходит в микроскопически малых объемах и продолжается 50–400 микросекунд. На катоде образуются лунки и микрованны, в которых частицы анода и катода взаимодействуют между собой и окружающей средой, активизируются диффузионные процессы, что приводит к образованию новых фаз и изменению структуры в поверхностном слое. Имеющийся научный задел в области применения графита в электроискровых технологиях связан как с исследованием фазовых изменений в поверхностных слоях сплавов железа при электроискровом легировании (ЭИЛ) графитом, так и совершенствованием технологии реализации этого процесса.

Установлено [3], что при ЭИЛ графитом сплавов железа формируется упрочненный слой, сочетающий вязкий аустенит и твердый карбид. Высокая скорость охлаждения приводит к формированию фазового состава по метастабильной диаграмме с образованием карбидов и других метастабильных фаз. Графит в свободном виде в этом случае не выделяется. Применяя компактные электроды металлов и порошки графита, ферросилиция или меди, можно получить в

© Тарельник В.Б., Паустовский А.В., Ткаченко Ю.Г., Марцинковский В.С., Белоус А.В., Коноплянченко Е.В., Гапонова О.П., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 1–10.

сформированном слое свободный графит, используемый в качестве твердой смазки для повышения эксплуатационных характеристик деталей пар трения из стали, титановых и медных сплавов [4]. Исследования механизма формирования фаз при электроискровом науглероживании [5] показали, что процесс образования цементитной фазы (Fe_3C) в поверхностном слое стальных образцов происходит через этапы образования жидкой фазы, ее насыщения ионами углерода и азота, последующей скоростной кристаллизации с образованием остаточного аустенита и нитрида железа (Fe_4N). Для повышения износо- и коррозионной стойкости медных деталей в ряде химических сред их обрабатывали методом ЭИЛ алюминиевым, а затем графитовым электродами [6].

ЭИЛ графитовым электродом не сопровождается увеличением размеров детали, что дает основание сравнивать его с разновидностью химико-термической обработки – цементацией [7]. Следует отметить, что при традиционной цементации (нагрев до температуры 900–950°С и для получения 1 мм слоя – выдержка 10 часов в карбюризаторе) необходимо с целью устранения поводок и короблений сошлифовать значительную часть поверхностного слоя, причем наиболее твердую. Этот метод не всегда позволяет добиться требуемого результата.

В электроискровых технологиях графит также используют для уменьшения шероховатости поверхностей, сформированных предварительной электроискровой обработкой другими электродными материалами (медь, серебро, никель, титан) [8]. Показано, что наиболее эффективное влияние на шероховатость покрытий оказывает ЭИЛ графитом в том случае, когда предварительная обработка осуществляется электродами из металлов, не образующих растворы с углеродом, или карбида.

Технология электроискрового легирования металлических поверхностей графитовым электродом и различные технологии снижения величины шероховатости стальных образцов после электроискровой цементации (ЭЦ) находят применение при необходимости повышения износостойкости и ресурса работы деталей технологического оборудования и инструментов [9–13].

Проведенные исследования и практический опыт показали перспективность развития этого направления электроискровой технологии. Накоплены данные о фазовых и структурных превращениях в поверхностных слоях сталей и различных металлов при электроискровом легировании графитом, есть сведения о влиянии на структуру и свойства технологических режимов и механической обработки цементированных поверхностей. Наряду с этим отсутствуют количественные данные о влиянии энергии разряда на глубину цементации, свойства и шероховатость металлических поверхностей, влиянии электроискровой цементации на прочность стальных образцов. Необходимо совершенствовать методы обработки цементированных поверхностей с целью снижения шероховатости и повышения уровня свойств.

Цель настоящей работы:

– исследовать влияние энергии разряда и времени легирования на глубину цементированного слоя, его микротвердость и шероховатость поверхности;

– установить наиболее рациональные режимы обработки цементированных поверхностей, используя способ поэтапного электроискрового легирования графитом и метод безабразивной ультразвуковой финишной обработки (БУФО), с целью снижения шероховатости и оптимизации свойств;

– исследовать влияние электроискрового цементирования на износостойкость и прочность при растяжении стальных образцов;

– апробировать результаты исследований в промышленности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для достижения требуемых параметров точности размеров и шероховатости рабочей поверхности детали после электроискрового легирования графитом необходимо применение дополнительных методов обработки, в качестве которых были использованы: шлифование абразивными кругами и метод безабразивной ультразвуковой финишной обработки [14]. Последний метод основан на том, что в процессе обработки между деформирующим элементом и обрабатываемой поверхностью возникает периодический контакт с частотой ультразвуковых колебаний. В момент контакта мгновенные напряжения существенно выше средних, что вызывает значительную пластическую деформацию. Так же, как и при других методах поверхностного деформирования (выглаживание, обкатывание и др.), в результате обработки уменьшается шероховатость поверхности. Опыт показал, что БУФО решает проблему растягивающих напряжений в слое, образующемся при ЭИЛ, компенсируя их сжимающими напряжениями, возникающими в процессе обработки. БУФО осуществлялась на базе токарно-винторезного станка 16К20 с применением магнитострикционного преобразователя ПМС-39 и ультразвукового генератора УЗУ-030.

Для исследований использовали специальные стальные образцы в виде катушки, состоящей из двух дисков диаметром 50 мм и шириной 10 мм, соединенных между собой промежуточными валиками диаметром 15 мм, которые имели два технологических участка такого же диаметра для закрепления в патроне при обработке. Поверхности дисков перед электроискровой цементацией шлифовали до R_a = 0,5 мкм. Образцы закрепляли в патроне токарного станка, после чего производились ЭЦ в автоматизированном режиме и обработка БУФО (рис. 1).

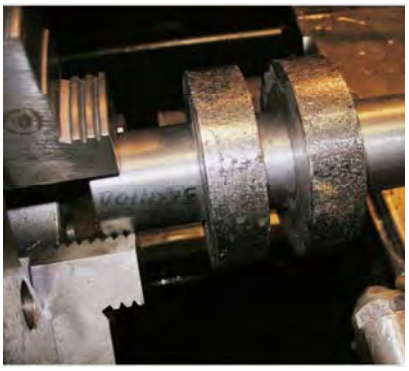


Рис. 1. БУФО стального образца после электроискровой цементации.

При проведении исследований использовали образцы из сталей 40Х, 38ХМЮА, 40ХН2МЮА, 30Х13, АРМКО-железа и 12Х18Н10Т и плоские образцы из стали 20 размером 15х15х6 мм. В качестве электрода применялся графит марки ЭГ-4. ЭЦ проводилась на установках «ЭИЛВ-8А» и «ЭИЛВ-9». При исследовании способа поэтапной ЭЦ с целью снижения шероховатости использовали установки «Элитрон-22А» и «Элитрон-52А», обеспечивающие энергию разряда в диапазоне 0,1–6,8 Дж.

Металлографические исследования шлифов поверхностного слоя образцов в сечении проводились на оптическом микроскопе «Неофот-21». Измеряли микротвердость на микротвердомере ПМТ-3 вдавливанием алмазной пирамиды под нагрузкой 0,5 Н.

Глубину цементации (h) определяли металлографическим методом как расстояние от поверхности изделия до середины переходной зоны. Обычно переходная зона – это доэвтектоидная зона, где в структуре имеются одинаковые объемы феррита и перлита.

Время ЭЦ образцов составляло 5 мин/см^2. Проведенные эксперименты показали, что рост глубины упрочненного слоя после 5 минут ЭЦ резко замедляется (рис. 2). При энергии разряда 0,5 Дж упрочненный слой в основном формируется в течение одной минуты.

Оптимальное время ЭЦ единицы площади образца при поэтапной обработке с целью снижения шероховатости определяли опытным путем, исходя из степени повреждаемости обрабатываемой поверхности (табл. 1). При большем времени обработки шероховатость практически не изменялась.

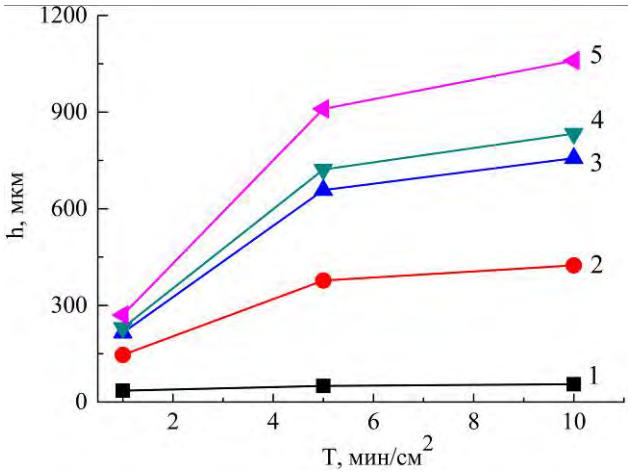


Рис. 2. Зависимость глубины упрочненного слоя от времени легирования графитом стали 40Х при энергии разряда 0,5 (*1*), 1,41 (*2*), 2,83 (*3*), 3,4 (*4*) и 6,8 Дж (*5*).

Режимы ЭЦ и применяемые методы последующей обработки поверхности приведены при изложении результатов исследований.

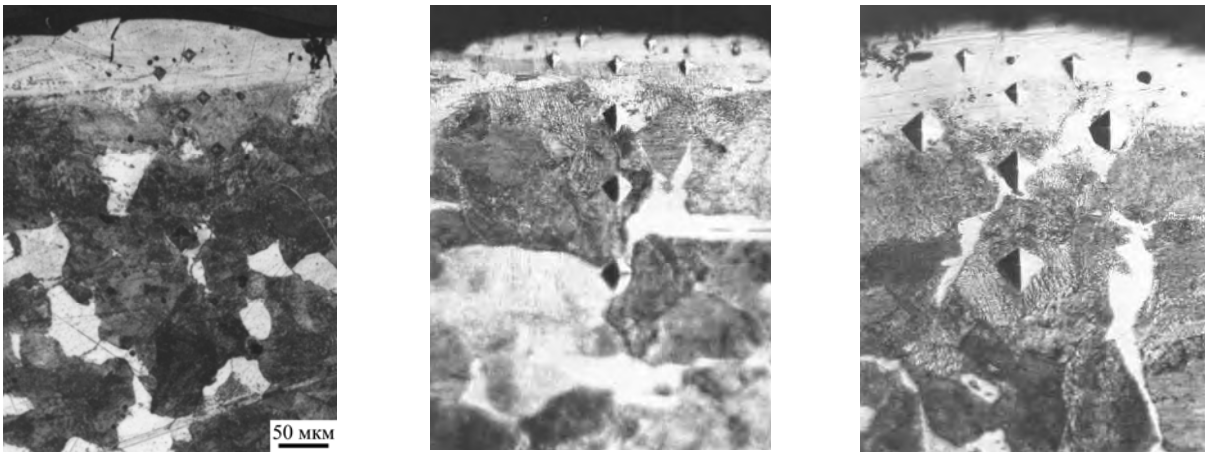
Для апробации интегрированной технологии упрочнения стальных деталей ЭЦ и БУФО проводили сравнительные испытания на износостойкость с целью замены технологии изготовления защитной втулки масляных уплотнений из монель-металла, которые применяются в центробежных компрессорах. Испытания на износостойкость проходили на машине трения СМЦ-2 по схеме «кольцо-плоский образец» [15]. Кольца изготавливались из сталей 40Х и 12Х18Н10Т и монель-металла с покрытием по стандартной технологии. В качестве контртела использовался прямоугольный образец из твердого сплава Т15К6 с шероховатостью рабочей поверхности R_a = 1,6 мкм. Испытания проводились в условиях ограниченного смазывания. В качестве смазки использовалось масло индустриальное И20. Оценка износостойкости выполнялась по линейному износу поверхности образцов. Для оценки износостойкости использовался метод искусственных баз по ГОСТ 16524-72. Скорость скольжения составляла V = 0,8 м/с, нагрузка – 10 МПа, продолжительность испытаний – 9 часов, что соответствует пути трения 26 км.

На всех этапах исследований измерялась шероховатость поверхности на приборе профилографе – профилометре мод. 201 завода «Калибр», модернизированном таким образом, что результаты через специальное устройство передавались на компьютер.

Статические испытания на растяжение образцов (диаметром 10 и рабочей длиной 50) до и

Таблица 1. Время ЭЦ в зависимости от энергии разряда

Энергия разряда, Дж	0,1	0,31	0,53	0,9	2,83	3,4	6,8
Производительность ЭЦ, мин/см^2	2,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5



(а) (б) (в)

Рис. 3. Вид поперечного сечения образцов из сталей 38ХМЮА (а) и 40Х (б, в) после ЭЦ. Время обработки – 1 мин /см^2: (а) – W_p = 0,9 Дж, х200; (б) – W_p = 0,60 Дж, х200; (в) – W_p = 2,60 Дж, х250.

после ЭЦ проведены по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 1497-84.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эффективность использования поверхностно упрочненных деталей связана как с показателями геометрических характеристик поверхности (шероховатость, волнистость), поскольку большинство разрушений начинается на поверхности, так и свойствами приповерхностного и упрочненного слоя. При проведении исследований основными параметрами оценки качества поверхностного слоя после электроискровой цементации являлись: толщина цементированного слоя, его микротвердость и структура, шероховатость поверхности. Одновременно изучали структуру и твердость сердцевины стальных образцов. Опыты показали, что с увеличением времени обработки и энергии разряда толщина цементированных слоев возрастает, а структура материала основы остается неизменной (рис. 3).

В структуре образцов можно выделить три характерные зоны: цементированный («белый») слой, переходную зону с мелкодисперсным зерном и зону основного металла. Чем ближе к поверхности, тем выше микротвердость в приповерхностном слое. Микротвердость на поверхности составляет для сталей 38ХМЮА и 40ХН2МЮА 1350 и 760 HV соответственно (рис. 4). По мере углубления микротвердость снижается и плавно переходит в твердость основы соответственно 225 и 250 HV. Снижение твердости на поверхности цементированных образцов связано с гетерогенным строением упрочненного слоя, присутствием на поверхности тонкой трооститной (дисперсной смеси феррита и цементита) полосы или сетки. Толщина трооститной полосы составляет 50–60 мкм. После БУФО такая полоса, как правило, отсутствует. Опыты показали, что при ЭЦ стали 20 трооститной полосы нет.

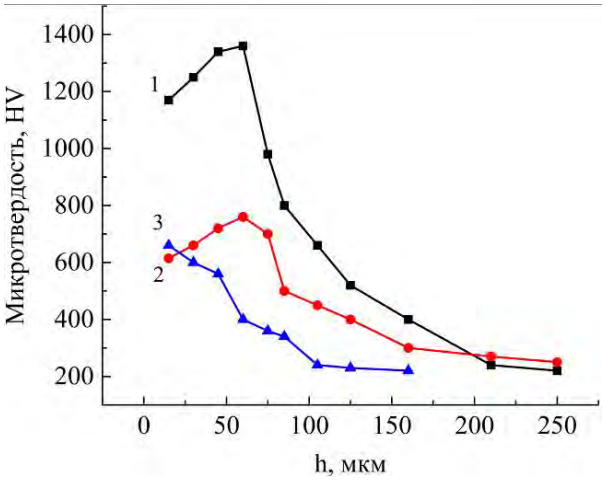


Рис. 4. Распределение микротвердости HV в цементированном слое стали 38ХМЮА (*1*) и стали 40ХН2МЮА (*2*) после ЭЦ (W_p = 0,9 Дж, 5 мин/см^2) и стали 40Х после поэтапной цементации (W_p = 2,83 и 0,9 Дж, 5 и 2 мин/см^2 соответственно) и обработки БУФО (*3*).

Установлено, что при цементации стальных поверхностей электроискровым легированием толщина упрочненного слоя с увеличением энергии разряда и времени легирования увеличивается. При этом возрастает и шероховатость поверхности (рис. 5). Максимальная микротвердость на поверхности стали 38ХМЮА изменяется в пределах 900–1010 МПа.

Результаты исследований общей толщины слоя повышенной твердости, максимальной микротвердости на поверхности и шерохо-

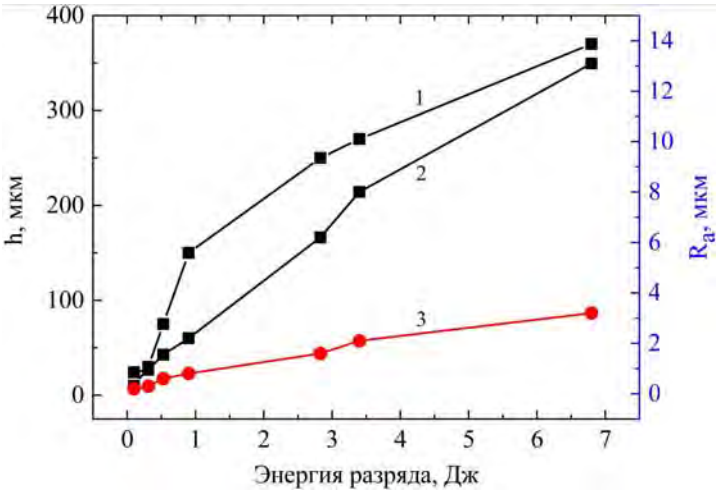


Рис. 5. Зависимость от энергии разряда толщины цементированного слоя *h* (*1*), шероховатости поверхности R_a после ЭЦ (*2*) и после ЭЦ и БУФО (*3*) стали 38ХМЮА.

Таблица 2. Глубина слоя, микротвердость и шероховатость поверхностей образцов из сталей 40Х и 12Х18Н10Т после электроискровой цементации при использовании БУФО и шлифовки

Энергия разряда, Дж	Метод обработки образца	Глубина слоя после обработки, мкм		Микротвердость, HV		Шероховатость R_a, мкм	
		40Х	12Х18Н10Т	40Х	12Х18Н10Т	40Х	12Х18Н10Т
0,6	ЭЦ+БУФО	50	50	980	880	0,2	0,2
	ЭЦ+БУФО+ШЛ	40	48	920	841	0,6	0,6
	ЭЦ+ШЛ	10	18	780	723	0,6	0,6
	ЭЦ	50	48	987	1013	0,8–0,9	0,9–1,0
2,83	ЭЦ+БУФО	657	210	920	970	0,8	0,8
	ЭЦ+БУФО+ШЛ	635	195	895	950	0,8	0,8
	ЭЦ+ШЛ	580	130	770	790	0,8	0,8
	ЭЦ	658	200	1000	974	5,6–6,5	5,8–6,7
6,8	ЭЦ+БУФО	908	244	854	985	0,8	0,8
	ЭЦ+БУФО+ШЛ	895	220	840	875	0,8	0,8
	ЭЦ+ШЛ	856	110	824	670	0,8	0,8
	ЭЦ	910	250	1050	1100	11,9–14,1	10,0–14,5

ватости после ЭЦ, БУФО и шлифовки сталей 40Х и 12Х18Н10Т приведены в табл. 2.

Исследования показали, что глубина цементированного слоя и его микротвердость при одинаковых технологических режимах у разных марок сталей существенно отличаются. Была проведена серия опытов со сталями различных составов. На рис. 6 приведены результаты измерения глубины упрочненного слоя при ЭЦ в течение 1 и 5 мин/см^2 подложек из АРМКО-железа и ряда сталей при различных значениях энергии разряда.

Опыты показали, что существует четкая зависимость: толщина цементированного слоя тем больше, чем большее содержание углерода в стали. Глубина цементирования у сталей 40Х и 30Х13 со средним содержанием углерода в исходном состоянии, близким 0,3–0,4%, существенно больше, чем у АРМКО-железа и стали 12Х18Н10Т, содержащей до 0,12% углерода. Чем больше энергия разряда, тем эта разница более значительна. При ЭЦ сталей 40Х и 12Х18Н10Т в течение 5 мин/см^2 с энергией разряда 6,8 Дж разница толщин упрочненных слоев достигает 660 мкм.

СПОСОБ ПОЭТАПНОЙ ЭЦ

Несмотря на то, что обработка БУФО стальных поверхностей после электроискрового легирования графитовым электродом значительно снижает шероховатость, для многих деталей машин это является недостаточным. Применение после ЭЦ шлифовки не представляется возможным, так как в данном случае удаляется как минимум 50–100 мкм поверхностного слоя с наибольшей твердостью. Есть данные, что для снижения шероховатости электроискрового покрытия достаточно в качестве заключительной операции провести «мягкое» легирование графитом. Выглаживание происходит как за счет нагрева и размягчения гребешков под действием раскаленного графитового электрода, так и выброса металла катода и разрушения выступающих частей поверхности в местах приложения

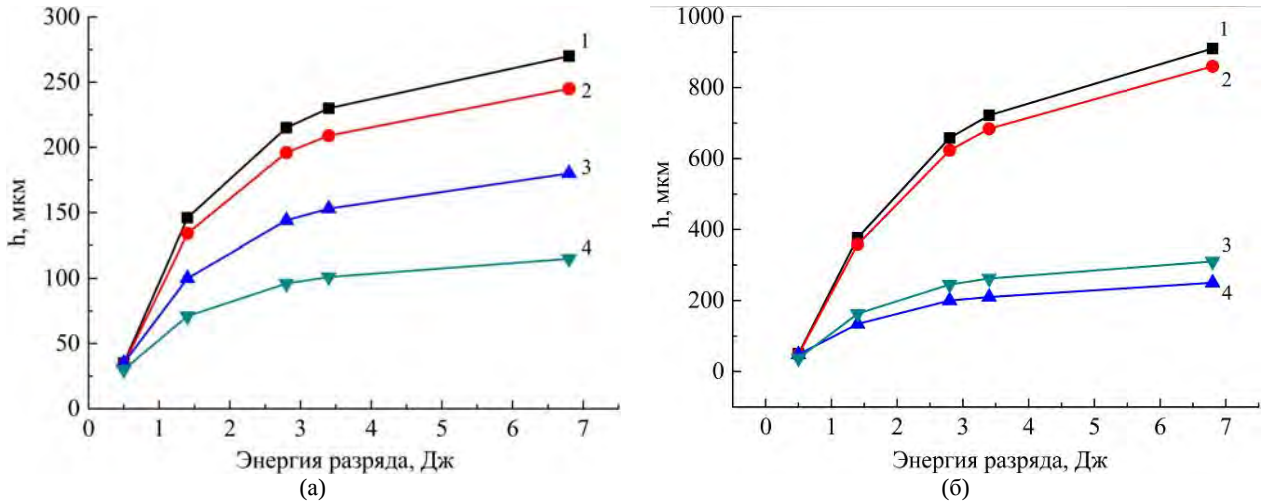


Рис. 6. Зависимость толщины цементированного слоя *h* от энергии разряда после ЭЦ поверхности в течение *1* (а) и *5* (б) мин/см^2 сталей 40Х (*1*), 30Х13 (*2*), АРМКО-железа (*3*) и стали 12Х18Н10Т (*4*).

Таблица 3. Результаты снижения шероховатости поверхности стальных образцов после цементации электро-электроискровым способом

Марка стали	Энергия разряда, W_p, Дж	Шероховатость, R_a, мкм Производительность, T, мин/см^2						
		после ЭЦ	Энергия разряда, W_p, Дж					
			0,1	0,31	0,53	0,9	2,83	3,4
38ХМЮА	0,1	0,8–0,9						
	0,31	0,9–1,0	0,8–0,9 2					
	0,53	1,4–1,7	0,8–0,9 2	0,9–1,0 1				
	0,9	1,7–2,1	0,9–1,0 2	1,0–1,1 1	1,4–1,7 1			
	2,83	5,7–6,9	1,1–1,2 14	1,2–1.3 6	1,6–1,9 3	1,7–2,2 2		
	3,4	8,3–8,9	1,3–1,6 18	1,4–1,7 7	2,0–2,3 4	2,3–2,7 3	5,7–6,7 0,5	
	6,8	11,9–14,0	1,6–1,9 25	1,8–2,1 13	2,4–2,6 8	2,6–3,1 5	6,3–6,9 0,5	8,5–9,0 0,5
40ХН2МЮА	2,83	5,7–6,7	1,0–1,1 14	1,2–1.3 6	1,5–1,8 3	1,7–2,1 2		
12Х18Н10Т	2,83	2,9–3,7	0,8–0,9 14	1,0–1.2 6	1,5–1,8 3	1,7–2,0 2		

импульсов [8, 16]. Опыт показал, что «мягкое» легирование графитом не всегда в достаточной мере снижает шероховатость поверхности. В наших исследованиях была использована технология электроискрового легирования поверхности образца после цементации тем же графитовым электродом, что и цементация, но поэтапно, при этом на каждом последующем этапе энергия искрового разряда снижалась [9, 10]. На каждом очередном этапе выполнялось электроискровое легирование графитовым электродом с такой энергией разряда, при которой формируется поверхность с шероховатостью в 2–3 раза ниже, чем на предыдущем этапе. Время легирования, определенное опытным путем, в зависимости от величины энергии разряда изменялось в диапазоне 0,5–2 мин/см^2 (табл. 1). Увеличение времени легирования не способствует снижению величины шероховатости поверхности.

В табл. 3 представлены результаты поэтапного снижения величины шероховатости образцов после ЭЦ с различной энергией разряда. Так, например, после ЭЦ стали 38ХМЮА при энергии разряда 2,83 Дж шероховатость поверхности составляет R_a = 5,7–6,9 мкм. После ЭИЛ графитовым электродом с T = 2 мин/см^2 и использованием режима с энергией разряда 0,9 Дж шероховатость поверхности составляет R_a = 1,7–2,2 мкм. Последующим поэтапным легированием можно получить R_a = 1,1–1,2 мкм.

Для сравнения в табл. 3 приведены результаты поэтапного снижения шероховатости сталей 40ХН2МЮА и 12Х18Н10Т после ЭЦ с мощностью разряда W_p = 2,83 Дж.

Для того чтобы максимально снизить шероховатость поверхности, например стали 38ХМЮА, после ЭЦ с энергией разряда 6,8 Дж, которая составляет R_a = 11,9–14,0 мкм, необходимо:

– на первом этапе произвести ЭИЛ графитом при W_p = 2,83 Дж, то есть с энергией разряда, обеспечивающей снижение величины шероховатости ~ в 2 раза (с 11,9–14,0 до 6,3–6,9 мкм). Время ЭИЛ 0,5 мин/см^2;

– на втором этапе произвести ЭИЛ графитом при W_p = 0,9 Дж, то есть с энергией разряда, обеспечивающей снижение величины шероховатости ~ в 3 раза (с 6,3–6,9 до 1,7–2,1 мкм). Время ЭИЛ 2 мин/см^2;

– на третьем этапе произвести ЭИЛ графитом при W_p = 0,1 Дж, то есть с энергией разряда, обеспечивающей снижение величины шероховатости ~ в 2 раза (с 1,7–2,1 до 0,8–0,9 мкм). Время ЭИЛ 2 мин/см^2.

Поэтапное ЭИЛ графитом цементированного слоя стали 38ХМЮА позволило снизить шероховатость поверхности со значений R_a = 11,9–14,0 мкм до 0,8–0,9 мкм.

Следует отметить, что одноэтапное ЭИЛ графитовым электродом с целью снижения шероховатости поверхности после ЭЦ на любом режиме не позволяет достичь аналогичных результатов.

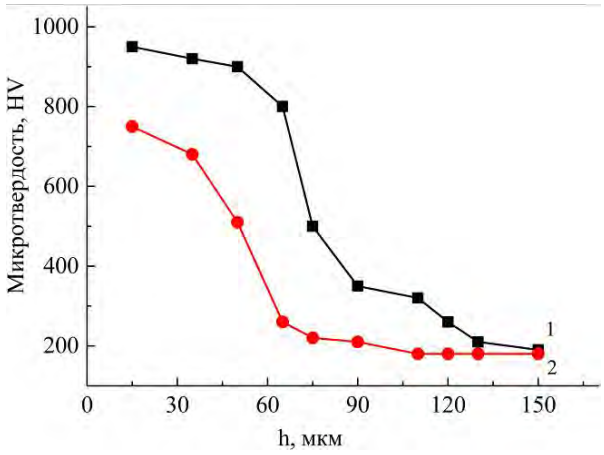


Рис. 7. Распределение микротвердости HV по глубине цементированного слоя стали 20 после ЭЦ при W_p = 2,83 Дж (*1*) и после поэтапного ЭЦ при W_p = 2,83; 0,9 и 0,1 Дж (*2*).

Анализируя распределение микротвердости в образцах из стали 20 после ЭЦ при W_p = 2,83 Дж и поэтапной ЭЦ при W_p = 2,83; 0,9 и 0,1 Дж (рис. 7), можно сказать, что в обоих случаях наибольшая микротвердость упрочненного слоя отмечается ближе к поверхности. Для первого образца она составляет 920–950 HV при глубине распространения до 60 мкм, а для второго образца – 690–720 HV при глубине 30 мкм. По мере углубления для обоих образцов величина микротвердости плавно снижается, и на глубине 130 и 100 мкм соответствует микротвердости основы – 180 HV. Уменьшение толщины и микротвердости упрочненного слоя для образца с поэтапным ЭЦ можно объяснить как влиянием ударного действия нагретого до высокой температуры графитового электрода, так и незначительной эрозией подложки. Ранее было показано [17], что механическое ударное воздействие на цементированный слой приводит к измельчению карбидов и перераспределению углерода в поверхностном слое толщиной 30–40 мкм.

Таким образом, в результате поэтапной ЭЦ для стали 20:

– снижается шероховатость поверхностного слоя с R_a = 4,79 до R_a = 1,10 мкм и с R_z = 13,62 до R_z = 3,14 мкм;

– снижается микротвердость в «белом» слое с 920–950 HV до 690–720 HV;

– снижается со 130 до 100 мкм общая глубина зоны повышенной твердости поверхностного слоя.

ВЛИЯНИЕ ЭЦ И БУФО НА ПРОЧНОСТЬ

Целесообразность применения методик нанесения упрочняющих защитных покрытий в значительной степени определяется величиной, знаком и характером распределения остаточных технологических напряжений в поверхностных слоях системы «основа-покрытие». Покрытие, независимо от способа его получения, всегда влияет на механические свойства материала [18]. Надежность защиты и упрочнения изделий при эксплуатации, износостойкость конструкционных материалов с покрытием во многом определяют статическая и циклическая прочности изделий с покрытием. В связи с этим исследование влияния ЭЦ на прочность при растяжении, предел текучести, относительное удлинение и сужение стальных образцов является актуальной научной задачей. Полученные в работе данные представлены в табл. 4.

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, упрочнение образцов методом ЭЦ приводит к увеличению в 1,1 раза предела прочности при растяжении и в 1,04 раза предела текучести для образцов из стали 40Х; в 1,04 и соответственно в 1,06 раза для образцов из стали 12Х18Н10Т. Применение дополнительно БУФО увеличивает предел прочности при растяжении испытываемых материалов в 1,22 раза для образцов из стали 40Х и в 1,7 раза – для образцов из стали 12Х18Н10Т.

Электроискровая обработка стальной поверхности графитом приводит к появлению в системе «покрытие-основа» термических напряжений. Величина и знак напряжений зависят от соотношения коэффициентов термического расширения фаз, формирующих покрытие, и стали, а также

Таблица 4. Прочность при растяжении, предел текучести, относительное удлинения и сужение образцов из сталей 40Х и 12Х18Н10Т после ЭЦ

Энергия разряда, Дж	Предел текучести, МПа		Предел прочности при растяжении, МПа		Относительное удлинение, %		Относительное сужение, %	
	ЭЦ	ЭЦ + БУФО	ЭЦ	ЭЦ + БУФО	ЭЦ	ЭЦ + БУФО	ЭЦ	ЭЦ + БУФО
Сталь 40Х								
–	315	315	570	570	17	17	38	38
0,6	327	375	627	695	16	18	37	36
2,83	319	380	615	690	15	18	36	35
3,4	320	378	605	685	15	17	36	36
Сталь 12Х18Н10Т								
–	196	196	510	510	40	40	55	55
0,6	208	264	530	867	39	28	54	45
2,83	207	270	526	860	37	27	55	43
3,4	207	255	525	858	37	30	53	44

температурных интервалов реализации технологического процесса. Полученные данные отражают влияние остаточных технологических напряжений, действующих в поверхностных слоях и формируемых в процессе ЭЦ, на изменение характеристик статической прочности конструкционных материалов. Представленные значения прочности при растяжении свидетельствуют о том, что величина и знак напряжений в цементированном слое способствуют повышению прочности стального образца после ЭЦ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

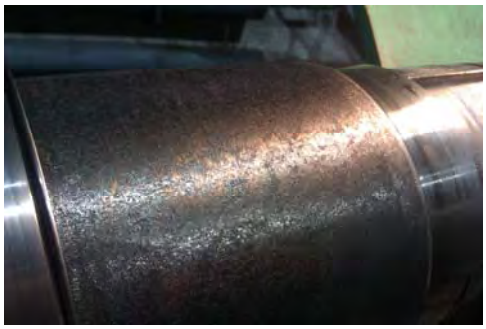
Для апробации технологии цементирования графитом стальных деталей электроискровым способом и последующего применения БУФО проведены сравнительные испытания на износостойкость с целью замены технологии изготовления защитной втулки масляных уплотнений, которые применяются в центробежных компрессорах. Традиционно в плавающих уплотнениях компрессоров в качестве материала основы запорных втулок применяется монель-металл (сплав на основе никеля, содержащий 27–38% меди). Этот сплав обладает хорошей коррозионной стойкостью, достаточно высоким пределом прочности и хорошей пластичностью в горячем и холодном состоянии. Для увеличения ресурса работы втулок на рабочую поверхность плазменным напылением или вакуумной наплавкой наносится коррозионно-стойкий и износостойкий никелевый сплав Хастеллой, в состав которого входят молибден, хром, железо, углерод и ряд легирующих добавок.

Проведенные испытания на износ (табл. 5) показали, что применение электроискровой цементации графитом и метода БУФО является эффективным и позволяет увеличить износостойкость образцов по сравнению с образцами без упрочнения в 7,8 раза для стали 40Х и в 11,5 раза для стали 12Х18Н10Т. По сравнению с покрытием из сплава Хастеллой на монель-металле износостойкость образцов из сталей 40Х и 12Х18Н10Т, упрочненных по технологии ЭЦ+БУФО, выше в 1,2 и в 1,1 раза соответственно. Стальные защитные втулки уплотнений компрессоров нашли практическое применение и заменили втулки из монель-металла.

На основании проведенных исследований на предприятии «ТРИЗ» (Товарищество реализации инженерных Задач, г. Сумы, Украина) разработан ряд технологических процессов упрочнения деталей для компрессоров. Две трети всех отказов компрессоров происходит вследствие нарушения работоспособности уплотнений. Поэтому одним из наиболее ответственных узлов, обеспечивающих герметичность компрессорного агрегата, его надежную, безопасную и безотказную работу, является узел уплотнения. Рабочая поверхность деталей этого узла должна быть выполнена из твердого износостойкого материала, а ее основа должна обладать достаточной пластичностью для обеспечения возможности напрессовки на вал и требований усталостной прочности. Цементация после посадки на вал термообработанных втулок из стали 38Х2МЮА осуществляется электроискровым способом с применением БУФО (рис. 8а). Аналогично упрочнялись контактирующие торцовые поверхности уплотнительных плавающих колец (рис. 8б) и ответных деталей корпуса и крышки. Процесс ЭЦ торцевых поверхностей колец плавающих уплотнений и защитных втулок производился на установке «Элитрон 22 А»

Таблица 5. Износ образцов из сталей 40Х, 12Х18Н10Т и покрытия из сплава Хастеллой на монель-металле

Наименование технологии	Линейный износ образцов, мкм		
	40Х	12Х18Н10Т	Покрытие из сплава Хастеллой на монель-металле
Без упрочнения	30,98	50,35	4,8
	30,89	49,78	
	31,07	50,02	
ЦЭЭЛ+БУФО	4,41	4,51	
	3,98	4,45	
	4,12	4,34	
ЦЭЭЛ+БУФО+ШЛ	4,39	4,71	
	4,18	4,69	
	4,21	4,73	
ЦЭЭЛ+ШЛ	9,51	10,02	
	9,48	10,10	
	9,56	10,08	



(а)

(б)

Рис. 8. Внешний вид защитной втулки узла уплотнения после ЭЦ (а) и кольцо плавающего уплотнения центробежного компрессора, на котором указаны места ЭЦ (б).

при энергии разряда 0,5 Дж. Глубина упрочненного слоя составила 30–50 мкм, микротвердость 900–1100 HV. После чего с целью снижения шероховатости и трения производилось легирование контактных поверхностей серебром при энергии разряда 0,05 Дж.

Использование ЭЦ, а затем метода БУФО позволяет получить качественную упрочненную поверхность, параметры которой достигаются при меньших (в 5–10 раз) затратах, чем с помощью материалов и технологий, применяемых ранее. Метод ЭЦ можно применять без полной разборки агрегатов, упрочняться могут детали любых размеров.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности и получены количественные данные о влиянии времени обработки и энергии разряда при электроискровом легировании стальных поверхностей графитом на толщину, микротвердость и шероховатость цементированных слоев. Толщина упрочненного слоя с увеличением энергии разряда и времени легирования растет, достигая для стали 40Х 0,9 мм при микротвердости 1100 HV.

2. Показано, что глубина цементированного слоя и его микротвердость при одинаковых технологических режимах у разных марок сталей существенно отличаются. Глубина ЭЦ тем больше, чем больше содержание углерода в стали в исходном состоянии. Чем больше энергия разряда, тем эта разница значительнее.

3. Исследования подтвердили эффективность применения для снижения шероховатости технологии поэтапного электроискрового легирования графитовым электродом поверхности образца после цементации. На каждом последующем этапе энергия искрового разряда снижалась. Поэтапное ЭИЛ графитом цементированного слоя стали 38ХМЮА позволило снизить шероховатость поверхности со значений R_a = 11,9–14,0 мкм до 0,8–0,9 мкм.

4. Апробация результатов исследований в промышленности показала, что ЭИЛ графитом позволяет формировать на поверхностях стальных деталей слои повышенной твердости и износостойкости без изменения исходного размера детали. Полученные значения прочности при растяжении свидетельствуют о том, что величина и знак напряжений в цементированном слое способствуют повышению прочности стального образца после ЭЦ. Все это позволило решить ряд практических задач, повысив эксплуатационные характеристики деталей компрессоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электроискровой способ изменения исходных свойств металлических поверхностей*. М.: Изд. АН СССР, 1958. 177 с.
2. Верхотуров А.Д. *Электрофизические и электрохимические методы обработки*. 1983, (1), 3–5.
3. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Иванов А.И., Фомичева Е.И. и др. *ЭОМ*. 1986, (4), 23–27.
4. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е. *ЭОМ*. 2010, **46**(5), 37–44.
5. Ершов В.М. *Сборник научных трудов сотрудников Донбасского государственного технического университета*. Алчевск: Изд-во ДонГТУ, 2011. Вып. 31, 219–225.
6. Михайлюк А.И., Ревенко В.Г., Натаров Н.Н. *Физика и химия обработки материалов*. 1993, (1), 101–106.
7. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревутский В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штинца, 1985. 196 с.
8. Михайлюк А.И. *ЭОМ*. 2003, **39**(3), 21–23.
9. Марцинковский В.С., Тарельник В.Б., Братущак М.П. *Способ цементации стальных деталей электроэрозионным легированием*. RU пат. 2468899, МПК B 23H 9/00, 2012. Бюл. № 34.
10. Марцинковский В.С., Тарельник В.Б., Братущак М.П. *Спосіб цементації сталевих деталей електроерозійним легуванням*. UA пат.101715, МПК 23H 9/00, 2013. Бюл. № 8.
11. Марцинковский В.С., Тарельник В.Б. *Металлообработка*. 2011, (6), 116–119.
12. Файншмидт Е.М., Астафьев Г.И., Шевченко О.И. *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2011, (4), 26–31.
13. Михайлюк А.И. *Металловедение и термическая обработка*. 2000, (7), 23–26.
14. Холопов Ю.В., Зинченко А.Г., Савиных А.А. *Безабразивная ультразвуковая финишная обработка металлов*. Л.: ЛДНТП, 1988. 18 с.
15. Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Колмаков А.Г., Рыбакова Л.М. *Методы испытаний на трение и износ*. М: Интермет инжиниринг, 2001. С. 357.
16. Лазаренко Н.И. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. М.: Машиностроение, 1976. 46 с.
17. Сизова О.В., Колубаев Е.А. *Известия Вузов. Физика*. 2003, (2), 27–30.
18. Изволенский Е.В., Краснов А.Н., Матвеев Н.В. *Проблемы прочности*. 1984, (10), 38–41.

Поступила 18.01.17

Summary

Consistencies were studied and quantity data collected about an effect of processing time and discharge energy on the thickness, micro-hardness and roughness of consolidated layers during electric-spark alloying of the steel surfaces with graphite. It was found that the thickness of the strengthened layer increases with the gain of the discharge energy and the time of alloying. In the study, the following materials were used: specimens of steels 40X, 38ХМЮА, 40ХН2МЮА, 30Х13, АРМКО-iron, 12Х18Н10Т as well as steel 20, graphite ЭГ-4. Tests were carried out on devices: «EILV-8A», «EILV-9», «Elitron-22A» и «Elitron-52A», that provide the discharge energy in the range 0.1–6.8 J. The experiments demonstrated that the depth and the micro-hardness of the consolidated layer treated with the same technological regime are significantly different for different steel grades. The depth of consolidation increases with a higher initial carbon content in the steel. The higher the discharge energy, the greater this difference. Wear tests showed that usage of the method of nonabrasive ultrasound final processing after electric-spark alloying with graphite is effective and allows increasing wear-resistance of specimens by 7.8 times for steel 40X and by 11.5 times for steel 12Х18Н10Т. The research confirmed that the staged electric-spark alloying of specimen surface after consolidation with graphite electrode is effective for roughness decreasing. The discharge energy was lowering at each next stage. The staged electric-spark alloying of the consolidated layer of steel 38ХМЮА with graphite allowed decreasing of the surface roughness from R_a = 11.9–14.0 μm to 0.8–0.9 μm. The industrial tests showed that the electric-spark alloying with graphite offers solutions to a number of practical tasks.

Keywords: graphite, electric-spark coating, spark discharge energy, consolidation layer, wear-resistance, surface roughness, micro-hardness, alloyed steel.

Электрохимическое легирование цинковых покрытий хромом и никелевых покрытий фосфором

[*]Н. Б. Березин, [**]Ж. В. Межевич

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,
[*]e-mail: berezin@kstu.ru , [**]e-mal: mejevtch@mail.ru

Работа посвящена электрохимическому легированию покрытий металлами и неметаллами. На примерах электроосаждения покрытий цинк-хром и никель-фосфор показано, что нахождение доноров компонентов гальванического покрытия во внутренней сфере гетероядерного или гетеролигандного комплекса способствует их совместному восстановлению и получению сплава. Приведены данные по составу, морфологии и свойствам покрытий. Показано, что коррозионная стойкость покрытий цинк-хром в два раза выше, чем цинковых. Покрытия никель-фосфор сохраняют способность к пайке низкотемпературными припоями после их хранения.

Ключевые слова: электрохимическое легирование, покрытие, цинк-хром, никель-фосфор, гетероядерные и гетеролигандные комплексы.

УДК 544.654

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные характеристики изделий, как известно, во многом зависят от свойств их поверхности. По этой причине одним из приоритетных направлений работ в области гальванотехники является совершенствование известных и создание новых сплавов, легирование металлических осадков различными по химической природе и электронному строению элементами с целью получения эффективных защитных и функциональных свойств электрохимических покрытий [1]. Важное место при решении этих задач отводится вопросам экологии, замены дорогих и дефицитных материалов.

Значительные успехи по электроосаждению сплавов достигнуты на основе фундаментальных исследований кинетики и механизма электродных реакций, выполненных с учетом роли комплексообразования и других химических аспектов в электрохимических системах, а также применения импульсного электролиза.

Эффективным электрохимическим методом получения сплава является комплексообразование, которое позволяет сблизить потенциалы соосаждаемых металлов или металла с неметаллом. Применение традиционного подхода при получении сплава регулированием процессов комплексообразования в растворе не всегда приводит к положительному результату по причине разной природы и потенциалов восстановления компонентов.

Актуальным научным направлением является электроосаждение двух и более компонентных сплавов металлов из электролитов, содержащих их гетероядерные или гетеролигандные комплексы. В этом случае доноры компонентов гальванического сплава находятся в одном химическом соединении.

Обоснованием необходимости исследования электрохимического получения сплавов из растворов их гетероядерных или гетеролигандных комплексов могут служить следующие представления.

В гетероядерном и гетеролигандном комплексах доноры компонентов соосаждаемых элементов находятся в одном химическом соединении и имеют общие молекулярные орбитали. Адсорбция рассматриваемых комплексов на катоде или образование их непосредственно на поверхности электрода может изменить характеристики потенциального барьера на пути переноса заряда и сблизить потенциалы разряда соосаждаемых элементов.

Важное значение при получении сплава имеют не только процессы комплексообразования в объеме электролита, но и на поверхности электрода.

Актуальность указанной темы имеет особое значение, когда при традиционном подходе сплав не получается, или для трудносоосаждаемых из водных растворов электрохимическим восстановлением ингредиентов, а также при совершенствовании процессов, протекающих с весьма низким выходом металла по току.

Цель работы – анализ экспериментальных данных по электрохимическому легированию цинковых покрытий хромом и никелевых покрытий фосфором из водных растворов соответственно гетероядерных и гетеролигандных

© Березин Н.Б., Межевич Ж.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 11–19.

комплексов. Получение данных по составу, морфологии и некоторым свойствам покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика по изучению реакций комплексообразования магнитно-релаксационным методом приведена в работе [2].

Состав и морфологию гальванических покрытий исследовали на микроскопе – микроанализаторе JXA-50 A. Распределение компонентов сплава цинк-хром по микропрофилю получали с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализатора MS-46 “Cameca”. Содержание и распределение компонентов сплава никель-фосфор по толщине покрытия исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ESCALAB-MK II.

Определение паяемости покрытий проводили по их смачиваемости припоем ПОС-61, согласно методике ГОСТ 9.302-88.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов для получения покрытий выбраны системы: цинк (II) – хром (III) – вода и никель (II) – фосфорная кислота – вода, не содержащие в своем составе различные координационно- и поверхностно-активные соединения. Выбор таких объектов обусловлен их практической значимостью и несомненным теоретическим интересом.

Электроосаждение легированных цинковых покрытий является быстроразвивающейся областью современной гальванотехники [3]. Такие процессы в наибольшей степени применяются при производстве листа, проволоки и труб с защитными покрытиями. Представляется важным отметить тот факт, что легированные цинковые покрытия позволяют улучшить не только защитную способность, но и механическую прочность, способность к свариванию и окрашиванию лакокрасочными материалами. Наибольшее распространение получил сплав цинк-никель, который обладает повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с цинковыми покрытиями [4]. Данные по использованию покрытий цинк-хром в промышленности практически отсутствуют, что связано, вероятно, с проблемой их получения. Учитывая свойства хрома, можно предположить, что наличие его в цинке повышает коррозионную стойкость покрытий.

В данной работе в качестве одного из компонентов раствора для получения цинковых гальванических покрытий, легированных хромом, был выбран глицин (H Gly). Его выбор обусловлен не только тем, что он сочетает в себе различные электронно-донорные, мостиковые, буферные свойства, но, являясь бидентатным лигандом, может образовывать в растворах и на поверхности электрода гетероядерные комплексы. В связи с тем что соединения хрома (VI) оказывают на живые организмы общетоксическое, раздражающее, кумулятивное, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действия, в работе использовали соединения хрома (III) [5].

Исследованию совместного электрохимического восстановления комплексов цинка (II) и хрома (III) предшествовало получение данных о комплексообразовании в системе цинк (II) – хром (III) – глицин – вода.

В результате проведенных исследований установлено, что в рассматриваемой системе при pH больше 2,3 доминируют гетероядерные комплексы. При pH больше 3 цинк (II) и хром (III) находятся в форме гетероядерных комплексов анионного типа. Расчет распределения комплексов в электролите с pH 3, который непосредственно использовался для получения покрытий цинк-хром, показал, что в растворе преобладают гетероядерные комплексы (табл. 1).

Таблица 1. Комплексообразование в растворе состава (моль/л) 0,2 Zn (II) + 0,3 Cr (III) + 2,1 H Gly при pH 3,0

Комплекс	Доля накопления
$[Cr(H\ Gly)_2\ Gly_2]^+$	0,02
$[Cr_2(H\ Gly)_2\ Gly_4]^{2+}$	0,01
$[Cr\ Gly_4]^-$	0,16
$[Cr_2\ Gly_6]^0$	0,15
$[Cr\ Zn(H\ Gly)_2\ Gly_6]^-$	0,17
$[Cr\ Zn\ Gly_8]^{3-}$	0,49

Электрохимическое поведение комплексов цинка (II) и хрома (III) иссследовано методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых на цинковом и стальном электродах.

Ранее было установлено [6], что более отчетливо влияние глицина при совместном восстановлении цинка (II) и хрома (III) прослеживается на стальном электроде. При всех скоростях изменения потенциала как без глицина, так и в содержащих его растворах, подвергнутых предварительной термической обработке, регистрируются два пика тока, соответствующих восстановлению цинка (II) – первый пик и хрома (III) – второй пик. Однако в растворах, где, по данным ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), образуются гетероядерные комплексы, наблюдается сближение потенциалов разряда цинка (II) и хрома (III) более чем на 100 мВ.

Предварительная термическая обработка электролита позволяет уменьшить время

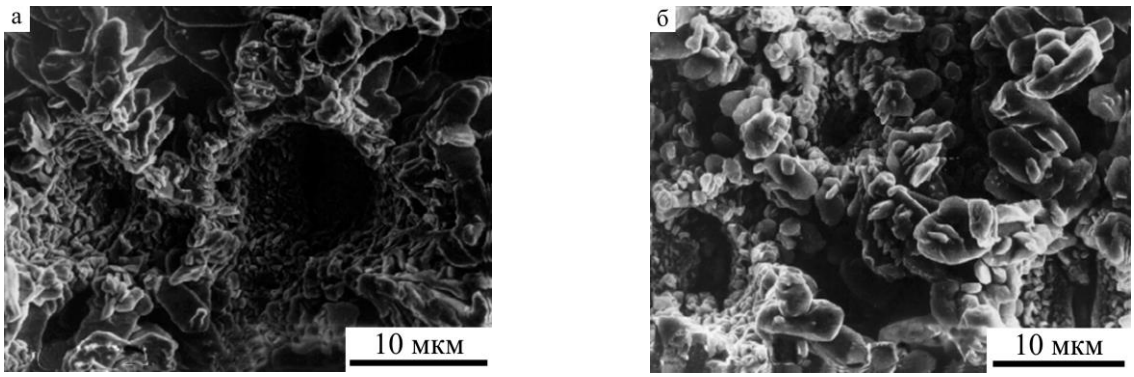


Рис. 1. Морфология поверхности покрытия цинк-хром в местах адсорбции водорода.

лигандного обмена комплексов хрома (III) и получение гетероядерных форм с цинком (II).

Принимая во внимание данные о pH_S прикатодного слоя [6], которые в рассматриваемых условиях достигают 4 и более единиц, а также сведения о составе образующихся комплексов, считаем, что сближение потенциалов восстановления цинка (II) и хрома (III) связано с образованием гетероядерных содержащих глицин комплексов.

Четкое появление пиков тока на стальном электроде [6], по сравнению с цинковым, связано с тем, что такой катод может иметь не только отрицательный, как в случае цинкового электрода, но и положительный знак заряда относительно раствора. По этой причине на стальном электроде создаются более благоприятные условия для адсорбции и разряда гетероядерных комплексов цинка (II) – хрома (III) анионного типа. Согласно данным, приведенным в [7], потенциал нулевого заряда для железного электрода в кислых растворах может иметь значения 0 ÷ -0,37 В по водородной шкале.

Электроосаждение покрытий цинк-хром при использовании постоянного тока плотностью до 7 А/дм^2 позволяет получать на стали компактные, мелкокристаллические осадки толщиной не более 1 мкм. Дальнейший рост толщины покрытия приводит к появлению рыхлой, порошкообразной структуры темного цвета (рис. 1).

Образование порошкообразных осадков на катоде при высоких плотностях тока, как правило, объясняется в литературе [8] резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодном слое. Вследствие этого восстановление комплексов происходит в области предельного диффузионного тока или при более высоких значениях плотности тока.

По нашему мнению, формирование порошкообразной структуры покрытий может быть связано также с образованием гидридов хрома в условиях протекания катодной реакции выделения водорода. Порошкообразная структура цинк-хромовых покрытий особенно отчетливо наблюдается в местах адсорбции водорода, что можно рассматривать как косвенное доказательство образования гидридов (рис. 1).

Гидриды хрома Cr H и Cr H_2, как известно из работы, образуются при электроосаждении хрома. По мнению авторов [9], такие соединения возникают при интенсивном выделении водорода. Стандартный электродный потенциал $H_2|H^-$ равен -2,25 В. Несмотря на то что трудно реально представить возможность получения H^- из водных растворов из-за крайне отрицательного значения потенциала, однако известны процессы образования атомарного водорода при электролизе и последующего наводороживания стали и различных покрытий, хотя потенциал $H^+|H^-$ имеет также весьма отрицательное значение -2,1 В.

По нашему мнению, образование гидридов хрома может осуществляться вследствие реакции диспропорционирования соединений хрома (II), которые образуются в результате стадийного восстановления комплексов хрома (III).

Реакция диспропорционирования хрома (II), как показано в [10], протекает с участием соответствующих комплексных соединений. Далее в присутствии атомарного водорода или иона H^- могут происходить реакции с образованием гидридов хрома Cr H и Cr H_2 [11].

Цинковые покрытия, полученные при постоянном токе, по данным химического анализа и Оже-спектров, практически не содержат хрома [6].

Одним из перспективных путей преодоления указанных выше затруднений электроосаждения сплава цинк-хром может быть применение в этих целях импульсного электролиза.

В ходе исследований апробирован ряд частот импульсного тока до 1000 Гц. Экспериментально установили, что мелкозернистые, светлые осадки получаются при всех исследованных частотах

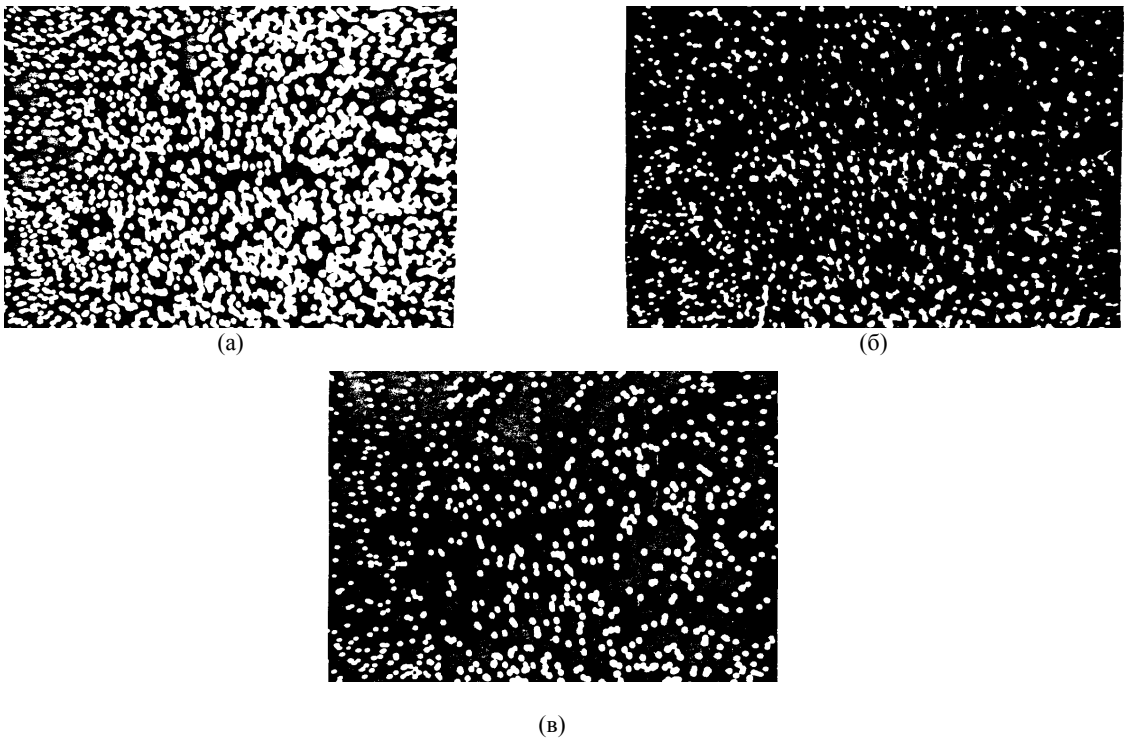


Рис. 2. Распределение хрома в покрытиях цинк-хром, осажденных импульсным током при частотах (Гц): (а) – 0,2–5; (б) – 100; (в) – 1000 (MS – 46 «Cameca»).

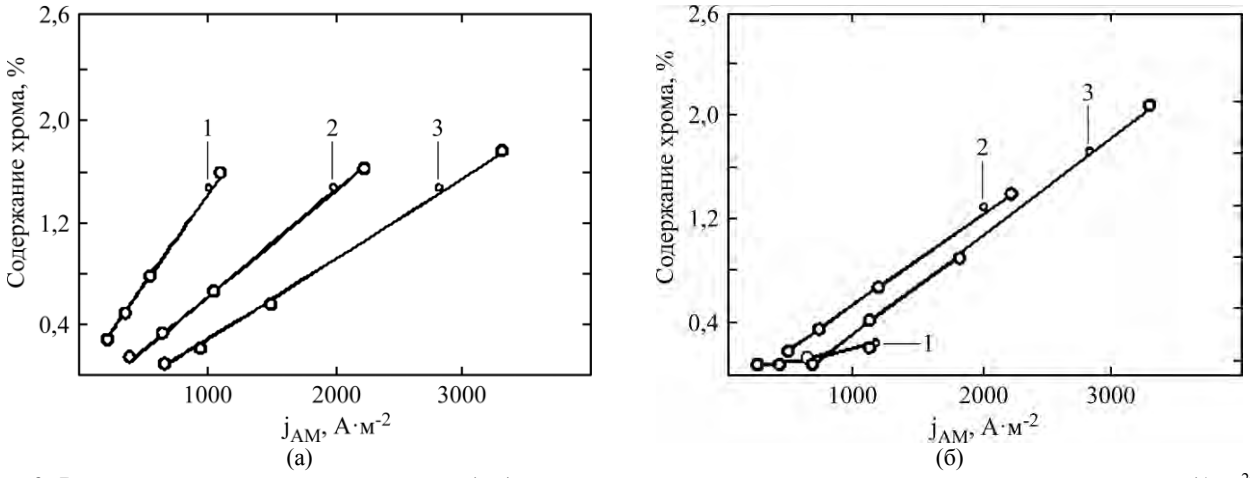


Рис. 3. Влияние амплитудной плотности тока (j_{AM}) на содержание хрома в покрытии при средней плотности тока (А·м$^{-2}$): *1* – 100; *2* – 200; *3* – 300; длительность паузы, с: (а) – 2; (б) – 5.

тока. Однако химический анализ показал, что с повышением частоты импульсного тока содержание хрома в осадке уменьшается и при частоте 1000 Гц оно близко к нулю. Аналогичные результаты получены и на микрозондовом рентгеноспектральном анализаторе MS-46 «Cameca» (рис. 2). Таким образом, предварительные исследования показали, что при электроосаждении покрытий цинк-хром наибольший интерес в теоретическом и практическом отношении представляет режим низкочастотного импульсного тока до 5 Гц.

На рис. 3 представлена зависимость содержания хрома в покрытии от амплитудной плотности тока и времени паузы. Анализ содержания хрома в покрытиях цинк-хром толщиной 6 мкм в данном случае проводили фотоколориметрическим методом с использованием дифенилкарбазида.

С увеличением амплитудной плотности тока содержание хрома в покрытии возрастает, что можно считать следствием повышения катодного потенциала в импульсе.

Представляет интерес выяснение роли паузы тока. С увеличением времени паузы растет содержание хрома в покрытии (рис. 3); при паузе 2 с – до 1,5% хрома, при 5 с – до 7% и более.

Повышение содержания хрома в покрытиях цинк-хром с увеличением времени паузы, по нашему мнению, связано с двумя причинами.

Во-первых, поскольку потенциал и заряд катода в период паузы тока имеют значения более положительные, чем во время импульса, то пауза тока должна способствовать адсорбции

анионных гетероядерных комплексов и повышению содержания хрома в покрытии.

Во-вторых, в паузе тока нельзя исключить химическое восстановление адсорбированных комплексов хрома (III) адатомами цинка. Реакция взаимодействия металлического цинка с комплексами хрома (III) известна в литературе. В рассматриваемом случае реакцию взаимодействия адатомов цинка с хромом (III) можно представить следующим образом. При восстановлении анионных гетероядерных комплексов цинка (II)–хрома (III) сначала происходит восстановление цинка (II), что подтверждается поляризационными кривыми, и образование его адатомов на электроде. У образовавшегося адатома частично сохраняется лигандное окружение, но при этом имеется и связь с хромом (III), так как разряд происходит из гетероядерного комплекса. Далее идет процесс внутримолекулярного переноса заряда с адатомов цинка на хром (III) в поверхностном гетероядерном комплексе. Поскольку в качестве связующего звена между цинком (II) и хромом (III) в гетероядерном комплексе выступает глицинат-ион, то последний, как известно, может выполнять функцию мостиковой частицы при переносе заряда.

Таким образом, согласно представленным данным, нахождение хрома (III) в гетероядерном комплексе способствует его восстановлению и совместному разряду с цинком (II). Подтверждается такой вывод сближением потенциалов разряда цинка (II) и хрома (III) в случае образования гетероядерного комплекса.

Изучение распределения компонентов сплава цинк-хром по микропрофилю, проведенное на микрозондовом рентгеноспектральном анализаторе MS-46 «Cameca» (рис. 2) и микроскопе-анализаторе JXA-50A (рис. 4), свидетельствует о локальном распределении хрома в покрытии.

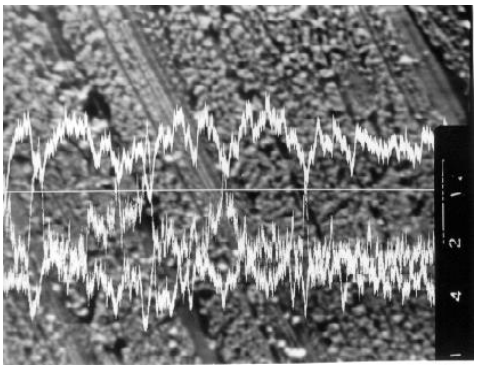


Рис. 4. Распределение интенсивности рентгеновского излучения поверхности покрытия цинк-хром: *1* – хром; *2* – железо; *3* – цинк. Толщина покрытия 1 мкм (JXA-50A).

Исследования показали (табл. 2), что скорость коррозии цинковых покрытий, легированных хромом, вдвое меньше, чем скорость коррозии обычных цинковых покрытий.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний покрытий цинк-хром

№	Вид покрытия	Потеря массы при коррозии покрытия ($г/м^2$ в сутки)
1	Цинковое	0,277
2	Цинковое хроматированное	0,200
3	Цинк-хромовое	0,123
4	Цинк-хромовое хроматированное	0,106

При одинаковой толщине в 6 мкм очаги коррозии на цинковых покрытиях появились через 28 ч испытаний, а на легированных хромом – через 72 ч. Время испытаний – 108 суток. Аналогичные данные получены в автоматической коррозионной камере.

Роль гетеролигандных комплексов рассмотрена на примере электрохимического легирования никелевых гальванических покрытий фосфором.

Способы и электролиты для получения покрытий никель-фосфор известны в литературе и достаточно детально исследованы [12–14]. Для получения таких покрытий используют гипофосфитные электролиты или растворы, где в качестве донора фосфора применяется фосфористая кислота. Электролиты для получения покрытий никель-фосфор обладают рядом недостатков, среди которых можно отметить их нестабильность и неэкологичность. С целью исключения указанных недостатков получения покрытий никель-фосфор в работе предложено в качестве донора фосфора использовать фосфорную кислоту. Однако, как ранее было установлено многочисленными исследованиями, в том числе в [15], в которой применен метод радиоактивных изотопов, фосфат-ион не только не восстанавливается, но и фосфор не включается в покрытие в каком-либо виде.

Условием получения покрытий никель-фосфор электрохимическим способом из указанного электролита может быть образование в растворе или на поверхности катода достаточно устойчивых фосфорсодержащих гетеролигандных комплексов никеля (II). При поиске добавок, которые могут образовывать с никелем (II) и фосфат-ионами гетеролигандные комплексы, учитывали в их молекуле присутствие как электронно-донорных фрагментов, так и наличие лабильных протонов. Важны также поверхностная активность, объемность и разветвленность структуры таких веществ.

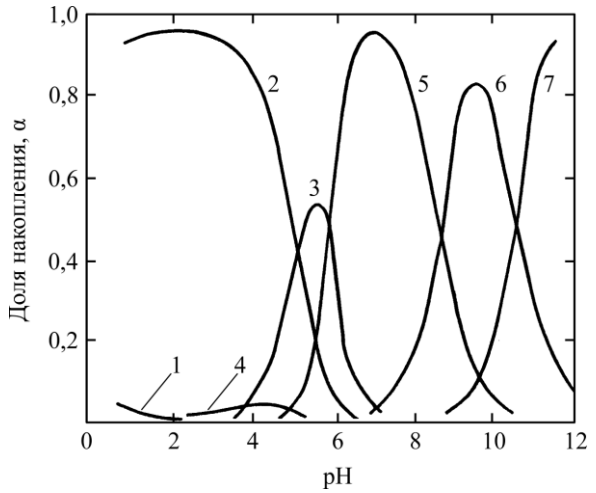


Рис. 5. Диаграмма распределения комплексов в растворе (моль/л): 0,43 $NiSO_4$ + 0,60 H_3PO_4 + 0,0014 Д2 (температура – 25°С): *1* – H_3A^+; *2* – $Ni_2(H_3A)(H_2A)^{5+}$; *3* – $Ni_2(H_2A)^{4+}$; *4* – $Ni(H_3A)(H_2A)^{3+}$; *5* – $Ni(HA)(HPO_4)^-$; *6* – $Ni(HA)(PO_4)^{2-}$; *7* – $Ni(A)(PO_4)^{3-}$.

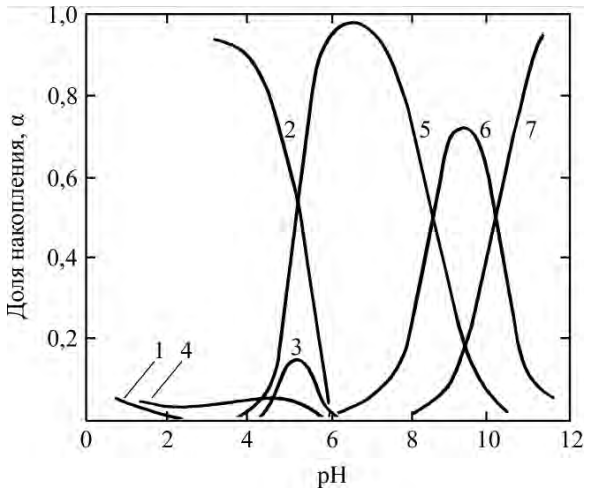


Рис. 6. Диаграмма распределения комплексов в растворе (моль/л): 0,43 $NiSO_4$ + 0,60 H_3PO_4 + 0,0014 Д2 (температура – 70°С): *1* – H_3A^+; *2* – $Ni_2(H_3A)(H_2A)^{5+}$; *3* – $Ni_2(H_2A)^{4+}$; *4* – $Ni(H_3A)(H_2A)^{3+}$; *5* – $Ni(HA)(HPO_4)^-$; *6* – $Ni(HA)(PO_4)^{2-}$; *7* – $Ni(A)(PO_4)^{3-}$.

Наиболее приемлемым по указанным выше показателям посчитали применение вещества, которое в разных работах обозначено условно Д2. Д2 – это органическое соединение 2,6-бис (диметиламинометилен) нитрозофенол – 4.

Исследованию электрохимического поведения системы никель (II) – фосфорная кислота – Д2 – вода предшествовало получение данных по комплексообразованию в ней. Для написания комплексов приняты следующие обозначения: протонированная форма Д2 имеет обозначение H_3A^+, а депротонированная – HA^-.

Как следует из полученных данных, при 25°С образование гетеролигандных комплексов начинается при pH 4,8 единицы. Повышение температуры до 70°С сдвигает начало образования гетеролигандных комплексов в более кислую область и происходит при pH выше 3,7 единицы (рис. 5, 6). В табл. 3 приведены состав и устойчивость комплексных соединений.

Измерение pH_S прикатодного слоя в системе никель (II) – фосфорная кислота – Д2 – вода с pH = 1 показало, что при режимах электролиза с амплитудной плотностью тока $5 \cdot 10^3$–$7 \cdot 10^3$ А/м^2 подщелачивание зоны реакции достигает 6,5 и более единиц pH. Полученная информация свидетельствует об образовании в зоне электрохимической реакции гетеролигандных комплексов никеля (II) с фосфат-ионами и Д2.

Содержание фосфора в покрытиях определяли аналитическим методом и методом рентгеновского микроанализа. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, принимая во внимание результаты исследования комплексообразования, измерений pH_S прикатодного слоя и анализ состава никелевых покрытий (табл. 4), можно сделать вывод о том, что образование гетеролигандных комплексов никеля (II) позволяет получать покрытия с содержанием фосфора до 1 масс.%.

Повышение амплитудной плотности тока приводит к уменьшению содержания фосфора в никелевых покрытиях (табл. 4). Причиной такой зависимости является повышение pH_S прикатодного слоя с ростом амплитудной плотности тока. При амплитудных плотностях тока $5 \cdot 10^3$–$7 \cdot 10^3$ А/м^2 pH_S увеличивается соответственно от 6,5 до 8,1 единицы. На основании данных исследования комплексообразования с ростом pH в исследуемом растворе происходит накопление гетеролигандных комплексов с более высоким отрицательным зарядом (рис. 5 и 6). Увеличение отрицательного заряда гетеролигандных комплексов затрудняет их адсорбцию и разряд на отрицательно заряженной поверхности никелевого катода.

Роль адсорбционных процессов при разряде гетеролигандных комплексов никеля косвенно подтверждается следующим фактом. Если восстановление указанных комплексов проводить при использовании постоянного тока, то максимальное содержание фосфора в никелевых покрытиях не превышает 0,2%; тогда как при импульсной поляризации электрода это значение существенно больше. Полученный результат связан с тем, что в период паузы тока заряд катода относительно раствора имеет менее отрицательное значение, и по этой причине во время паузы тока легче должна осуществляться адсорбция гетеролигандных комплексов анионного типа.

Поскольку фосфатных комплексов никеля без Д2 в рассматриваемой системе не образуется

Таблица 3. Состав и константы устойчивости гетеролигандных комплексов в системе никель (II) – фосфорная кислота – Д2 – вода

	Стехиометрия				lgβ		Комплекс
№					Температура, °С		
	Ni(II)	H_2A	H_3PO_4	H^+	25	70	
1	1	1	1	3	-9,89 ± 0,11	-8,09 ± 0,15	$Ni(HA)(HPO_4)^-$
2	1	1	1	4	-18,76 ± 0,16	-16,77 ± 0,19	$Ni(HA)PO_4^{2-}$
3	1	1	1	5	-29,63 ± 0,28	-26,93 ± 0,26	$Ni(A)(PO)_4^{3-}$

Таблица 4. Влияние состава раствора (pH 1) и режима импульсного тока ($\tau_И$ = 2 мс, $\tau_П$ = 0,2 мс) на содержание фосфора в никелевом покрытии

№	Концентрация, моль/л				J_{AM},	Содержание фосфора масс.%	
	$NiSO_4$	H_3PO_4	H_3BO_3	Д2	А/м^2	Химический анализ	Микроанализ
1	0,73	0,32	0,32	0,0014	5000	0,6	0,43
2	0,73	0,32	0,32	0,0014	7000	0,5	0,30
3	0,43	0,60	0,32	0,0014	5000	0,8	0,70
4	0,43	0,60	0,32	0,0014	7000	0,7	0,65
5	0,43	0,60	0,32	–	5000	0	0,01
6	0,73	0,60	0,32		7000	0	0,02

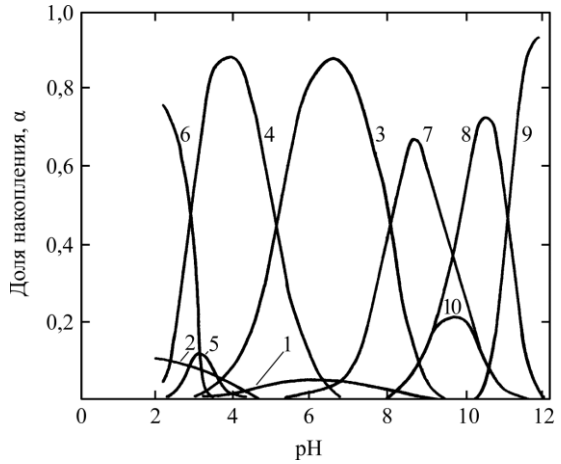


Рис. 7. Диаграмма распределения форм Д2 при концентрации 0,005 моль/л (температура -25°С): *1* – H_2A; *2* – H_3A^+; *3* – $(H_2A)_2$; *4* – $(H_2A)_2H^+$; *5* – $(H_2A)_{12}H_9^{9+}$; *6* – $(H_3A)_{12}^{12+}$; *7* – $H_3A_2^-$; *8* – $(HA)_2^{2-}$; *9* – A_2^{4-}; *10* – $H_5A_4^{3-}$.

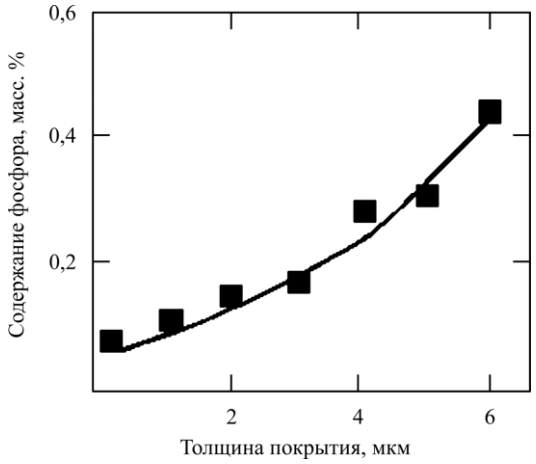


Рис. 8. Распределение фосфора по толщине в покрытии никель-фосфор.

(рис. 5 и 6), то это также доказывает, что именно гетеролигандные комплексы восстанавливаются на никелевом катоде. Основным реагентом, по-видимому, является комплекс состава $Ni(HA)(HPO_4)^-$. Небольшой отрицательный заряд комплекса не является препятствием его адсорбции на никелевом катоде, особенно в паузе тока, при наличии на поверхности электрода адсорбированных форм Д2. Как было установлено, в широкой области значений pH доминируют димерные формы Д2 $(H_2A)_{12}H_6^{6+}$, $(H_2A)_{12}H_9^{9+}$ и более сложные соединения, имеющие большой положительный заряд (рис. 7). Наличие положительного заряда должно способствовать их адсорбции на отрицательно заряженной поверхности катода.

Есть достаточно оснований считать, что эффективность влияния небольшой концентрации Д2 0,0014 моль/л в электролите объясняется именно тем, что на поверхности электрода из-за большого положительного заряда частиц она значительно выше и является достаточной для заполнения реакционно-активных центров. Можно допустить, что поверхностная концентрация форм Д2 также поддерживается за счет лигандов разряжающихся гетеролигандных комплексов никеля. Таким образом, взаимодействие анионных гетеролигандных комплексов никеля с поверхностью катода может осуществляться через адсорбированные формы Д2.

Учитывая, что в фосфат-ионе степень окисления фосфора равна 5, процесс его восстанов-

ления может быть только стадийным, и происходит он с образованием фосфит- и гипофосфит-ионов.

Косвенным доказательством стадийного восстановления фосфат-ионов является увеличение содержания фосфора с ростом толщины покрытия (рис. 8). Полученный результат (рис. 8) можно объяснить, предполагая, что восстановление фосфат-ионов из гетеролигандного комплекса происходит стадийно. В такой ситуации по мере роста толщины покрытия в зоне реакции должно происходить накопление фосфит- и гипофосфит-ионов, которые, как известно, легче восстанавливаются, чем фосфат-ионы.

Для изучения состава покрытий никель-фосфор, химического состояния его компонентов использовали рентгенофотоэлектронную (РФЭ) спектроскопию. Наибольший интерес представляют РФЭ спектры фосфора. РФЭ-спектры фосфора в исследованном покрытии имеют два максимума на кривой интенсивности в области 130,33 и 133,62 эВ, что свидетельствует о наличии двух форм фосфора – свободного и окисленного, с преобладанием первого. При травлении покрытия на глубину 5 нм пик, соответствующий энергии связи 133,62 эВ, уменьшается, что свидетельствует о преобладании в толще покрытия свободного фосфора.

Таким образом, можно считать доказанным, что фосфор из фосфат-иона, который находится в гетеролигандном комплексе никеля (II), восстанавливается до элементарного фосфора, импульсный ток способствует электрохимическому восстановлению гетеролигандных комплексов анионного типа.

Использование электролита на основе фосфорной кислоты с добавкой Д2 позволяет получать покрытия с лучшей паяемостью низкотемпературными припоями. Смачиваемость покрытий, хранящихся в атмосфере воздуха, определяли по истечении одних, десяти и пятидесяти суток после их получения. По истечении первых суток образцы покрытий, полученные из электролитов на основе фосфорной кислоты, обладают полной смачиваемостью, образцы покрытий из гипофосфитных растворов – удовлетворительной смачиваемостью. При выдержке покрытий в атмосфере воздуха 10 суток никель-фосфор, полученный из электролитов на основе фосфорной кислоты, имеет удовлетворительную смачиваемость припоем, образцы из гипофосфитного раствора обладают малой смачиваемостью. После 50 суток все покрытия имеют малую смачиваемость ПОС–61.

Таким образом, сочетание импульсного режима поляризации с факторами комплексообразования с участием гетероядерных комплексов при получении покрытий цинк-хром из глицинсодержащих электролитов дает дополнительный эффект обогащения цинка хромом, повышения коррозионной стойкости покрытий. Нахождение фосфат-иона в гетеролигандном комплексе никеля позволяет их совместное восстановление и получение соответствующих покрытий, сохраняющих способность к пайке после выдержки в атмосфере воздуха низкотемпературными припоями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силкин С.А., Готеляк А.В., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. *ЭОМ.* 2017, **53**(1), 1–8.
2. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Межевич Ж.В. *Вестник Казанского технологического университета.* 2012, **15**(19), 53–55.
3. Гамбург Ю.Д. *Гальванические покрытия. Справочник по применению*. М.: Техносфера, 2006. 215 с.
4. Окулов В.В. *Цинкование. Техника и технология*. М.: Глобус, 2008. 252 с.
5. Виноградов С.С. *Экологически безопасное гальваническое производство*. Под редакцией В.Н. Кудрявцева. Издание 2-е, перераб. М.: Глобус, 2002. 352 с.
6. Березин Н.Б., Филиппова А.Г., Сагдеев К.А., Чевела В.В. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2004, **5**(1), 39–43.
7. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия.* М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
8. Кудрявцев Н.Т. *Электролитические покрытия металлами.* М.: Химия, 1979. 352 с.
9. Поветкин В. В., Ковенский И. М. *Структура электролитических покрытий.* М.: Металлургия, 1989. 136 с.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. *Современная неорганическая химия. Химия переходных элементов.* М.: Мир, 1969. Т. 3. 592 с.
11. Мюттериз Э. *Гидриды переходных металлов.* Перевод с английского А.М. Табера и П.А. Чельцова-Бебутова. М.: Мир, 1975. 311 с.
12. Бояринцева А.А., Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015, **29**(3), 53−55.
13. Логинова О.Ю., Шестакова Д.И., Ермоленко Ю.В., Цупак Т.Е. и др. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016, **24**(1), 31–36.
14. Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015, **23**(3), 40−46.
15. Любченко А.П., Можаров М.В. *Электрохимия.* 1970, **6**(1), 9–15.

Поступила 06.04.17
После доработки 29.05.17

Summary

The work deals with electrochemical doping of coatings of metals and nonmetals. The electrodepositions of zinc-chromium and nickel-phosphorus coatings are used as examples to show that the presence of donors of the components of the plating in the inner sphere of heteroligand or heteronuclear complexes contributes to their joint recovery and formation of an alloy. The data on the structure, morphology and properties of coatings are presented. It is shown that the corrosion resistance of zinc-chromium coatings is twice higher than of those with zinc. After storage, nickel-phosphorus coatings retain their ability to low-temperature soldering.

Keywords: electrochemical doping, coating, zinc-chromium, nickel-phosphorus, heteroligand and hetero-nuclear complexes.

Электроосаждение меди на малоуглеродистую сталь. Особенности процесса

***Я. В. Ившин, Ф. Н. Шайхутдинова, В. А. Сысоев**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, *e-mail: ivshin@kstu.ru*

Проанализирован процесс электроосаждения медных покрытий на изделия из малоуглеродистой стали. Рассмотрены причины неудовлетворительной адгезии покрытия из кислых и щелочных безцианидных электролитов. Показано, что проблема непосредственного электрохимического нанесения медных покрытий на стальную основу из безцианидных электролитов обусловлена протеканием сопряженного процесса контактного обмена в системе ионы меди – железо. Покрытия с хорошей адгезией могут быть получены только при условии прекращения процесса контактного обмена на начальной стадии – пока стальная основа под порами осадка не подвержена значительному растравливанию. В кислых электролитах адгезия плохая вследствие большого значения тока контактного обмена. В щелочных безцианидных электролитах железо пассивируется, адгезия покрытия недостаточна из-за наличия разделительной пассивной пленки на границе основа – покрытие. В нейтральных электролитах возможно получение покрытия с хорошей адгезией к основе, однако результаты не стабильны из-за невысокой буферной емкости раствора. При нанесении медного покрытия из кислых электролитов с применением операции предварительного никелирования тонкий подслой никеля имеет поры, через которые протекает процесс контактного обмена. Показано, что для получения покрытий с хорошей адгезией никелевый подслой должен иметь минимальную толщину 3–5 мкм.

Ключевые слова: электроосаждение меди, электролиты меднения, аминокомплексы, адгезия к основе, малоуглеродистая сталь, контактный обмен.

УДК 621.359.3

ВВЕДЕНИЕ

Медные покрытия наносят на изделия из малоуглеродистой стали чаще всего при получении многослойных гальванических покрытий, чтобы защитить определенные участки изделий при их цементации, как технологическую смазку на резьбе буровых труб или при обработке металлов давлением. Электроосаждение меди из цианидных электролитов позволяет получать покрытие на стали с хорошей адгезией, однако их использование создает массу различных проблем. Непосредственное электрохимическое нанесение меди на сталь из широко распространенных кислых электролитов не осуществляют, поскольку это приводит к получению покрытий с плохой адгезией к стальной основе вследствие протекания процесса контактного обмена. Проблему повышения адгезии медного покрытия из нецианидных электролитов решают несколькими путями: добавлением поверхностно–активных веществ (ПАВ) в кислый электролит, использованием щелочных электролитов на основе тех или иных комплексов меди, предварительным нанесением тонкого слоя никеля. Однако при использовании этих методов адгезия покрытия часто недостаточна. Рассмотрим вероятные причины этих неудач.

Процесс контактного обмена представляет собой совокупность как минимум двух сопряженных реакций: катодного осаждения ионов электроположительного металла M_2:

$$M_2^{n+} + ne \rightarrow M_2$$

и анодного растворения металла основы M_1:

$$M_1 \rightarrow M_1^{z+} - ze$$

или суммарно для случая железа и ионов меди (без учета комплексообразования) можно записать:

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}.$$

При этом компактный металл M_1, растворяясь, восстанавливает содержащиеся в водном растворе катионы более электроположительного металла M_2^{n+} до металлического состояния. В случае меднения сталей в качестве металла M_1 выступают компоненты стали (сплавов железа), а в качестве металла M_2 – медь. Необходимо отметить, что поскольку процесс контактного осаждения металла определяется двумя сопряженными реакциями – катодного восстановления меди и анодного растворения стали, то адгезия покрытия к основе и скорость его роста решающим образом зависят от состояния поверхности основы в момент погружения ее в электролит меднения и коррозионно–электрохимического поведения стали в этом электролите.

При исследовании влияния процесса контактного обмена на адгезию покрытия к основе целе-

© Ившин Я.В., Шайхутдинова Ф.Н., Сысоев В.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 20–27.

сообразно выделить стадии процесса и его эволюцию во времени. Если в момент погружения изделия в электролит на его поверхности имеются оксидные пленки, то вначале может происходить активация или дальнейшая пассивация поверхности. При погружении сухой поверхности металла M_1 дополнительно происходит ее смачивание. В случае погружения смоченной чистой активной поверхности металла M_1 процесс контактного обмена можно разделить на три этапа (рис. 1).

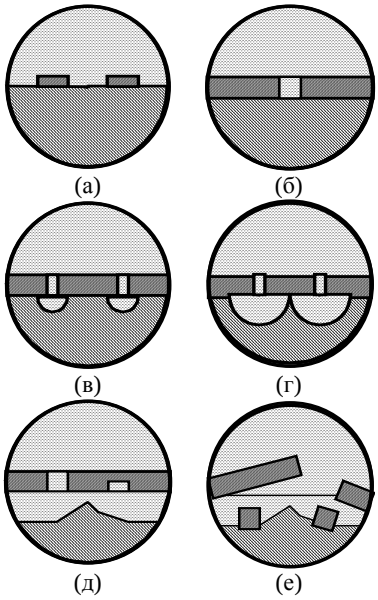


Рис. 1. Этапы развития процесса контактного обмена. (а), (б) – первая; (в), (г) – вторая; (д), (е) – третья.

Первый этап характеризуется формированием на поверхности металла основы M_1 определенного числа центров кристаллизации (рис. 1а) и их умеренным разрастанием (рис. 1б), что сопровождается незначительным локальным растворением металла основы M_1. Этот этап протекает очень быстро – за время порядка 10^{-1}–10^{1} с.

Второй этап соответствует росту компактного осадка металла M_2 и формированию в нем некоторой начальной системы пор. При этом происходит рост локальных разрушений в металле основы M_1 у основания пор (рис. 1в). Второй этап завершается при нарушении механической связи между основным металлом и покрытием вследствие смыкания некоторых разрушений основы под слоем покрытия. Временной интервал этого этапа зависит от скорости процесса контактного обмена и может быть оценен как 10^{1}–10^{3} с.

Третий этап контактного обмена характеризуется дальнейшим ростом осадка и растворением основы, при этом происходят постепенное изменение состава раствора в прианодной зоне и накопление в ней продуктов растворения металла основы вследствие того, что массообмен между частью электролита под осадком и основным объемом электролита происходит через поры в осадке и затруднен. Одновременно возникают зарастание некоторых пор и дальнейшее смыкание разрушений основы под слоем покрытия (рис. 1д). В результате этих явлений происходят отделение осадка M_2 от основы и нарушение сплошности покрытия. В зоне разрыва покрытия свежие порции электролита входят в контакт с основным металлом и процесс возобновляется, но с образованием некомпактного осадка и длится до тех пор, пока не иссякнет металл-основа M_1 или ионы металла M_2^{n+} в растворе. Таким образом, осадок контактно выделившегося металла может иметь хорошее сцепление с основой только тогда, когда контактный обмен прекращен до окончания второго этапа процесса.

Скорость процесса контактного обмена определяется реакциями растворения металла основы и восстановления ионов осаждаемого металла, присутствующих в электролите [1–3]. В кислом электролите лимитирующей реакцией является восстановление ионов меди. На основании многочисленных экспериментальных данных установлено, что ионы Cu, Ag, Pb, Sn, Bi, Cd восстанавливаются на катоде из растворов простых солей в отсутствие специальных добавок при сравнительно малой катодной поляризации [4]. Последняя обусловлена, главным образом, уменьшением концентрации ионов металла в прикатодном слое и торможениями, связанными с построением кристаллической решетки. В начале процесса контактного обмена поляризация катодной реакции восстановления металла значительна, обычно эта величина составляет несколько сотен милливольт. В связи с этим существует большое число ситуаций, когда осаждение электроположительного металла происходит в диффузионном режиме на предельном токе.

Так, в случае контактного осаждения меди на стали из кислых сульфатных электролитов при концентрации Cu^{2+} меньше 0,1 моль·л$^{-1}$ подвод ионов меди является лимитирующей стадией в течение всего процесса контактного обмена. В стандартных электролитах меднения (0,7 М Cu^{2+} и 0,5 М H_2SO_4) в момент контакта стали с раствором также возникают диффузионные ограничения по ионам Cu^{2+}, и лишь в дальнейшем происходит сдвиг потенциала к положительным значениям, и замедленным этапом становится отвод продуктов растворения железа через поры медного осадка [5, 6]. Анализ хронопотенциограмм показывает, что компромиссный потенциал электрода значительно отрицательнее

равновесного потенциала медного электрода и восстановление ионов меди происходит в диффузионном режиме.

Оценим величину нестационарного тока контактного обмена в случае диффузионного контроля по ионам электроположительного металла. Поскольку после начала процесса контактного обмена значение потенциала электрода в данном случае соответствует режиму предельного тока катодной реакции, то используем для этого зависимость тока от времени, применяемую в хроноамперометрии [7]:

$$i = nFD^{1/2}\pi^{-1/2}t^{-1/2}C_0;$$

где n – число электронов; F – число Фарадея; D – коэффициент диффузии; t – время; C_0 – концентрация ионов электроположительного металла. Подстановка констант для ионов меди (n = 2; F = 96500 Кл/моль; $D = 0{,}75\cdot10^{-5}$ см^{2}с$^{-1}$) в уравнение [8] приводит к

$$j(t) = 0{,}3\ C_0\, t^{-1/2}\ [\text{А/см}^2/\text{моль}\cdot\text{с}^{-1/2}].$$

Таким образом, величина тока контактного обмена на первой секунде для электролита с концентрацией меди 1 моль/л составит величину 0,3 А/см^2, а на десятой секунде – 0,1 А/см^2, что значительно превышает рабочую плотность тока (0,01 А/см^2). Следует учесть, что реальный коэффициент диффузии ионов меди в приэлектродном слое, в присутствии продуктов растворения железа, может отличаться от значения, приведенного выше, поэтому данный расчет нестационарных диффузионных токов является приближенным. При этом необходимо отметить, что в процессе контактного обмена ток катодной реакции равен току анодной реакции растворения железа. Поэтому даже если погружать изделие в электролит «под током», то нивелировать контактный обмен, а значит, и растворение основы (железа) не удается.

Поэтому адгезия покрытия к основе в кислых электролитах меднения мала вследствие очень большого значения тока контактного обмена, что приводит к энергичному растворению металла – основы в местах нахождения пор медного осадка. Известны многочисленные предложения подавить процесс контактного обмена путем введения в электролит меднения ПАВ. Однако эти попытки, как правило, не обеспечивают хорошую адгезию медного покрытия к стальной основе, что можно объяснить достаточно длительным временем адсорбции ПАВ на поверхности электрода (десятки секунд).

Разработано множество электролитов меднения, не содержащих цианидных комплексов меди, – на основе аммиака, аминов, аминокислот, цитратов и др. Обычно эти электролиты имеют щелочную или нейтральную среду. Однако в большинстве случаев эти электролиты не обеспечивают стабильного сцепления медного покрытия со стальной основой, поскольку полностью подавить процесс контактного обмена не удается ввиду недостаточно высокой прочности комплексов меди. Процесс контактного обмена является сложным комплексом сопряженных электрохимических реакций восстановления ионов меди и окисления железа. Кинетика этих реакций определяется устойчивостью комплексов, природой, концентрацией лигандов и кислотностью электролита. Процесс контактного обмена меди на железе и малоуглеродистых сталях в кислых сульфатных электролитах исследован достаточно подробно, однако в щелочных электролитах процесс контактного обмена осложняется тем, что сталь может находиться в пассивном состоянии в области, отрицательнее стационарного потенциала меди.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для построения поляризационных диаграмм катодные поляризационные кривые снимали в исследуемом электролите на медном электроде. Анодные кривые снимали на электроде из малоуглеродистой стали 08 кп в аналогичном по составу растворе, но не содержащем ионов меди, которые были заменены ионами магния. Рабочие электроды для поляризационных измерений изготавливали из исследуемого металла и запрессовывали в тефлоновую обойму. Перед каждым экспериментом рабочую поверхность электрода шлифовали наждачной бумагой различной зернистости. Затем поверхность обезжиривали этиловым спиртом и венской известью, активировали в растворе серной кислоты и промывали дистиллированной водой. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовали платину, электродное пространство вспомогательного электрода было отделено пористой стеклянной диафрагмой. Все измерения проводили в термостатируемой ячейке при температуре 23 ± 1ºС.

Качество сцепления покрытия с основой определяли нанесением сетки царапин или многократным изгибом образца до излома. Для количественной оценки адгезии использовали метод, заключающийся в измерении силы отрыва торца конической шпильки, пришлифованной к внутреннему конусообразному отверстию в цилиндре, от покрытия, нанесенного на торец цилиндра и шпильки одновременно [9]. Толщину медного покрытия на никеле определяли путем

анодного гальваностатического растворения осадка в растворе (моль/л): 2,0 $NaNO_3$ и 0,75 $(NH_4)_2SO_4$. Об окончании растворения покрытия судили по максимальному значению скорости изменения потенциала, момент наступления которого по времени совпадал с изменением окраски образца.

Пористость никелевых покрытий определяли электрохимическим способом. Методика основана на потенциостатическом измерении тока анодного растворения системы основа-покрытие в растворе 0,5 моль/л серной кислоты, причем значение потенциала выбрано таким, что сталь находится в состоянии активного растворения с диффузионным контролем, а никель – в полной пассивности [10]. Значение пористости определяется из отношения разности установившихся анодных токов системы металл-покрытие и покрытия к току растворения основы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим причины нестабильности адгезии медного покрытия, полученного в щелочных безцианидных электролитах, со стальной основой. Влияние состава и кислотности электролита на кинетику нестационарного контактного обмена исследовали в электролитах меднения, содержащих сульфат аммония и различные амины: этилендиамин, моноэтаноламин, полиэтиленполиамин и триэтаноламин, поляризационными методами.

На поляризационной диаграмме в этилендиаминовом электролите катодная кривая восстановления меди пересекает анодную кривую окисления стали на различных ее участках в зависимости от pH раствора (рис. 2). В случае слабокислых электролитов пересечение происходит в области активного растворения стали, при этом ток контактного обмена велик; в щелочных – в переходной и пассивной областях, ток контактного обмена мал.

Поведение аминов в водных растворах определяется, прежде всего, значением pH последних, поскольку молекулы аминов способны к протонизации и депротонизации по схеме:

$$R\text{-}NH_2 + H_2O = R\text{-}NH_3^{+} + OH^{-}\cdot$$

Изоэлектрическая точка указанного равновесия зависит от числа аминогрупп и строения радикала. Для этилендиамина она реализуется при значении pH около 6,2, тогда в интервале pH от 6 до 11 могут присутствовать как депротонированная, так и протонированные формы аминов в растворе [11].

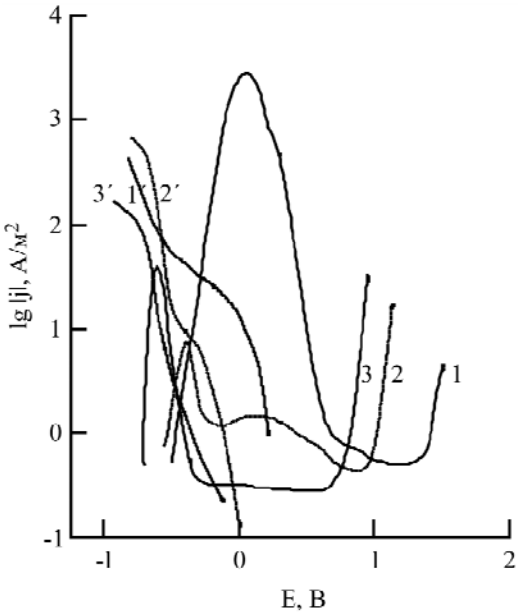


Рис. 2. Поляризационная диаграмма контактного обмена на стали 08 кп в этилендиаминовом электролите меднения, содержащем (моль/л): $0{,}4CuSO_4$ + $0{,}4(NH_4)_2SO_4$ + $0{,}15Na_2SO_4$ + En до pH раствора: *1, 1¹* – 6; *2, 2¹* – 9; *3, 3¹* – 11.

Очевидно, что преобладание протонированных форм этилендиамина будет иметь место при pH < 6,2, причем непротонированный этилендиамин является бидентатным лигандом, протонированный этилендиамин – монодентатным, а дважды протонированный этилендиамин вообще не способен к координации. Таким образом, при повышении кислотности электролита от pH 11 до 6 наблюдаются увеличение числа молекул воды во внутренней координационной сфере и понижение устойчивости комплексов меди в растворе. Уменьшение кислотности электролита ведет к сдвигу катодной поляризационной кривой восстановления комплексных ионов меди (II) в область отрицательных значений потенциалов при увеличении pH раствора (рис. 2, кривые *1¹*, *2¹*, *3¹*). Также необходимо учитывать, что поскольку pH раствора регулировали путем изменения концентрации амина, то более щелочные растворы имели большее содержание лиганда, что также способствовало образованию более высококоординированных и устойчивых комплексов меди. Все это приводит к снижению тока контактного обмена с ростом pH электролита.

Аналогичные зависимости по влиянию кислотности раствора на скорость контактного обмена меди на стали были получены и для других комплексообразующих с ионами меди аминов (моноэтаноламин, полиэтиленполиамин, триэтаноламин, этилендиамин), используемых в электролитах меднения. Во всех исследованных нами случаях ток контактного обмена падает с ростом pH электролита (рис. 3). Величина тока

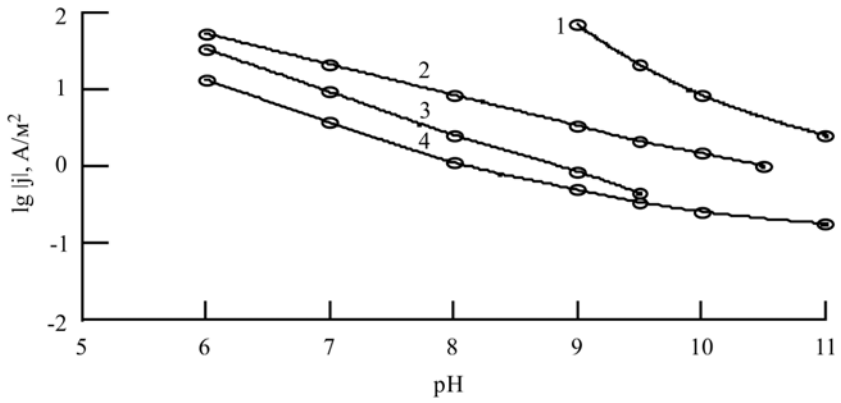


Рис. 3. Зависимость тока контактного обмена меди на стали 08 кп от концентрации амина и pH электролита меднения состава (моль/л): $0{,}4CuSO_4 + 0{,}4(NH_4)_2SO_4 + 0{,}15Na_2SO_4$ + амин до требуемого pH раствора. *1* – моноэтаноламин; *2* – полиэтиленполиамин; *3* – триэтаноламин; *4* – этилендиамин.

контактного обмена зависит от природы амина и убывает в ряду: моноэтаноламин > полиэтиленполиамин > триэтаноламин > этилендиамин.

Эта последовательность отлична от таковой для констант нестойкости комплексов меди с соответствующими лигандами, где устойчивость комплексов повышается в ряду [9]: моноэтаноламин > триэтаноламин > этилендиамин > полиэтиленполиамин.

Приведенное сравнение свидетельствует о значительном влиянии сопряженной реакции анодного поведения стали на процесс контактного обмена в аминосодержащих электролитах меднения.

Полученные результаты позволяют высказать следующие соображения о причинах иногда наблюдаемого плохого сцепления осадков меди, полученных из этилендиаминового электролита, со сталью. В слабокислых электролитах преобладают протонированные этилендиаминовые комплексы меди, что облегчает процесс контактного обмена и обусловливает активное растравливание основы (железа). Это подтверждается экспериментом – в кислых электролитах (pH = 6) ток контактного обмена наибольший, медное покрытие имеет низкую адгезию к стали (около 40 кг/см^2).

В щелочном электролите (pH = 11) сталь переходит в пассивное состояние, а комплексы меди находятся в устойчивой форме, восстановление последних затруднено. В результате ток контактного обмена мал, но наличие разделительного оксидного слоя на стали приводит к слабому сцеплению с нею осадков электроосажденной меди (около 50 кг/см^2).

В нейтральном электролите меднения сталь находится в активном состоянии, ток контактного обмена относительно мал, растравливание основы незначительно, сцепление осадка с основой хорошее. Однако такое состояние не отличается стабильностью из-за невысокой буферной емкости раствора, поскольку в нейтральном электролите при незначительном отклонении соотношения концентрации компонентов этилендиамина и ионов меди от стехиометрического происходит значительное изменение pH электролита. Вероятно, поэтому мнения потребителей и исследователей об одних и тех же безцианидных электролитах меднения весьма противоречивы. Из этого следует, что для получения стабильно хорошей адгезии медного покрытия к стальной основе необходимо существенно повысить буферную емкость нейтрального электролита.

На основании проведенных исследований был разработан способ получения в этилендиаминовом электролите медных покрытий, хорошо сцепленных со сталью (около 500 кг/см^2). Способ включает операцию предварительной обработки стали в растворе этилендиамина перед погружением в электролит. В результате этого сталь продолжает находиться в активном состоянии, а перенапряжение выделения меди в начальные моменты времени велико вследствие образования высококоординированных депротонированных электрохимически малоактивных комплексов меди, ток контактного обмена мал и дальнейшая пассивация основы при контакте с электролитом меднения не происходит.

При нанесении защитно-декоративных многослойных гальванических покрытий на сталь в качестве первого от основы слоя часто используют медный слой достаточно большой толщины. Однако непосредственное меднение малоуглеродистой стали из кислых электролитов невозможно ввиду энергичного протекания процесса контактного обмена и неудовлетворительного сцепления покрытия с основой. Для получения качественных покрытий в этом случае обычно наносят промежуточный слой из цианидного электролита меднения. Также перед операцией меднения в кислом сульфатном электролите используют предварительное нанесение подслоя никеля толщиной около 3 мкм.

Однако при использовании такой технологии в практике известны случаи, когда многослойное покрытие имеет вздутия и неудовлетворительное сцепление с основой. Одной из причин этого является растворение стали под порами в никелевом слое, вследствие чего и происходит ухудшение сцепления покрытия с основой. Хотя контактное выделение меди из кислого сульфатного раствора на компактном никелевом электроде не происходит вследствие его пассивации, однако в случае стали, покрытой пористым никелем, такая возможность не исключена. Контактное выделение меди в этом случае будет приводить к росту медного осадка на никеле, который в данном случае является подложкой и проводником электронов. Никелевые слои малой толщины обычно имеют сквозные поры, причем значение пористости зависит от толщины покрытия и условий его нанесения. Необходимо также учитывать, что толщина никелевого покрытия на отдельных участках покрываемого изделия может быть значительно меньше средней вследствие неравномерного распределения тока по поверхности катода.

В свете изложенного решающим фактором, определяющим скорость протекания сопряженных реакций, должна являться величина пористости никелевого покрытия, которая зависит от его толщины и состава электролита никелирования. С целью определения состава электролита, из которого осаждаются покрытия с минимальной пористостью, исследовали никелевые покрытия, полученные на стали 08 кп из ацетатного и сульфатного электролитов с различным содержанием хлорид- и йодид-ионов.

Можно отметить, что значение пористости при прочих равных условиях зависит от содержания галогенид ионов (рис. 4). Значения логарифма доли площади пор S покрытия практически линейно зависят от толщины никелевого слоя h, что может быть представлено уравнением:

$$\lg S = \lg S_0 - \gamma h(\mathrm{Ni}),$$

где S_0 зависит от природы подложки и характеризует так называемую «начальную пористость» (экстраполяция зависимости к значению толщины, равной нулю); γ характеризует скорость зарастания пор с увеличением толщины покрытия. Значения S_0, определенные для соответствующих случаев (рис. 4), находятся в пределах 1,3–2,2, а значения γ – в границах от 0,3 до 0,7.

Измерение количества контактно выделившейся меди на никелированной стали в зависимости от продолжительности нахождения образца в электролите меднения без тока производили при различных значениях толщины никелевых слоев, полученных из сульфатно-хлоридного электролита Уотса (Wats), содержащего (моль/л) $1{,}0NiSO_4 + 0{,}6H_3BO_3 + 0{,}1NiCl_2$, который был избран для исследования ввиду того, что пористость никелевых покрытий, полученных из него, быстро падает с ростом толщины (рис. 4, линия *5*), и он наиболее широко распространен в практике. После никелирования и промывки образцы погружались в электролит меднения состава (моль/л): $0{,}8CuSO_4 \cdot + 0{,}5H_2SO_4$.

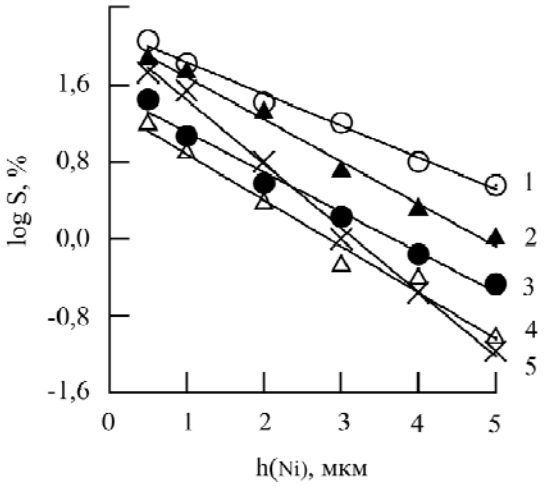


Рис. 4. Зависимость пористости никелевых покрытий, полученных в электролитах, содержащих $1{,}0NiSO_4 + 0{,}6H_3BO_3$ (моль/л), с добавками от их толщины: *1* – $0{,}1NiCl_2$+0,06KI; *2* – $0{,}5Ni(CH_3COO)_2 + 0{,}1NiCl_2$; *3* – 0,06KI; *4* – без добавок; *5* – $0{,}1NiCl_2$.

Из рис. 5 следует, что количество контактно выделившейся меди растет со временем экспонирования образца в электролите меднения, и эта зависимость имеет вид кривой насыщения.

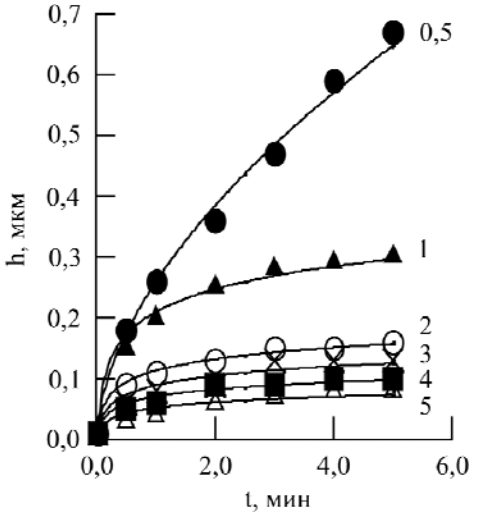


Рис. 5. Кинетика роста контактно выделившейся меди из электролита $0{,}8CuSO_4 + 0{,}5H_2SO_4$ на предварительно никелированной стали. Цифрами обозначены толщины слоев никеля в мкм.

Снижение скорости процесса во времени обусловлено рядом причин. Происходит заращи-

вание пор в медном осадке, также пространство под порами никелевого слоя заполняется продуктами растворения железа из-за медленного транспорта ионов железа через поры, вследствие чего происходят локальное снижение кислотности раствора и рост концентрации ионов железа вплоть до насыщения. Все это приводит к снижению тока анодного растворения железа, что ведет к снижению скорости сопряженной реакции восстановления ионов меди.

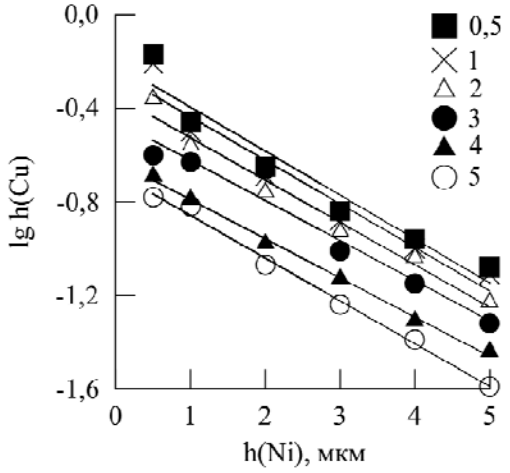


Рис. 6. Зависимость количества контактно выделившейся меди от толщины никелевого покрытия (мкм). Цифрами на рисунке обозначена продолжительность экспозиции в электролите меднения (мин).

Количество контактно выделившейся меди падает с ростом толщины слоя никеля при прочих равных условиях, поскольку пористость покрытия уменьшается с ростом его толщины (рис. 6). Анализируя зависимость количества контактно выделившейся меди от толщины никелевого слоя, можно отметить, что величина логарифма толщины медного осадка прямо пропорциональна толщине никелевого покрытия. Сопоставляя результаты, приведенные на рис. 4 и 6, можно констатировать, что количество контактно выделившейся меди при прочих равных условиях прямо пропорционально площади пор в никелевом слое. Действительно, растворение стали при значениях потенциала, которые устанавливаются в данном случае на образце, контролируется диффузией ионов железа через поры в никелевом слое, а анодный ток реакции контактного обмена прямо пропорционален площади пор в никелевом слое. Поскольку электролит меднения содержит большую концентрацию ионов меди и значения предельного диффузионного катодного тока не достигаются, то в данном случае процесс лимитирован анодной сопряженной реакцией – растворением железа. Таким образом, ток контактного обмена, а значит, и количество выделившейся меди определяются площадью пор в никелевом слое.

Полученные результаты показывают, что скорость контактного выделения меди на предварительно никелированной стали при малых толщинах никеля имеет тот же порядок, что и скорость выделения меди при пропускании внешнего тока. Действительно, за 1 мин при обычном гальваническом меднении при плотности тока 1–2 А/дм^2 скорость выделения меди составляет 0,2–0,5 мкм/мин. В рассматриваемом случае за первую минуту толщина контактно выделившегося медного осадка для никеля толщиной 1 мкм составляет около 0,2 мкм и почти на порядок меньше для никеля толщиной 5 мкм (рис. 5, 6).

Таким образом, лимитирующим фактором процесса контактного осаждения меди на предварительно никелированной стали является анодная реакция растворения стали под порами в никелевом слое. Пористость никелевого слоя определяется его толщиной и составом электролита никелирования. В практике при соблюдении технологии подвески с деталями, как правило, не находятся долго без тока, поэтому минимальные значения толщины предварительного никелевого слоя 3–5 мкм обычно являются достаточными для торможения процесса контактного осаждения меди и обеспечения хорошего сцепления многослойного покрытия с основой. Меньшие значения толщины никелевого слоя могут приводить к вздутиям и отслаиванию покрытия вследствие растравливания основы под никелевым слоем.

ВЫВОДЫ

1. Проблема непосредственного электрохимического нанесения медных покрытий на стальную основу из нецианидных электролитов обусловлена протеканием сопряженного процесса контактного обмена в системе ионы меди – железо. Покрытия с хорошей адгезией могут быть получены только при условии прекращения процесса на начальной стадии – пока стальная основа под порами осадка не подвержена значительному растравливанию.

2. В кислых электролитах меднения железо находится в состоянии активного растворения, процесс лимитируется предельным током диффузии ионов меди – ток контактного обмена очень велик – адгезия плохая.

3. В щелочных безцианидных электролитах при избытке лиганда железо пассивируется – ток контактного обмена мал. Однако адгезия покрытия недостаточна вследствие наличия разделительной пассивной пленки на границе основа – покрытие.

4. В нейтральных или слабощелочных безцианидных электролитах меднения ток контактного обмена относительно невелик, железо находится

в состоянии активного растворения. При этих условиях возможно получение покрытия с хорошей адгезией к основе. Однако такое состояние не отличается стабильностью из-за невысокой буферной емкости раствора, поэтому для получения надежной адгезии необходимы электролиты с высокой буферной емкостью.

5. При электрохимическом нанесении медного покрытия на малоуглеродистую сталь из кислых электролитов с применением операции предварительного никелирования возможны вздутия и неудовлетворительное сцепление покрытия с основой. Это происходит вследствие энергичного протекания процесса контактного обмена ионов меди и железа через поры в никелевом подслое. Для получения покрытий с хорошей адгезией промежуточный никелевый подслой должен иметь минимальную толщину 3–5 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivshin Ya.V., Gudin N.V. *Prot Met Phys Chem+*. 1998, **34**(3), 272–275.
2. Dresvyannikov A.F., Ivshin Ya.V., Khairullin M.G. *Prot Met Phys Chem+*. 2000, **36**(6), 551–554.
3. Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Ivshin Ya.V. *Prot Met Phys Chem+*. 2005, **41**(6), 597–602.
4. Yuliy D. Gamburg, Giovanni Zangari. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer New York, 2011. 379 p.
5. Донченко М.И., Антропов Л.И. *Журнал прикладной химии.* 1972, **45**(2), 291–295.
6. Морозенко Э.С., Антонов С.П., Городыский А.В. *Украинский хим. журнал.* 1975, **41**(11), 1127–1131.
7. Бонд А.М. *Полярографические методы в аналитической химии*. М.: Химия, 1983. 328 с.
8. *Справочник по электрохимии*. Под. Ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
9. Дресвянников А.Ф., Ившин Я.В. *Методы исследования процессов электроосаждения металлов*. Казань: Изд. Казанского госуниверситета, 2006. 194 с.
10. Райгевски Р., Милушева Т., Пангаров Н. *Защита металлов*. 1976, **12**(2), 154–160.
11. Бьеррум Я. *Образование аминов металлов в водном растворе*. М.: Иностранная литература, 1961. 308 с.

Поступила 11.04.17

Summary

The process of electrodeposition of copper platings on mild steel products has been analyzed. The causes of poor adhesion of the platings from the acid and alkaline non-cyanide electrolytes are revealed. It is shown that the problem of direct electrochemical deposition of a copper plating on a steel base of non-cyanide electrolytes is due to the conjugated process of the contact exchange in the copper ions – iron system. Plating with good adhesion can be obtained only if the contact exchange process is stopped at the initial stage – until the steel substrate under the pores of the sediment is subject to significant grinding. In acid electrolytes, adhesion is poor because of a high value of the contact exchange current. In alkaline non-cyanide electrolytes, iron is passivated and the adhesion of the coating is insufficient because of the presence of a separating passive film at the base-coating interface. In neutral electrolytes, it is possible to obtain a coating with good adhesion to the substrate, but the results are not stable due to a low buffer capacity of the solution. When a copper plating is applied from acid electrolytes using a pre-nickel plating operation, a thin nickel sublayer has pores through which the contact exchange process proceeds. It is shown that to obtain platings with good adhesion, the nickel sublayer should be of a minimum thickness of 3–5 microns.

Keywords: copper electroplating, copper electrolyte, aminocomplexes, adhesion to substrate, mild steel, contact exchange.

Асимптотический расчет интенсивности дипольного электромагнитного излучения от осциллирующей в электростатическом поле незаряженной капли

[*]С. О. Ширяева, [**]А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева

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

В нелинейных асимптотических расчетах по двум малым параметрам (величине безразмерных стационарной деформации изначально сферической капли и амплитуде ее капиллярных осцилляций) проведен анализ электромагнитного излучения незаряженной капли, осциллирующей в электростатическом поле. Во внешнем электростатическом поле на вершинах капли индуцируются электрические заряды противоположных знаков, которым могут быть поставлены в соответствие «эффективные» заряды, расположенные на ее оси симметрии. Поскольку расстояние между этими «эффективными» зарядами порядка радиуса капли, то они образуют диполь, который на расстояниях много больших размеров капли создает такое же электрическое поле, как и сама капля. При осцилляциях поверхности капли будет осциллировать и диполь, что приведет к генерации электромагнитных волн дипольного типа.

Ключевые слова: незаряженная капля, электростатическое поле, осцилляции, дипольное электромагнитное излучение.

УДК 551.594

ВВЕДЕНИЕ

Дипольное излучение электромагнитных волн осциллирующими заряженными каплями, обнаруживаемое в квадратичных по малому параметру асимптотических расчетах, неоднократно становилось предметом теоретического исследования [1–2] в связи с проблемами радиолокации облаков [3]. Сама проблема электромагнитного излучения осциллирующих заряженных облачных капель была впервые сформулирована в [4] и уточнена в [5–6]. Но, как оказалось, в [4–6] было выявлено лишь весьма слабое квадрупольное излучение, обнаруживаемое в линейных расчетах. Дипольное излучение от заряженной капли, фиксируемое в нелинейных асимптотических расчетах второго порядка малости, гораздо интенсивнее (на 14–15 порядков).

В [7] по аналогии с [4–6] в первом порядке малости по амплитуде осцилляций рассчитана интенсивность квадрупольного излучения незаряженной электропроводной капли, осциллирующей во внешнем однородном электростатическом поле. В этом случае излучение происходит из-за ускоренного движения зарядов, индуцированных внешним электростатическим полем, при осцилляциях поверхности капли. Его интенсивность, как и в [4–6], весьма мала, и это излучение не может быть зафиксировано средствами радиолокации (имеется в виду интегральное излучение от облаков).

Далее в нелинейных асимптотических расчетах более высоких порядков малости, чем первый, рассчитывается интенсивность дипольного электромагнитного излучения от осциллирующей во внешнем электростатическом поле незаряженной капли.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу об электромагнитном излучении незаряженной капли идеальной, несжимаемой, идеально проводящей жидкости с плотностью ρ, коэффициентом поверхностного натяжения σ, осциллирующей в однородном электростатическом поле напряженностью $\vec{E}_0$. Примем, что капля находится в вакууме, ее объем определяется объемом сферы с радиусом R. Под действием внешнего электростатического поля в капле индуцируются электрические заряды: отрицательный на ее половинке, обращенной к полю, и положительный на противоположной, образующие дипольный момент [8, с. 19]. Капля при этом вытягивается в сфероид с $r = r(\theta)$, ось симметрии которого коллинеарна внешнему полю. Квадрат эксцентриситета сфероида e^2 будем считать малым параметром: $e^2 << 1$.

На поверхности капли будет существовать капиллярное волновое движение, возбуждаемое уже тепловым движением молекул воды [9] и приводящее к искажению $\xi(\theta, \varphi, t)$ равновесной в поле сфероидальной формы. Для снижения громоздкости примем, что это возмущение осесимметрично (это упрощение не скажется на общности рассмотрения). Отношение

© Ширяева С.О., Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 28–38.

$\max\left|\xi(\theta,t)/R\right|$ примем в качестве второго малого параметра задачи и обозначим ε. Индуцированные заряды распределятся по возмущенной капиллярным волновым движением поверхности капли, уравнение которой определится выражением:

$$r(\theta,t)=r(\theta)+\xi(\theta,t). \qquad (1)$$

Все расчеты задачи будем проводить в сферической системе координат (r, θ, φ) с началом в центре масс капли в безразмерных переменных, в которых $R = \rho = \sigma = 1$.

Движение жидкости в капле будем полагать потенциальным с потенциалом $\psi(\vec{r},t)$, так что поле скоростей волнового течения жидкости в капле определится как $\vec{V}(\vec{r},t)=\nabla\psi(\vec{r},t)$. В безразмерных переменных потенциал $\psi(\vec{r},t)$ будет иметь тот же порядок малости, что и амплитуда осцилляций поверхности капли $\psi(\vec{r},t)\sim\xi(\theta,t)\sim\varepsilon$ (потому что возмущение $\xi(\theta,\ t)$ порождается капиллярным волновым движением). Введем также электрический потенциал $\Phi(\vec{r},t)$ поля индуцированных в капле зарядов.

Математическая формулировка задачи об электромагнитном излучении незаряженной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле, имеет вид:

$$\Delta\psi(\vec{r},t)=0; \qquad (2)$$

$$\Delta\Phi(\vec{r},t)=0; \qquad (3)$$

$$r\to 0:\ \psi(\vec{r},t)\to 0;\ r\to\infty:\ \Phi(\vec{r},t)\to 0; \qquad (4)$$

$$r=r(\theta)+\xi(\theta,t):$$

$$\frac{\partial\xi(\theta,t)}{\partial t}=\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial r}-\frac{1}{r^2}\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial\theta}\left(\frac{\partial r(\theta)}{\partial\theta}+\frac{\partial\xi(\theta,t)}{\partial\theta}\right);$$

$$P(\vec{r},t)-P_{atm}+P_E(\vec{r},t)=P_\sigma(\vec{r},t);$$

$$\Phi(\vec{r},t)=\Phi_s(t), \qquad (5)$$

где (5) $\Phi_s(t)$ – постоянное вдоль поверхности капли значение ее электрического потенциала; $P(\vec{r},t)=P_0-\dfrac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}$ – гидродинамическое давление; P_0 – постоянное давление внутри капли в состоянии равновесия; P_{atm} – постоянное давление вне капли в состоянии равновесия; $P_E=(\nabla\Phi)^2/8\pi$ – давление электрического поля, $P_\sigma=\operatorname{div}\vec{n}(\vec{r},t)$ – капиллярное давление; $\vec{n}(\vec{r},t)$ – единичный вектор нормали к возмущенной поверхности капли:

$$\vec{n}(\vec{r},t)=\left.\frac{\nabla\left(r-r(\theta,t)\right)}{\left|\nabla\left(r-r(\theta,t)\right)\right|}\right|_{r=r(\theta,t)}. \qquad (6)$$

В (6) $r(\theta,\ t)$ определяется (1).

Дополним выписанную систему интегральными условиями: неизменности полного объема капли (следствие несжимаемости жидкости), неподвижности ее центра масс, а также незаряженности капли:

$$\int_V r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi=\frac{4}{3}\pi;$$

$$\int_V \vec{r}\cdot r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi=0; \qquad (7)$$

$$V=[0\le r\le r(\theta)+\xi(\theta,t),\ 0\le\theta\le\pi,\ 0\le\varphi\le 2\pi];$$

$$\frac{1}{4\pi}\oint_S(\vec{n},\nabla\Phi)dS=0;$$

$$S=\left[r=r(\theta)+\xi(\theta,t),0\le\theta\le\pi,0\le\varphi\le 2\pi\right]. \qquad (8)$$

Искомые величины разложим по порядкам малости безразмерной амплитуды осцилляций ε:

$$\xi(\theta,t)=\xi^{(1)}(\theta,t)+O(\varepsilon^2);$$
$$\psi_j(\vec{r},t)=\psi_j^{(1)}(\vec{r},t)+O(\varepsilon^2);$$
$$P(\vec{r},t)=P^{(0)}(\vec{r})+P^{(1)}(\vec{r},t)+O(\varepsilon^2);$$
$$P_\sigma(\vec{r},t)=P_\sigma^{(0)}(\vec{r})+P_\sigma^{(1)}(\vec{r},t)+O(\varepsilon^2);$$
$$P_E(\vec{r},t)=P_E^{(0)}(\vec{r})+P_E^{(1)}(\vec{r},t)+O(\varepsilon^2);$$
$$\Phi(\vec{r},t)=\Phi^{(0)}(\vec{r})+\Phi^{(1)}(\vec{r},t)+O(\varepsilon^2); \qquad (9)$$

где $\Phi^{(0)}(\vec{r})$ – электрический потенциал в окрестности равновесного незаряженного сфероида, находящегося во внешнем электростатическом поле; $\Phi^{(1)}(\vec{r},t)$ – электрический потенциал индуцированных зарядов возмущенного сфероида. Верхний индекс означает порядок малости по ε.

Подставляя разложения (9) в (2)–(8), выделим задачи нулевого и первого порядков.

ЗАДАЧА НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

Для нахождения равновесной поверхности капли и электрического потенциала $\Phi^{(0)}(\vec{r})$ в окрестности невозмущенной поверхности капли приведем математическую формулировку задачи нулевого порядка малости по ε:

$$\Delta\Phi^{(0)}(\vec{r})=0;$$

$$r\to\infty:\ \Phi^{(0)}(\vec{r})\to 0;\ r=r(\theta):\ \Phi^{(0)}(\vec{r})=\text{const};$$

$$P^{(0)} - P_{atm} + P_E^{(0)}(\vec{r}) = P_\sigma^{(0)}(\vec{r});$$

$$\int_V r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3}\pi; \quad \int_V \vec{r}\cdot r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 0;$$

$$V = [0 \le r \le r(\theta),\ 0 \le \theta \le \pi,\ 0 \le \varphi \le 2\pi];$$

$$\frac{1}{4\pi}\oint_S \left(\vec{n}_0(\vec{r}), \nabla\Phi^{(0)}(\vec{r})\right) dS = 0;$$

$$S = \left[r = r(\theta), 0 \le \theta \le \pi, 0 \le \varphi \le 2\pi\right]; \quad (10)$$

где $\vec{n}_0(\vec{r})$ – единичный вектор нормали к невозмущенной поверхности сфероидальной капли, определяемый соотношением (6) на поверхности невозмущенного сфероида.

Решив задачу (10) так, как это было проделано в [7, 10], получим выражение для формы равновесной поверхности капли, совпадающее с точностью до квадрата эксцентриситета e^2 с уравнением вытянутого сфероида, в виде:

$$r(\theta) \approx 1 + e^2 h(\theta) + O\left(e^4\right) \equiv 1 + \frac{1}{3}e^2 P_2(\mu) + O\left(e^4\right); \quad (11)$$

где эксцентриситет связан с напряженностью электростатического поля соотношением $e \equiv \sqrt{9E_0^2/16\pi}$.

Потенциал $\Phi^{(0)}(\vec{r})$ в линейном по e^2 приближении легко находится. Он может быть получен как переходом от известного выражения [8, с. 41] для электрического потенциала вытянутого проводящего эллипсоида в однородном внешнем поле (приведенного в [8, с. 41] в сфероидальных координатах), так и прямым решением соответствующей электростатической задачи (9) в сферической системе координат методом возмущений [11]:

$$\Phi^{(0)}(\vec{r}) = E_0 r P_1(\mu)\left(\frac{1}{r^3} - 1\right) + \frac{2}{5}\frac{1}{r^2}e^2 E_0\left(P_1(\mu) + \frac{3}{2}\frac{1}{r^2}P_3(\mu)\right);$$

$$\mu \equiv \cos\theta; \quad (12)$$

где $P_n(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра [12].

Решение задачи первого порядка малости по ε. В рассматриваемой задаче имеются два малых параметра: эксцентриситет равновесной поверхности капли e и амплитуда ε ее осцилляций. Следует также учесть, что $E_0 \sim e$. Для нижеследующих расчетов осцилляций капли требуется учитывать слагаемые, имеющие порядок малости ~ ε, слагаемые ~ $e\cdot\varepsilon$ (учитывающие взаимодействие возмущения ξ с напряженностью электростатического поля E_0), слагаемые ~ $e^2\varepsilon$, учитывающие взаимодействие возмущения с отклонением равновесной поверхности капли от сферы, слагаемые ~ $E_0 e^2 \varepsilon$, учитывающие взаимодействие возмущения с полем и отклонением равновесной поверхности от сферы.

В силу линейности уравнений (2)–(3) им должны удовлетворять как гидродинамический потенциал $\psi(\vec{r},t)$, так и каждая из компонент электрического потенциала $\Phi(\vec{r},t)$. Решения уравнений (2), (3) для $\psi(\vec{r},t)$ и $\Phi^{(1)}(\vec{r},t)$, удовлетворяющие граничным условиям (4), и возмущение равновесной формы поверхности капли ξ(θ, t) запишем в виде рядов:

$$\psi(r,\theta,t) = \varepsilon\sum_{n=0}^{\infty} D_n(t) r^n P_n(\mu); \quad (13)$$

$$\Phi^{(1)}(r,\theta,t) = \varepsilon\sum_{n=0}^{\infty} F_n(t) r^{-(n+1)} P_n(\mu); \quad (14)$$

$$\xi(\theta,t) = \varepsilon\sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) P_n(\mu), \quad (15)$$

где на порядок малости указывает степень ε.

Решение задачи для электрического потенциала (в первом порядке малости по ε). Выделим краевую задачу первого порядка по ε для определения электрического потенциала $\Phi^{(1)}(\vec{r},t)$. Система уравнений для определения коэффициентов F_n в решении (14) получается из (4)–(5) путем группировки слагаемых ~ ε:

$$r = 1;$$

$$\Phi^{(1)} + e^2\frac{\partial\Phi^{(1)}}{\partial r}P_2(\mu) - 3E_0\left(1 + e^2\left(\left(P_1(\mu)\right)^2 - \frac{3}{5}\right)\right)P_1(\mu)\xi(\theta,t) = \Phi_s^{(1)}\delta_{n,0};$$

$$\int_0^\pi\left(\frac{\partial\Phi^{(1)}}{\partial r} + \frac{1}{3}e^2\left(\left(2\frac{\partial\Phi^{(1)}}{\partial r} + \frac{\partial^2\Phi^{(1)}}{\partial r^2}\right)P_2(\mu) - \frac{\partial\Phi^{(1)}}{\partial\theta}\frac{\partial P_2(\mu)}{\partial\theta} + E_0\left(\frac{18}{5}\left(4P_3(\mu) + P_1(\mu)\right)\xi(\theta,t) - 9\left(P_1(\mu)\right)^2\frac{\partial P_1(\mu)}{\partial\theta}\frac{\partial\xi(\theta,t)}{\partial\theta}\right)\right)\right)\sin\theta d\theta = 0. \quad (16)$$

Здесь $\Phi_s^{(1)}$ – поправка первого порядка малости к величине потенциала поверхности капли.

Подставив разложения (14)–(15) в (16), получим выражения для коэффициентов $F_n(t)$ в виде:

$$F_0(t) = -\frac{6}{35}e^2 M_3(t); \quad \Phi_s^{(1)} = -\frac{6}{35}e^2 M_3(t);$$

$$F_n(t) = E_0\left(3\left(\mu_{n-1}^{+}M_{n-1}(t) + \mu_{n+1}^{-}M_{n+1}(t)\right) + \right.$$

$$+e^2\left(M_{n-3}(t)l_1+M_{n-1}(t)l_2+M_{n+1}(t)l_3+M_{n+3}(t)l_4\right)\Big);$$

$$(n\geq 1);$$

$$\mu_n^+=\frac{n+1}{2n+1};\quad \mu_n^-=\frac{n}{2n+1}.$$

Наконец, подставив полученное выражение в (14), найдем разложение для электрического потенциала $\Phi^{(1)}(\vec{r},t)$ в виде:

$$\Phi^{(1)}(\vec{r},t)=E_0\varepsilon\left(\frac{6}{35}\frac{e^2M_3(t)}{r}+\sum_{n=1}^{\infty}\left[3\left(\mu_{n-1}^+M_{n-1}(t)+\mu_{n+1}^-M_{n+1}(t)\right)+\right.\right.$$

$$\left.\left.+e^2\left(M_{n-3}(t)l_1+M_{n-1}(t)l_2+M_{n+1}(t)l_3+M_{n+3}(t)l_4\right)\right]\right)r^{-(n+1)}P_n(\mu); \quad (17)$$

$$l_1=\frac{3n(n-2)(n-1)(n+1)}{2(2n-5)(2n-3)(2n-1)};$$

$$l_2=\frac{n\left(50n^4+n^3-103n^2+39n-27\right)}{10\left(4n^2-9\right)(2n-1)^2};$$

$$l_3=\frac{n(n+1)\left(50n^4+321n^3+621n^2+278n-180\right)}{10\left(4n^2+8n-5\right)(2n+3)^2};$$

$$l_4=\frac{3(n+5)(n+3)(n+2)(n+1)}{2(2n+7)(2n+5)(2n+3)}.$$

Решение гидродинамической части задачи (в первом порядке малости по ε). Вывод эволюционного уравнения. В первом порядке малости по ε для определения коэффициентов D_n, M_n в решениях (13), (15) из (5), (7) получим:

$$r=1;\quad \int_0^{\pi}\left(1+2e^2h(\theta)\right)\xi(\theta,t)\sin\theta d\theta=0;$$

$$\int_0^{\pi}\left(1+3e^2h(\theta)\right)\xi(\theta,t)\cos\theta\sin\theta d\theta=0;$$

$$\frac{\partial\xi(\theta,t)}{\partial t}=\frac{\partial\psi(r,\theta,t)}{\partial r}+e^2\left(\frac{\partial^2\psi(r,\theta,t)}{\partial r^2}h(\theta)-\frac{\partial\psi(r,\theta,t)}{\partial\theta}\frac{\partial h(\theta)}{\partial\theta}\right);$$

$$P^{(1)}+P_E^{(1)}=P_\sigma^{(1)};$$

$$P^{(1)}=-\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}+e^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial t}h(\theta)\right);$$

$$P_E^{(1)}=-\frac{3E_0}{4\pi}\left(6E_0\xi(\theta,t)P_1(\mu)+\frac{\partial\Phi^{(1)}}{\partial r}\right)P_1(\mu);$$

$$P_\sigma^{(1)}=-(2+L_\theta)\xi(\theta,t)+$$

$$+2e^2\left(\xi(\theta,t)L_\theta h(\theta)+h(\theta)(2+L_\theta)\xi(\theta,t)\right);$$

$$L_\theta\equiv\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right),$$

данные выражения позволяют получить соотношения между коэффициентами $M_n(t)$ и $D_n(t)$:

$$M_0(t)=-\frac{2}{3}e^2M_2(t);\ M_1(t)=-\frac{3}{5}e^2M_3(t);$$

$$D_n(t)=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial M_n(t)}{\partial t}\left(1-\frac{1}{3n}e^2\left(n(n-1)K_{2,n,n}-\alpha_{2,n,n}\right)\right)-\right.$$

$$-\frac{e^2}{3}\left(\frac{\partial M_{n-2}(t)}{\partial t}\frac{\left((n-2)(n-3)K_{2,n-2,n}-\alpha_{2,n-2,n}\right)}{(n-2)}+\right.$$

$$\left.\left.+\frac{\partial M_{n+2}(t)}{\partial t}\frac{\left((n+2)(n+1)K_{2,n+2,n}-\alpha_{2,n+2,n}\right)}{(n+2)}\right)\right);$$

$$(n\geq 0);$$

$$K_{m,k,n}=\left[C_{k0,m0}^{n0}\right]^2;$$

$$\alpha_{m,k,n}=-\sqrt{m(m+1)k(k+1)}C_{m0,k0}^{n0}\cdot C_{m-1,k1}^{n0};$$

$C_{m_k,l_p}^{n_j}$ – коэффициенты Клебша-Гордана [12], отличные от нуля, только когда индексы удовлетворяют соотношениям $|m-k|\leq n\leq m+k$, а $m+k+n$ – четное.

Кроме соотношений между коэффициентами получим и неоднородное дифференциальное уравнение для нахождения коэффициентов $M_n(t)$ при $n\geq 0$:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}M_n(t)+\omega_n^2M_n(t)=$$

$$=e^2\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2}M_{n-2}(t)\chi_1+M_{n-2}(t)\chi_2+\frac{\partial^2}{\partial t^2}M_{n+2}(t)\chi_3+M_{n+2}(t)\chi_4\right);$$

$$\chi_1=-\frac{n(n-1)}{2(2n-1)(2n-3)};\ \chi_2=\frac{n^2(n-1)^2(n+2)}{(2n-1)(2n-3)};$$

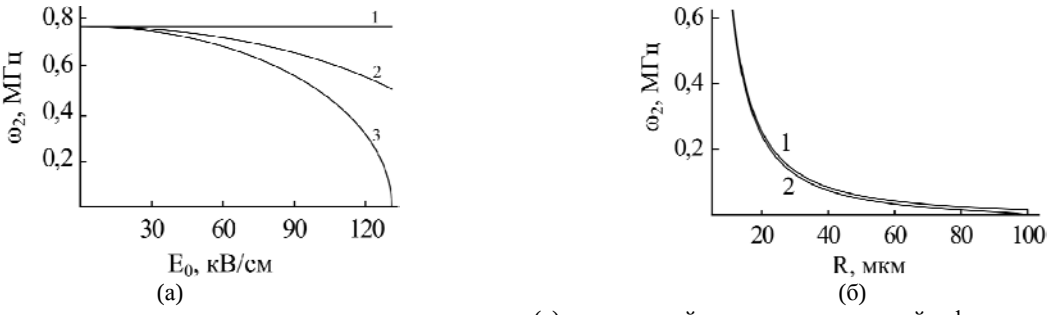
$$\chi_3=-\frac{(n+1)(n+4)}{2(2n+3)(2n+5)};$$

$$\chi_4=\frac{n(n+1)(n+2)\left(n^2+9n+10\right)}{(2n+3)(2n+5)}.$$

Избавившись от неоднородности, приравняв к нулю правую часть эволюционного уравнения и приняв, что амплитуды $M_n(t)$ зависят от времени t гармонически $\sim\exp(i\omega_n t)$, получим выражение для частоты осцилляций n-й моды (записанное в размерном виде):

$$\omega_n^2=\frac{\sigma}{\rho R^3}n(n-1)(n+2)\times \quad (18)$$

$$\times\left[1-e^2\frac{\left(2n^5+23n^4+21n^3-17n^2-7n-2\right)}{(n-1)(n+2)(2n-1)(2n+1)(2n+3)}\right],$$



(а) (б)

Рис. 1. Зависимости частоты электромагнитного излучения: (а) – основной моды незаряженной сферической капли (кривая *1*), частоты электромагнитного излучения сфероидальной капли (кривая *2*) и искусственно созданной частоты электромагнитного излучения сфероидальной капли (численный коэффициент при эксцентриситете равен 1,74) (кривая *3*), осциллирующей на основной моде во внешнем поле, от напряженности электростатического поля, рассчитанная при $j = 2$, $\varepsilon = 0{,}1$, $\sigma = 73$ дин/см, $\rho = 1$ г/см^3, $R = 10$ мкм; (б) – единичной незаряженной сфероидальной капли (кривая *1*) и модифицированной частоты (кривая *2*), осциллирующих на основной моде, от радиуса равновеликой сферической капли, рассчитанная при значениях прочих физических величин (см. рис. 1а) и $E_0 = 40$ кВ/см.

качественно совпадающее с полученным в [13], но обладающее асимптотиками, более адекватными реальной ситуации; ω_n – частота собственных осцилляций поверхности незаряженной сфероидальной капли в однородном электростатическом поле.

На рис. 1а прямой *1* обозначена частота основной моды незаряженной сферической капли, кривая *2* показывает зависимость частоты осцилляций основной моды сфероидальной капли от напряженности электростатического поля (зависимость осуществляется через эксцентриситет и определяется размерным выражением $e^2 \equiv 9E_0^2R/16\pi\sigma$ [14]). Кривая *3* представляет частоту основной моды незаряженной сфероидальной капли, искусственно подогнанную под реальную ситуацию: известно, что при $\left(E_0^2R/\sigma\right) \geq 2{,}62$ частота обращается в ноль, а капля претерпевает неустойчивость по отношению к поляризационному заряду [15]. Для того чтобы добиться обращения квадрата частоты в (18) в ноль перед e^2 в квадратных скобках поставим подгоночный параметр 1,74. Конечно, подобный подход для теоретического исследования груб, но позволяет согласовать данные расчета с данными эксперимента [15]. Точный расчет проведен в линейном приближении по e^2, и его результаты применимы лишь при малых e^2 (там, где $E_0 \approx 50 \div 60$ кВ/см).

Если построить зависимости частоты осцилляций незаряженной сфероидальной капли, находящейся в однородном электростатическом поле, от радиуса равновеликой сферической капли в области $E_0 = 40$ кВ/см, то зависимости 2 и 3 будут иметь качественно и количественно сходный вид, как это видно на рис. 1б. Если построить такие же зависимости при $E_0 = 1$ кВ/см, то они совпадут в пределах толщины линии.

Решением неоднородного эволюционного уравнения являются гармонические функции времени t с коэффициентами:

$$M_n(t) = a_n \exp\left(i\left(\omega_n t + b_n\right)\right) + \text{к.с.};\ (n \geq 0);$$

где a_n и b_n – вещественные константы, определяемые из начальных условий; «к.с.» – слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным.

Таким образом, на основе (1), (11), (15) для формы поверхности осциллирующей незаряженной сфероидальной капли, находящейся во внешнем однородном электростатическом поле, получим аналитическое выражение:

$$r(\vec{r},t) = 1 + e^2 h(\theta) + \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) P_n(\mu). \quad (19)$$

Так, форма возмущенной поверхности сфероидальной капли во внешнем поле записана в первом порядке малости по безразмерной амплитуде осцилляций ε и в линейном приближении по квадрату эксцентриситета e^2.

ВЕЛИЧИНЫ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ

Величины поляризационных зарядов каждой из половинок возмущенной поверхности капли $r(\theta, t)$ определяются уравнениями:

$$q_+ = \int_{S_1} dq_+ = \int_{S_1} \nu(\theta,t)\, dS_1;$$

$$S_1 \equiv \left[r = r(\theta,t); 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \right]; \quad (20)$$

$$q_- = \int_{S_2} dq_- = \int_{S_2} \nu(\theta,t)\, dS_2;$$

$$S_2 \equiv \left[r = r(\theta,t); \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \right].$$

Здесь q_+ – положительный и q_- – отрицательный поляризационные заряды, а $r(\theta, t)$ определяется выражением (1).

Рассмотрим положительно заряженную половинку капли, расписав в выражении (20) индуцированный заряд, выразим его через поверхностную плотность заряда

$\nu = \nu(\vec{r},t) = -\left(\vec{n}(\vec{r},t), \nabla\Phi(\vec{r},t)\right)/4\pi$ на возмущенной поверхности капли $r(\theta, t)$ в виде:

$$q_+ = \int_{S_1} \frac{\nu(\vec{r},t)}{\left(\vec{n}(\vec{r},t),\vec{e}_r\right)} r^2 \sin\theta d\theta d\varphi = \tag{21}$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int_{S_1} \frac{\left(\vec{n}(\vec{r},t),\nabla\Phi(\vec{r},t)\right)}{\left(\vec{n}(\vec{r},t),\vec{e}_r\right)} r^2 \Bigg|_{r=r(\theta,t)} \sin\theta d\theta d\varphi;$$

(учтем, что $\Phi(\vec{r},t) \equiv \Phi^{(0)}(\vec{r}) + \Phi^{(1)}(\vec{r},t)$).

Подставив в (21) разложение для электрического потенциала из (12) и вектор нормали для возмущенной поверхности капли с точностью до слагаемых ~ ε при учете (14), (17), найдем величину положительного поляризационного заряда на возмущенной поверхности капли $r(\theta, t)$:

$$q_+(t) = \frac{3}{4}E_0 \times \tag{21a}$$

$$\times\left(1 + \frac{1}{15}e^2 + 2\varepsilon\sum_{n=0}^{\infty} M_n(t)\left(G_1(n) + e^2 G_2(n)\right)\right).$$

Выражения для коэффициентов $G_1(n)$ и $G_2(n)$ из-за громоздкости вынесены в *Приложение 1*. Видно, что зависящая от времени часть выражения (26) содержит слагаемые ~ ε и $\sim\varepsilon\cdot e^2$. Целесообразно еще учесть, что $E_0 \sim e$.

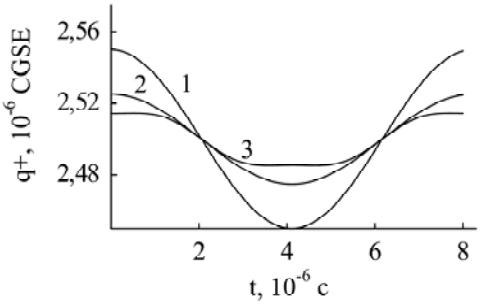


Рис. 2. Зависимость величины положительного поляризационного заряда капли q_+ от времени, рассчитанная при E_0 = 1000 В/см (~ $8\cdot10^{-3}$ $E_{0кр}$), и прочих физических величин, указанных на рис. 1. Кривая *1* соответствует начальному возбуждению равновесной формы поверхности капли в линейном по ε приближении вида: $\varepsilon P_2(\mu)$, кривая *2* – $\varepsilon\left[P_2(\mu) + P_3(\mu)\right]/2$, кривая *3* – $\varepsilon\left[P_2(\mu) + P_3(\mu) + P_4(\mu)\right]/3$.

На рис. 2 для иллюстрации приведены зависимости q_+ от времени согласно (21а). Видно, что величина индуцированного заряда периодически меняется со временем. При расчетах для определенности эксцентриситет незаряженной капли во внешнем электростатическом поле принимался определенным соотношением $e \equiv \sqrt{9E_0^2/16\pi}$ [14].

Аналогично для второй половинки сфероидальной капли получим величину отрицательного поляризационного заряда, отличающуюся от (21а) лишь знаком.

МОДЕЛЬ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ДИПОЛЯ

Таким образом, незаряженную каплю, поляризованную во внешнем электростатическом поле, можно представить как систему двух равных по величине, но противоположных по знаку поляризационных зарядов (изменяющихся по величине при осцилляциях поверхности капли), смещенных относительно друг друга на некоторое расстояние, меньшее диаметра капли. Целесообразно ввести в рассмотрение «эффективные» центры положительного и отрицательного зарядов, определяемые соотношениями:

$$\vec{R}_{q_\pm} = \frac{1}{q_\pm}\int_{S_{1,2}} \vec{r} dq_\pm.$$

Эти центры расположатся на оси симметрии капли (в силу симметричности осцилляций) и при осцилляциях ее поверхности будут также осциллировать. Причем их осцилляции будут происходить в противофазе друг относительно друга (центры будут сближаться и удаляться). Другими словами, получим «эффективный» диполь [8]:

$$\vec{d}(t) = 2q_+(t)\cdot\vec{R}_{q_+}(t); \tag{22}$$

который будет осциллировать и излучать при этом электромагнитные волны.

Интенсивность излучения диполя определена известным выражением ([16, с. 213]:

$$I = \frac{2}{3c^3}\left(\frac{d^2\vec{d}(t)}{dt^2}\right)^2. \tag{23}$$

В соответствии с (23) аналитическое выражение для мощности электромагнитного излучения единичной капли с учетом (22) легко получить. Для этого необходимо лишь аналитическое выражение для вектора смещения центра индуцированного (например, положительного) заряда сфероидальной капли $\vec{R}_{q^+}$. В общем виде запишем как:

$$\vec{R}_{q_+}(t) = \frac{1}{q_+}\int_{S_1} \vec{r} dq_+ = \frac{1}{q_+}\int_{S_1} r\,\vec{e}_r\, dq_+;$$

$$S_1 \equiv \left[r = r(\theta,t); 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}; 0 \le \varphi \le 2\pi\right].$$

Радиальный орт $\vec{e}_r$ сферической системы координат связан с ортами декартовой системы координат:

$$\vec{e}_r = \vec{e}_x \sin\theta\cos\varphi + \vec{e}_y \sin\theta\sin\varphi + \vec{e}_z \cos\theta. \tag{24}$$

Поскольку вектор напряженности электрического поля направлен вдоль оси z, то смещения центра заряда капли в плоскости x, y не происходит:

$$R_{qx} = R_{qy} = 0.$$

Учитывая выражение (24), запишем проекцию вектора смещения центра положительного поляризационного заряда вдоль оси z в виде:

$$R_{qz}(t) = -\frac{1}{4\pi q_+}\int_{S_1}\frac{\left(\vec{n}(t),\nabla\Phi(t)\right)}{\left(\vec{n}(t),\vec{e}_r\right)}r^3\Bigg|_{r=r(\theta,t)}\cos\theta\sin\theta d\theta d\varphi. \quad (25)$$

После интегрирования по половинке сфероида S_1 легко найти:

$$R_{qz} = \frac{1}{2q_+}E_0 \times$$

$$\times\left(1+\frac{2}{5}e^2+3\varepsilon\sum_{n=0}^{\infty}M_n(t)\left(G_3(n)+e^2G_4(n)\right)\right).$$

Подставив в это выражение значение индуцированного заряда (21а), получим окончательное выражение для смещения центра положительного индуцированного заряда незаряженной сфероидальной капли вдоль оси z в первом порядке малости по возмущению поверхности и квадрату эксцентриситета:

$$R_{qz}(t) = \frac{2}{3}\left(1+\frac{1}{3}e^2+\varepsilon\sum_{n=0}^{\infty}M_n(t)\left(3G_3(n)-2G_1(n)-\right.\right.$$

$$\left.\left.-e^2\left(\frac{8}{15}G_1(n)+2G_2(n)+\frac{1}{5}G_3(n)-3G_4(n)\right)\right)\right). \quad (26)$$

Коэффициенты $G_3(n)$ и $G_4(n)$ приведены в *Приложении 2*. Видно, что зависящая от времени часть выражения (26) содержит слагаемые ~ ε и ~ $\varepsilon \cdot e^2$.

На рис. 3 для положительного индукционного заряда приведены зависимости $R_{qz}(t)$, согласно (26). Видно, что величина R_{qz} периодически меняется со временем.

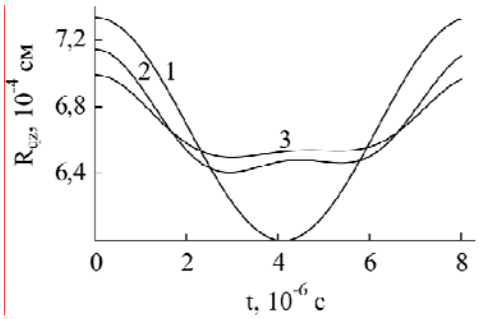


Рис. 3. Зависимость смещения центра положительного поляризационного заряда капли R_{qz} от времени и физических величин, принятых на рис. 2. Кривые *1–3* соответствуют тем же принятым значениям, что на рис. 2.

Аналогичным образом для второй половинки сфероидальной капли получим решение для смещения центра отрицательного поляризационного заряда, отличающееся лишь знаком.

Для того чтобы получить численные оценки интенсивности излучения, зададим начальные условия в виде начальной деформации равновесной сфероидальной формы капли и равенства нулю начальной скорости движения поверхности:

$$t=0:\ \xi(\theta)=\varepsilon\sum_{j\in\Xi}h_jP_j(\mu);$$

$$\sum_{j\in\Xi}h_j=1;\quad \frac{\partial\xi(\theta)}{\partial t}=0; \quad (27)$$

где h_j – коэффициенты, определяющие парциальный вклад j-й колебательной моды в суммарное начальное возмущение; Ξ – множество значений номеров изначально возбужденных колебательных мод.

Удовлетворяя начальным условиям (27), для вещественных констант a_n и b_n получим значения:

$$a_n=\frac{1}{2}h_j\left(\delta_{j,n}+e^2\left(-\delta_{j,n-2}\frac{n(n-1)(3n^2-3n+2)}{4(2n-1)(2n-3)(3n-4)}+\delta_{j,n+2}\frac{(n+1)(3n^3+27n^2+44n+16)}{4(2n+3)(2n+5)(3n+2)}\right)\right);$$

$$b_n=0;\ (j\in\Xi\ n=0,1,2,\ldots);$$

где $\delta_{j,n}$ – символ Кронекера.

В итоге запишем амплитуды первого порядка малости в выражении для формы поверхности колеблющейся капли в виде:

$$M_n(t)=h_n\delta_{j,n}\cos(\omega_n t)+$$

$$+e^2\left(h_{n-2}\delta_{j,n-2}\frac{n(n-1)(3n^2-3n+2)}{4(2n-1)(2n-3)(3n-4)}\left(\cos(\omega_{n-2}t)-\cos(\omega_n t)\right)-\right.$$

$$\left.-h_{n+2}\delta_{j,n+2}\frac{(n+1)(3n^3+27n^2+44n+16)}{4(2n+3)(2n+5)(3n+2)}\left(\cos(\omega_{n+2}t)-\cos(\omega_n t)\right)\right);$$

$$(j\in\Xi;\quad n\geq 0)\cdot$$

Применяя в полученном выражении размерные переменные, выведем на основе (23) окончательное выражение для интенсивности электромагнитного излучения незаряженной сфероидальной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле:

$$I=\frac{E_0^2R^6\varepsilon^2}{3c^3}\left(1+\frac{1}{15}e^2+2\varepsilon\sum_{j\in\Xi}h_j\left(G_1(j)+e^2\left(G_1^+(j)+G_2^+(j)+G_3^+(j)\right)\right)\right)^2\times$$

$$\times\left(\sum_{j\in\Xi}h_j\left(\omega_j^2\left(\left(3G_3(j)-2G_1(j)\right)+e^2\left(\frac{8}{15}G_1(j)-\frac{1}{5}G_3(j)-2G_1^+(j)+3G_1^-(j)\right)\right)+\right.\right.$$

$$\left.\left.+e^2\left(\omega_{j+2}^2\left(2G_3^+(j)-3G_3^-(j)\right)+\omega_{j-2}^2\left(3G_2^-(j)-2G_2^+(j)\right)\right)\right)\right)^2. \quad (28)$$

Выражения для коэффициентов $G_1^{\pm}(j)$, $G_2^{\pm}(j)$, $G_3^{\pm}(j)$ вынесены в *Приложение 3*.

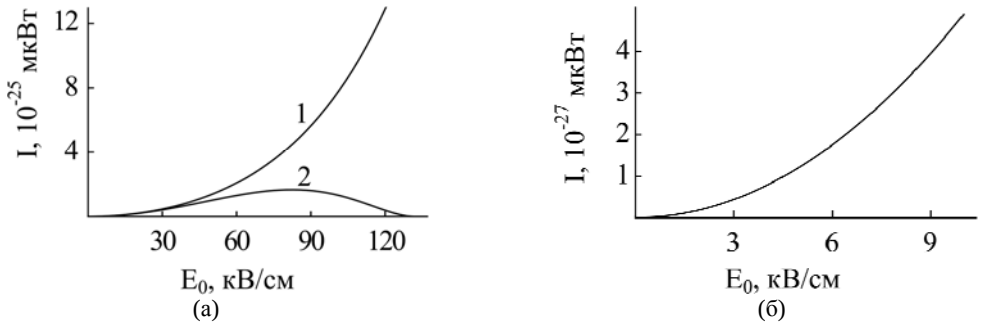


Рис. 4. Зависимости интенсивности электромагнитного излучения единичной незаряженной капли, осциллирующей в электростатическом поле: (а) – рассчитанная по (28) (кривая *1*), и интенсивности электромагнитного излучения единичной незаряженной каплей с модифицированной частотой (коэффициент при эксцентриситете равен 1,74) (кривая *2*), рассчитанные при тех же значениях, что и на рис. 1; (б) – та же зависимость, но рассчитанная в области малых значений напряженности.

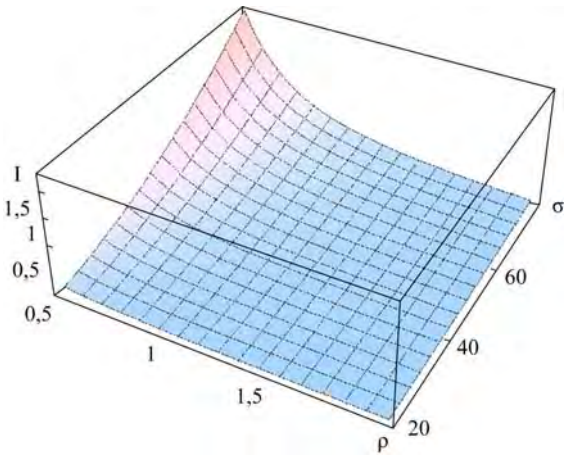


Рис. 5. Зависимость интенсивности излучения (единицы измерения – 10^{-28} мкВ) единичной незаряженной капли от величины коэффициента поверхностного натяжения σ (единицы измерения – дин/см) и плотности жидкости ρ (единицы измерения – г/см^3), рассчитанная при E_0 = 1000 В/см и прочих тех же значениях.

Несложно из (28) увидеть, что выражение для интенсивности существенно нелинейно: в задаче два малых параметра – ε и e^2 (напомним, что $E_0 \sim e$). В итоге (28) содержит произведения малых параметров до $\sim \varepsilon^5 e^{10}$.

Используя (28), можно оценить величину интенсивности электромагнитного излучения от различных жидкокапельных систем искусственного и естественного происхождения, например таких, как конвективные облака.

Возможный источник электромагнитного излучения связан с осцилляциями основной моды конечной амплитуды мелких капель из диапазона наиболее часто встречающихся в облаке размеров от 3 до 30 мкм. Концентрация n таких капель в облаке ~ 10 см$^{-3}$ [17]. А осцилляции основной моды связаны с движением капель относительно среды [18]. Кроме того, большая амплитуда осцилляций облачных капель может быть вызвана различными причинами: коагуляцией; дроблением на более мелкие капли в результате процессов столкновения или реализации электростатической неустойчивости; гидродинамическим и электрическим взаимодействием близко пролетающих капель; аэродинамическим взаимодействием с развитой мелкомасштабной турбулентностью, характерной для грозовых облаков. Амплитуды колебаний облачных капель, согласно данным натурных наблюдений [19–20], могут достигать десятков процентов от радиуса капли.

Для возможного источника электромагнитного излучения, связанного с колебаниями мелких незаряженных капель, находящихся в электростатическом поле, проведем оценку интенсивности фонового дипольного электромагнитного излучения, когда смещение центров поляризационных зарядов связано с возбуждением моды j = 2. Для численных оценок при j = 2, ε = 0,1, h_2 = 1, σ = 73 дин/см, ρ = 1 г/см^3, R = 10 мкм, E_0 = 50 В/см. Тогда из (28) несложно получить $I \sim 1 \cdot 10^{-28}$ мкВ на частоте ≈ 100 кГц.

Следует отметить, что в противоречие с результатами, полученными для интенсивности дипольного излучения от осциллирующей заряженной капли [2], в рассматриваемой в работе ситуации незаряженной капли, осциллирующей в однородном электростатическом поле, зависимость интенсивности от радиуса капли отсутствует (это видно и из аналитического выражения (28), если учесть зависимость частоты от радиуса). При варьировании радиуса капли изменяется только частота излучения.

Если принять, что все капли осциллируют синфазно, то интегральная интенсивность электромагнитного излучения из облака диаметром 10 км будет в N раз больше, чем интенсивность излучения одной капли (N – число капель в облаке). В рассматриваемом случае $N \approx 5\cdot10^{20}$ больше, а значит, интенсивность излучения из облака $I_{in} \sim 5\cdot10^{-8}$ мкВ. Это излучение может быть надежно зарегистрировано радиоприемной аппаратурой ([21, с. 24], см. также [3], [6]. Синфазность осцилляций отдельных капель может возникнуть в грозовом облаке при резком изменении напряженности внутриоблачного электрического поля, что имеет место при разряде молнии [6], [22]. Если фазы осцилляции независимы друг от друга, то интегральная интенсивность будет в $\sqrt{N}$ раз больше интенсивности излучения отдельной капли (N – число капель в облаке) [6].

На рис. 4а приведены зависимости интенсивности электромагнитного излучения единичной незаряженной капли от напряженности внешнего электрического поля, рассчитанные по (28): кривая *1* – частота осцилляций в выражении для интенсивности (28) определена выражением (18), кривая *2* – частота осцилляций определена модифицированным выражением, обращающимся в ноль при критическом значении напряженности поля (кривая *3* на рис. 1). На рис. 4 видно, что в области малых значений напряженности с ее ростом интенсивность излучения быстро увеличивается. Кривая *1* несколько выходит за пределы области своей применимости, которая определяется условием $e^2 << 1$, но ее экстраполяция приведена с иллюстрационными целями. В области сильных полей, если частоту определять модифицированным выражением и будет справедлива кривая *2*, с увеличением напряженности интенсивность излучения достигает максимума (при $E_0 \sim 80$ кВ/см), а затем начинает уменьшаться (см. кривую *2* на рис. 4а), так как при критическом значении поля частота осцилляций стремится к нулю.

На рис. 4 кривые приведены (с иллюстрационными целями) вплоть до критических (для реализации электростатической неустойчивости капли) значений напряженности поля. В реальности незаряженные облачные капли целесообразно рассматривать только в слабых полях [23]. Но можно также учесть, что наличие слабых зарядов на каплях не отразится значительно в плане усиления интенсивности их электромагнитного излучения и распространит рассмотрение на область сильных полей.

На рис. 5 приведена зависимость интенсивности излучения от плотности жидкости и величины ее коэффициента поверхностного натяжения (следует подчеркнуть, что, согласно (28), интенсивность излучения зависит от плотности жидкости и величины коэффициента поверхностного натяжения не только через частоту, но и через эксцентриситет).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электромагнитное излучение незаряженной капли проводящей жидкости, осциллирующей в электростатическом поле, определяется излучением ускоренно движущихся зарядов, индуцированных в капле внешним электростатическим полем. Сопоставляя заряды противоположных знаков, индуцированных на противоположных половинках капли, «эффективные» заряды на оси капли, получим осциллирующий диполь, чей момент меняется при осцилляциях. Его излучением и моделируем излучение осциллирующей в электростатическом поле незаряженной капли. Само излучение обнаруживается в нелинейных асимптотических расчетах и является дипольным в отличие от квадрупольного, обнаруживаемого уже в линейных расчетах, и в $10^{14} \div 10^{15}$ раз менее интенсивного, чем дипольное, и практически не влияющего на общую интенсивность.

Приложение 1. Аналитические выражения для коэффициентов $G_1(n)$ и $G_2(n)$ в (21а):

$$G_1(n) = \frac{1}{(2n+1)}\left(n^2 F_{n-1} + (n+1)(n+2)F_{n+1}\right);$$

$$G_2(n) = -\frac{2}{35}\delta_{n,3} + \frac{1}{(2n+1)}\left(\frac{5n(n-1)(n-2)^2}{2(2n-3)(2n-1)}F_{n-3} + \right.$$

$$+\frac{n^2\left(146n^3+73n^2-246n-153\right)}{30(2n-3)(2n+1)(2n+3)}F_{n-1} +$$

$$\left. +\frac{(n+1)(n+2)\left(26n^3+65n^2+46n-20\right)}{30(2n-1)(2n+1)(2n+5)}F_{n+1} + \frac{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}{2(2n+3)(2n+5)}F_{n+3}\right).$$

$$F_n = \int_0^{\pi/2} P_n(\mu)\sin\theta d\theta = \begin{cases} 1 & (n=0); \\ \dfrac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}(n-1)!}{2^{n-1}(n+1)\left(\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right)^2} & (n=2k+1); \\ 0 & (n=2k). \end{cases}$$

Приложение 2. Выражения для коэффициентов $G_3(n)$ и $G_4(n)$ в (26):

$$G_3(n) = \frac{(n+1)}{(2n+1)}\times$$

$$\times\left(\frac{n(n-1)}{(2n-1)}F_{n-2} + \frac{\left(4n^3+10n^2+2n-3\right)}{(2n-1)(2n+3)}F_n + \frac{(n+2)(n+3)}{(2n+3)}F_{n+2}\right);$$

$$G_4(n) = -\frac{1}{35}\delta_{n,3} + k_1F_{n-4} + k_2F_{n-2} +$$

$$+k_3F_n + k_4F_{n+2} + k_5F_{n+4};$$

$$k_1=\frac{3n(n-1)^2(n-2)(n-3)}{2(2n-5)(2n-3)(2n-1)(2n+1)};$$

$$k_2=\frac{n(n-1)\left(376n^5-736n^4-1198n^3+154n^2+777n-45\right)}{15(2n-5)(2n-3)(2n-1)(2n+1)(2n+3)(2n+1)};$$

$$k_3=\frac{2(n+1)\left(136n^6+484n^5+106n^4-925n^3-809n^2-66n+90\right)}{15(2n-5)(2n-3)(2n-1)(2n+1)(2n+3)(2n+1)};$$

$$k_4=\frac{(n+1)(n+2)(n+3)\left(136n^4+936n^3+1606n^2+36n-365\right)}{15(2n+7)(2n+5)(2n+3)(2n+1)(2n-1)(2n+1)};$$

$$k_5=\frac{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)(n+5)}{(2n+7)(2n+5)(2n+3)(2n+1)}.$$

Приложение 3. Аналитические выражения для коэффициентов $G_1^{\pm}(j)$, $G_2^{\pm}(j)$, $G_3^{\pm}(j)$ в (28):

$$G_1^{+}(j)=\frac{2}{35}\delta_{j,3}F_0+p_1F_{j-3}+$$
$$+p_2F_{j-1}+p_3F_{j+1}+p_4F_{j+3};$$

$$p_1=\frac{3(j-1)(j-2)^2\left(j^3-7j^2+4j+4\right)}{4(2j-3)(2j-1)(2j+1)(3j-4)};$$

$$p_2=\frac{j\left(180j^7-1212j^6+251j^5+2985j^4+25j^3-3453j^2+324j+540\right)}{60(2j-3)(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)(3j-4)};$$

$$p_3=\frac{(j+1)(j+2)\left(180j^6+1572j^5+4771j^4+6319j^3+2816j^2-988j-720\right)}{60(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)(2j+5)(3j+2)};$$

$$p_4=\frac{3(j+1)^2(j+2)(j+3)(j+4)^2}{4(2j+1)(2j+3)(2j+5)(3j+2)};$$

$$G_2^{+}(j)=\frac{(j-1)\left(3j^3+9j^2-28j+12\right)}{4(2j-1)(2j+1)(3j-4)(2j-3)}\left(j(j-1)F_{j-1}+(j-2)^2F_{j-3}\right);$$

$$G_3^{+}(j)=\frac{(j+1)(j+2)\left(3j^2+9j+8\right)}{4(2j+1)(2j+3)(3j+2)(2j+5)}\left((j+4)(j+3)F_{j+3}+(j+2)^2F_{j+1}\right);$$

$$G_1^{-}(j)=-\frac{2}{35}\delta_{j,3}F_1+q_1F_{j-4}+q_2F_{j-2}+q_3F_j+q_4F_{j+2}+q_5F_{j+4};$$

$$q_1=-\frac{3(j-1)^2(j-2)(j-3)\left(3j^3-27j^2+20j+12\right)}{4(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+1)(3j-4)};$$

$$q_2=-\frac{(j-1)}{60(2j-5)(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)^2(2j+3)(3j-4)}\times$$
$$\times\left(720j^9-8664j^8+20468j^7+9762j^6-56530j^5+17109j^4+\right.$$
$$\left.+25712j^3-837j^2-4320j-540\right);$$

$$q_3=\frac{(j+1)}{30(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)^2(2j+3)^2(3j-4)(3j+2)}\times$$
$$\times\left(19584j^{10}+84144j^9+17104j^8-327136j^7-329116j^6+317277j^5+\right.$$
$$\left.+517866j^4+9421j^3-176508j^2-19116j+17280\right);$$

$$q_4=\frac{(j+1)(j+2)(j+3)}{60(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)^2(2j+5)(2j+7)(3j+2)}\times$$
$$\times\left(720j^7+11544j^6+65836j^5+166470j^4+\right.$$
$$\left.+180340j^3+47181j^2-38771j-17520\right);$$

$$q_5=\frac{(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)(j+5)\left(3j^2+21j+16\right)}{4(2j+1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(3j+2)};$$

$$G_2^{-}(j)=\frac{(j-1)\left(3j^3+9j^2-28j+12\right)}{4(2j-1)(2j+1)(3j-4)(2j-3)}\left(\frac{j(j-1)(j+1)}{(2j-1)}F_j+\right.$$
$$\left.+\frac{(j-1)\left(4j^3-14j^2+10j+1\right)}{(2j-1)(2j-5)}F_{j-2}+\frac{(j-1)(j-2)(j-3)}{(2j-5)}F_{j-4}\right);$$

$$G_3^{-}(j)=\frac{(j+1)(j+2)\left(3j^2+9j+8\right)}{4(2j+1)(2j+3)(3j+2)(2j+5)}\left(\frac{(j+3)(j+4)(j+5)}{(2j+7)}F_{j+4}+\right.$$
$$\left.+\frac{(j+3)\left(4j^3+34j^2+90j+73\right)}{(2j+7)}F_{j+2}+\frac{(j+1)(j+2)(j+3)}{(2j+3)}F_j\right).$$

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-01-00170-а и 14-08-00240-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ширяева С.О. *ЖТФ*. 2002, **72**(4), 15–19.
2. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю. *ЖТФ*. 2016, **86**(3), 41–50.
3. Белоцерковский А.В., Дивинский Л.И. и др. *Активно-пассивная радиолокация грозовых и грозоопасных очагов в облаках*. СПб: Гидрометеоиздат, 1992. 286 с.
4. Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П. *ДАН СССР*. 1982, 262(6), 1344–1347.
5. Григорьев А.И., Ширяева С.О. *Известия РАН. МЖГ*. 2002, (5), 67–73.
6. Богатов Н.А. *Сборник тезисов докладов VI Международной конференции «Солнечно-земные связи и физика предвестников землетрясений»*. Петропавловск-Камчатский. 9–13 сентября 2013. ДВО РАН. С. 11–12.
7. Ширяева С.О., Колбнева Н.Ю., Григорьев А.И., Артемова Т.К. *ЖТФ*. 2015, **85**(4), 20–27.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982. 621 с.
9. Френкель Я.И. *ЖЭТФ*. 1936, **6**(4), 348–350.
10. Ширяева С.О., Петрушов Н.А., Григорьев А.И. *ЖТФ*. 2015. **85**(8), 33–39.
11. Найфе А.Х. *Методы возмущений*. М.: Мир, 1976. 455 с.
12. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. *Квантовая теория углового момента*. Л.: Наука, 1975. 436 с.

13. Cheng K.J. *Phys Lett.* 1985, **A112**(11), 392–396.

14. O' Konski C.J., Thacher H.C. *J Phys Chem.* 1953. **57,** 955–958.

15. Taylor G.I. *Proc Roy Soc London.* 1964. **A280**, 383–397.

16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля.* М.: Наука, 1973. 504 с.

17. Мазин И.П., Шметер С.М. *Облака. Строение и физика образования.* Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 280 с.

18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика.* М.: Наука, 1986. 733 с.

19. Стерлядкин В.В. *Известия АН СССР. ФАО.* 1988, **24**(6), 613–621.

20. Beard Kenneth V., Tokay Ali. *Geophys Res Lett.* 1991, **18**(12), 2257–2260.

21. Аджиев А.Х., Богаченко Е.М. *Грозы Северного Кавказа – Нальчик*: Полиграфсервис и Т, 2011, 151 с.

22. Юман М. *Молния.* М: Мир, 1972. 328 с.

23. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. *Облака и облачная атмосфера.* Справочник. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 647 с.

Поступила 01.07.16

Summary

Nonlinear asymptotic calculations for two small parameters (the size of the dimensionless stationary deformation of an initially spherical drop and that of the dimensionless amplitude of its capillary oscillation) were used to analyze the electromagnetic radiation of an uncharged drop oscillating in an electrostatic field. In the external electrostatic field, on the top of the drop, electric charges of the opposite signes are formed and the “effective” charges on the axes of its symmetry can be assigned to them, respectively. As the distance between those “effective” charges is of the order of the drop radius, those charges create a dipole, that at distances much longer than the drop dimensions, builds up an electric field, the same as that of the drop. At the oscillations of the surface of the drop the dipole will also oscillate, which will lead to the generation of electromagnetic waves of a dipolar type**.**

Keywords: uncharged drop, electrostatic field, oscillation, dipolar electromagnetic radiation.

Электропроводность и диэлектрическая дисперсия композитов поливинилхлорид – графит

Х. С. Алиев[a], М. М. Кулиев[b], *Р. С. Исмайилова[b], А. О. Оруджев[a]

[a]*Азербайджанский технический университет,*
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика
[b]*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,*
*ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, *e-mail: rafiqa55@rambler.ru*

Представлены и проанализированы диэлектрические свойства поливинилхлорид-графитных композитов в широком температурном (20–150°C) и частотном (25–10^6 Гц) диапазонах. Поливинилхлорид-графитные композиты изготовили по порошковой технологии методом термопрессования в гидравлическом прессе с последующим резким охлаждением в смеси вода-лед (режим закалки). Диэлектрическая проницаемость и электропроводность поливинилхлорид-графитной композитной системы подчиняются степенному закону перколяционной теории. Порог перколяции этих композитов составляет ~ 6,35 об.% графита. При определенной концентрации графита поливинилхлорид-графитные композиты проявляют высокую диэлектрическую проницаемость, значительные потери и высокую электропроводность на постоянном и переменном электрическом поле. С ростом частоты приложенного поля диэлектрическая проницаемость уменьшается, а электропроводность, наоборот, увеличивается. Показано, что основным механизмом электропроводности в поливинилхлорид-графитных изоляционных диэлектриках является барьерно-прыжковый механизм, согласно которому прыжки электронов происходят по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Рассмотрена также температурно-частотная дисперсия ε' и $\mathrm{tg}\delta$ и выявлены особенности дисперсионных кривых.

Ключевые слова: композит, электропроводность, дисперсия, перколяция, ПВХ, графит, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери.

УДК 537.31+546.05

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–2], что полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе различных полимерных матриц с микро- и наноразмерными наполнителями органической и неорганической природы находят широкое применение в электрофизике, электротехнике, электронике, конденсаторной и кабельной технике. Эти материалы должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, удельным объемным сопротивлением и низкими диэлектрическими потерями во всем рабочем диапазоне частот и температур. ПКМ на основе базовых полимеров состоят из полимерной матрицы, добавок и модифицирующих агентов, которые позволяют видоизменять диэлектрические, теплофизические и морфологические свойства полимеров. Свойства полимерных нанокомпозитов зависят от природы полимерной матрицы и наполнителя, их исходных свойств, размера и формы наполнителей, дисперсности частиц, обработки поверхности наполнителя, а также от взаимодействия и адгезии между полимерной матрицей и наполнителем. Выбор микро- и наночастицы для правильного применения зависит от ожидаемых электрических, механических и тепловых свойств. Разработка и исследование свойств новых ПКМ в настоящее время являются одним из актуальных направлений развития современного материаловедения в решении ряда задач по обеспечению различных областей многофункциональными материалами, обладающими комплексом заданных свойств. При этом в последние два десятилетия большое внимание уделяется полимерно-графитным композитам [3–13]. Устойчивый интерес к этим композитам обусловлен их широкими возможностями для использования в производстве электротехнического оборудования с целью повышения его надежности, технологичности и экономичности. В широком температурном (30–180°C) и частотном (10–10^9 Гц) диапазонах исследуются концентрационные, температурные, частотные зависимости ε', ε'', $\mathrm{tg}\delta$ электропроводностей на переменном (АС) и постоянном (ДС) электрических полях ПКМ на основе различных полимерных матриц (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилиденфторид, полиметилметакрилат), наполненных дисперсным порошком графита. Полученные результаты объясняются в рамках теории перколяции. Показано, что диэлектрическая дисперсия и проводимость композитных систем проявляют сильную частотную зависимость в окрестности порога

© Алиев Х.С., Кулиев М.М., Исмайилова Р.С., Оруджев А.О., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 39–46.

перколяции. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается, а проводимость, наоборот, растет. Большие значения диэлектрической проницаемости имеют композиты с концентрацией графита около порога перколяции. Авторы [6] считают, что проведенные исследования могут быть использованы для описания транспорта носителей заряда в перколяционных композитных полимер-графитных системах.

Данные исследования проводятся с целью экспериментального изучения изменения величины объемного удельного сопротивления, электропроводности на постоянном и переменном полях, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь микрокомпозитной среды на основе микрочастиц графита в полимерной матрице из поливинилхлорида в зависимости от объемной концентрации приводящей фазы, температуры и частоты приложенного внешнего электрического поля и выявления характерных особенностей этих зависимостей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение материалов

В качестве полимерной матрицы в работе использовали порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ) плотностью 1,4 г/см^3, температурой плавления 180°С и температурным коэффициентом линейного расширения $6\cdot10^{-7}$ К$^{-1}$.

Проводящим наполнителем служили частицы природного графита Завальевского месторождения (Украина) ЭУЗ-М (ГОСТ 10274-79). Температурный коэффициент линейного расширения графита ЭУЗ-М равен $7\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, плотность – 2,1 г/см^3. Электропроводность графита в плоскости слоев достигает 10^4 (Ом·см)$^{-1}$.

При изготовлении плоскопараллельных образцов ненаполненного ПВХ и ПВХ-Гр композитов применялась порошковая технология, которая включает в себя следующие операции:

– механическое дробление графита и получение путем просеивания через сито порошка графита с размерами частиц 50–63 мкм;

– получение путем просеивания через сито порошка ПВХ с размерами частиц не более 300 мкм;

– смешивание в фарфоровой ступке порошков ПВХ и графита;

– прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при температуре 180°С в течение 5 мин и получение образцов композитов в виде пластин толщиной 1,2 ± 0,01 мм и диаметром 26 мм с резким охлаждением в смеси лед-вода (режим закалки).

При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры (электрическое сопротивление, емкость, диэлектрические потери, добротность) для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Отдельные образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Предполагается, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно.

2.2. Методика измерений

Данные материалы исследовались на плоских конденсаторах по двухэлектродной системе в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора в диапазоне частот 25–10^6 Гц и температуры 20–150°С при амплитуде измерительного напряжения U = 1 В с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов с диаметрами 20 и 26 мм. Температурные измерения проводились на частоте 1 кГц. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержавеющей стали. Температура образца контролировалась с помощью термопары медь-константан. Центровка электродов обеспечивалась специальной оправкой в обогреваемой камере. Толщина испытуемых образцов определяла расстояние между электродами. Измерение электрической емкости C для дальнейшего расчета ε' среды, тангенса угла диэлектрических потерь tgδ, АС-проводимости σ_{ac} в переменных полях осуществлялось в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образцов с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа Е7-20. Затем на основании измеренных значений емкости C и геометрических размеров образцов стандартным методом определяли действительную ε' ($\varepsilon' = C\cdot d/\varepsilon_0 S$, где S – площадь плоского образца, d – толщина пленки) часть комплексной диэлектрической проницаемости. Измерение объемного электрического сопротивления R_υ (для дальнейшего расчета удельного объемного сопротивления ρ_υ и удельной объемной электропроводности σ_{dc}) на постоянном токе осуществляли с помощью тераомметра Е6-13А при напряжении

100 В. Толщину образцов измеряли оптическим измерителем толщины ИЗВ-2. Обработка материалов осуществлялась с помощью стандартной компьютерной программы Microsoft Excel.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроизоляционный материал считается тем лучше, чем выше его электрофизические свойства. Последние характеризуются величинами удельного электрического сопротивления, электрической прочности (прочности на пробой), диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Значением этих характеристик и их зависимостью от агрессивных факторов (в частности, от влагопоглощения), температуры и частоты электрического поля обусловлен выбор ПВХ изоляционных композиций.

3.1. Зависимость свойств ПВХ-графитных композитов от состава

Результаты исследования зависимости ρ_υ на постоянном токе от объемного содержания (Ф) графита $\rho_\upsilon = f(\Phi)$ для ПВХ-Гр композитной системы представлены на рис. 1. Это монотонно падающая кривая с хорошо выраженным порогом протекания. Резкое уменьшение ρ_υ (увеличение проводимости) с увеличением Ф до 8% (ρ_υ чистого ПВХ $2\cdot10^{13}$ Ом·м уменьшается до значении $2\cdot10^{2}$ Ом·м для композита ПВХ+8%Гр) происходит около порога (6%) перколяции. Величину перколяционного порога ($\Phi_п$) находили как точку пересечения прямых линий, аппроксимирующих низкоомную ветвь и падающего участка характеристики. Согласно приведенным построениям, значение порога протекания $\Phi_п \approx 6{,}35$ об.%, что соответствует данным [6] и находится в хорошем соответствии с известными представлениями перколяционной теории электропроводности. График состоит из трех участков: высокоомный (участок I) участок $0\le\Phi<4$, где сопротивление определяется сопротивлением матрицы, участок максимального изменения ρ_υ $4\le\Phi<6$ (участок II), где сопротивление композита уже не определяется сопротивлением матрицы, но еще и не определяется сопротивлением проводника, и участок ($6\le\Phi<12$, участок III) минимального сопротивления, где зависимость $\lg\rho_\upsilon = f(\Phi)$ выражена слабо, поскольку ρ_υ определяется сопротивлением проводника. На I участке большинство проводящих частиц изолированы друг от друга диэлектрическим слоем. Выше 8% уровень электропроводности обусловливается формированием сети проводящих каналов (кластеров) внутри полимерной матрицы.

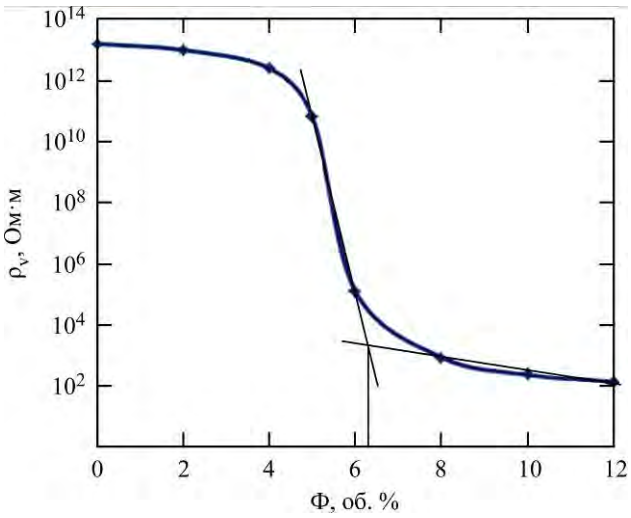


Рис. 1. Концентрационные зависимости ρ_υ для ПВХ/Гр композитов.

Согласно теории перколяции, для случая $\Phi>\Phi_п$ электропроводность композита в основном следует универсальному закону [6]:

$$\sigma_к = \sigma_н(\Phi-\Phi_п)^t, \qquad (1)$$

где $\sigma_н$ и Ф – электропроводность и объемная концентрация проводящего наполнителя; $\sigma_к$ – электропроводность композита; $\Phi_п$ – порог протекания и t – критический индекс ДС-проводимости. Изменение вещественной части ε' комплексной диэлектрической проницаемости композита в окрестности порога протекания для случая $\Phi<\Phi_п$ следует закону:

$$\varepsilon' = \varepsilon_м \left|\frac{\Phi_П - \Phi}{\Phi_П}\right|^{-s}, \qquad (2)$$

где $\varepsilon_м$ – диэлектрическая проницаемость матрицы и s – критический индекс вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости. Критические индексы t и s являются универсальными параметрами и позволяют определить дисперсию удельной проводимости и диэлектрической константы композитов [14].

На рис. 2 показано изменение ε' композитной среды ПВХ-Гр с изменением объемной концентрации графита. Резкое изменение (увеличение) диэлектрической проницаемости (ε = 214) наблюдается при концентрации графита 6%об. Это в 35 раз больше диэлектрической проницаемости ПВХ матрицы. Такая большая в окрестности перколяционной концентрации диэлектрическая проницаемость, по мнению авторов [6], может быть обусловлена мини-конденсаторным эффектом. Мини-конденсаторы состоят из различных графитных слоев, разделенных тонкой изолирующей полимерной матрицей. Такие материалы используются в качестве дополни-

тельных слоев, регулирующих распределение поля в высоковольтных изоляционных конструкциях, изоляции емкостных накопителей энергии и т.д.

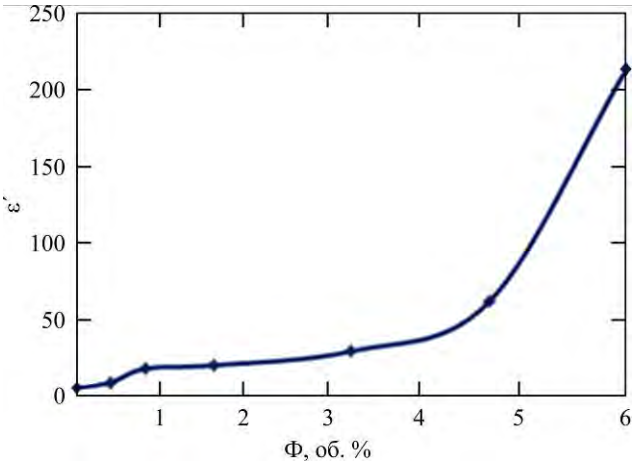


Рис. 2. Концентрационные зависимости ε′ для ПВХ/Гр композитов.

3.2. Температурная дисперсия σ_{dc}, σ_{ac}, ε' и tgδ

Рис. За демонстрирует изменения σ_{dc}, измеренные на постоянном электрическом поле с увеличением температуры для чистого ПВХ (кривая *1*) и композитов (кривая *2* и *3*) с концентрацией графита 1 и 2% соответственно. Видно, что до температуры стеклования (80°С) ПВХ электропроводность исследуемых образцов (ПВХ и ПВХ+1%Гр) слабо зависит от температуры. А затем происходит сравнительно резкое увеличение σ_{dc} до конца температурной шкалы (до 150°С), то есть в этом диапазоне наблюдается область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) сопротивления. Идентичный ход кривых в интервале 80–150°С свидетельствует о едином механизме переноса заряда в этом диапазоне. В случае композита ПВХ+2%Гр (кривая *3*) с увеличением температуры до 50°С σ_{dc}, незначительно увеличиваясь, проходит через максимум, а затем, уменьшаясь, достигает минимума при 75°С.

На рис. 3б приведены результаты температурной зависимости σ_{ac}, измеренные на переменном электрическом поле, для ПВХ-Гр композитной системы. Видно, что увеличение концентрации графита в матрице ПВХ до 2% приводит к увеличению σ_{ac} от $1{,}4\cdot10^{-8}$ (Ом·м)$^{-1}$ для чистого ПВХ до $1\cdot10^{-6}$(Ом·м) для композита ПВХ+2%Гр. При этом ход температурной зависимости σ_{ac} для всех образцов сохраняется: до 40°С σ_{ac} практически остается постоянным, от 40°С до 80°С для чистого ПВХ σ_{ac} незначительно уменьшается, а в случае композитов скорость степени уменьшения σ_{ac} больше. При 80–85°С σ_{ac} достигает минимума, затем увеличивается и проходит через максимум при 105°С. С дальнейшим ростом температуры немонотонное изменение σ_{ac} сохраняется, и при 135°С формируется второй минимум. Таким образом, зависимость $\sigma_{ac} = f(T)$ на переменном токе обнаруживает по две области отрицательного и положительного температурного коэффициента (ОТК и ПТК) сопротивления соответственно. В работах [6, 15–21] авторы также наблюдали эффекты ОТК и ПТК сопротивления в различных композитных системах. Точный механизм этих эффектов достаточно сложный. Многие исследователи считают, что причиной роста объемного удельного электрического сопротивления являются особенности объемного расширения матрицы [6, 15–17]. Однако в [18] с целью выявления причины появления максимумов сопротивления (минимумов электропроводности) в пленках композитов на основе углеродных многостенных нанотрубок (УМСНТ) при 340 и 420 К авторы исследовали многослойный графит различной толщины, наблюдая выраженный максимум сопротивления (R_υ) при 420 К, который связали с вероятностью увеличения концентрации собственных дефектов. Они считают, что графит не имеет идеальной структуры и характерным дефектом кристаллической структуры графита являются дефекты упаковки или дефекты в слоях, и предполагают, что и в УМСНТ имеются структурные дефекты, ответственные за максимум R_υ при $T \approx 340$ К.

Как видно из рис. 3б, в нашем случае подобное поведение функции $\sigma_{ac} = f(T)$ наблюдается как для чистого ПВХ, так и для ПВХ-Гр композитов с концентрацией графита 1 и 2% соответственно. Поэтому предполагаем, что обнаруженные нами два минимума функции $\sigma_{ac} = f(T)$ в большей степени обусловлены особенностью объемного расширения ПВХ и могут быть интерпретированы разрывом цепей протекания электрического тока по частицам проводящей фазы вследствие резкого увеличения объема полимерной матрицы в указанной температурной области. А в [19] авторы считают, что эффект ОТК, то есть уменьшение сопротивления с увеличением температуры в композитах на основе многостенных углеродных нанотрубок и полиэтилена высокой плотности, обусловлен агломерацией проводящих частиц. Они предполагают, что в полимерных композитах проводящие частицы разделены и окружены полимерной цепью. Агломерация проводящих частиц требует от граничащих с ними полимерных сегментов соответствующей размерам проводящей частицы подвижности, больше энергии для их агломерации. При исследовании электрических свойств

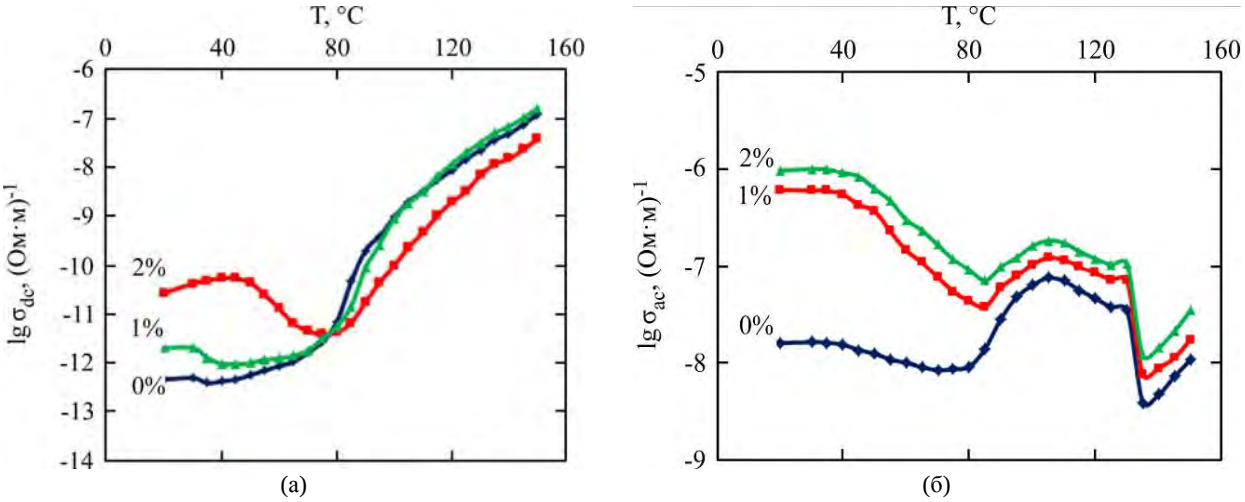


Рис. 3. Температурные зависимости σ_{dc} (а) и σ_{ac} (б) электропроводности для ПВХ/Гр композитов.

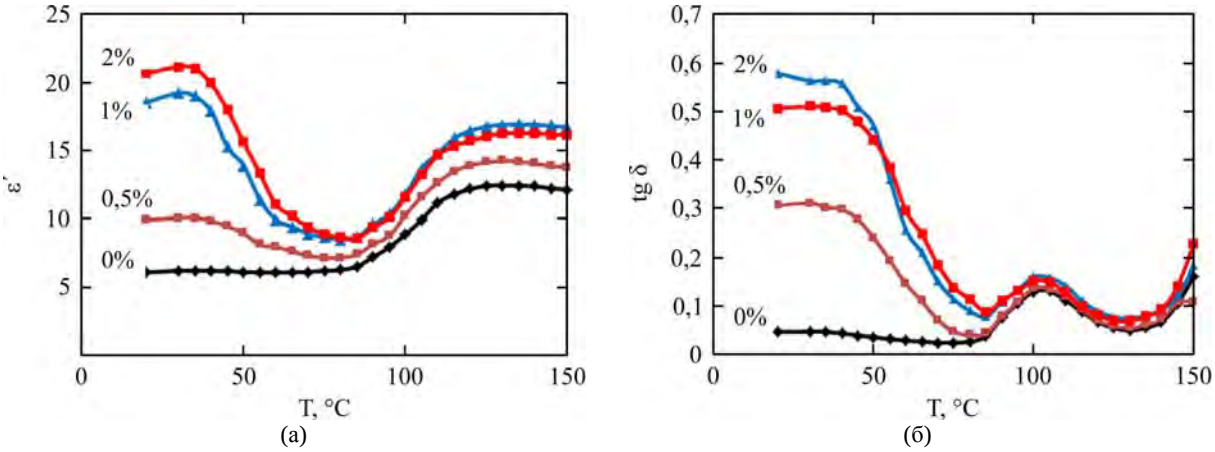


Рис. 4. Температурные зависимости ε′ (а) и tgδ (б) для ПВХ/Гр композитов.

композитов полистирол/углеродное нановолокно авторы [20] также наблюдали ОТК и ПТК эффекты. Они отмечают, что ПТК эффект, то есть увеличение сопротивления (уменьшение проводимости) с ростом температуры, скорее всего, обусловлен не углеродными нановолокнами, а полимерной матрицей. При низких температурах наномолекулярные цепи полистирола действуют как жесткий стержень и молекулярное движение заторможено. При высоких температурах они релаксируют как произвольные спирали и легко двигаются. Как только температура становится выше температуры фазового перехода, движение макромолекулярной цепи полистирола разрушает проводящие каркасы (кластеры) из углеродных нановолокон, тем самым способствуя увеличению сопротивления (уменьшению электропроводности) нанокомпозитов. В работе [21] эффект ОТК сопротивления объясняется наличием ионизационных примесей.

Температурные зависимости ε′ и tgδ композиционных образцов и чистого ПВХ, измеренные при 1 кГц, представлены на рис. 4. Видно, что для исходного ПВХ до 80°С (участок I) ε′ не зависит от температуры, в интервале 80–125°С (участок II) растет, затем до конца температурной шкалы (участок III) опять остается неизменным (стабилизируется). В случае композитов ПВХ+0,5%Гр, во-первых, участок I сужается до температуры 35°С, затем ε′ медленно уменьшается и при 75°С достигает минимума, а с дальнейшим ростом температуры до конца шкалы повторяет поведение функции ε′ = *f*(*T*) исходного ПВХ. Для композитов ПВХ+1%Гр и ПВХ+2%Гр с ростом температуры до 35°С ε′ незначительно растет, затем, резко уменьшаясь при температуре стеклования ПВХ (80°С), достигает минимума и вновь растет, а после 125°С стабилизируется, то есть увеличение концентрации графита до 2% не изменяет ход функции ε′ = *f*(*T*) на участках II и III.

На приведенной зависимости tgδ = *f*(*T*) (рис. 4б) можно отметить следующие особенности:

1) до 80°С поведение функции tgδ = *f*(*T*) практически идентично поведению функции ε′ = *f*(*T*) и участок, где tgδ композитов практически остается постоянным, по сравнению с

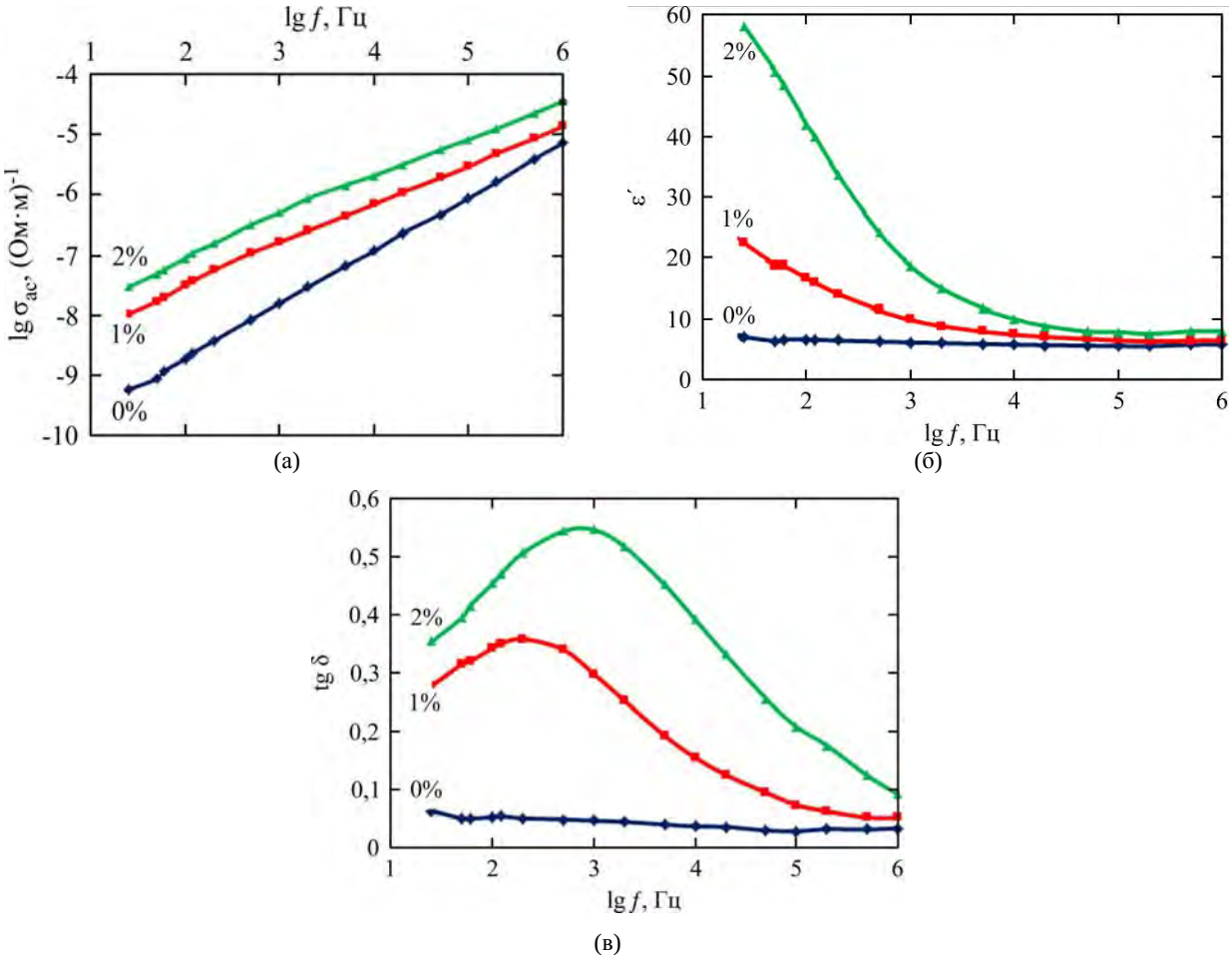


Рис. 5. Частотные зависимости σ_{ac} (а), ε′ (б) и tgδ (в) электропроводности для ПВХ/Гр композитов.

таким же участком для чистого ПВХ сокращается в два раза;

2) положение наблюдаемого при T = 100°С максимума и 130°С минимума tgδ не зависит от процентного содержания графита в матрице.

Следует отметить, что поведение диэлектрических потерь исследованных образцов полностью коррелирует с температурным ходом их электропроводности на переменном электрическом поле (см. рис. 3б). Это позволяет считать, что диэлектрические потери в этих образцах обусловлены электропроводностью.

3.3. Частотная дисперсия σ_{ac}, ε′ и tgδ

Зависимости электропроводности σ_{ac}, ε′ и tgδ в переменных полях чистого ПВХ и композитов ПВХ-Гр различных концентраций при комнатной температуре представлены на рис. 5. Изменение электропроводности σ_{ac} от частоты электрического поля в двойном логарифмическом масштабе демонстрирует рис. 5а. Все зависимости характеризует общее свойство – линейное возрастание проводимости с ростом частоты. Это свидетельствует о степенной зависимости электропроводности σ_{ac} ($\sigma_{ac} \sim f^{n}$, где n – параметр или критический индекс проводимости, определяемый природой механизма проводимости). Такой характер зависимости σ_{ac} от частоты говорит о прыжковом механизме переноса заряда и типичен для непроводящих материалов. Дисперсионная зависимость $\sigma_{ac}(f)$ ПВХ удовлетворяет условию $\sigma_{ac} \sim f^{n}$, где $n \approx 0{,}56$. А для образцов композитов с концентрацией графита 1 и 2% выше 500 и $1{\cdot}10^{3}$ Гц соответственно области сравнительно сильной ($n \approx 0{,}48$ и $n \approx 0{,}46$ соответственно) зависимости проводимости (участок I) переходят к более слабой ($n \approx 0{,}39$ и $n \approx 0{,}37$) области (участок II). Во всех случаях критический индекс n удовлетворяет условию $0 < n < 1$, что указывает на барьерно-прыжковый механизм АС-проводимости, согласно которому прыжки электронов происходят по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [22].

Видно, что для этих композитов значение критической частоты (частота, при которой происходит переход от участка I к II) f_k с увеличением концентрации графита сдвигается в сторону высоких частот.

Отметим, что проводимость исследуемых образцов на переменном токе значительно больше проводимости на постоянном токе при комнатной температуре, так как является суммой двух составляющих – сквозной электропровод-

ности (как правило, совпадающей с электропроводностью на постоянном токе и обусловленной миграцией носителей заряда) и релаксационной ($A\omega^n$) части, обусловленной частотно–индуцированной диэлектрической дисперсией, которая определяется совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и на межфазной границе [23]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n, \qquad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота; A – температурно-зависимое постоянное.

Рассмотрим результаты изменения реальной части комплексной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь ПВХ и композитов на его основе. Зависимости $\varepsilon'(f)$ и $\mathrm{tg}\delta(f)$ представлены на рис. 5б,в. Видно, что в исследуемом диапазоне частот значение $\varepsilon' \approx 6$ для ПВХ практически не зависит от частоты. С увеличением частоты наблюдается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости для образцов с концентрациями 1 и 2%, но при этих частотах ни один из механизмов диэлектрической релаксации не проявляется, так как каких-либо характерных пиков, которые можно было бы связать с определенными типами молекулярной подвижности на рассмотренной зависимости, не наблюдается. ε' имеет высокие значения при низких частотах и экспоненциально уменьшается с увеличением частоты. Уменьшение ε' в основном приписывается [6] несоответствию межфазной поляризации композитов при высоких частотах приложенному внешнему электрическому полю, то есть считается, что при высоких частотах, электрическое поле так быстро изменяется, что поляризационные эффекты не успевают проявлять себя, и ε' уменьшается.

С повышением концентрации графита от 1 до 2% при изменении частоты внешнего электрического поля от 25 до 10^6 Гц степень изменения (уменьшения) ε' увеличивается и в случае композита ПВХ+2%Гр значение ε' снижается примерно в 7,3 раза, а параметр $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)$, где ε_c и ε_∞ – соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающие полную ширину дисперсии, оказывается равным 50,41.

Изменения $\mathrm{tg}\delta$ композитов ПВХ-Гр с частотой показаны на рис. 5в. Видно, что и в этом случае во всем частотном диапазоне $\mathrm{tg}\delta$ чистого ПВХ практически остается постоянным, а $\mathrm{tg}\delta$ композитов с концентрацией графита 1 и 2% с увеличением частоты до 200 и $1{\cdot}10^3$ Гц соответственно растет и проходит через максимум, а затем до конца частотного диапазона уменьшается. Как и авторы работы [24], мы считаем, что рост проводимости композитов и, как следствие этого, возрастание $\mathrm{tg}\delta$ обусловлены увеличением концентрации свободных носителей заряда электронов, появление которых является следствием термоэлектронной эмиссии с уровней вблизи уровня Ферми на локальные состояния в щели запрещенной энергии композита уже при комнатной температуре. А уменьшение $\mathrm{tg}\delta$ связано с тем, что под действием противоположного поля, приводящего при увеличении частоты к ослаблению электронной осцилляции, индуцированные заряды постепенно разрушаются.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического прессования были получены ПВХ-Гр композиты и в широком температурном и частотном диапазонах измерены их электропроводности на постоянном и переменном электрическом поле (ДС- и АС-электропроводности) и диэлектрические свойства. Показано, что ДС-электропроводность имеет перколяционный характер и с увеличением концентрации графита до 10% увеличивается более чем на 10 порядков. Обнаружено, что температурная дисперсия АС-проводимости композитов ПВХ-Гр (концентрация графита до 2%) имеет по две области положительных и отрицательных коэффициентов сопротивления, обусловленные особенностью объемного расширения ПВХ, и они интерпретируются разрывом цепей протекания электрического тока. Температурные зависимости ε' и $\mathrm{tg}\delta$ носят немонотонный характер.

Показано, что частотная дисперсия АС-проводимости композитов ПВХ-Гр в двойном логарифмическом масштабе обнаруживает два линейных участка с $n_1 = 0{,}48$ и $n_2 = 0{,}39$ для композита ПВХ-1%Гр и $n_1 = 0{,}46$, $n_2 = 0{,}37$ для композита ПВХ-2%Гр. Для исходного ПВХ $n = 0{,}56$. С увеличением концентрации графита и частоты критический индекс n имеет тенденцию к уменьшению. Основным механизмом АС-проводимости в диэлектриках композитной системы ПВХ-Гр является барьерно-прыжковый механизм. Можно предполагать, что проводимость в композитах осуществляется за счет переноса электронов через микрочастицы графита, и причиной этого обстоятельства является возможное непрямое туннелирование электронов между частицами через промежуточные локализованные состояния. Частотная дисперсия ε' в диапазоне 25–10^6 Гц не обнаруживает диэлектрическую релаксацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pleşa I., Notinger P.V., Schlögl S., Sumereder C. et al. *Polymers.* 2016,**8**(5),173. doi:103390/polym8050173; www.mdpi.com/journal/polymers.

2. Hussain F., Hojati M., Okamoto M., Gorga R.E. *J Comp Mat*. 2006, **40**, 1511–1575.

3. Velayutham T.S., Ahmad A.B., Abd Majid W.H. and Neon G.S. *Jurnal Fizik Malaysia*. 2008, **29**(1–2), 25–28.

4. Kalaitzidou K., Fukushima H. and Drral L.T. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2007, **38**(7), 1675–1682.

5. Sachdev V.K., Srivastava N.K., Kamblesh Kumar, Mehra R.M. *Materials Sciense-Poland*. 2005, **23**(1), 269–277.

6. Chao Li Yu, Robert Kwok Yiu Li and Tjong Sie Chin. *J Nanomater*. 2010, Article ID261748, 10 p.

7. Panwar V., Mehra R.M., Park Jong-Oh, Park Suk-ho. *J Appl Polym Sci*. 2012, paper 242, 10 p.

8. Panwar V., Park J.O., Park S.H., Kumar S. et al. *J Appl Polym Sci*. 2010, **115**, 1306–1314.

9. Zheng W. and Wong S.-C. *Compos Sci Technol*. 2003, **63**(2), 225–235.

10. Chen G., Weng W., Wu D. and Wu C. *Eur Polym J*. 2003, **39**(12), 2329–2335.

11. He F., Lau S., Chain H.L. and Fan J. *Adv Mater*. 2009, **21**(6), 715–719.

12. Li Y., Li R.K.Y. and Tjong S.C. *E-Polymers*. 2009, (19), 1–13.

13. Sachdev V.K., Srivastava N.K., Kamlesh Kumar, Mehra R.M. *Materials Sciense-Poland*. 2005, **23**(1), 269–277.

14. Ушаков Н.М., Запсис К.В., Кособудский И.Д. *Письма в ЖТФ*. 2003, **29**(22), 29–32.

15. Ansari S. and Giannelis E.P. *J Polym Sci Pol Phys*. 2009, **47**(9), 888–897.

16. Fournier J., Boiteux G., Seytre G. and Marichy G. *J Mater Sci Lett*. 1997, **16**(20), 1677–1679.

17. Song Y., Pan Yi., Zheng Q. and Xiao-Su Yi. *J Polym Sci Pol Phys*. 2000, **38**(13), 1756–1763.

18. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А. и др. *ФТТ*. 2015, **57**(2), 404–407.

19. He X.J., Du J.H., Ying Z. and Cheng H.M. *Appl Phys Lett*. 2005, **86**, 062112-1-062112-3.

20. Liang G.D. and Tjong S.C. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2008, **15**(1), 214–220.

21. Соцков В.А. *ЖТФ*. 2005, **75**(9), 56–59.

22. Liu Y. and Gong A. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2006, **16**, 439–443.

23. Barrau S., Demont P., Peigney A. and Lacabanne C. *Macromolecules*. 2003, **36**(114), 5187–5194.

24. Белова В.А., Бородзюля В.Ф., Иванова Т.Ф., Капралова В.М. и др. *ЖТФ*. 2015, **85**(4), 110–113.

Поступила 22.02.17
После доработки 28.03.17

Summary

The paper deals with the dielectric properties of polyvinylchloride (PVC)-graphite (Gr) composites in a wide range of temperatures (20–150°C) and frequencies (25–10^6 Hz). The PVC-Gr composites have been prepared using powder technology by a thermal pressing method in a hydraulic press followed by a rapid cooling in the mixture of water-ice (quenching mode). The dielectric permittivity and electrical conductivity of the PVC-Gr composite system obeys the power law of the percolation theory. The percolation threshold of these composites is 6%vol. of Gr. At certain graphite concentrations, the PVC-Gr composites exhibit a high dielectric permittivity, high loss and high DC- and AC-conductivity. When increasing the applied field frequency, the dielectric constant decreases, while the electrical conductivity, on the contrary, increases. It is shown that the main mechanism of the AC-conduction in the PVC-Gr insulating dielectrics is the barrier-hopping, according to which electron jumps occur over the states localized near the Fermi level. In addition, the temperature-frequency dispersion ε′ and tgδ was considered and the peculiarities of dispersion curves were revealed.

Keywords: composite, electrical conductivity, dispersion, percolation, polyvinylchloride, graphite, dielectric permittivity, dielectric loss.

Экспериментальное исследование волн давления, генерированных электрическим взрывом в закрытом объеме жидкости

*А. П. Смирнов, В. Г. Жекул, Ю. И. Мельхер, Э. И. Тафтай, О. В. Хвощан, И. С. Швец

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Богоявленский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина,
*e-mail: iipt@iipt.com.ua ; *e-mail: smirnovap1978@gmail.com*

Выполнены экспериментальные исследования амплитуды волны давления, генерированной электрическим взрывом в закрытом объеме жидкости при повышенных гидростатических давлениях. В процессе экспериментов проведены оценка влияния характеристик разрядного контура на амплитуду волны давления при подводном искровом разряде и сравнение искрового разряда с электрическим взрывом проводника по этому параметру. Полученные результаты показали, что уменьшение индуктивности и увеличение зарядного напряжения приводят к увеличению амплитуды волны давления, генерированной подводным искровым разрядом. Применение электрического взрыва проводника стабилизирует параметры генерируемой волны давления, позволяет увеличить ее амплитуду и одновременно снизить уровень зарядного напряжения.

Ключевые слова: электрический взрыв проводника, подводный искровой разряд, амплитуда волны давления, параметры разрядного контура, закрытый объем жидкости.

УДК 537.528

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электрический взрыв в жидкости нашел широкое применение в решении практических задач во многих отраслях промышленности [1–3]. Он с успехом используется для интенсификации добычи нефти, декольматации водозаборных скважин, разрушения и обработки материалов давлением.

Электровзрыв в жидкости характеризуется комплексным воздействием на объект обработки [2]. При этом одним из основных действующих факторов является генерируемая взрывом волна давления [3–5]. Известно, что максимальное механическое действие волны давления при электровзрыве в жидкости для некоторых технологических процессов, например дробления и измельчения, обеспечивается ее амплитудой [6]. В электроразрядном способе обработки нефтедобывающих, нагнетательных и артезианских скважин [7–9] также определяющую роль играет амплитуда волны давления [10].

Электровзрывное преобразование энергии в жидкости может быть реализовано двумя методами: подводным искровым разрядом (ИР) и подводным электрическим взрывом проводника (ЭВП) [5].

В большинстве современных электроразрядных технологий (ЭТ) применяется ИР. При ИР на параметры возникающей волны давления влияют как условия окружающей среды (например, гидростатическое давление), так и параметры разрядного контура. В некоторых ЭТ возможно обеспечение параметров жидкой среды, которые нивелируют влияние внешних условий. Примером может служить закрытая электродная система, которая применяется в электроразрядном способе обработки скважин [11]. В этом случае амплитуда волны давления, а соответственно и эффективность ЭТ, определяется параметрами разрядного контура [5, 12]. Как показывают результаты исследований [5], наиболее существенное влияние на амплитуду волны давления при электровзрыве оказывают напряжение и индуктивность разрядного контура.

ЭВП является одним из наиболее перспективных методов формирования волн давления в жидкости [13]. В настоящее время проводится довольно много работ, целью которых является изучение электрического взрыва проводника в целом [14, 15] и генерированной им волны давления [13, 16] в частности.

Основным сдерживающим фактором замены ИР на ЭВП в преобладающем большинстве ЭТ является отсутствие надежного механизма непрерывной или дискретной подачи проводника в межэлектродное пространство. Следует отметить, что особый интерес представляют исследования, которые направлены на сравнение ИР и ЭВП по их главному действующему фактору – волне давления, генерированной электровзрывом в закрытых объемах жидкости.

Таким образом, экспериментальные исследования волн давления, возбужденных электровзрывом в закрытых объемах при высоких давлениях, являются актуальными, имеют научное и практическое значение и преследуют своей

© Смирнов А.П., Жекул В.Г., Мельхер Ю.И., Тафтай Э.И., Хвощан О.В., Швец И.С., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 47–52.

целью оценку влияния характеристик разрядного контура на амплитуду волны давления при ИР в жидкости и сравнение ИР с ЭВП по этому параметру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЛН ДАВЛЕНИЯ В ЗАКРЫТЫХ ОБЪЕМАХ ЖИДКОСТИ

При проведении экспериментальных исследований использовался лабораторный стенд, схема которого приведена на рис. 1. Он состоит из энергетической и технологической частей, а также средств регистрации параметров.

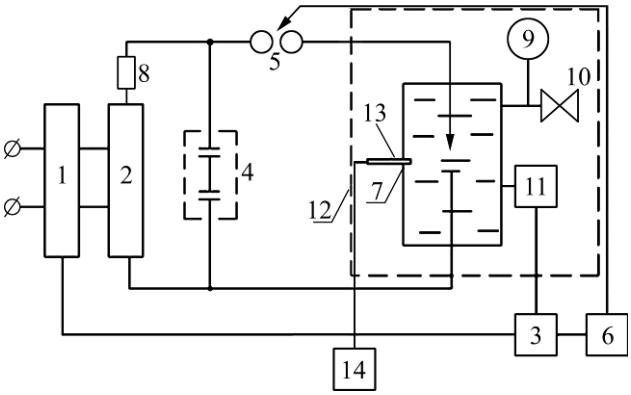


Рис. 1. Структурная схема экспериментального стенда: *1* – регулировочный трансформатор РТТ 25/0,5; *2* – высоковольтный трансформатор выпрямитель ВТМ 15/50; *3* – пульт управления; *4* – батарея импульсных конденсаторов; *5* – воздушный управляемый разрядник; *6* – блок поджига; *7* – камера высокого давления; *8* – токоограничивающее сопротивление; *9* – манометр; *10* – клапан; *11* – насос высокого давления с электроприводом; *12* – технологическая часть экспериментального стенда; *13* – датчик давления; *14* – осциллограф.

Энергетическая часть стенда включает оборудование для осуществления высоковольтного электрического разряда. Она позволяет с помощью регулировочного трансформатора (*1*) через выпрямитель-трансформатор (*2*) и токоограничивающее сопротивление (*8*) зарядить батарею импульсных конденсаторов (*4*) до необходимого значения напряжения. После достижения требуемого напряжения с пульта управления (*3*) с помощью блока поджига (*6*) коммутируется воздушный разрядник (*5*) и осуществляется электрический разряд в камере высокого давления (*7*).

Основу технологической части (*12*) составляет разрядная камера высокого давления (*7*), в которой осуществляется электрический разряд. Также в технологическую часть входит оборудование для обеспечения в разрядной камере гидростатического давления и его контроля – манометр (*9*), клапан (*10*), насос высокого давления с электроприводом (*11*).

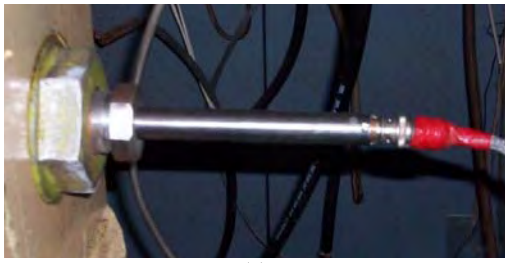
Для исследования волн давления использовали две камеры высокого давления с внутренним диаметром 0,12 (рис. 2а) и 0,164 м (рис. 2б). Камеру меньшего диаметра использовали для исследования волн давления при ИР, а камеру большего диаметра – при ЭВП.

(а) (б)

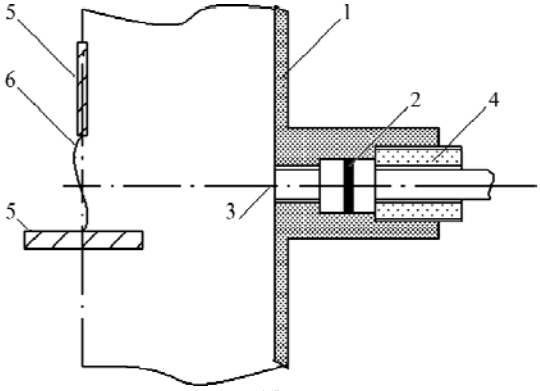
Рис. 2. Экспериментальные камеры высокого давления.

Для регистрации электрических характеристик (напряжения на разрядном промежутке и разрядного тока) исследуемых процессов использовали емкостной делитель напряжения и омический коаксиальный шунт. Их калибровку выполняли по методике, предложенной в [17].

Рис. 3. Волноводный датчик давления.



(а)



(б)

Рис. 4. Схема крепления датчика на корпусе разрядной камеры: (а) внешний вид; (б) схема крепления. *1* – корпус разрядной камеры; *2* – уплотнительное резиновое кольцо; *3* – донышко датчика; *4* – прижимная гайка; *5* – электроды; *6* – канал электрического разряда.

Измерение давления осуществлялось волноводным датчиком давления (ВДД) (рис. 3). Гальваническая развязка пьезоэлемента ВДД и его конструкция обеспечили достаточное соотношение сигнал/наводка при электрическом разряде в воде. Калибровка ВДД осуществлялась с помощью датчиков импульсного давления DPX 101-5K фирмы «OMEGA» (США) и PS-02 фирмы ООО «ГлобалТест» (Россия). Датчик крепился на стенке разрядной камеры, общий вид и схема крепления приведены на рис. 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДНОГО КОНТУРА НА АМПЛИТУДУ ВОЛНЫ ДАВЛЕНИЯ, ГЕНЕРИРОВАННОЙ ИСКРОВЫМ РАЗРЯДОМ

В малой камере высокого давления (рис. 2а) были выполнены измерения амплитуды волны давления (P_{max}) при подводном ИР. Для привязки к реально существующим технологиям параметры базового экспериментального режима были близки к характеристикам электроразрядного оборудования для обработки нефтедобывающих, нагнетательных и артезианских скважин: зарядное напряжение U_0 = 30 кВ; емкость конденсаторной батареи C = 2,3 мкФ; запасенная энергия $W \approx 1$ кДж [18].

В ходе экспериментальных исследований рассматривалось влияние на амплитуду волны давления индуктивности разрядного контура (L) и величины зарядного напряжения. Во всех режимах неизменной поддерживалась энергия разряда (1 кДж). Величина межэлектродного промежутка l_0 рассчитывалась из условия (1) [6]:

$$l_0 = 0,36(r^2 z W_0 / A)^{0,25}, \qquad (1)$$

где r – расстояние от оси разряда до стенки разрядной камеры, м; $z = \sqrt{L/C}$ – волновое сопротивление контура; $W_0 = 0,5CU_0^2$ – энергия разряда, Дж; C – емкость конденсаторной батареи, Ф; L – индуктивность разрядного контура, Гн; U_0 – зарядное напряжение, В; A – искровая постоянная (величина искровой постоянной для ИР – 10^5 В с/м^2) [6, 19].

Электропроводность рабочей жидкости выбиралась согласно [11, 20]. Эксперименты проводились при повышенном гидростатическом давлении (в данном случае 2 МПа), что позволило исключить влияние растворенного в жидкости газа на полученные результаты.

Для каждого режима выполнялось 10 повторных измерений и определялось среднеквадратическое отклонение полученных результатов (Δ). Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что при прочих равных параметрах:

– увеличение напряжения в ≈ 1,3 раза приводит к росту амплитудного значения волны давления в 1,44 раза;

– уменьшение индуктивности разрядного контура более чем в 4 раза приводит к увеличению среднего значения амплитуды генерированной волны давления в 1,16 раза.

Таблица 1. Влияние параметров разрядного контура на амплитуду волны давления

U_0, кВ	L, мкГн	P_{max}, МПа	Δ, %
30	4	32,1	16,7
30	0,9	37,3	11,3
40	0,9	53,8	20,1

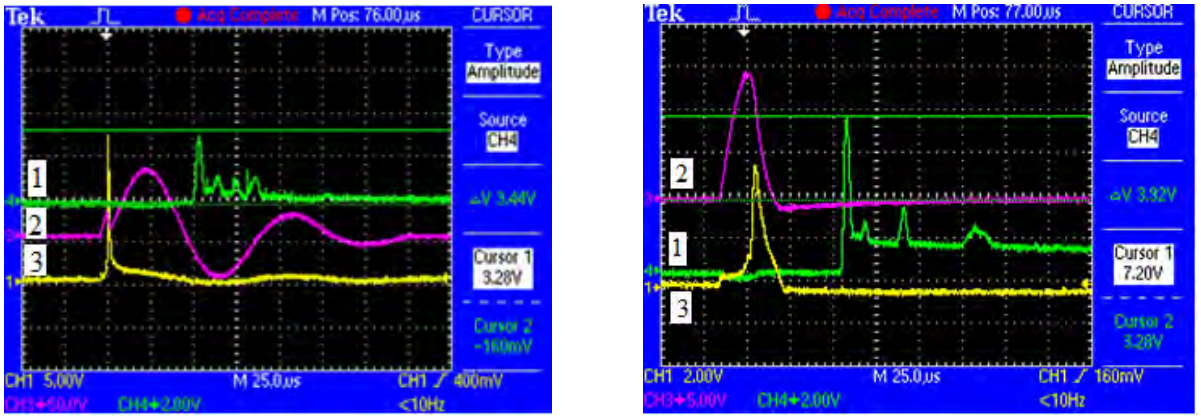
Таким образом, для увеличения амплитуды волны давления при неизменной энергии разряда, предпочтительнее повышать величину зарядного напряжения. Уменьшение же индуктивности является менее эффективным.

Обсуждая результаты экспериментов, следует обратить внимание на большой разброс полученных данных. Это связано со стохастичностью процесса электрического пробоя жидкости – каждый электрический разряд характеризуется своим пространственным расположением и внутренним объемом канала разряда.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Один из способов стабилизации параметров гидродинамического воздействия при электрическом разряде – электрический взрыв металлического проводника. Поэтому в рамках данной работы были выполнены исследования по определению амплитуды волны давления, генерированной ЭВП, и ее сравнение с ИР. Исследования проводились на камере высокого давления диаметром 0,164 м при гидростатическом давлении 10 МПа. Для сравнения в качестве базового режима был выбран режим ИР со следующими параметрами: U_0 = 30 кВ; емкость конденсаторной батареи C = 2,3 мкФ; запасенная энергия $W \approx 1$ кДж, что близко к параметрам электроразрядного оборудования для обработки скважин [18].

В работах [21, 22] отмечается, что при ЭВП в результате экзотермической реакции испаряющегося металла с продуктами разложения жидкости увеличивается амплитуда волны давления. Сделанный авторами вывод предполагает, что применение ЭВП позволит снизить рабочее напряжение без ущерба для эффективности ЭТ. Поэтому в рамках данной работы проводились исследования на уровне зарядного напряжения – 3, 7,5 и 10 кВ, при неизменной энергии разряда – 1 кДж.



(а) (б)

Рис. 5. Характерные осциллограммы гидродинамических (*1* – генерированная волна давления) и электрических (*2* – разрядный ток; *3* – напряжение на разрядном промежутке) при ЭВП: (а) – медный проводник диаметром 0,14 мм; (б) – алюминиевый проводник диаметром 0,5 мм.

Таблица 2. Результаты экспериментальных исследований амплитуд волн давления, генерированных электрическим взрывом в жидкости

Искровой разряд/ЭВП (материал; диаметр, мм)	U_0, кВ	P_{hs}, MPa	P_{max}, MPa	Δ, %	P_{MAX}, MPa	P_{MIN}, MPa	δP_{MM}, %
Искровой разряд	30	10	14,6	18,7	17,1	8,3	51,5
ЭВП (Al; 0,5)	3	10	20,4	6,9	22,4	18,7	16,3
	7,5	10	59,5	3,9	62,2	56,8	8,6
	10	10	53,3	8	61	49,2	19,3
ЭВП (Cu; 0,14)	3	10	7,2	9,2	7,7	6	21,4
	7,5	10	14,3	5,8	15,3	13,3	12,8
	10	10	15,1	3,5	15,6	14,4	7,8
ЭВП (Cu; 0,5)	3	10	22,1	9	24,5	19,2	21,7

Как известно, на протекание процесса электровзрыва существенное влияние оказывает диаметр проводника. При взрыве тонкого инициирующего проводника почти вся запасенная в конденсаторах энергия выделяется в канале, образованном продуктами взрыва [5]. При взрыве металлического проводника большего диаметра картина меняется, что отображается на протекании электрических процессов. Поэтому в рамках данной работы проводились исследования на проводниках двух диаметров: 0,14 и 0,5 мм. На рис. 5 приведены характерные осциллограммы некоторых режимов взрывов проводников разных диаметров (на разных режимах использовались волноводные датчики с разной чувствительностью).

При проведении экспериментальных исследований длина медного инициирующего проводника диаметром 0,14 мм была выбрана из условия оптимизации (1) генерированной волны давления по ее амплитудному значению (величина искровой постоянной для инициируемых проводником разрядов $0{,}25\cdot10^5$ В с/м^2) [6]. При электрическом взрыве проводников большего диаметра (в нашем случае 0,5 мм) подобная зависимость отсутствует. Поэтому для определения его длины использовалось выражение из условия, обеспечивающего максимальную скорость выделения энергии в разрядном промежутке, которое включает в себя два согласованных выражения для определения длины и диаметра проводника [5]. В данной работе было принято фиксированное значение диаметра проводника, поэтому использовалось только выражение для определения длины (2):

$$l_0 = 2\cdot10^{-3}U_0\sqrt[4]{LC}. \qquad (2)$$

В силу технологических и конструкционных особенностей разрядной камеры, а также для обеспечения нормального падения волны давления на донышко датчика было введено верхнее ограничение по длине металлического проводника – 50 мм.

Исследования проводились на алюминиевых и медных проводниках. Для каждого режима выполнялось по пять измерений (исключением являлся базовый режим, где выполнено 10 повторений) и определялось среднеквадратическое отклонение полученных результатов (Δ). Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

В табл. 2 приняты следующие обозначения: U_0 – зарядное напряжение, кВ; P_{hs} – величина гидростатического давления, МПа; P_{max} – амплитуда генерированной волны давления; Δ – сред-

неквадратическое отклонение полученных экспериментальных данных, %; P_{MAX}, P_{MIN} – максимальное и минимальное значения измеренной амплитуды волны давления в данной серии экспериментов соответственно, МПа; $\delta P_{MM} = 100(P_{MAX} - P_{MIN})/P_{MAX}$.

Анализ представленных в табл. 2 результатов показывает, что использование ЭВП в сравнении с ИР значительно стабилизирует параметры генерированной волны давления за счет сохранения постоянства пространственного расположения канала разряда и его характеристик. Так, во всех экспериментальных режимах среднеквадратичное отклонение полученных результатов по амплитуде волны давления при ЭВП менее 10%, тогда как при искровом разряде оно составляет 18,7%. Еще более показателен в этом плане введенный нами параметр δP_{MM} – отношение разности между максимальным и минимальным значениями измеренной на одном экспериментальном режиме амплитуды волны давления к ее максимальному значению. Для всех режимов ЭВП он не превышает 22%, а в случае искрового разряда – 51,5%.

При сравнении амплитуд генерированных ИР и ЭВП волн давления с помощью искрового разряда и ЭВП можно отметить, что даже в случае взрыва инициирующего медного проводника диаметром 0,14 мм при зарядном напряжении 7,5 и 10 кВ амплитуда волны давления соизмерима с амплитудой при ИР, но на напряжении 30 кВ. В случае ЭВП диаметром 0,5 мм при зарядном напряжении 3 кВ наблюдается увеличение амплитуды (≈ 40% при случае взрыва алюминиевого проводника и ≈ 50% в случае взрыва медного проводника по сравнению с базовым режимом). Повышение зарядного напряжения до 7,5 кВ при взрыве алюминиевого проводника диаметром 0,5 мм приводит к увеличению амплитуды воздействия ~ в 3 раза по сравнению с ИР.

Значительное повышение амплитуды генерированной волны давления с увеличением диаметра взрывающегося проводника скорее всего связано с тем, что при взрыве тонкого проводника (осциллограмма тока приведена на рис. 5а) вся запасенная в конденсаторах энергия выделяется в канале разряда, который служит практически единственным источником волны давления. С увеличением диаметра проводника (рис. 5б) повышается влияние непосредственно взрыва проволочки на процесс образования волны давления. Это подтверждает вывод, сделанный в [23].

Отдельный интерес представляет замеченное влияние зарядного напряжения на амплитуду волны давления при ЭВП (рис. 6).

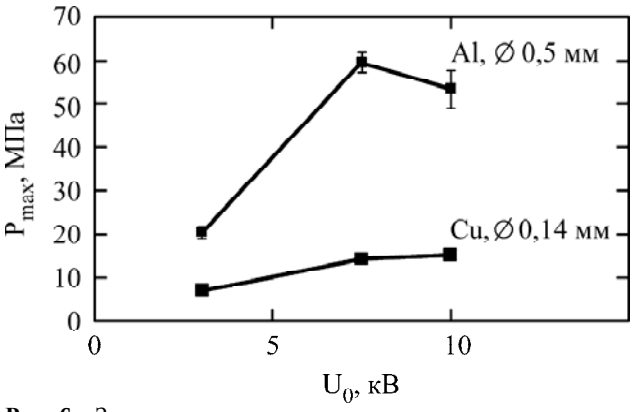


Рис. 6. Зависимость амплитуды волны давления от зарядного напряжения при ЭВП.

Анализ полученных зависимостей показывает, что при изменении напряжения от 3 до 7,5 кВ происходит увеличение амплитуды волны давления. Последующий рост зарядного напряжения не приводит к ее увеличению. По нашему мнению, это связано с тем, что при ЭВП для определенных параметров разрядного контура и типа его материала существуют свои оптимальные значения геометрических размеров проводника, которые определяют максимальную амплитуду волны давления. Об этом напрямую и косвенно свидетельствуют результаты ряда работ [5, 6, 23]. В нашем случае возможен вариант, когда режим при 7,5 кВ был ближе к оптимальному по амплитуде генерированной волны давления, чем при 10 кВ. Однако этот результат требует проведения дальнейших исследований, которые позволят сделать окончательный вывод.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют сделать вывод, что уменьшение индуктивности и увеличение зарядного напряжения приводят к увеличению амплитуды волны давления, генерированной ИР в жидкости. При этом для увеличения амплитуды генерированной волны давления при неизменной энергии разряда предпочтительнее повышение уровня зарядного напряжения.

Сравнение волн давления генерированных ЭВП и ИР показало, что использование ЭВП стабилизирует параметры генерируемой волны давления – среднеквадратичное отклонение полученных результатов по амплитуде волны давления при электрическом взрыве проводника менее 10%, тогда как при искровом разряде оно составляет 18,7%. Кроме того, ЭВП по сравнению с ИР при той же запасенной энергии позволяет повысить амплитуду волны давления (взрыв алюминиевого проводника диаметром 0,5 мм увеличивает амплитуду волны давления ~ в 3 раза) и одновременно снизить уровень зарядного напряжения.

При проведении дальнейших исследований по ЭВП представляет интерес влияние длины проводника (при прочих его фиксированных параметрах) на амплитуду волны давления в замкнутых объемах при высоких давлениях для различных параметров разрядного контура с выбором его оптимального значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вовченко А.И. *Материалы XVI Международной научной конференции «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах» (19–22 августа 2013)*. Николаев: КП «Миколаївська обласна друкарня», 2013, с. 3–6.
2. Гулый Г.А. *Основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
3. Курец В.И., Соловьев М.А., Жучков А.И., Барская А.В. *Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов*. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2012. 272 с.
4. Кудимов Ю.Н., Казуб В.Т., Голов Е.В. *Вестник ТГТУ*. 2002, **8**(2), 253–264.
5. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
6. Шамко В.В., Кучеренко В.В. *Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда*. Николаев: ИИПТ НАН Украины, 1991. 52 с.
7. Софийский К. К., Филимонов П.Е., Бокий Б.В., Швец И.С., Чередников В.В., Смирнов А.П., Агаев Р.А. *Динамические способы декольматации поверхностных скважин*. Донецк: ТОВ «Східний видавничий дім», 2014. 248 с.
8. Смирнов А.П., Швец И.С., Жекул В.Г., Поклонов С.Г. и др. *Геотехническая механика*. 2014, **114**, 132–141.
9. Сизоненко О.Н. *Электроразрядный метод воздействия на структуру пористых материалов*. Киев: НПП Интерсервис, 2015. 300 с.
10. Zhekul V.G., Poklonov S.G., Smirnov A.P. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(1), 89–93.
11. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Швец И.С. *Нефтяное хозяйство*. 2006, (2), 89–91.
12. Yan D., Bian D., Zhao J., Niu S. *Shock and Vibration*. 2016, Article ID, 6412309.
13. Li X., Chao Y., Wu J., Han R. et al. *J Appl Phys*. 2015, **118**(2), 023301.
14. Krasik Ya., Fedotov A., Sheftman D., Efimov S. et al. *Plasma Sources Sci Technol*. 2010, **19**(3), 034020.
15. Хайнацкий С.А. *ЭОМ*. 2009, (5), 57–64.
16. Кортхонджия В.П., Мдивнишвили М.О., Саралидзе З.К. *ЖТФ*. 2006, **76**(11), 43–46.
17. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Смирнов А.П., Макаренко В.С. *Вестник НТУ «ХПИ». Серия: Техника и электрофизика высоких напряжений*. 2016, (14), 34–39.
18. Швец И.С., Курашко Ю.И., Хвощан О.В., Литвинов В.В. и др. *Наука та інновації*. 2008, **4**(6), 54–59.
19. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*. Киев: Наукова думка, 1979. 208.
20. Щерба А.А., Косенков В.М., Жекул В.Г., Поклонов С.Г. *Техническая электродинамика*. 2004, (3), 23–26.
21. Кортхонджия В.П., Мдивнишвили М.О., Тактакищвили М.И. *ЖТФ*. 1999, **69**(4), 41–43.
22. Мдивнишвили М. О., Кортхонджия В.П. *Письма в ЖТФ*. 1999, **25**(13), 10–14.
23. Коротков В.А., Несветайлов Г.А. *Физика горения и взрыва*. 1970, (2), 250–252.

Поступила 10.11.16

Summary

The experimental investigations of the amplitude of the pressure wave carried out as generated by an electrical explosion in a closed volume of liquid at elevated hydrostatic pressures. In the process of experiments, the influence of characteristics of the discharge circuit on the amplitude of the pressure wave in underwater spark discharge is evaluated, and the spark discharge is compared with the electric explosion of a conductor by this parameter. The results showed that the decrease in inductance and increase in the charging voltage lead to an increase in the amplitude of the pressure wave generated by the underwater spark discharge. The application of an electric explosion of a conductor stabilizes the parameters of the generated pressure wave and allows increasing the amplitude, meanwhile reducing the charging voltage rate.

Keywords: electric explosion of conductor, underwater spark discharge, amplitude of pressure wave, discharge circuit parameters, closed volume of liquid.

Влияние двукратно заряженных ионов в формировании масс-спектров твердых тел в масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой

Т. К. Нурубейли

Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: kamilnuri@rambler.ru

Рассмотрены теоретические и экспериментальные обоснования образования двукратно заряженных ионов в масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ряда элементов. Рассчитаны эффективности образования одно- и двухзарядных ионов с наиболее низким значением второго потенциала ионизации с использованием уравнения Саха и метода термодинамического моделирования. Сопоставлены результаты теоретических и экспериментальных работ, выполненных на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Показаны точность полученных расчетных результатов и возможность их применения для прогнозирования эффективности образования M^{++} в ИСП-МС.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, двукратно заряженные ионы, эффективность ионизации, термодинамическое моделирование, вторичная ионизация, аргоновая плазма, второй потенциал ионизации атомов элементов.

УДК 10;12

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), широко используемый в настоящее время для исследования твердых и жидких образцов, вполне оправдал свое назначение благодаря высокой чувствительности и точности полученных результатов измерений, обусловленных тем, что в таких системах процессы атомизации и ионизации элементов разделены по времени и пространству [1–3]. Высокая температура плазмы в таких устройствах позволяет ионизировать атомы всех элементов периодической системы с первым потенциалом ионизации до 10 эВ. Однако в ИСП-МС возможно образование двукратно заряженных ионов (M^{++}) элементов, имеющих низкие вторые потенциалы ионизации. Эксперименты показывают, что ряд элементов (Be, Ca, Sr, Ac, Sc, Ga) имеет наименьшие вторичные потенциалы, и именно для этих элементов чаще всего в ИСП-МС наблюдается появление M^{++}, при этом граничное значение φ^{++} = 15,76 эВ соответствует первому потенциалу ионизации плазмообразующего газа – аргона [2]. Но такие ионы, как Pb (φ^{++} = 15,03 эВ), Mg (15,03 эВ), Mn (15,64 эВ), в массовых спектрах обладают малой интенсивностью.

Исходя из этого в число потенциально опасных по образованию двукратно заряженных ионов попадает почти треть элементов Периодической таблицы [4]. Однако это не означает, что для элементов с φ^{++} = 15,76 эВ наблюдать их двухзарядные ионы в ИСП-МС не возможно, это не исключено, так как их доля обычно меньше 0,1% [5]. Обнаружение ИСП-МС ионов M^{++} определяемых элементов снижает интенсивность аналитического сигнала ионов M^{+} данных элементов и, следовательно, ухудшает их пределы обнаружения (хотя считается, что, если $M^{++}/M^{+} < 0{,}5$, снижение интенсивности пика M^{+} незначительно и практически не влияет на результаты анализа [5, 6]).

При использовании подобных критериев необходимо учитывать концентрации данных элементов в плазме индуктивно связанного разряда. Так, например, для матричных элементов, концентрация которых в пробе на 4–6 и более порядков выше, чем обычно определяемых примесных элементов, возможно наблюдение M^{++} ионов даже для элементов с $\varphi^{++} > 15{,}76$ эВ.

Поэтому в современных приборах ИСП-МС показатель M^{++}/M^{+} является основным для характеристики технических возможностей приборов и устанавливается по элементам, для которых это отношение не превышает трех процентов [2], именно по указанному соотношению обычно идет настройка рабочего режима приборов ИСП-МС.

Цель настоящей работы – теоретически и экспериментально оценить возможности как анализа методом ИСП-МС, так и условия эксперимента, при которых появление в масс-спектре двукратно заряженных ионов минимально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

а) Расчет эффективности ионизации элементов с помощью уравнения Саха.

Если предположить, что в плазме установлено термодинамическое равновесие, то эффектив-

© Нурубейли Т.К., Электронная обработка маиериалов, 2017, **53**(4), 53–59.

ность образования двукратно заряженных ионов (M^{++}) подчиняется уравнению Саха и зависит от второго потенциала элементов в $\left((\varphi)_i^{++}\right)$, концентрации электронов и температуры плазмы:

$$\frac{M^+}{M^0}=\left(\frac{2\pi mT}{h^3}\right)^{3/2}\cdot\frac{2Z_i^+(T)}{Z_i^0(T)}\cdot\frac{1}{n}\exp\left(-\frac{e\varphi_i^+}{kT}\right); \quad (1)$$

$$\frac{M^{++}}{M^+}=\left(\frac{2\pi mT}{h^3}\right)^{3/2}\cdot\frac{2Z_i^{++}(T)}{Z^+(T)}\cdot\frac{1}{n}\exp\left(-\frac{e\varphi_i^{++}}{kT}\right), \quad (2)$$

где m, n – масса и концентрация электрона; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; $Z_i^0(T)$, $Z_i^+(T)$ и $Z_i^{++}(T)$ – суммы по состояниям при температуре T атома, однократно и двукратно заряженных ионов соответственно. Расчет суммы по состояниям проведен по общей формуле [7]:

$$Z_i(T)=\sum_i g_i\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (3)$$

где g_i – статистический вес i-го энергетического уровня, E_i – энергия уровня.

Для расчета концентраций M^0, M^+, M^{++} необходимо знать не только справочные (значения констант) и экспериментальные данные (T и n), но и точное значение статистических весов атомов и ионов всех регистрируемых элементов.

Анализ данных по g_i^0, g_i^+ и g^{++} для интересующих нас элементов с самыми низкими значениями φ^{++}, и $\varphi^+ + \varphi^{++}$, по которым проводились расчеты, показывает, что значения Z^+ и Z^{++} в необходимом диапазоне температуры для Ca, Sr, Ba, Pb и всех редкоземельных элементов (кроме La) несколько расходятся с данными, приведенными в [7, 8].

Чтобы уточнить закономерности эффективности образования двукратно заряженных атомов M^{++} в дальнейших исследованиях, мы рассчитали эффективность образования M^{++} для ряда элементов со значительно более высокими вторыми потенциалами ионизации Mg(φ^{++} = = 15,035 эВ), Be(18,206 эВ), Cu(20,293 эВ) и т.д.

Расчет необходимых значений $M_i^0(T)$, $M_i^+(T)$ и $M_i^{++}(T)$ этих элементов был проведен в температурном диапазоне 7000–12000 К с шагом 500 К и позволил набрать необходимую статистику о суммах по состояниям ряда интересующих нас элементов.

Отметим, что для решения поставленной задачи необходимо выделить элементы, в которых наиболее вероятно образование ионов M^{++} в ИСП-МС. Сопоставление почти всех элементов Периодической таблицы по значению второго потенциала (φ^{++}), а также суммы первого и второго потенциалов показывают, что минимальные значения φ^{++} и $\varphi^+ + \varphi^{++}$ соответствуют практически одним и тем же элементам. Это обусловлено тем, что для большинства элементов (за исключением группы щелочных) выполняется линейная зависимость между φ_i^+ и $\varphi_i^+ + \varphi_i^{++}$ (рис. 1).

Пунктирные линии на рис. 1 отделяют группу элементов с $\varphi^{++} \le 15{,}76$ эВ. Элементы, расположенные ниже и левее пунктирных линий, в первую очередь потенциально одинаково опасны по появлению в масс-спектре ионов M^{++}. В этой группе элементов самыми низкими значениями φ^+ и $\varphi^+ + \varphi^{++}$ обладают Ga, Sr, Ba, Ra, все редкоземельные элементы и самые легкие актиноиды (Ac, Th, U). На наш взгляд, именно эти элементы необходимо рассматривать, в первую очередь, при оценке эффективности образования M^{++}.

Результаты расчета зависимости эффективности ионизации двукратно заряженных ионов от $\gamma\left(M_i^{++}\right)=f\left(\varphi_i^{++}\right)$ второго потенциала ионизации, рассчитанных по уравнению Саха при T = 7500 К и $n = 1\cdot10^{21}$ м$^{-3}$, приведены на рис. 2. Видно, что уточнение сумм по состояниям атомов и их ионов по формуле (3) позволило существенно прояснить картину зависимости $\gamma\left(M_i^{++}\right)=f\left(\varphi_i^{++}\right)$; наблюдается однозначная монотонная зависимость, ход которой соответствует экспериментальным данным. Забегая вперед, отметим, что расчетная концентрация ионов M^{++}, а следовательно, M^{++}/M^+ превышает экспериментально наблюдаемые в приборе ИСП-МС.

б) Расчет эффективности ионизации элементов методом термодинамического моделирования [9, 10].

Рассмотренный выше метод расчета эффективности ионизации позволяет с некоторой точностью прогнозировать вероятность образования двукратно заряженных ионов в определенном диапазоне температур и концентраций плазмы при известных экспериментальных условиях. В реальных условиях параметры ИСП-МС существенно изменяются с изменением режима получения и экстракции ионов (в первую очередь – мощность разряда и расхода и скорости газа, подающего аэрозоль анализируемого раствора). Это приводит к существенному изменению эффективности образования M^{++} элементов. Прогнозирование аналогичных изменений с использованием уравнений Саха невозможно без знания экспериментальных концентраций электронов в плазме.

Однако подобное прогнозирование достаточно просто можно провести с использованием метода термодинамического моделирования

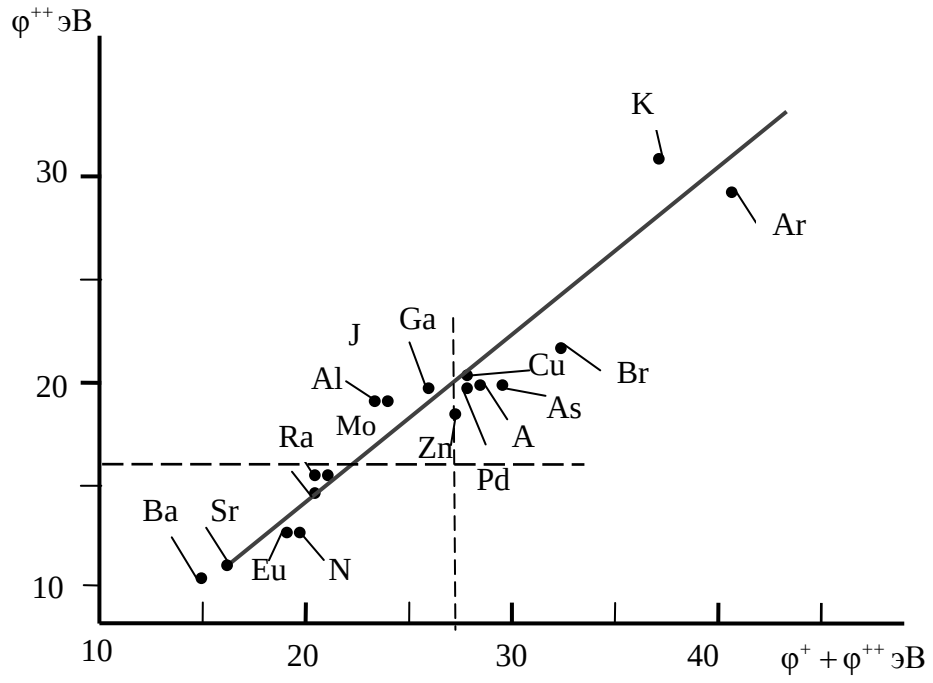


Рис. 1. Сопоставление значений φ^{++} атомов с суммой $\varphi^{+} + \varphi^{++}$.

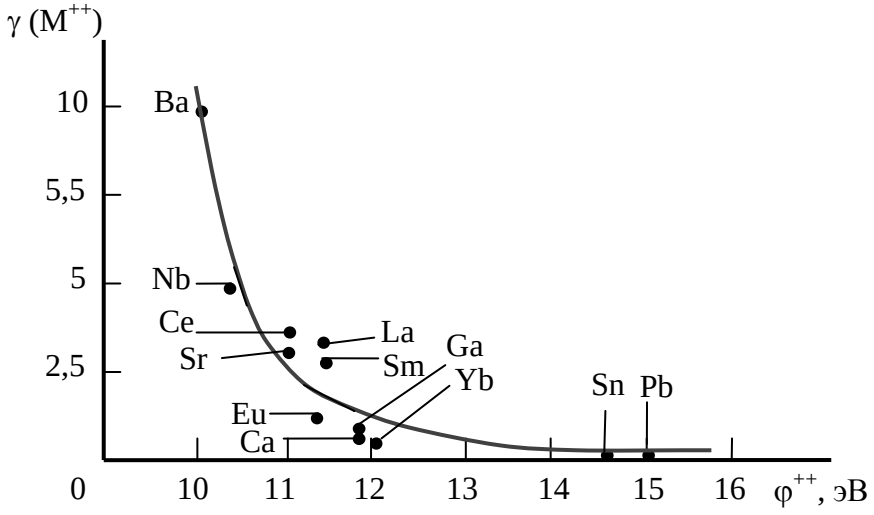


Рис. 2. Зависимость рассчитанной эффективности ионизации двукратно заряженных ионов от второго потенциала ионизации.

(ТДМ) [9]. Метод основан на анализе поведения сложных многокомпонентных термодинамических систем путем расчета их полного равновесного состава. Расчет осуществляется максимализацией энтропии системы или минимализацией энергии Гиббса. Основное требование модели – соответствие составов термодинамической системы и центрального канала плазмы ИСП-МС, включающего в себя несущий газ (Ar) и аэрозоль аналита.

Выполнение модельных расчетов (с помощью программного комплекса «АСТРА» и банка термодинамических данных [9, 11] для плазмы из чистого аргона) показало, что в условиях равновесного состояния плазмы концентрация электронов при T = 7500 К должна составлять $0{,}64 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$. Это несколько меньше принятой при расчете эффективности ионизации M^{++} по уравнению Саха ($n_e = 1 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$).

Если в расчетах по уравнению Саха для T = 7500 К использовать концентрацию электронов $0{,}64 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$, то для всех рассмотренных элементов, согласно уравнению (2), доля M^{++} увеличится еще в 1,5 раза. Действительно, такая тенденция в расчетах наблюдается для ионов M^{++} почти всех элементов, кроме свинца. У свинца при этом наблюдается увеличение концентрации однозарядных ионов (M^{+}). Это, по всей вероятности, связано с высоким значением первого ионизационного потенциала атома свинца [12].

Первоначальные упрощенные расчеты для температуры плазмы T = 7500 К для исходной двухкомпонентной плазмы, состоящей из аргона и паров излучаемого элемента (Ar+M), были

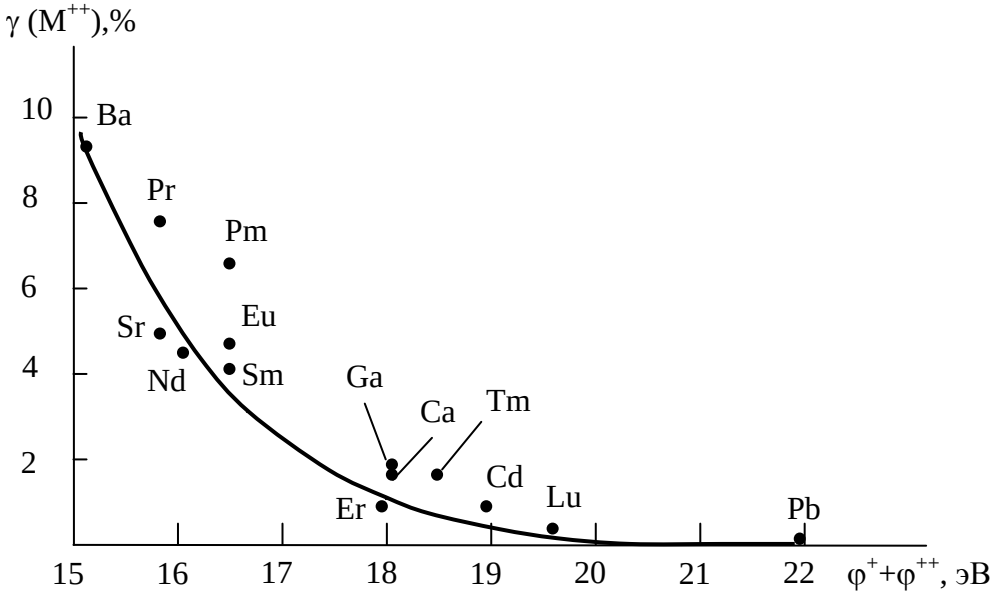


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенной эффективности γ (M^{++}), % от суммы $\varphi^{+} + \varphi^{++}$, эВ.

проведены при соотношении Ar/M = 10^7. При этом учитывалась возможность образования M^0, M^+ и M^{++}.

Были также проведены расчеты для состава ICP плазмы, отвечающие обычным экспериментальным условиям – (Ar+M+H_2O); при этом приняты следующие значения расхода аргона, подающего аэрозоль, – 1 л/мин, эффективности распылительной системы – 0,02; содержания аналита – 10 мг/л (молярное соотношение Ar/M = 10^7). Расчеты выполнялись в температурном диапазоне 5000–12000 К с шагом 1000 К и сравнивались с результатами расчетов по уравнению Саха при температуре 7500 К. Согласно результатам расчетов, концентрация электронов в двухкомпонентной термодинамической системе практически не изменяется ($(n)_e$ = $0{,}64\cdot10^{21}$ м$^{-3}$). Но поскольку рассчитывается установление равновесия по всей системе, то доля M^{++} увеличивается в 1,07–1,35 раза по сравнению с результатами, полученными по уравнению Саха. При этом наибольшее увеличение M^{++} соответствует элементам с самыми высокими φ^{++}.

Результаты расчетов γ(M^{++}) методом термодинамического моделирования для системы Ar+M+H_2O при температурах 5000–10000 К показали, что при T = 7500 К содержание ионов M^{++}, как и ожидалось, несколько ниже, чем для Ar+M. Это связано с частичной ионизацией молекул воды. При этом расчетные концентрации M^{++}, полученные методом термодинамического моделирования для системы Ar+M+H_2O, близки к соответствующим значениям M^{++}, найденным по уравнению Саха при равновесной концентрации n_e = $0{,}64\cdot10^{21}$ м$^{-3}$. Общий ход зависимости $\gamma\left(M^{++}\right) = f\left(\varphi^{++}\left(M\right)\right)$ на рис. 3 практически не отличается от хода подобных зависимостей для n = $1\cdot10^{21}$ м$^{-3}$, приведенных на рис. 2.

Обработка данных по эффективности двукратной ионизации элементов в ИСП-МС, полученных по уравнению Саха и методом ТДМ при T = 5000–12000 К, показывает, что можно получить результаты с высокими значениями коэффициента корреляции (0,99–0,95). Это позволяет легко рассчитывать значения M^{++}/M^{+} для любого элемента, опираясь только на знание его второго потенциала ионизации ($\varphi^{++}(M)$). Например, для урана, по которому отсутствует информация о $Z^{++}(T)$ или энергетических уровнях иона U^{++} для 7000 К и φ^{++} = 14,74 эВ, прогнозируется значение M^{++}/M^{+} = 0,024%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по определению возможности образования двукратно заряженных ионов в плазме проводились в ИСП-МС. Состав плазмы отвечал требованиям эксперимента и составлял Ar^{+}+M^{+}+H_2O, расход аргона через пневматический распылитель не превышал 1 л/мин. Скорость подачи раствора пробы – 1 л/мин, эффективность распылительной системы – 0,02, содержание аналита – 10 мг/л (молярное отношение Ar^{+}/M^{+} = 10^7).

В качестве аналита были использованы Be, K, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Sr,

Таблица. Интенсивность примесей одно- и двукратно заряженных ионов меди при различной частоте ВЧ генератора

Частота МГц	Cu^+	Sn^+	Zn^+	Pb^+	Fe^+	Si^+	Pb^{++}	Sn^{++}
25,4	96,751	1,030	1,052	1,080	0,020	0,017	0,030	0,020
27,8	96,683	1,035	1,065	1,085	0,025	0,025	0,045	0,037
30,1	96,272	1,039	1,061	1,325	0,080	0,039	0,097	0,079
35,3	96,139	1,045	1,071	1,423	0,041	0,052	0,182	0,147
37,8	95,374	1,050	1,092	1,852	0,048	0,071	0,252	0,261
41,6	94,323	1,090	1,132	2,072	0,052	0,092	0,567	0,672

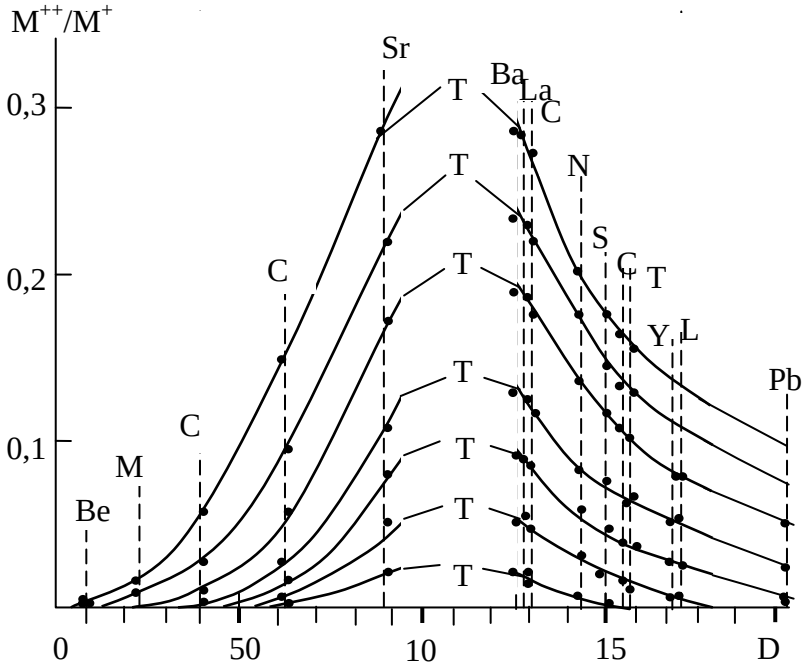


Рис. 4. Эффективность ионизации двухзарядных ионов, рассчитанных по экспериментальным данным на основе 15 элементов зависимости от температуры плазмы. $N = 1 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$.

Mo, Ag, In, Sn, W, Au, Pb (элементы, у которых $\varphi_i^+ < 15{,}76$ эВ).

На индуктор, состоящий из трех витков, подавалось высокочастотное (ВЧ) напряжение регулируемой частоты от 25,0 до 48,0 МГц, при этом мощность не превышала 1,5 кВт.

Исследования показали, что в ИСП-МС, кроме ионизации элементов аналита и аргона, протекают и другие процессы, например, взаимодействие ионов и атомов между собой с образованием полиатомных ионов, вторичная ионизация, ведущая к образованию M^{++}, рекомбинация и т.д. Эффективность этих процессов зависит как от состава образца, так и условий эксперимента.

Образцы (в основном твердые) растворяли в разбавленной 2–5-процентной азотной (или соляной) кислоте, так что общее содержание твердого вещества в пробе не превышало 0,2–0,3% (2–3 г/л) в зависимости от аналита [13, 14].

Для выяснения влияния режима и условий эксперимента на интенсивность M^{++} было исследовано около 15 более или менее чистых элементов, в состав примеси которых входят элементы с наименьшим потенциалом второй ионизации (φ_i^{++}). В качестве внутреннего стандарта были использованы ^{6}Li, ^{45}Sc, ^{15}Rh, ^{115}In, ^{175}Ln [15]. Обработке подвергались более ста масс-спектров, полученных при различных частотах ВЧ генератора. Результаты приведены в таблице, из которой видно, что увеличение рабочей частоты генератора от 25 до 41 МГц приводит к возрастанию доли ионов M^{++} в плазме. Это, по-видимому, можно объяснить повышением энергии ионов в плазме более чем на порядок за счет увеличения потенциала плазмы при возникновении вторичного разряда между плазмой и заземленными деталями конструкции [2]. Отметим, что потенциал плазмы зависит не только от ее состава, но и от скорости потока аргона и мощности разряда.

На рис. 4 представлена эффективность ионизации ионов M^{++}, вычисленных на основе масс-спектров различных элементов, полученных

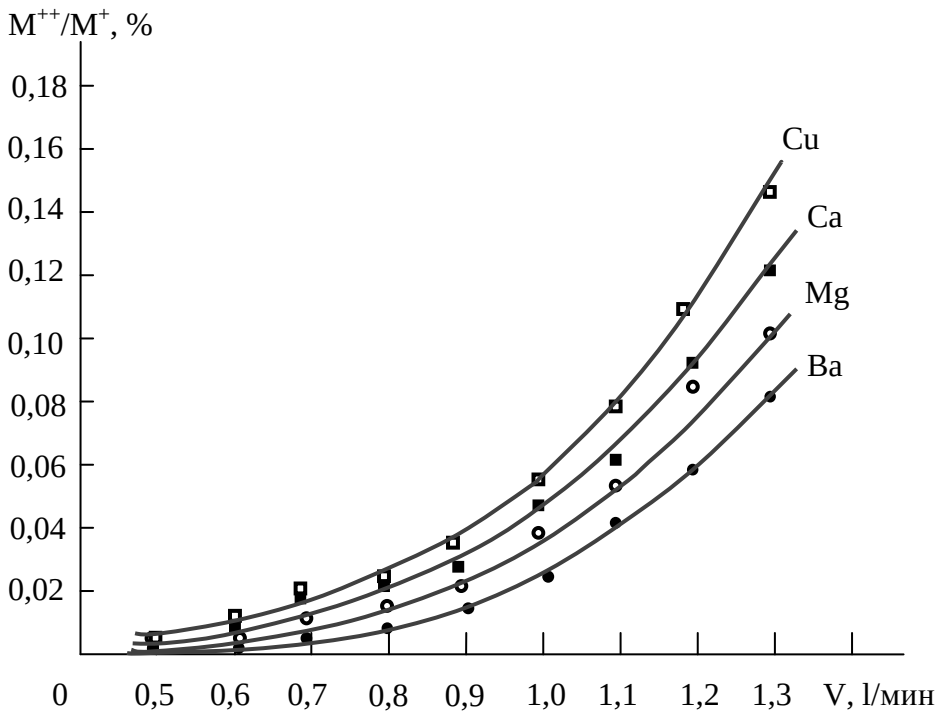


Рис. 5. Зависимость соотношения M^{++}/M^{+},% от скорости потока аргона, подающего аэрозоль, при T = 8000 К, $n = 0{,}64\cdot10^{21}$ м$^{-3}$.

экспериментально. Измерение температуры аргоновой плазмы внутри индуктора осуществлялось пирометрическим спектрометром «Avantes» (Нидерланды), оснащенным фотоприемником с ПЗС линейкой с областью чувствительности 200–110 нм. Измеренные таким образом параметры плазмы составляли T = 4000–10000 К, $n = 10^{20}$–10^{21} м$^{-3}$. Как видно на рис. 4, исследованные элементы можно разделить на три группы. В первую группу входят элементы Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Cu^{++}, Sr^{++}, вероятность образования которых монотонно увеличивается от 0,005 до 0,03, во вторую (Cd, Ba, La, Ce, Nd, Sm) – от 0,15 до 0,1, в третью – Yb, Lu, Pb – 0,005–0,025 соответственно. Судя по ходу кривых элементов первой группы, явно чувствуется монотонное увеличение M^{++}/M^{+}. Для элементов второй группы увеличение отношений M^{++}/M^{+} проходит через максимум для элементов Sr, Cd и Ba, при этом для этой группы оно растет быстрее, чем для первой и третьей групп.

Общая тенденция увеличения M^{++}/M^{+} для всех 15 элементов с увеличением температуры свидетельствует о зависимости концентрации двукратно заряженных ионов от кинетической энергии M^{+}.

В ряде работ (например, [4, 13]) отмечается, что одной из причин увеличения M^{++}/M^{+} является так называемый пинч-разряд между плазмой и заземленными деталями конструкции, а повышение потенциала плазмы связано с увеличением скорости потока аргона, подающего аэрозоль. Поэтому нами была исследована зависимость соотношения M^{++}/M^{+} от скорости потока аргона (рис. 5) для четырех элементов (Ba, Mg, Ca и Cu). Как видно на рис. 5, с повышением скорости аргона от 0,6 до 1,0 л/мин отношение M^{++}/M^{+} увеличивается почти на два порядка.

Обращает внимание то, что расчетные значения M^{++}/M^{+}, найденные уравнением Саха, превышают экспериментальные. Подобное расхождение, на наш взгляд, обусловлено более низкой температурой плазмы в канале ИСП-МС, откуда экстрагируются ионы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование физико-химических характеристик элементов, для которых наиболее вероятно образование двукратно заряженных ионов, показало, что эти элементы обладают минимальными значениями первого (φ_i^{+}) и второго (φ_i^{++}) потенциалов ионизации, граничный уровень которых соответствует первому ионизационному потенциалу аргона (15,76 эВ). Такими значениями φ^{+} обладают Be, Mg, Ca, Cu, Sr, Ba, Pb и все редкоземельные элементы. Поэтому эти элементы необходимо рассматривать в первую очередь при оценке эффективности образования ионов M^{++}.

Экспериментальная зависимость эффективности ионизации M^{++}/M^{+} от скорости потока аргона, подающего аэрозоль аналита, и температуры плазмы показала, что наблюдаемое высокое

соотношение M^{++}/M^{+} связано с повышением потенциала плазмы, приводящего к вторичному разряду между плазмой и заземленными деталями конструкции. При этом величина потенциала плазмы зависит как от скорости потока аргона [4], так и состава плазмы. Для уменьшения потенциала плазмы необходимо снизить скорость потока аргона, подающего аэрозоль, это приводит к снижению температуры плазмы.

Исследования показывают, что расчетные (как по уравнению Саха, так и методом термодинамического моделирования) и экспериментальные значения эффективности ионизации двукратно заряженных ионов значительно различаются. Вероятной причиной этих расхождений, по-видимому, является не только то, что отношение M^{++}/M^{+} очень сильно зависит от экспериментальных условий, но и отклонение плазмы от термического равновесия и наличие дополнительных механизмов ионизаций.

Подтверждены правильность теоретических и экспериментальных результатов – по составу элементов и вероятности образования двукратно заряженных ионов и экспериментальных – для прогнозирования эффективности образования M^{++}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большов М.А., Карандашев В.К., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. *Журнал аналитической химии*. 2011, **66**(6), 564–581.
2. Рамендик Г.И., Степанов А.И., Харитонов П.С., Кармишенков В.П. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1999, **65**(8), 23–24.
3. Nurubeyli T.K. *AJP Fizika*. 2016**, 12**(2), 24–28.
4. Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К. *Справочник по физике для инженеров*. М.: Мир и образование, 2006. 1056 с.
5. Пупышев А.А., Суриков В.Т. *Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов*. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
6. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. *Журнал аналитической химии*. 2014, **69**(1), 26–34.
7. D'Ilio S., Majorani C., Petrucci F., Violante N., Senofonte O. *Anal Methods*. 2010, **2**(12), 2049–2054.
8. *Tănăselia C., Frenţiu T., Ursu M., Vlad M. et al. J Optoelectron Adv M.* 2008, **2**(2), 99–107.
9. Ватомин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах.* М.: Металлургия, 2002. 352 с.
10. Smith W.R., Missen R.W. *Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and algorithms*. New York: John Wiley, 2006. 364 p.
11. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. *Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ.* Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
12. Timerbaev A.R. *J Anal At Spectrom.* 2014, **29**(6), 1058–1072.
13. Rodrigues J.L., Nunes J.A., Batista B.L., Souza S.S. et al. *J Anal At Spectrom.* 2008, **23**(7), 992–996.
14. Bocca B., Madeddu R., Asara Y., Tolu P. et al. *J Trace Elem Med Biol*. 2011, **25**(1), 19–26.
15. Finley-Jones H.J., Molloy J.L., Holcombe J.A. *J Anal At Spectrom.* 2008, **23**(9), 1214–1222.

Поступила 21.07.16

Summary

The paper considers both theoretical and experimental justifications of the formation of doubly charged ions (M^{++}) of several elements via the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The efficiency of the formation of both singly and doubly charged ions with the lowest value of the second ionization potential was demonstrated using the Saha equation and thermodynamic modeling. A comparison is made of the results of the theoretical and experimental works performed on a ICP-MS mass spectrometer. The accuracy of the calculated results was proved and a possibility of their use for predicting the effectiveness of the formation of M^{++} in the ICP-MS was demonstrated.

Keywords: mass spectrometry with inductively coupled plasma, doubly charged ions, ionization efficiency, thermodynamic modeling, secondary ionization, argon plasma, second ionization potential of atoms of elements.

Особенности перераспределения электрического и теплового полей на границе раздела фаз при пропускании электрического тока через расплав

В. Н. Цуркин, А. В. Иванов

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Богоявленский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: dpta@iipt.com.ua

В двумерной постановке методами численного эксперимента проанализированы особенности перераспределения линий однородного электрического поля в объеме металлического расплава на границе раздела наноразмерных фаз, отличающихся проводимостью от матрицы. Показано, что градиенты напряженности электрического и теплового полей определяются формой фазы и соотношением ее проводимости и проводимости матрицы. Анализируемые поверхностные эффекты также определяются расположением сектора поверхности включения относительно линий тока.

Ключевые слова: расплав, обработка электрическим током, наноразмерная частица, кристаллизационная способность, энергетические факторы.

УДК 537.311.33

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в специализированных журналах появляется все больше информации об использовании кондукционной электротоковой обработки (КЭТО) металлических расплавов в технологиях литейного производства. При этом непосредственно через расплав пропускают электрический ток в различных его режимах (постоянный, переменный, импульсный), в отличие от индуцированного в расплаве тока при наложении магнитного поля (индукционная обработка). В этих случаях различаются подходы к постановке и решению электродинамических, электрофизических и электротехнических задач. Результаты использования КЭТО однозначно показывают, что такой способ является эффективным и относительно дешевым, простым в реализации и экологически чистым инструментом для обеспечения высоких показателей качества литого металла независимо от его химического состава, способа выплавки и разливки. При этом обработку расплава проводили в печи, в промежуточной емкости и в форме [1–6].

Авторами многих публикаций отмечаются (на феноменологическом уровне) такие эффекты КЭТО, как увеличение количества зародышей кристаллизации при гомогенном и гетерогенном механизмах зародышеобразования, активизация процессов переноса и растворимости, дегазация и гомогенизация расплава. Но, к сожалению, широкое использование этого метода в промышленности, как, например, электромагнитное перемешивание или магнитогидродинамическая обработка расплава, пока ждет своего часа. По мнению авторов данной статьи, причины этого обусловлены прежде всего недостаточным уровнем представлений о физических принципах и функциональных возможностях КЭТО изменять структуру и кристаллизационную способность объекта обработки. Набор таких данных позволил бы предложить научно обоснованные рекомендации по проектированию соответствующих высокоэффективных, энергосберегающих технологических модулей, реализующих КЭТО на разных стадиях металлургического передела в системе «шихта-расплав-отливка». В свою очередь это дало бы возможность методу КЭТО активно конкурировать на рынке литейного производства при условии оптимального соотношения «цена-качество».

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМНОЙ СИТУАЦИИ

Ключевая фундаментальная проблема литейного производства, решаемая на всех стадиях металлургического передела в системе «шихта-расплав-отливка», – это повышение показателей качества литого металла или обеспечение требуемых, соответствующих современным запросам [7]. При этом возникают различные проблемные ситуации, определение которых позволяет ставить и решать частные задачи. И уже их совокупность в той или иной мере показывает пути решения вышеупомянутой проблемы. Что касается метода КЭТО, то его, как, впрочем, и другие методы, следует отнести к категории многофакторных, многофункциональных и многоцелевых задач. При этом понимание природы функцио-

© Цуркин В.Н., Иванов А.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 60–66.

нальных возможностей КЭТО требует привлечения модельных представлений металлофизики, электрофизики, электродинамики, гидродинамики и, конечно же, термодинамики. Такая задача в полной постановке решается методами мультифизического моделирования, для которых суть важно выделить сильные и (или) слабые связи анализируемых процессов (strong coupling and (or) weak coupling) [8]. Только такой интегральный подход позволит спрогнозировать внутренние структурно-кинетические и фазовые изменения в расплаве. Но их первопричиной являются внешние структурно-формирующие параметры нагружения металлической системы. Именно их строгий учет позволит перейти к решению мультифизической задачи.

Практически во всех публикациях, рассматривающих пропускание электрического тока через расплав, в качестве такого параметра принимается или амплитудное значение тока, или его плотность. Но следует уточнить, что сферой влияния на расплав при КЭТО является не электрический ток, а электромагнитное поле, которое формируется в объекте обработки. В силу того что ток в расплав подводится электродами конечных размеров и определенной геометрии, с различными вариантами их расположения в расплаве, а также с учетом различных режимов тока, такое поле на макроуровне нельзя назвать однородным [1, 9, 10]. Но расплав не является системой, состоящей из однородной механической смеси атомов как на микро-, субмикро-, мезо-, так и атомарном уровнях структуры за счет наличия в нем нерастворенных и(или) нерастворимых фаз разных размеров и различного химического состава, а также из-за микронеоднородного строения жидкометаллической системы, определяемой как совокупность относительно упорядоченных кластеров, разделяемых разупорядоченными областями. Формируемые в расплаве зародыши кристаллизации, как правило, также вносят свою лепту в степень неоднородности расплава на соответствующем уровне его структуры. Такие локальные образования при наличии разницы их проводимости с проводимостью матрицы также должны дополнительно локально искривлять потенциалы электрического поля макроуровня. Это, безусловно, может вносить существенный вклад в изменение термодинамической обстановки в расплаве при его кристаллизации и последующем твердении. В ситуации, свободной от какого-либо внешнего воздействия, то есть в условиях естественной кристаллизации, пользуясь понятиями свободной энергии Гиббса, плотности поверхностной энергии на границе раздела фаз, энергии активации процессов переноса, сорбции и переохлаждения, можно спрогнозировать возможные механизмы и результаты кристаллизации [11–13]. Но при наложении электрического поля, характеристики которого учтены не только на макроуровне, но и на иных уровнях структуры, энергетические параметры такого процесса кристаллизации должны корректироваться.

Не претендуя на полное решение такой задачи, но и не снижая ее общности, определим *цель работы:* показать методами численного моделирования характер и параметры перераспределения электрического и теплового полей в жидкометаллической системе на частицах (фазах), интерпретируемых по характерному размеру и проводимости как зародыши кристаллизации.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для определения особенностей распределения электрического и теплового полей на границе раздела фаз в жидкометаллическом проводнике достаточно в первой постановке ограничиться моделированием ситуации, когда модельная частица находится в сфере влияния электрического поля и имеет проводимость $\sigma_{вкл}$, которая больше или меньше проводимости расплава $\sigma_{распл}$. Ограничимся размером частицы порядка 10^{-8} м, что соответствует характерному размеру зародыша при гомогенной кристаллизации, например до- и заэвтектического силумина, а также возможному размеру подложки при гетерогенной кристаллизации [11, 12]. Сопоставляя размер частицы с возможными градиентами плотности тока при разных его режимах [10], ограничимся в первом приближении рассмотрением ситуации, когда частица присутствует в однородном электрическом поле. Рассмотрим единичную частицу, исключая эффекты ее взаимодействия с другими частицами, что существенно усложнило бы вычисления. Достаточно информативным в рамках данной задачи будет ее рассмотрение в двумерной постановке.

Геометрическая модель такой задачи представлена на рис. 1. Здесь 1–4 – границы рассматриваемой области.

Используя приведенные выше допущения, чтобы определить распределение плотности тока, напряженность электрического поля и удельную мощность тепловыделения в режиме постоянного тока, необходимо решить несколько довольно простых уравнений [3, 10]. Для определения скалярного электрического потенциала (φ):

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\sigma\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)=0, \qquad (1)$$

где σ – удельная электрическая проводимость материала, См/м.

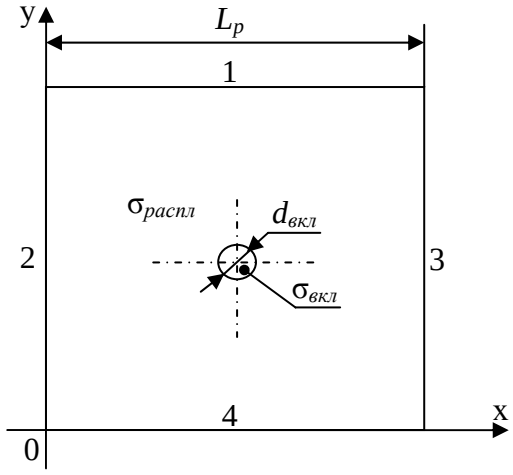


Рис. 1. Геометрическая модель задачи электротокового воздействия на частицу, находящуюся в матрице расплава.

Для определения плотности тока (J):

$$\vec{J} = -\sigma\nabla\varphi. \qquad (2)$$

Для определения напряженности электрического поля (E):

$$\vec{J} = -\sigma\vec{E}. \qquad (3)$$

Тогда удельную мощность тепловыделения (q) определяем выражением:

$$q = \left|\vec{J}\right|^2 / \sigma, \qquad (4)$$

где $\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J_x^{\,2} + J_y^{\,2}}$ – модуль вектора плотности тока; $J_x = -\sigma\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}$ и $J_y = -\sigma\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}$ – компоненты вектора плотности тока соответственно.

Поскольку задача стационарная, то начальное условие будет иметь вид: $J = J_0\big|_{t=0} = \text{const}$, где J_0 – задаваемая плотность тока.

Граничными условиями для областей 1–4 (рис. 1) будут выражения:

– область 1: $\vec{n}\cdot\vec{J} = 0$;

– область 2: $\vec{n}\cdot\vec{J} = \vec{n}\cdot J_0$;

– область 3: $\vec{n}\cdot\vec{J} = \vec{n}\cdot J_0$;

– область 4: $\vec{n}\cdot\vec{J} = 0$.

Уравнения (1–4) решали методом конечных элементов в системе Comsole с соответствующими граничными и начальными условиями.

Зададимся исходными данными для расчета: вариант 1 (проводящее включение): $L_p = 1\cdot10^{-7}$ м; $d_{вкл} = 1\cdot10^{-8}$ м; $\sigma_{распл} = 3{,}8\cdot10^{6}$ См/м; $\sigma_{вкл} = 9{,}5\cdot10^{6}$ См/м; вариант 2 (непроводящее включение): $L_p = 1\cdot10^{-7}$ м; $d_{вкл} = 1\cdot10^{-8}$ м; $\sigma_{распл} = 3{,}8\cdot10^{6}$ См/м; $\sigma_{вкл} = 4\cdot10^{-4}$ См/м.

Значение J_0 оценим исходя из выражения:

$$J_0 = I_A / L_p^2, \qquad (5)$$

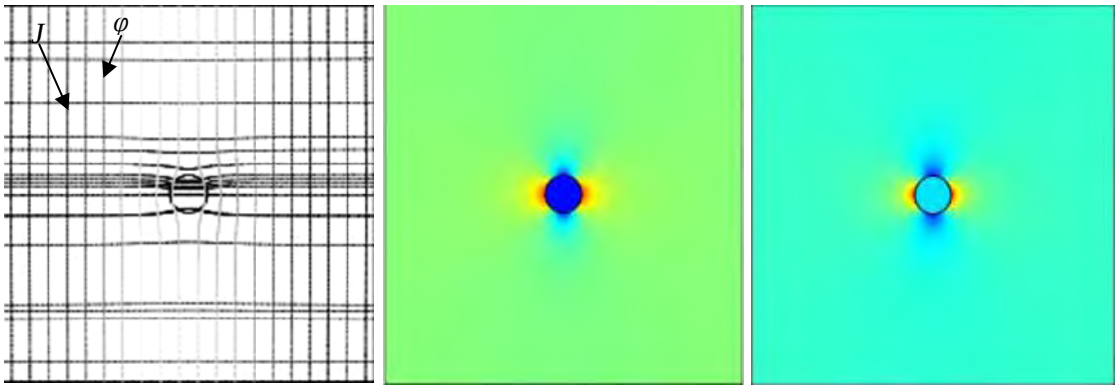
где силу тока (I_A) примем равной 10 А.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ АНАЛИЗ

Результаты решения уравнений (1–4) для круглой частицы представлены на рис. 2–4 для варианта 1 и на рис. 5–7 – для варианта 2.

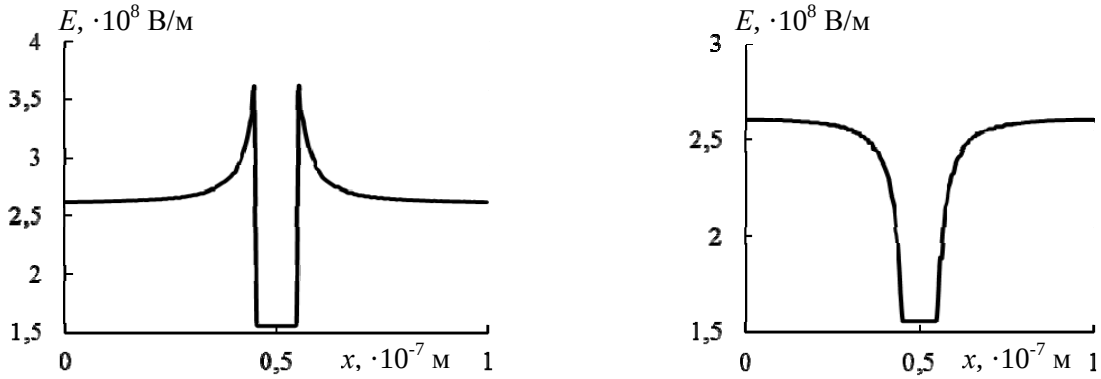
Приведенные на рис. 2–13 данные свидетельствуют, что логично, о существенном влиянии формы и проводимости частицы на характер перераспределения электрического и теплового полей в области «частица-расплав». При наличии проводящей частицы наблюдаются ослабление электрического поля внутри ее объема и скачок потенциала на ее границах. Это обусловливает характерное резкое увеличение на 50% тепловой мощности на границах, ориентированных вдоль направления электрического тока, и такое же скачкообразное уменьшение на 60% на границах, перпендикулярных направлению токовых линий. В связи с тем что электрическое поле проникает в проводящую частицу, тепловая мощность (≈ 25–30% для данного случая) выделяется и внутри ее объема пропорционально $\sigma_{вкл}/\sigma_{расп}$. Практически не проникая в непроводящую частицу, электрическое поле обусловливает характерный скачок напряженности поля и соответственно удельной мощности тепловыделения на границах, перпендикулярных линиям тока, на 70% для круглой частицы и на 50% в области середины грани кубического включения, но практически уменьшает его до нуля на границах, расположенных вдоль направления протекания тока.

Следует также обратить внимание на пространственное распределение исследуемых характеристик в приграничной с частицей области. Как известно [12, 13], на граничной поверхности с точки зрения термодинамики не наблюдается скачкообразного перехода одной фазы в другую. Приповерхностная область по Гиббсу в математическом представлении имеет объем, равный нулю. По Гугенхайму он учитывается некой толщиной, в которой происходит «формирование» поверхностной энергии, величина этой толщины составляет несколько ангстрем. Эти подходы в том числе отличают математическое описание работы, идущей на образование поверхности раздела фаз. Как видно из представленных на рис. 2–13 графиков, размер переходной зоны, в которой происходит перераспределение анализируемых характеристик, составляет величину, равную примерно $2d_{вкл}$, что на два порядка больше толщины переходного слоя, «формирующего» поверхностную энергию. Таким образом, электрическое поле при КЭТО изменяет термодинамическую обстановку вблизи частицы, а значит, и кристаллизационную способность расплава, внося определенные



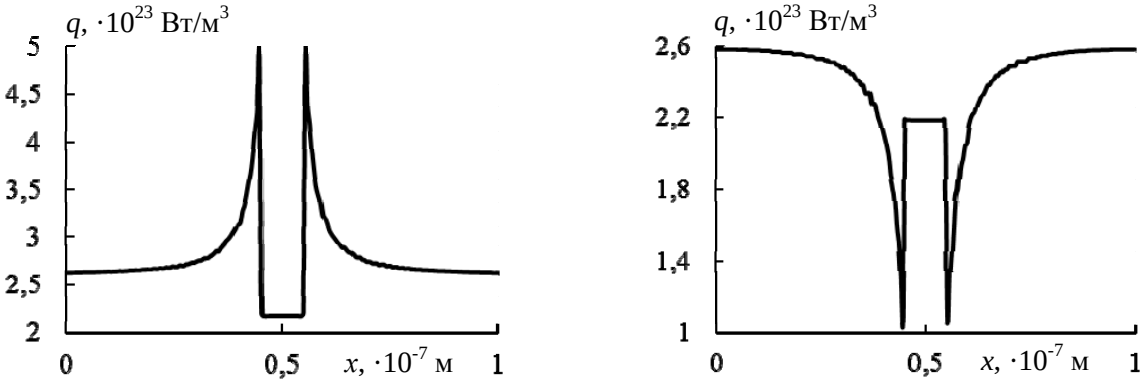
(а) (б) (в)

Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля, удельной тепловой мощности, плотности тока и электрического потенциала (круглая проводящая частица): (а) – линии электрического потенциала и тока; (б) – распределение напряженности электрического поля; (в) – распределение удельной мощности тепловыделения.



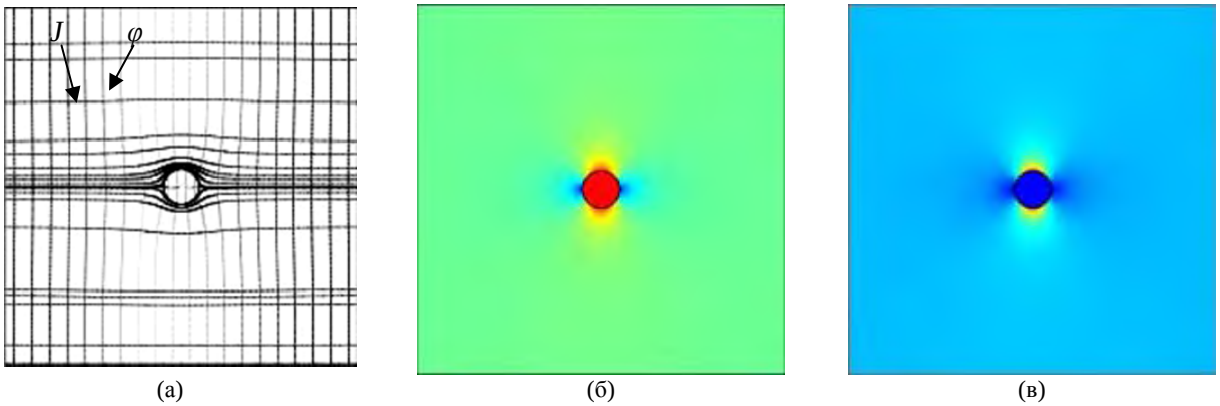
(а) (б)

Рис. 3. Числовое распределение напряженности электрического поля в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а) и 1–4 (б) (круглая проводящая частица).



(а) (б)

Рис. 4. Числовое распределение удельной тепловой мощности в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (круглая проводящая частица).



(а) (б) (в)

Рис. 5. Распределение напряженности электрического поля, удельной тепловой мощности, плотности тока и электрического потенциала (круглая непроводящая частица): (а) – линии электрического потенциала и тока; (б) – распределение напряженности электрического поля; (в) – распределение удельной мощности тепловыделения.

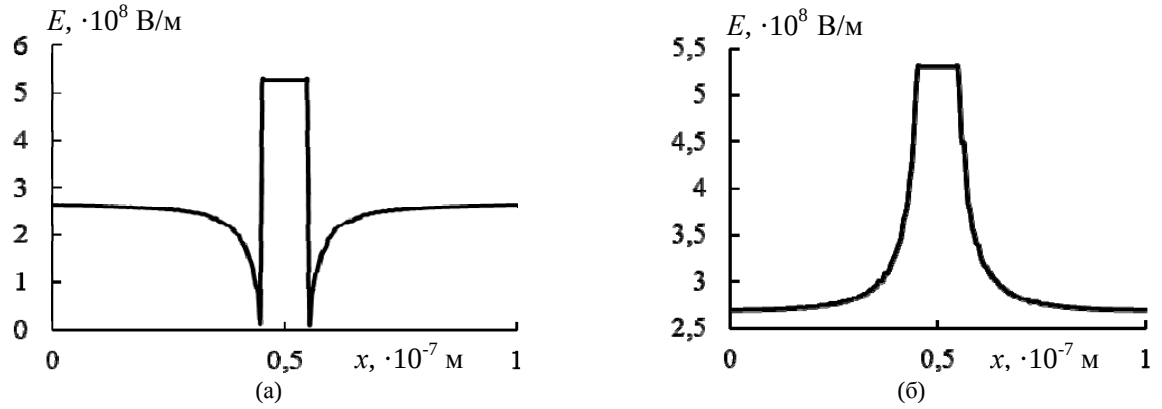


Рис. 6. Числовое распределение напряженности электрического поля в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (круглая непроводящая частица).

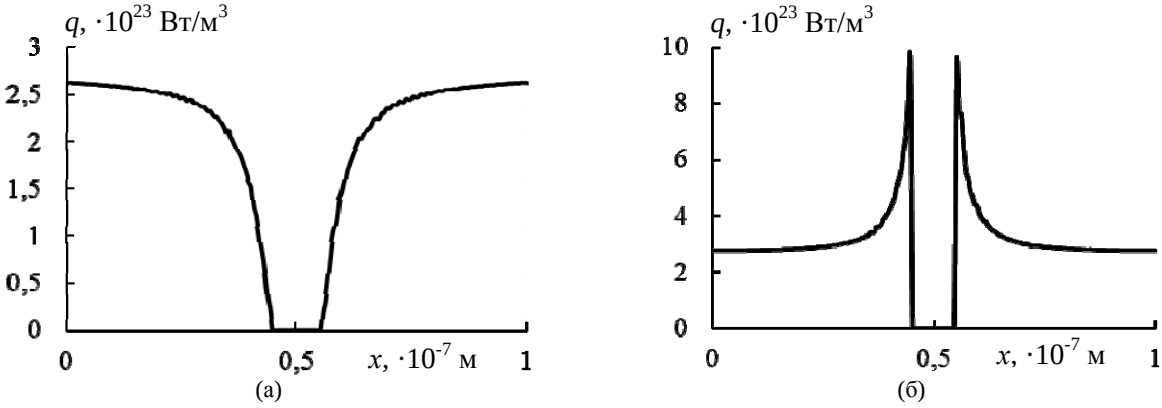


Рис. 7. Числовое распределение удельной тепловой мощности в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (круглая непроводящая частица).

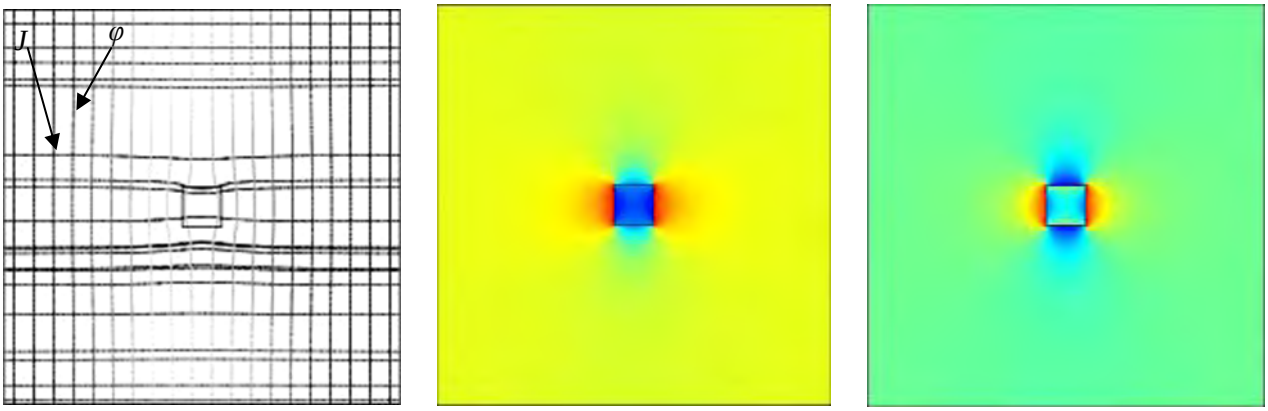


Рис. 8. Распределение напряженности электрического поля, удельной тепловой мощности, плотности тока и электрического потенциала (кубическая проводящая частица): (а) – линии электрического потенциала и тока; (б) – распределение напряженности электрического поля; (в) – распределение удельной мощности тепловыделения.

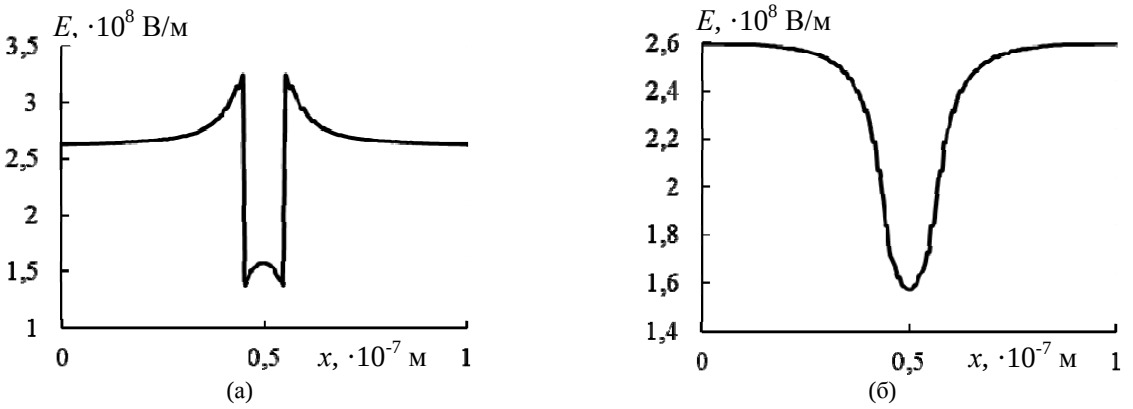


Рис. 9. Числовое распределение напряженности электрического поля в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (кубическая проводящая частица).

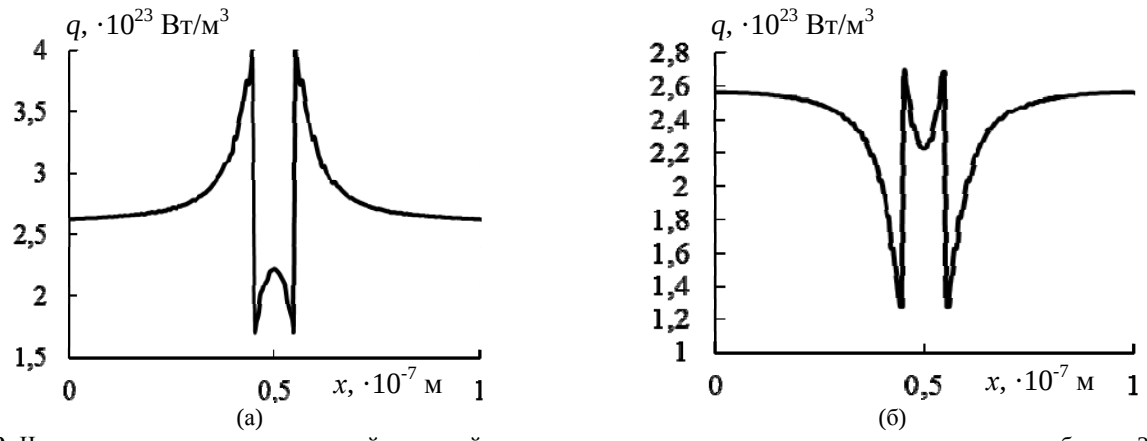


Рис. 10. Числовое распределение удельной тепловой мощности в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (кубическая проводящая частица).

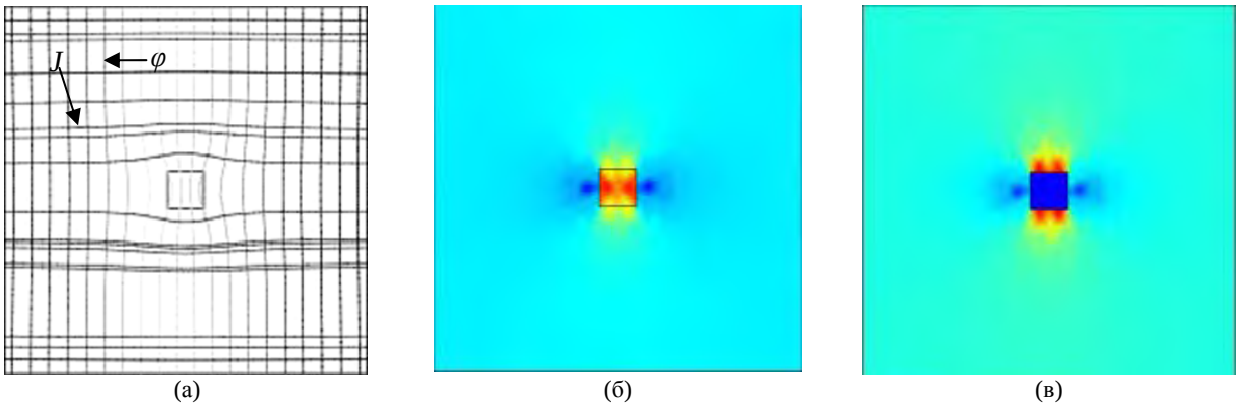


Рис. 11. Распределение напряженности электрического поля, удельной тепловой мощности, плотности тока и электрического потенциала (кубическая непроводящая частица): (а) – линии электрического потенциала и тока; (б) – распределение напряженности электрического поля; (в) – распределение удельной мощности тепловыделения.

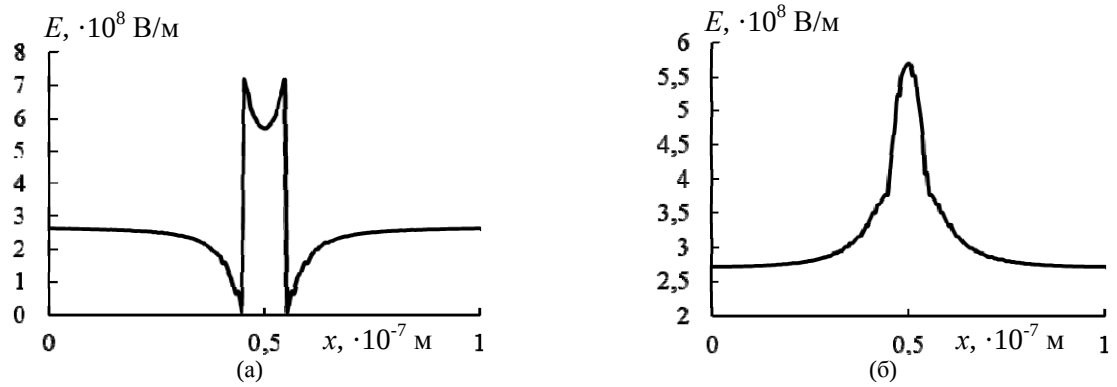


Рис. 12. Числовое распределение напряженности электрического поля в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (кубическая непроводящая частица).

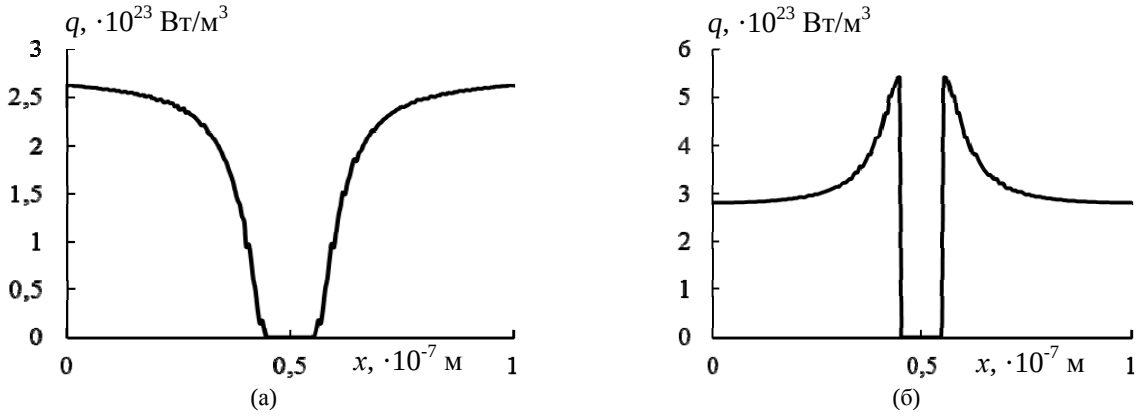


Рис. 13. Числовое распределение удельной тепловой мощности в срединных сечениях, проходящих через области 2–3 (а), 1–4 (б) (кубическая непроводящая частица).

коррективы в ее движущую силу, – химический потенциал, величина и знак которого в разных секторах поверхности частицы будут разными в зависимости от ориентации этого сектора относительно потенциальных линий тока.

ВЫВОДЫ

1. Методами численного моделирования условий кристаллизации расплава, подвергаемого воздействию электрического тока, определены характер пространственного распределения электрического поля и поля тепловой мощности на единичных частицах, интерпретируемых по характерному размеру и проводимости как зародыши кристаллизации. Установлено, что его параметры качественно и количественно зависят от формы частицы и соотношения ее проводимости с проводимостью расплава, а также от ориентации сектора поверхности частицы относительно линий тока.

2. Основываясь на результатах численного моделирования, предложена рабочая гипотеза изменения химического потенциала в области частицы, а значит, и кристаллизационной способности всего расплава.

3. Регулировать величины градиентов напряженности электрического поля и тепловой мощности в приповерхностной зоне частицы и в ее объеме можно изменением характеристик пропускаемого тока.

4. Предложенный алгоритм решения поставленной задачи может быть использован для анализа подобной электрофизической ситуации в случаях наличия ансамбля частиц различной формы, проводимости и размера.

5. Полученные в данной работе результаты могут послужить основой для решения термодинамической задачи, анализирующей образование и рост кристаллов при протекании через расплав электрического тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. *ЭОМ*. 2011, (5), 89–98.
2. Цуркин В.Н. *Процессы литья*. 2015, (5), 3–10.
3. Борисов Г.П., Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. *Металлургия машиностроения*. 2010, (5), 33−39.
4. Chun Yan Ban, Yi Han, Qi Xian Ba, Jian Zhong Cui. *Mater Sci Forum*. 2007, **546–549**, 723–728.
5. Yunhu Zhang, Chanjiang Song, Liang Zhu, Hongxing Zheng et al. *Metall Mater Trans B*. 2011, **42**(3), 604–611.
6. Guangming XU, Jiawei Zheng, Yong Liu, Jianzhong Cu. *China foundry*. 2005, **2**(3), 171–175.
7. Цуркин В.Н. *Металл и литье Украины*. 2008, (9), 25–28.
8. Подольцев А.Д., Кучерявая И.Н. *Технічна електродинаміка*. 2015, (2), 3–15.
9. Ivanov A.V., Sinchuk A.V., Bogoslavskaya. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(1), 28–34.
10. Подольцев А.Д., Кучерявая И.Д. *Элементы теории и численного расчета электромагнитных процессов в проводящих средах*. Киев: Изд. Института электродинамики НАН Украины. 1999. 363 с.
11. Ефимов В.А. *Разливка и кристаллизация стали*. М.: Металлургия, 1976. 450 с.
12. Миссол В. *Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. Пер. с польск.*, М., 1978. 176 с.
13. Гиббс Дж.В. *Термодинамика. Статистическая механика*. М.: Наука, 1982. 584 с.

Поступила 30.11.16
После доработки 10.03.17

Summary

The two-dimensional formulation and the methods of numerical experiments were used to analyze the peculiarities of the redistribution of lines of a uniform electric field in the volume of molten metal at the interface of nano-sized phases with conductivity different from that of the matrix. It was shown that the gradients of the electric and thermal fields are determined by the shape of the phase and the ratio of its conductivity and of that of the matrix. The analyzed surface effects are also determined by the location sector of the inclusion of the surface relative to the flow lines.

Keywords: melt, electric current treatment, nano-sized particle, crystallization ability, energy factors.

Влияние ВЧ плазменной обработки на характеристики полисульфонамидных мембран и интенсивность разделения водомасляных эмульсий

А. В. Федотова[a], *В. О. Дряхлов[a], И. Г. Шайхиев[a], И. Р. Низамеев[b], Г. Ф. Гараева[a]

[a]*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, *e-mail: vladisloved@mail.ru*

[b]*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева», ул. К. Маркса, 10, г. Казань, 420111, Россия*

Проведена обработка полисульфонамидных мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа (размер пор – 0,01 мкм) в потоке высокочастотной (ВЧ) емкостной плазмы пониженного давления тлеющего разряда в среде аргона и азота при напряжении анода U_a = 1,5 кВ в течение t = 1,5 мин. Инструментальными методами анализа выявлено изменение структуры поверхности мембраны – снижение шероховатости, уменьшение краевого угла смачивания с 59,6° до 47,9°, а также образование кислородсодержащих функциональных групп в результате плазмообработки при обозначенных параметрах. Проведены эксперименты по мембранному разделению 3% водомасляной эмульсии, на основании которых показана интенсификация процесса с использованием плазмообработанных полисульфонамидных мембран.

Ключевые слова: полисульфонамидная мембрана, плазма, обработка, водомасляная эмульсия, эффективность разделения.

УДК 537.525; 628.33

Физические и механические свойства материалов, из которых изготавливаются изделия и инструменты для промышленности, во многом не удовлетворяют современным требованиям, в связи с чем возникает необходимость их модификации с целью улучшения их потребительских и технологических характеристик. Возможности изменения свойств этих материалов традиционными методами практически исчерпаны. Поэтому в настоящее время интенсивно исследуются новые технологии, основанные, в частности, на применении заряженных частиц в качестве обрабатывающего инструмента. Одним из способов такого воздействия является применение газового разряда плазмы [1]. Последняя представляет собой частично или полностью ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов, молекул и заряженных частиц. Главной особенностью плазмы является квазинейтральность, это означает, что объемные плотности положительно и отрицательно заряженных частиц, из которых она образована, оказываются почти одинаковыми.

Основным воздействием неполимерообразующей плазмы на поверхность полимера является изменение контактных свойств – смачиваемости и адгезии, трансформация которых основана как на очистке от загрязнений и модификации поверхности, так и на образовании функциональных групп различной химической природы, состав и структура которых зависят от химической структуры полимера и параметров плазмообработки.

Активными элементами в процессе плазмохимической модификации являются электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также ультрафиолетовое излучение [2]. Соответствующие первичные химические реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

$$RH + e, h\nu \rightarrow R + H \quad \text{(разрыв связи R-H);} \quad (1)$$

$$RH + e, h\nu \rightarrow R_1 + R_2 \quad \text{(разрыв связи C-C, деструкция молекулы);} \quad (2)$$

$$RH + e, h\nu \rightarrow R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2 \quad \text{(образование двойной связи).} \quad (3)$$

Активные первичные продукты могут вступать во вторичные реакции:

$$RH + H \rightarrow R + H_2 \quad \text{(образование газообразного H 2);} \quad (4)$$

$$R\cdot + H\cdot \rightarrow R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2 + H_2 \quad \text{(образование двойной связи и H 2);} \quad (5)$$

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2 \quad \text{(образование газообразного H 2);} \quad (6)$$

$$R\cdot + R \rightarrow R\text{-}R \quad \text{(образование межмолекулярных сшивок).} \quad (7)$$

Под воздействием такого количества активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов: травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшива-

© Федотова А.В., Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Низамеев И.Р., Гараева Г.Ф., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 67–73.

ние, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п., которые практически невозможно разделить на последовательные стадии.

При травлении полимеров в плазме происходят разрушение поверхностного слоя, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса, и удаление образующихся при этом газообразных продуктов. Скорость травления зависит как от вида газа, в атмосфере которого оно проводится, так и от структуры и свойств полимера.

Окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов и приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным и, как правило, указанные выше направления сосуществуют одновременно с единым результатом – изменением структуры и поверхностных свойств полимерного материала [3–4].

На сегодняшний день ввиду своей полифункциональности плазмохимическая модификация широко используется для решения научных и практических задач. В частности, одним из направлений использования плазмохимической обработки является обработка полимерных мембран для улучшения некоторых механических и эксплуатационных характеристик, таких как смачиваемость, твердость, проницаемость, адгезия, коэффициент трения, бактерицидные свойства, поверхностная проводимость и биосовместимость. Указывается, что низкотемпературная плазма способствует образованию на поверхности некоторых полимеров функциональных группировок, таких как -COOH, -OH, -COOR, >C = O и $-NH_2$ [5–11].

Изучение явлений, происходящих при взаимодействии потока высокочастотной (ВЧ) плазмы с поверхностью твердого тела, дает возможность спрогнозировать, как изменятся свойства материала или его поверхности после воздействия плазмы [12].

В частности, исследовалось влияние плазмы, образованной в атмосфере NH_3 и NH_3/аргон, на поверхность полисульфоновой мембраны. Проведенными экспериментами определено, что плазмообработка в атмосфере аммиака с аргоном способствует более глубоким изменениям поверхностного слоя полимера. Воздействие плазмы, полученной в атмосфере аммиака, вызывало, наоборот, эффект очищения поверхности и расширения пор мембраны, что приводит к увеличению производительности фильтроэлемента [13].

В связи с вышеизложенным в продолжение ранее проведенных исследований [14–17] в данной работе инструментальными методами анализа – электронной микроскопией, сидячей каплей, ИК-спектрометрией и дифрактометрией – исследовалось влияние высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда на поверхностные и структурные характеристики полисульфонамидных (ПСА) мембран. В качестве последних использовались плоские круглые фильтроэлементы марки «УПМ-20» толщиной 0,12–0,13 мкм с площадью поверхности $1{,}735 \cdot 10^{-3}$ м^2 и массой отсекаемых частиц 20 кДа (размер пор ≈ 0,01 мкм) (согласно калибровке производителя ЗАО НТЦ «Владипор»), что соответствует наименьшему размеру частиц дисперсной фазы эмульгированных сред.

Структура полимерной цепи ПСА приведена на рис. 1. Представленный полимер является умеренно гидрофобным, химически стойким, рабочий диапазон pH составляет 2–12, имеет хорошую температурную стабильность до 100°C, термопластичен, растворим в органических растворителях.

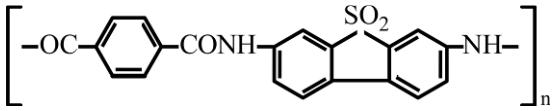


Рис. 1. Структурная формула полисульфонамида.

Обработка плазмой осуществлялась в газовой среде аргона и азота в объемном соотношении 70:30 при следующих параметрах:

- напряжение на аноде (U_a) – 1,5 кВ;
- время плазмообработки (t) – 1,5 мин;
- сила тока на аноде (I_a) – 0,5 А;
- расход газовой смеси (G) – 0,04 г/сек;
- давление (P) – 26,6 Па;
- рабочая частота – 13,56 МГц;
- температура – не более 30°C.

Качественным показателем воздействия плазмы на поверхность мембраны является визуальная идентификация деформации поверхности обрабатываемого материала. В этой связи методом атомно-силовой микроскопии с помощью зондового микроскопа марки «MultiMode V» получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходной (необработанной) и обработанной плазмой (модифицированной) ПСА мембраны, представленные на рис. 2. Здесь и далее в качестве основного топографического параметра будет учитываться высота поверх-

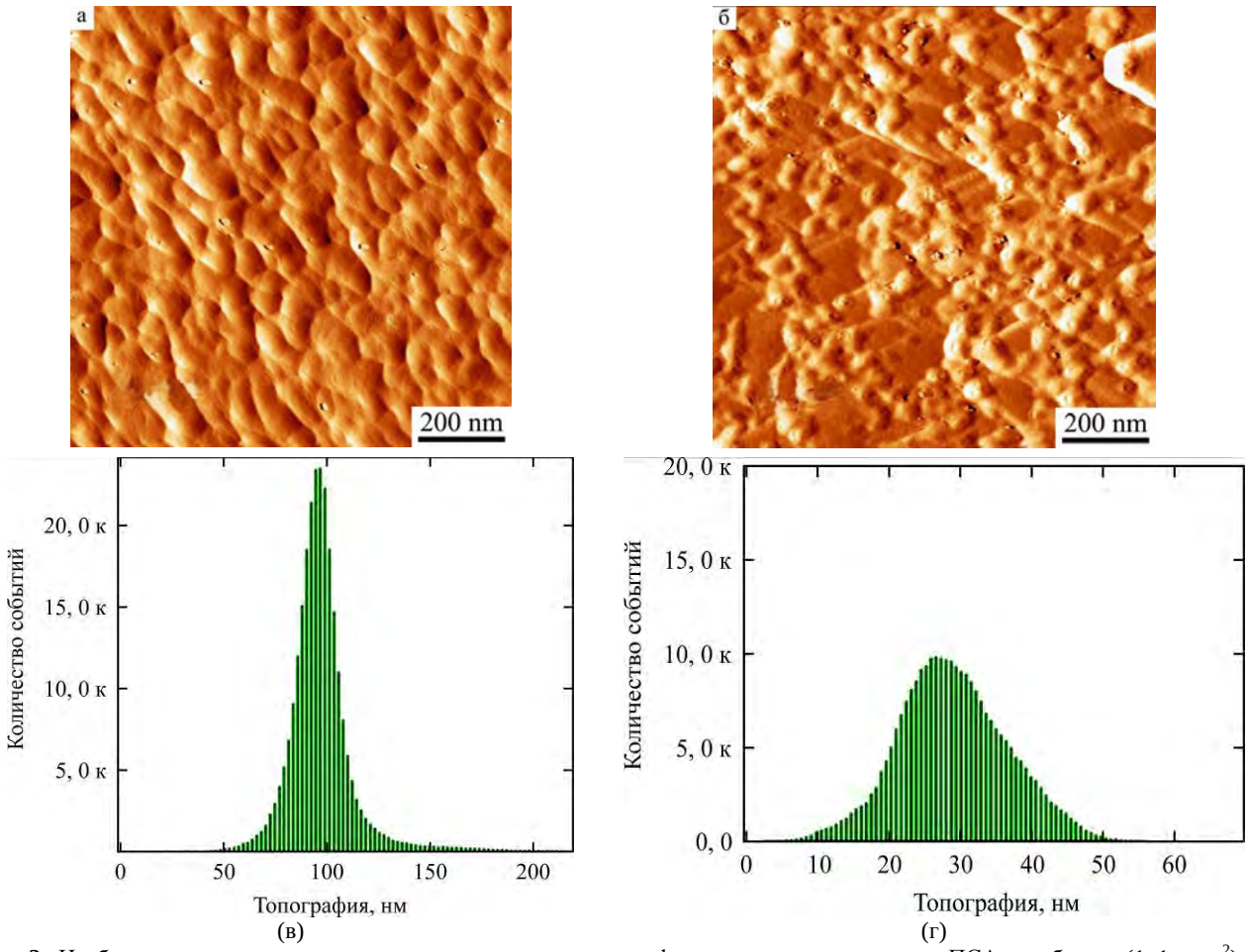


Рис. 2. Изображения поверхности с соответствующими топографическими гистограммами ПСА мембраны (1x1 мкм^2): (а) исходной; (б) плазмообработанной.

ности в определенной точке относительно базовой плоскости, которая в данном случае соприкасается с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

Представленные изображения поверхностей мембран (рис. 2а,б) показывают наличие поверхностных деформаций, что подтверждает акт воздействия ВЧ плазмы пониженного давления и является следствием протекания вышеобозначенных физико-химических процессов травления, окисления и т.д.

Приведенные гистограммы (рис. 2в,г) представляют собой графики распределения выступов на поверхности мембраны. В результате плазмообработки происходит уменьшение шероховатости поверхности ПСА фильтроэлементов. Наиболее часто встречающееся значение высоты поверхности немодифицированной мембраны относительно базовой линии составляет 100 нм (рис. 2в). В данном случае эту величину условно можно принять за шероховатость поверхности. В то же самое время шероховатость поверхности плазмообработанной мембраны составляет 30 нм (рис. 2г). Таким образом, снижение шероховатости ПСА мембраны служит подтверждением протекания процесса травления поверхности при воздействии плазмы.

Количественным показателем воздействия плазмы на поверхность мембраны является активация последней, что характеризуется изменением смачиваемости и соответственно поверхностной энергией. В этой связи методом сидячей капли проведены исследования краевого угла смачивания исходной и модифицированной мембран с использованием аппарата «Kruss DSA 20E». Исследования выявили снижение краевого угла смачивания каплей дистиллированной воды исходного ПСА фильтроэлемента в результате плазмообработки в газовой среде аргона и азота при U_a = 1,5 кВ и τ = 1,5 мин с 59,6° до 47,9° (рис. 3).

Изменение смачиваемости мембраны в результате плазменной обработки является следствием изменения физико-химической структуры последней – образования функциональных групп на поверхности и в порах, изменение шероховатости, кристалличности, а также размера самих пор.

Известно, что с увеличением шероховатости поверхности смачиваемость увеличивается. Однако на основании представленных резуль-

(а) (б)

Рис. 3. Изображения капли дистиллированной воды с соответствующими значениями краевого угла смачивания ПСА мембраны: (а) исходной; (б) плазмообработанной.

татов увеличение рассматриваемого параметра наблюдается при уменьшении выступов на поверхности фильтроэлемента, из чего следует, что шероховатость не является определяющим параметром при изменении смачиваемости в данном случае.

С целью выявления изменения химического состава полимерной матрицы ПСА мембраны в результате плазмообработки при вышеназванных режимах методом нарушенного внутреннего полного отражения (МНВПО) с использованием ИК (инфракрасного) Фурье-спектрометра марки «ИнфраЛЮМ ФТ-08» получены спектры исследуемых образцов мембран в интервале частот 600–4000 см$^{-1}$, представленные на рис. 4.

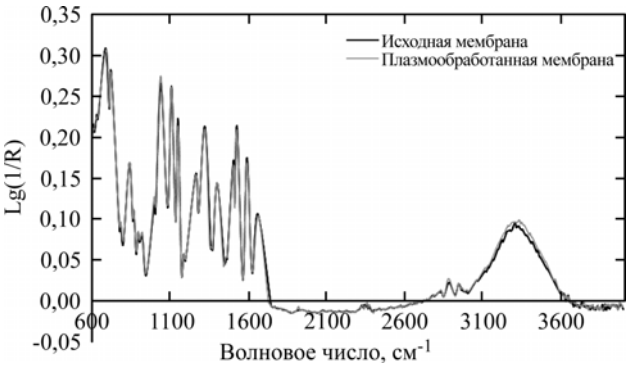


Рис. 4. ИК-спектры исходной и плазмообработанной мембраны.

В результате анализа данных ИК-спектроскопии (рис. 4) для необработанной мембраны отмечены полосы поглощения, характерные для структурных фрагментов полисульфонамида. К последним относятся валентные колебания связи С-Н в группе CH_2 – 2887 и 2937 см$^{-1}$; S=O валентные колебания, симметричные и асимметричные – 1147 и 1319 см$^{-1}$ соответственно. В группе арил-SO_2-арил С-S валентные колебания резонируют при 1106 см$^{-1}$; С-О валентные в группе С-О-С – при 1260 см$^{-1}$, N-H деформационные – при 1526 см$^{-1}$, С-С валентные – при 835 см$^{-1}$, CH_2 маятниковые колебания – при 720 см$^{-1}$.

Наибольшее различие полос поглощения рассматриваемых спектров в результате плазмообработки в среде аргона и азота ПСА мембраны – увеличение с 0,23 до 0,25 по Lg(1/*R*) – наблюдается в области 1040 см$^{-1}$, характерной для групп С-О валентного колебания в -С-О-С- и –С-ОН, вследствие наличия которых происходит увеличение количества адсорбированной воды, регистрируемой в области широкой полосы 3316 см$^{-1}$.

Методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра марки «Rigaku Ultima IV» проведены измерения степени кристалличности исходной и модифицированной ПСА мембран, на основании которых выявлено отсутствие изменения степени кристалличности в результате плазмообработки исследуемых образцов, искомый показатель для обоих фильтроэлементов составил Y = 0,13. Таким образом, как и в случае шероховатости, рассматриваемый параметр также не влияет на увеличение гидрофильности модифицированной мембраны.

Одним из методов определения размера пор мембран является проточная порометрия, основанная на зависимости удельной производительности от параметров пористости. На основании вышеизложенного, а также с целью обоснования практического применения плазменно-модифицированных фильтроэлементов, например для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, проведены эксперименты по разделению водомасляной эмульсии (ВМЭ) ПСА мембранами, обработанными в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда.

Эмульсия приготовлена на основе индустриального масла марки «И20-А» (дисперсная фаза) – 3% (по объему), стабилизирована ПАВ марки «Косинтол-242» – 0,3%. В качестве дисперсионной среды использована дистиллированная вода.

Процесс разделения осуществлен с использованием лабораторной установки мембранного модуля, выполненного в виде цилиндра высотой 150 мм с внутренним диаметром 47 мм, в нижней

части которого на подставке устанавливается мембрана, а сверху через крышку подается давление в виде сжатого воздуха, создаваемого компрессором. Разделяющая среда в количестве 50 см^3 заливается в лабораторную установку над поверхностью мембраны, одновременно с этим запускается перемешивающее магнитное устройство, создающее на поверхности фильтроэлемента тангенциальный поток «cross-flow». Модуль герметизируется системой зажимов, подается давление 2 атм (≈ 0,2 МПа), обусловливающее начало процесса разделения.

Обработка плазмой осуществлялась в газовой среде аргона и азота в объемном соотношении 70:30 при следующих параметрах:

- напряжение на аноде (U_a) – 1,5; 3,5; 5,5 и 7,5 кВ;
- время плазмообработки (t) – 1,5; 4 и 7 мин.

Данные параметры определены в ходе ранее проведенных исследований [10–14]. Прочие параметры аналогичны, как и в случае вышепредставленных исследований поверхностных и структурных характеристик исходной и плазмообработанной ПСА мембран.

Основными показателями мембранного разделения являются производительность и эффективность. Первый показатель характеризуется отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени процесса и площади мембраны. Эффективность определяется по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК) эмульсии до и после процесса разделения. Результаты представлены на рис. 5 и в таблице.

Первоначально необходимо отметить характер представленных графических зависимостей (рис. 5) – увеличение производительности в течение 10–30 минут процесса мембранного разделения с последующим снижением рассматриваемого параметра. Данное обстоятельство является следствием постепенного заполнения всего объема пор мембраны и увеличением потока разделяемой среды в начальный период и явлением концентрационной поляризации частиц дисперсной фазы эмульсии на поверхности фильтроэлемента, в результате чего поток снижается.

Кроме того, на основании представленных данных показано увеличение производительности разделения ВМЭ в результате плазмообработки в среде аргона и азота ПСА мембран, при этом большее увеличение рассматриваемого параметра – от 5 до 10 раз – происходит при значениях U_a = 5,5 и 7,5 кВ.

При воздействии плазмы при U_a = 1,5 кВ и t = 1,5 мин, при котором происходят увеличение смачиваемости (рис. 3) и снижение краевого угла смачивания с 59,6° до 47.9°, производительность увеличивается в 2 раза. На основании уравнения Пуазейля (8) при условии равенства вязкости (η), пористости (П) и перепада давления (ΔP) в случае эксперимента с исходной и плазмообработанной мембранами радиус пор увеличивается (r) соответственно в 2 раза:

$$r = \frac{8\eta G}{\Pi \Delta P}. \qquad (8)$$

Однако необходимо отметить упрощенность модели до представления мембраны как пористого тела с прямыми цилиндрическими порами. Принимаемые в методе допущения (о цилиндричности и неизвилистости пор, постоянстве сечения по всей длине отдельных пор, равенстве общей и эффективной, то есть участвующей в транспорте жидкости, пористости мембраны) вносят определенные погрешности в оценку среднего размера пор ультрафильтрационных мембран.

В результате анализа данных, представленных в таблице, выявлено снижение значений ХПК фильтратов, полученных разделением 3% ВМЭ мембранами, обработанными плазмой преимущественно при U_a = 1,5 и 3,5 кВ, по сравнению со значением ХПК фильтрата, образованного применением исходной мембраны. Значения рассматриваемого параметра для исходной и наиболее эффективной ПСА мембраны (U_a = 1,5 кВ и t = 1,5 мин) составили 2311 мг и 376 мг O_2/дм^3, таким образом, эффективность равняется 89,8 и 98,4% соответственно, при этом происходит снижение содержания органических компонентов в 6,1 раза.

Необходимо отметить снижение эффективности плазмообработанных мембран при U_a = 5,5 и 7,5 кВ, для которых отмечено наибольшее увеличение производительности (рис. 5в,г). Данное обстоятельство, по всей видимости, является следствием травления плазмой селективного верхнего слоя ПСА мембраны, в результате чего резко снижается эффективность и увеличивается производительность до 5–10 раз вследствие уменьшения толщины мембраны, снижения диффузии и увеличения пор.

В то же время увеличение эффективности ПСА мембран при менее значительном повышении производительности до 2 раз (рис. 5а,б) при обработке плазмой при U_a = 1,5 и 3,5 кВ является следствием активации поверхности фильтроэлемента, вызванной увеличением поверхностной энергии, обусловленной снижением краевого угла смачивания из-за окисления с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

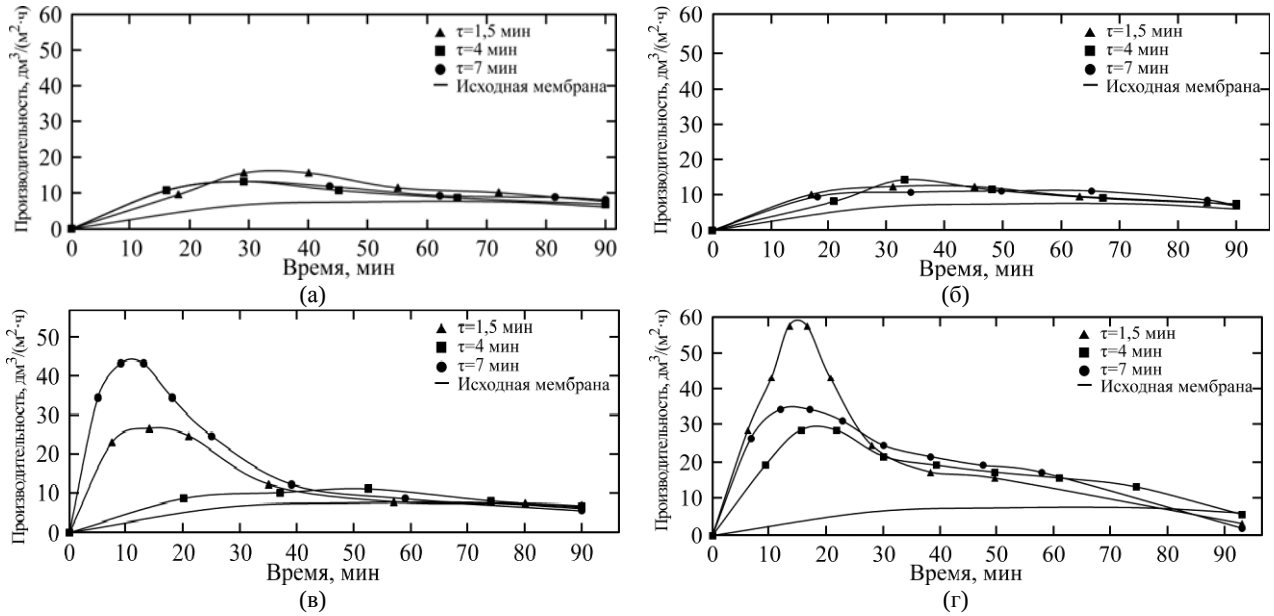


Рис. 5. Производительность разделения эмульсии полисульфонамидными мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа, обработанных в потоке плазмы в газовой среде аргона и азота при значении анодного напряжения: (а) U = 1,5 кВ; (б) U = 3,5 кВ; (в) U = 5,5 кВ; (г) U = 7,5 кВ.

Таблица. Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа

Мембрана		ХПК, мг O_2/дм³		
		τ, мин		
		1,5	4	7
U_a, кВ	1,5	376	451	940
	3,5	752	752	1354
	5,5	2654	2444	1880
	7,5	2068	2068	2632
Исходная мембрана		2311		
Эмульсия		22750		

ВЫВОДЫ

На основании результатов исследований, представленных в настоящей работе, выявлено:

1) в результате обработки ПСА мембраны в потоке ВЧ емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда при значении анодного напряжения 1,5 кВ и времени модификации 1,5 мин происходит деформация поверхности фильтроэлемента с уменьшением шероховатости на 70%, а также увеличение смачиваемости на 20%;

2) обработка плазмой ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа при U_a = 5,5 и 7,5 кВ способствует увеличению их производительности разделения 3% водомасляной эмульсии до 5–10 раз, а также повышению эффективности по показателю ХПК более чем в 12 раз при использовании ПСА мембраны, обработанной при U_a = 1,5 кВ, τ = 1,5 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdullin I., Khubatkhuzin A., Khristoliubova V., Gafarov I. *Journal: news of science and education. ecology. agriculture. physics. chemistry and chemical. Technology*. 2014, **20**(20), 63–68.
2. Ziegler J., Biersack J., Littmark J. *The stopping and range of ions in solids*. N.Y.: Pergamon Press, 1985. 156 p.
3. Hirotsu T., Ohnishi S. *J Adhes*. 1980, (11), 57–67.
4. Ricard A. *Reactive plasmas*. Paris: SFV, 1996. 180 p.
5. Massines F. and Gouda G. *J Phys D Appl Phys.* 1998, **31**(24), 3411–3420.
6. De Geyter N., Morent R., Leys C., Gengembre L. et al. *Surf Coat Technol*. 2007, **201**(16–17), 7066–7075.
7. Cheng Yanling, Wang Yingkuan, Paul Chen, Shaobo Deng et al. *IJABE*. 2014, **7**(2), 1–9.
8. O'Hare L-A., Leadley S., Parbhoo B. *Surf Interface Anal.* 2002, **33**(4), 335–342.
9. Dorai R., Kushner M.J. *J Phys D Appl Phys.* 2003, **36**(6), 666–685.
10. Molina R. *Carbohyd Polym*. 2014, (103), 472–479.
11. Tamargo-Martínez K. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013, (50), 102–109.
12. Kahrizi M. *Micromachining techniques for fabrication of micro and nano structures*. Rijeka: InTech, 2012. 300 p.
13. Bryjak M. *Eur Polym J*. 2002, **38**(4), 717–726.
14. Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Dryakhlov V.O., Alekseeva M.Yu. et al. *Chem Petrol Eng+*. 2016, **52**(5–6), 352–356.

15. Dryakhlov V., Shaikhiev I., Shaikhiev T., Zagidullina I. at al. *Bulgarian Chemical Communications*. 2015, **47**(B), 109–115.

16. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(4), 406–411.

17. Fazullin D.D., Mavrin V.G., Fedotova A.V., Dryakhlov V.O. at al. *IJPT*. 2016, **8**(2), 14366–14374.

18. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Nizameev I.R. and et al. *Petrol Chem+*. 2017, **7**(1), 50–56.

Поступила 13.01.17

Summary

Polysulfonamide membranes with the molecular weight cut-off 20 kDa (pore size 0.01 μm) were treated for 1.5 min. in a flow of the radio frequency (RF) capacitive plasma of a low pressure glow discharge in argon and nitrogen at a voltage of the anode U_a = 1.5 kV. Instrumental methods of the analysis revealed a change in the structure of the membrane surface: in topography – reduction of roughness, the decrease in the wetting angle from 59.6° to 47.9°, and the formation of oxygen-containing functional groups resulting from the plasma treatment at the indicated parameters. Experiments in of the membrane separation of 3% oil-water sludge, which were the base for the demonstration of the intensification of the process using plasma-modified polysulfonamide membranes.

Keywords: polysulfonamide membrane, plasma, treatment, oil-water sludge, separation efficiency.

Отверждение труб из полимерных композиционных материалов с использованием микроволнового излучения

*,**В. Н. Нефедов, А. В. Мамонтов, В. П. Симонов, В. В. Афанасьев

*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ), Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», ул. Таллинская, 34, г. Москва, 123458, Россия, *e-mail: vnefedov@hse.ru , **e-mail: 6034348@mail.ru*

Представлены теоретические и экспериментальные результаты отверждения труб из полимерных композиционных материалов с использованием в качестве источника тепла энергии электромагнитного поля сверхвысоких частот. Показаны преимущества микроволнового метода тепловой обработки труб из полимерных композиционных материалов по сравнению с традиционными методами. Приведены результаты теоретических исследований по ускоренному отверждению полимерных композиционных труб в микроволновой установке лучевого типа в непрерывном режиме. Разработана конвейерная микроволновая установка лучевого типа для полимеризации труб из композиционных материалов диаметром 300 мм, толщиной 15 мм при температуре +200°С на частоте колебаний электромагнитного поля 2450 МГц и выходной микроволновой мощностью 9,6 кВт. Микроволновая установка позволяет сократить энергетические затраты на технологический процесс ускоренного отверждения трубы из полимерного композиционного материала, увеличить производительность и улучшить условия труда обслуживающего персонала. Представлены основные выражения и результаты расчета распределения температуры по толщине трубы из полимерного композиционного материала. Длительность нагрева трубы от +20°С до +200°С, весом 54 кг составляет 15 минут. Отклонение температуры от номинального значения на внешней поверхности трубы отсутствует, а по толщине трубы не превышает 5°С. Показана перспективность использования микроволнового излучения для технологических процессов, связанных с ускоренным отверждением труб из полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: микроволновая технология, электродинамическая система, источник СВЧ-энергии, распределение температуры, композиционный материал.

УДК 621.365.58

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получило применение композиционных полимерных труб в системах водоснабжения, сельском хозяйстве, коммунальном хозяйстве и дорожном строительстве. Эти трубы обладают высокой химической стойкостью, низкой теплопроводностью и простотой монтажных работ, выдерживают большое давление, а экологические и санитарно-гигиенические характеристики материала полимерных композиционных труб позволяют транспортировать питьевую воду.

Традиционные методы отверждения труб из полимерных композиционных материалов связаны с решением следующих технологических процессов:

– нагрев композиционных труб до заданной температуры с использованием электрических нагревателей – тэнов;

– поддержание заданной температуры материала трубы в течение времени, необходимого до отверждения полимерного композиционного материала трубы с учетом теплоотдачи в окружающую среду.

Традиционные технологические процессы нагрева композиционных труб связаны с учетом теплопроводности и сопровождаются большими затратами энергии и времени [1–4].

Малая скорость отверждения композиционных труб связана с процессом нагрева внешних слоев трубы и передачей тепла за счет малой теплопроводности композиционного материала к внутренним слоям трубы. Во время нагрева возникают внутренние напряжения между внешними и внутренними слоями материала композиционной трубы, что в дальнейшем может приводить к различным дефектам структуры материала и снизить прочностные характеристики трубы.

Микроволновый метод [1–9] по сравнению с традиционными методами тепловой обработки полимерных композиционных труб имеет следующие основные преимущества:

– микроволновое излучение проникает мгновенно в глубь обрабатываемого материала и ускоряет протекание реакции полимеризации;

© Нефедов В.Н., Мамонтов А.В., Симонов В.П., Афанасьев В.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 74–77.

– за счет объемного характера нагрева труб из полимерных композиционных материалов происходит ускорение технологических процессов в несколько раз;

– объемный характер нагрева труб из композиционного материала не зависит от его теплопроводности и не приводит к появлению внутренних напряжений и других механических дефектов внутренней структуры изделий;

– микроволновый технологический процесс тепловой обработки композиционных труб не обладает инерционностью, что позволяет достаточно точно его регламентировать;

– микроволновое излучение не нагревает окружающее пространство – воздух, что позволяет существенно экономить энергетические затраты;

– если обрабатываемый материал расположен между двумя оправками, выполненными из радиопрозрачного и теплоизоляционного материала, например фторопласта, то можно не учитывать теплоотдачу в окружающее пространство, что также существенно приводит к экономии энергетических затрат на поддержание в материале трубы заданной температуры до ее отверждения из-за эффекта термоса.

Таким образом, применение микроволнового излучения позволяет значительно интенсифицировать процесс тепловой обработки изделий из полимерных композиционных материалов, уменьшить площадь, занимаемую нагревательными установками, повысить экономические показатели технологического процесса.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для отверждения труб из полимерного композиционного материала использована конструкция в виде конвейерной микроволновой установки лучевого типа. Рабочая камера микроволновой установки непрерывного действия имеет следующие габаритные размеры: общая длина микроволновой установки – 5000 мм, длина рабочей камеры – 2000 мм, ее диаметр 1200 мм, по обеим сторонам рабочей камеры расположены шлюзовые камеры, каждая длиной 1500 мм.

Параметры композиционного материала: действительная часть относительной диэлектрической проницаемости материала трубы ($\varepsilon' = 4{,}5$) при температуре +200°С, мнимая часть относительной диэлектрической проницаемости трубы ($\varepsilon'' = 0{,}18$) при +200°С, плотность материала – 1900 кг/м^3, теплоемкость материала трубы – 0,84 кДж/(кг·°К); масса материала трубы в рабочей камере – 53,7 кг; мощность, необходимая на нагрев трубы из композиционного материала от температуры +20°С до +200°С, составляла 9,6 кВт за 15 минут обработки трубы.

Для реализации технологического процесса на рабочей камере расположены 12 источников микроволновой энергии. Максимальная выходная мощность каждого источника микроволновой энергии составляет 0,8 кВт.

Труба из полимерного композиционного материала толщиной 15 мм наматывается на оправку диаметром 270 мм, выполненную из фторопласта, которая вращается с определенной угловой скоростью вокруг своей оси. Материал движется через микроволновую установку со скоростью 5 м/час между двух оправок в виде труб, выполненных из фторопласта. Внешняя труба имеет внутренний диаметр 300 мм для того, чтобы не учитывать теплоотдачу в окружающее пространство и поддерживать заданную температуру для отверждения материала трубы.

Рабочая камера длиной 2000 мм и диаметром 1200 мм расположена между двумя шлюзами, каждый из которых имеет длину 1500 мм и служит для предотвращения выхода микроволнового излучения из микроволновой установки для обеспечения безопасной работы обслуживающего персонала. Отверждение трубы при температуре +200°С происходит в течение времени ее движения через шлюзовую камеру.

Источник микроволновой энергии создан на базе зарубежных комплектующих. Его масса 12 кг, габаритные размеры: длина – 400 мм; ширина – 200 мм; высота – 200 мм. Вывод микроволновой энергии из источника осуществляется с использованием волновода поперечным сечением (72×34) мм на основном типе волны H_{10} и раскрыв волновода используется в качестве излучающей антенны.

При расчете диаграммы излучения из раскрыва прямоугольного волновода использован метод Гюйгенса-Кирхгофа.

Для того чтобы обеспечить равномерное распределение температуры на поверхности трубы из композиционного материала, расположенной на расстоянии 450 мм от цилиндрической поверхности рабочей камеры, было выбрано четыре поперечных сечения и в каждом располагались три источника СВЧ-энергии под углом 120°.

В каждом поперечном сечении источники СВЧ-энергии повернуты относительно предыдущего поперечного сечения на 60°. Расстояние между источниками вдоль рабочей камеры составляло 500 мм. Отклонения рассчитанного значения температуры от номинального на внешней поверхности трубы не наблюдалось.

Для поглощения микроволнового излучения, выходящего из рабочей камеры лучевого типа, внутри шлюзовой камеры на внешнюю фторопластовую трубу намотана трубка из радиопро-

зрачного материала (поливинилхлорида), заполненная водой. Между трубками и внешней поверхностью шлюзовой камеры, выполненной в виде цилиндра из металла, в периодической последовательности расположены металлические пластины. Микроволновое излучение, попадая между пластинами, которые имеют контакт с внешней цилиндрической поверхностью шлюзовой камеры, испытывает многократные отражения от этих металлических пластин и поглощается циркулирующей водой в трубках из радиопрозрачного материала.

Шлюзовые камеры соединены с рабочей камерой с помощью специальных фланцев, между которыми имеется пружинная прокладка для предотвращения выхода микроволнового излучения в окружающее пространство.

На рис. 1 показано продольное сечение конвейерной микроволновой установки лучевого типа.

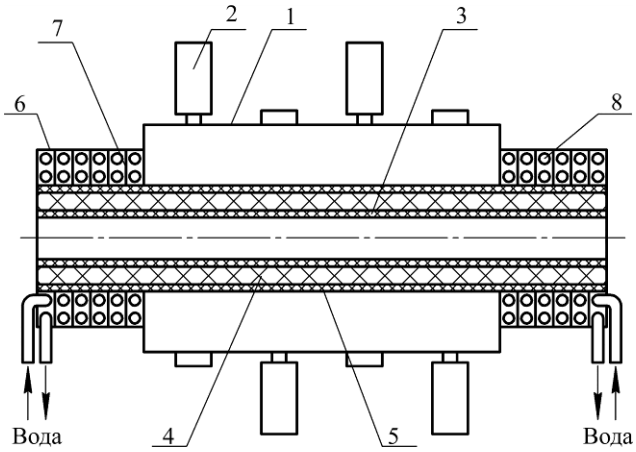


Рис. 1. Продольное сечение конвейерной микроволновой установки лучевого типа для отверждения трубы из полимерного композиционного материала. *1* – цилиндрическая рабочая камера; *2* – источник СВЧ-энергии; *3* – внутренняя труба из фторопласта; *4* – труба из полимерного композиционного материала; *5* – внешняя труба из фторопласта; *6* – шлюзовая камера; *7* – контактные пластины; *8* – трубка с водой из поливинилхлорида.

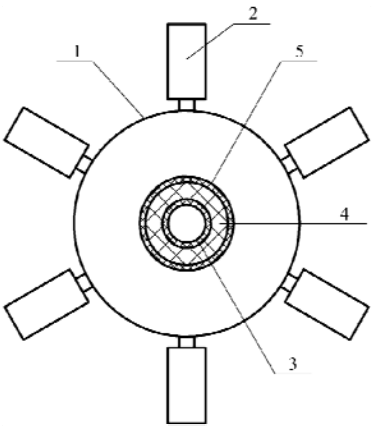


Рис. 2. Поперечное сечение рабочей камеры. *1* – цилиндрическая рабочая камера; *2* – источник СВЧ-энергии; *3* – внутренняя труба из фторопласта; *4* – труба из полимерного композиционного материала; *5* – внешняя труба из фторопласта.

Экспериментальными исследованиями установлено, что уровень побочных излучений от микроволновой установки не превышал 10 мкВт/см^2, что не нарушало работу радиотехнической аппаратуры и обеспечивало безопасные санитарные нормы для обслуживающего персонала.

На рис. 2 показано поперечное сечение рабочей камеры.

Распределение температуры по толщине трубы из полимерного композиционного материала можно рассчитать по формуле [1–4]:

$$T(z) = T(0) \cdot e^{-2\alpha \cdot z}. \qquad (1)$$

Здесь $T(z)$ – температура материала трубы на расстоянии z от ее поверхности; $T(0)$ – температура на поверхности трубы +200°С; α – постоянная затухания амплитуды напряженности электрического поля, которая в первом приближении определяется выражением [1–4]:

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}}. \qquad (2)$$

На рис. 3 показана рассчитанная зависимость распределения температуры по толщине материала трубы при ее нагреве до температуры +200°С. Видно, что при облучении внешней поверхности трубы источником микроволновой энергии и ее нагреве до температуры +200°С внутренняя поверхность нагревается до +187°С.

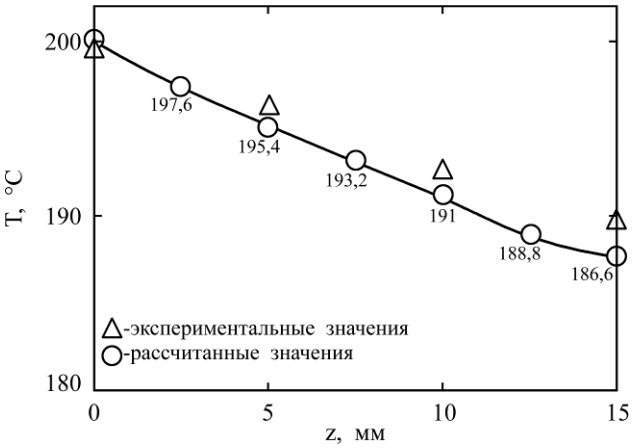


Рис. 3. Рассчитанная и экспериментальная зависимости распределения температуры по толщине материала трубы.

Экспериментальные исследования были проведены для аналогичного листового материала толщиной 5, 10 и 15 мм. Температура измерялась на внешней и внутренней поверхностях полимерного композиционного материала. На рис. 3 показано измеренное значение температуры на внутренней поверхности листового материала после достижения температуры +200°С на ее внешней поверхности. Расхождение рассчитанных и измеренных характеристик не превышало 3°С.

С учетом отраженной мощности отклонение температуры по толщине трубы от номинального значения температуры не превышало 5°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана микроволновая установка лучевого типа непрерывного действия для отверждения трубы из полимерного композиционного материала диаметром 300 мм и толщиной 15 мм на частоте колебаний электромагнитного поля 2450 МГц, выходной мощностью 9,6 кВт при скорости движения трубы 5 м/час.

Микроволновая установка позволяет существенно сократить энергетические затраты на технологический процесс полимеризации трубы из композиционного материала, увеличить производительность и улучшить условия труда обслуживающего персонала.

Отклонение температуры от номинального значения на поверхности отсутствует, а по толщине трубы при нагреве до +200°С не превышало 5°С.

Уровень побочных излучений от СВЧ установки не превышал 10 мкВт/см^2, что не нарушало работу радиотехнической аппаратуры и обеспечивало необходимые безопасные санитарные нормы для обслуживающего персонала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамонтов А.В., Нефедов В.Н., Симонов В.П. *Телекоммуникации и транспорт*. 2014, **8**(10), 53–55.
2. Беклемишев М.Ю., Назаров И.В., Нефедов В.Н. *Материалы международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения»*. Саратов: СГТУ, 2012, с. 142–147.
3. Мамонтов А.В., Нефедов В.Н. *Труды IV Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине»*. М.: МГУ, 2003, с. 101–105.
4. Лоик Д.А., Мамонтов А.В., Никишин Е.В., Нефедов М.В., и др. *Труды IX межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине»*. М.: МГУ, 2008, с. 45–49.
5. Hill D.J.T., George G.A. and Rogers D.G. *Polym Advan Technol*. 2002, **13**(5), 353–362.
6. Navabpour P., Nesbitt Alan, Degamber B., Fernando G. et al. *J Appl Polym Sci*. 2006, **99**(6), 3658–3668.
7. Wei J., Hawley M.C., Delong J.D. *Polym Eng Sci*. 1993, **33**(17), 1132–1140.
8. Menczel J.D. and Prime R.B. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2009. *DOI: 10.1002/ 9780470423837.ch1*
9. Navabpour P. et al. *J Appl Polym Sci*. 2007, **104**(3), 2054–2063.

Поступила 21.06.16

Summary

Theoretical and experimental results of polymer composite pipes curing using the energy of electromagnetic fields of super-high frequencies as a source of heat are presented. The advantages of the microwave method of heat treatment of pipes made of composite materials are compared with those of traditional methods. The results of theoretical studies on the accelerated curing of polymer composite pipes in a microwave type setup in a continuous mode are presented. A conveyor microwave type setup for the composite pipes polymerization with an outer diameter of 300 mm, a thickness of 15 mm at a temperature of +200°C on the electromagnetic field frequency oscillations of 2450 MHz and a power output of 9.6 kW was developed. A set allows reducing the energy consumption for the technological process of accelerated curing of pipes made of composite materials, increase productivity and improve working conditions of the staff. The essential expressions and calculation results of the temperature distribution along the thickness of a pipe made of a composite material are presented. The heating of the pipe from +20°C to +200°C, weight 54 kg, lasted for 15 minutes. The temperature deviation from the nominal value of the temperature on the outer surface of the pipe is absent, and that through the thickness of the pipe does not exceed 5°C. As a result, the research shows the prospects of using microwave radiation for technological processes involving rapid curing of pipes made of composite materials. Currently work is underway to study the strength characteristics of polymer tubes, assuming that uniform heating of the tubes leads to the absence of internal stresses and other defects of the material structure of the tubes.

Keywords: microwave technology, electrodynamic system, source of microwave energy, temperature distribution, composite material.

Численное исследование магнитного электроразрядного датчика низкого давления

[*]А. И. Жакин, А. А. Гримов, А. А. Луценко, В. А. Пиккиев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет», ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, [*]e-mail: zhakin@mail.ru

Излагаются результаты численного анализа ионизационных процессов в азотно-кислородной плазме низкого давления (1 Па < p < 10^{-3} Па) в скрещенных электрическом и магнитном полях. Исследуются траектории и столкновительные ионизационные процессы, на основании которых рассчитывается размер ионизационной зоны. Вычисленные траектории и размер ионизационной зоны позволяют выбрать оптимальные характеристики датчика.

Ключевые слова: ион, электрон, датчик, ионизация, давление, численное моделирование.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных методов измерения низкого давления является электроразрядный датчик [1–4] (рис. 1). Проблема модификации таких преобразователей (компактификации и повышение точности измерения) требует детального изучения ионизационных процессов в азотно-кислородной плазме. Работа является продолжением исследований [5–7] с целью дальнейшего анализа ионизационных процессов на основе экспериментальных данных. Основная задача данной работы – расчет величины зоны ионизационных процессов в азотно-кислородной плазме, на основе которой определяются оптимальные характеристики датчика.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Расчеты будем проводить на примере преобразователя ПММ-32, в котором используются скрещенные электрические магнитные поля (рис. 1а).

Выбор модели ионизационных процессов в газе основывается на сравнении геометрических размеров ионизационной области со средней длиной свободного пробега заряженных частиц (электронов и ионов) $l_c = 1/(\pi d^2 n)$, где d, n – диаметр и частичная концентрация ионизируемых молекул [6]. Оценивая n из уравнения состояния идеального газа $p = nkT$ (k – постоянная Больцмана) и принимая $p \le 1$ Па, $d = 40$ нм и $T \sim 300°$ К (комнатная температура), получим $l_c \ge 3$ см. Концентрации частиц n и длины свободного пробега l_c при различных давлениях $p = 1$ Па составляют $n = 2{,}5\cdot10^{14}$ см$^{-3}$, $l_c = 3{,}3$ см, а при $p = 10^{-2}$ Па соответственно $n = 2{,}5\cdot10^{12}$ см$^{-3}$, $l_c = 3{,}3$ м. Эти данные показывают, что при малых давлениях $p < 0{,}1$ Па длина свободного пробега может значительно превышать линейные размеры ионизационной области датчика, поэтому в таких случаях движение электронов можно рассматривать в бесстолкновительной задаче.

Для расчета характеристик столкновительных процессов (частоты столкновений, частоты синхротронных излучений и т.д.) можно принять упрощенную схему на основе экспериментальных данных. Эксперименты показали, что зона наиболее яркого свечения расположена вблизи центрального электрода (анода) и имеет толщину порядка его диаметра (рис. 2). Поэтому на первом этапе численные расчеты можно упростить, взяв в качестве модели плоскую задачу (2D модель).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ И ЗОНЫ ИОНИЗАЦИИ В 2D МОДЕЛИ

В силу того что энергию, необходимую для ионизации нейтральных молекул, заряды приобретают за счет электрического поля на длине свободного пробега, необходимо исследовать закономерности движения зарядов на длине l_c. Ясно, что основные закономерности можно проследить на примере плоской задачи. Вводя декартовую систему координат (x, y) с центром на оси симметрии, получим следующую систему уравнений:

$$m\,d^2x/dt^2 = -e\,\partial\Phi/\partial x + eB\,dy/dt,$$
$$m\,d^2y/dt^2 = -e\,\partial\Phi/\partial y - eB\,dx/dt, \qquad (1)$$

где m_e, e – масса и заряд зарядов, $\Phi = -U_* \ln(r/R_2)$ – потенциал электрического поля, $U_* = U/\ln(R_2/R_1)$, U – напряжение на электродах, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ – радиальное расстояние, B – магнитная индукция, t – время.

© Жакин А.И., Гримов А.А., Луценко А.А., Пиккиев В.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 78–84.

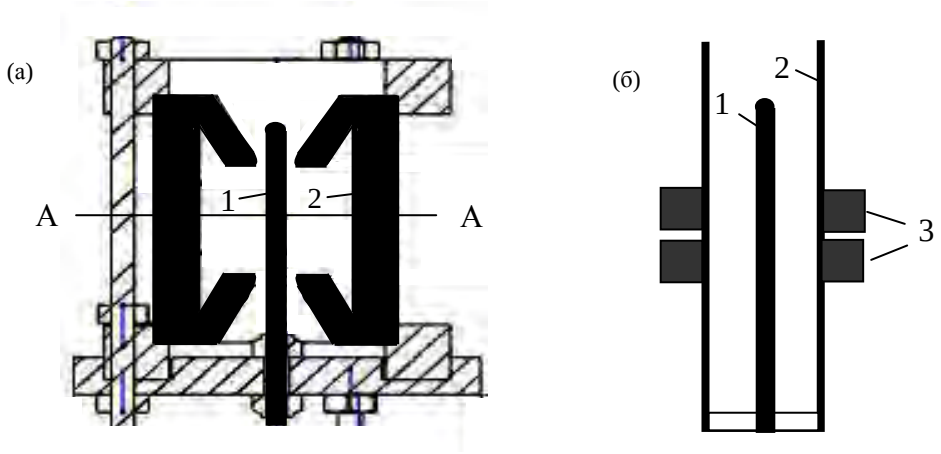


Рис. 1. Схемы электроразрядных датчиков: *1* – анод; *2* – катод (магнитопровод); (а) ПММ-32 [1–3]; (б) датчик с кольцевыми магнитами *3* [4].

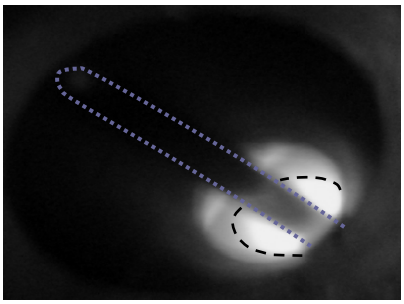


Рис. 2. Свечение внутри электроразрядного датчика ПММ-32. Анод и зона наиболее яркого свечения оконтурены.

Начальные условия к системе (1) запишем в виде:

$$t=0:\ x=r_{\text{o}},\ dx/dt=V_T\cos\varphi_{\text{o}},$$
$$y=0,\quad dy/dt=V_{\text{T}}\sin\varphi_{\text{o}}, \qquad (2)$$

где r_{o} – начальное радиальное расстояние вдоль оси x, φ_{o} – начальный угол вылета, отсчитываемый от направления, противоположного оси x, V_{o} – начальная тепловая скорость, определяемая как $V_{\text{T}}=\sqrt{8kT/(\pi m_e)}$.

Умножая первое уравнение на dx/dt, второе – на dx/dt и складывая полученные уравнения, получим закон сохранения энергии в виде:

$$\Delta K=U_*\ln\left((r+\Delta r)/r\right),\ K=m_eV^2/2, \qquad (3)$$

где ΔK – изменение кинетической энергии при смещении заряда с расстояния $r+\Delta r$ от оси симметрии на расстояние r.

Выражение (3) показывает, что рост кинетической энергии зарядов обусловлен только электрическим полем, тогда как магнитное поле влияет лишь на форму траекторий, то есть на частоту столкновений зарядов с нейтральными атомами, именно на ионизационные процессы. В силу сложности аналитического решения системы (1) исследование траекторий будем производить численным методом.

Запишем систему (1) в безразмерном виде, выбрав в качестве безразмерных переменных следующие величины времени t: $\tau_e=r_{\text{o}}\sqrt{m_e/\left(|e|U_*\right)}$, координат x, y: r_{o}. Так как величина $\sqrt{m_e/\left(|e|U_*\right)}$ определяет характерную скорость движения под действием электрического поля, то τ_e – порядок времени приближения заряда к центральному электроду. В случае отрицательных зарядов уравнения (1) в безразмерном виде (в прежних обозначениях) запишем как:

$$d^2x/dt^2=-x/r^2+A_H\,dy/dt,$$
$$d^2y/dt^2=-y/r^2-A_H\,dx/dt, \qquad (4)$$
$$A_H=Br_{\text{o}}\sqrt{|e|/(m_eU_*)}.$$

Обратим внимание на то, что вид траекторий зависит только от безразмерного параметра A_H. Поэтому его значение будет определять размер ионизационной зоны, то есть полный ток, который, в свою очередь, определяет точность измерений давления при сверхнизких давлениях.

Граничные условия (2) в безразмерных переменных запишем в виде:

$$t=0:\ x=1,\ dx/dt=V_{\text{o}}\cos\varphi_{\text{o}},\ y=0,$$
$$dy/dt=V_{\text{o}}\sin\varphi_{\text{o}}, \qquad (5)$$

где $V_{\text{o}}=V_T\tau_e/r_{\text{o}}$.

После столкновения заряда с нейтральной молекулой уравнение движения будет определяться также уравнениями (4), а граничные условия в i-й точке столкновения (x_i, y_i) в момент времени t_i (i = 1, 2, 3,…) запишем как:

$$t = t_i:\ x = x_i,\ dx_i/dt = V_i \cos\varphi_i,\ y = y_i,$$

$$dy/dt = V_i \sin\varphi_i, \qquad (6)$$

где V_i – величина скорости заряда после столкновения в лабораторной системе координат, определяемая задачей упругого или неупругого столкновения [7], φ_i – случайный угол рассеяния.

Проведем оценки значений параметров при электронной ионизации нейтральных молекул, принимая следующие значения радиуса внутреннего электрода R_1 (анода), внешнего (катода) R_2, напряжения на электродах U, температуры T и напряженности магнитной индукции B:

$$R_1 = 0{,}1 \text{ см},\ R_2 = 1 \text{ см},\ U = 2 \text{ кВ},$$

$$T = 297°\text{К},\ B = 0{,}1 \text{ Тл}. \qquad (7)$$

В силу того что масса электрона m_e значительно меньше массы нейтрального атома m_a: $m_e/m_a \le 5\cdot10^{-4}$, скорости электронов незначительно изменяются при столкновениях с нейтралами. При упругих столкновениях скорость электрона после столкновения $\vec{v}_e$ связана со скоростью электрона $\vec{V}_{e0}$ и нейтрала $\vec{V}_{a0}$ до столкновения с учетом $\left|\vec{V}_{a0}\right| / \left|\vec{V}_{e0}\right| \cong \sqrt{m_e / m_a} << 1$, как [8], $\vec{v}_e = V_{e0}\vec{n} + \vec{V}_{a0} \cong V_{e0}\vec{n}$, где $\vec{n}$ – единичный вектор вдоль направления скорости электрона после столкновения в системе центра масс. Таким образом, величина скорости электрона изменяется при столкновении незначительно, изменяется только направление рассеяния электронов. Неупругие столкновения обусловлены процессами ионизации и возбуждением молекул и ионов азотно-кислородного газа. Причем энергия ионизации имеет порядок 15 эВ, а энергия электронов – порядок сотен эВ и выше. Действительно, согласно (3), даже незначительные смещения электрона $\Delta r = 0{,}1r$ при U = 2 кВ дают прирост кинетической энергии 83 эВ, а вблизи центрального электрода энергия электронов имеет порядок 2 КэВ. По этой причине скорость электрона после столкновений изменяется незначительно.

Чувствительность датчика определяется величиной разрядного тока, который, в свою очередь, зависит от размера ионизационной области и числа столкновений зарядов с нейтральными молекулами. Задача усложняется тем, что после столкновений заряды могут рассеиваться на электроды той же полярности, что и полярность зарядов, что, во-первых, уменьшает частоту столкновений, и, во-вторых, не дает вклад в суммарный ток. Таким образом, основная задача исследования процессов ионизации состоит в определении координатной области и частоты ионизационных столкновений. На основании полученных данных можно выбрать оптимальные величины электрических и магнитных параметров, при которых разрядный ток при заданном давлении в газе будет максимальным.

Решение задачи будем проводить в несколько этапов. Во-первых, в силу разреженности газа будем рассматривать только парные столкновения. Далее из физических соображений следует выбирать напряжение на электродах по возможности максимальным, то есть фиксированным и ограниченным (для предотвращения развития стримерного разряда). Поэтому будем исследовать траектории при варьировании только напряженности магнитной индукции B и начальной скорости зарядов. В заключение исследуем траектории при столкновении заряда с нейтралами, что позволит определить размер и форму ионизационной области и дать оценку частоты столкновений. Вычисления будем проводить для электронов при значениях параметров (7).

Обсудим общие закономерности траекторий электронов после столкновения с нейтралами. Согласно закону сохранения энергии (3), максимальная размерная скорость электронов V_{em} при напряжении U = 2 кВ равна $V_{em} = 265\cdot10^5$ м/с, то есть увеличивается примерно в 265 раз по сравнению с тепловой (начальной) скоростью. Поэтому после столкновений с нейтралами безразмерная скорость электронов V_{st} изменяется в пределах $0{,}0088 \le V_{st} \le V_m$, где V_m = 2,3 – максимальная безразмерная скорость электронов. При этом кинетическая энергия электронов K_e изменяется в пределах 0,025 эВ $\le K_e \le$ 2 КэВ. Пусть E_i – энергия ионизации нейтралов. Тогда область ионизации $R_1 \le r \le R_*$ будет сосредоточена в окрестности центрального электрода, а ее размер R_* определяется из условия $\Delta K_e = |e|\Phi(R_*) = E_i$, где $\Phi(R_*) = -U_* \ln(R_*/R_2)$, что с учетом (3) дает $R_* = R_2 \exp(-E_i/eU_*)$. Отсюда следует, что при типичных E_i = 15 эВ и параметрах (7) область ионизации занимает практически все межэлектродное пространство. Поэтому ионизационный ток определяется только углами рассеивания и частотой столкновения электронов.

Перейдем к анализу численного решения задач (4)–(6). Решение уравнений (4) при начальных условиях (5) показало, что при тепловой (безразмерной) начальной скорости V_o = 0,0088

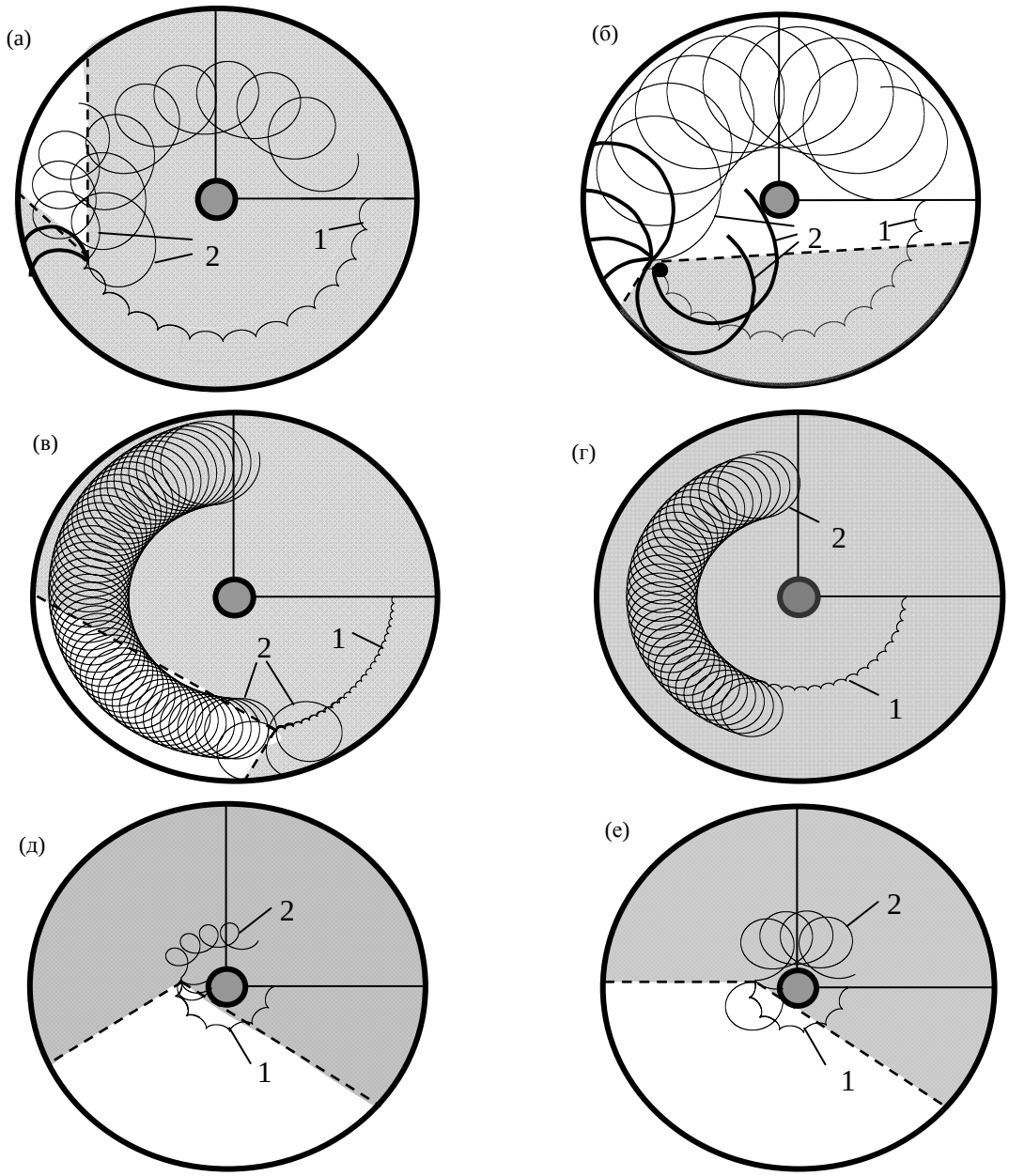


Рис. 3. Траектории движения электронов при различных углах рассеяния; *1* – тепловые; *2* – ионизирующие траектории: (а), (б) – r_o = 7,5 мм, B = 0,05 Тл; (а) – V_{st} = 1,2; (б) – r_o = 7,5 мм, V_{st} = 2,3; (в) – B = 0,1 Тл, V_{st} = 2,3; (г) – r_o = 5 мм, B = 0,1 Тл; (д),(е) – r_o = 2,5 мм, B = 0,1 Тл, (д) – V_{st} = 1,2; (е) – V_{st} = 2,3.

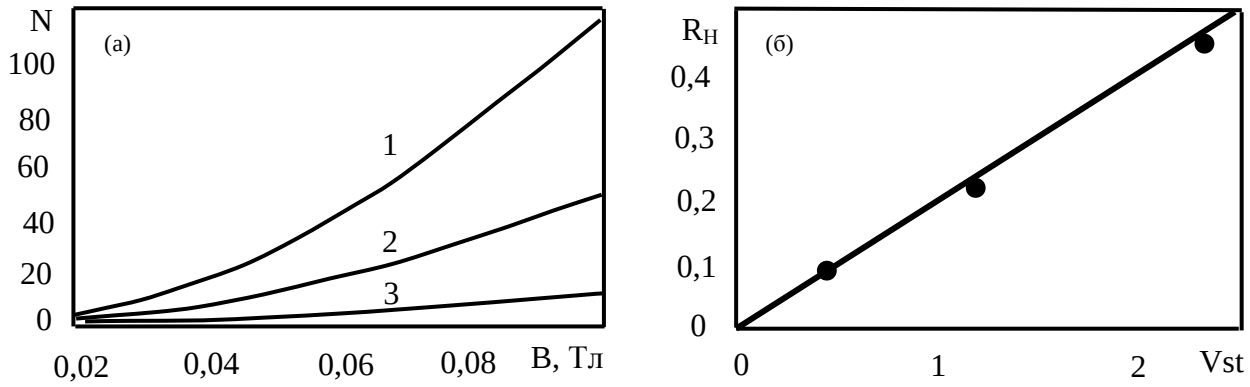


Рис. 4. Зависимости (а) числа пульсаций N от напряженности магнитной индукции B при тепловых скоростях и различных расстояниях r_o от оси симметрии: *1* – r_o = 7,5 мм; *2* – r_o = 5 мм; *3* – r_o = 2,5 мм; (б) радиуса R_H от скорости рассеяния V_{st} при B = 0,1 Тл и r_o = 5 мм.

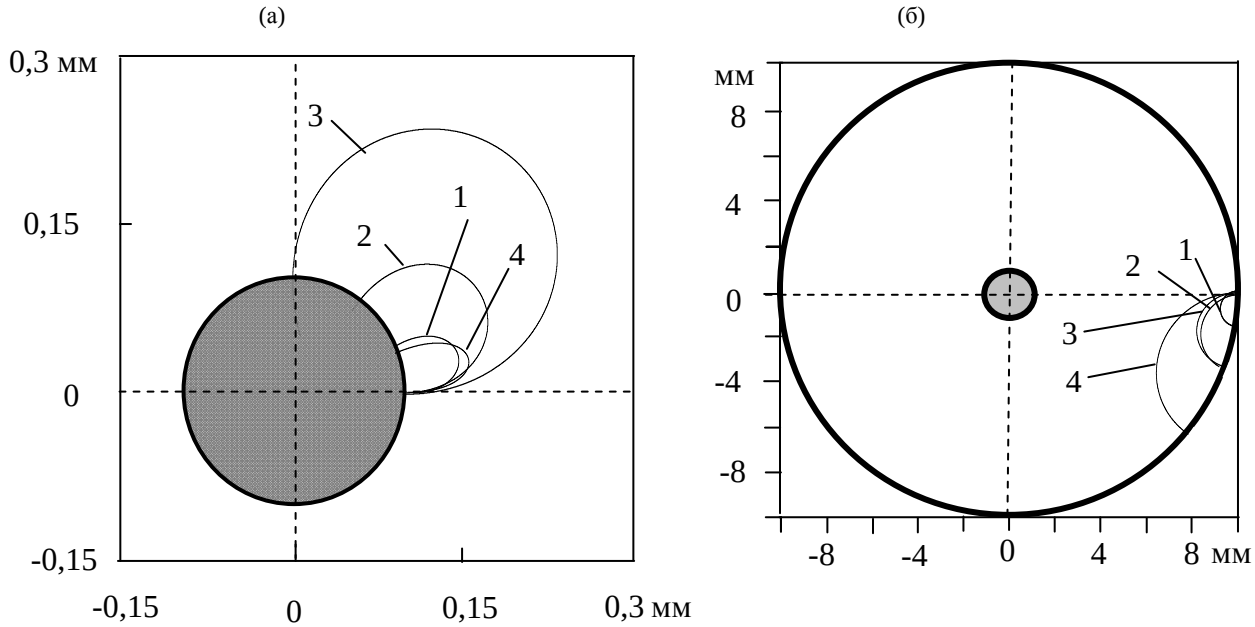


Рис. 5. Траектории электронов при эмиссии с анода (а) B = 0,1: *1* – V_{st} = 1; *2* – V_{st} = 1,5; *3* – V_{st} = 2,3; *4* – B = 0, 05, V_{st} = 1; с катода (б) B = 0,1: *1* – V_{st} = 1; *3* – V_{st} = 2,3; B = 0,05: *2* – V_{st} = 1; *4* – V_{st} = 2,3.

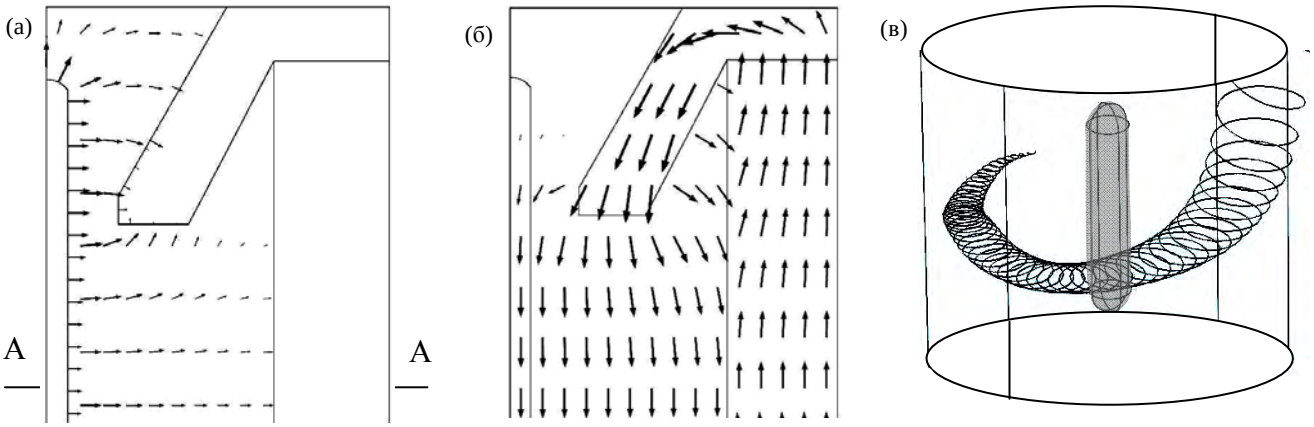


Рис. 6. Распределения напряженности электрического поля (а) и магнитной индукции (б) внутри датчика ПММ-32; (*в*) – траектория электрона в симметричной электродной системе.

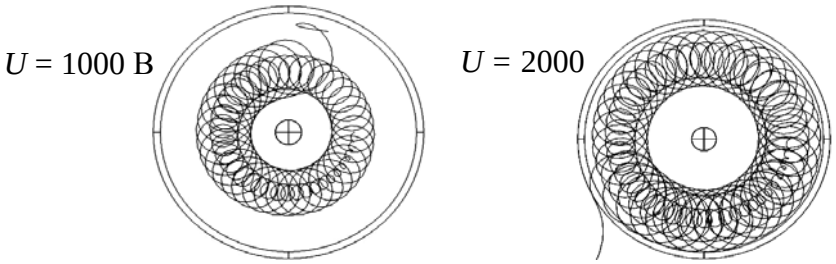


Рис. 7. Траектории электронов внутри зоны ионизации при различных напряжениях.

Рис. 8. Траектории вторичных электронов, инжектируемых за счет ударной эмиссии из анода, в симметричной электродной системе.

(размерная скорость $V_e = 1{,}07 \cdot 10^5$ м/с) электроны совершают круговые осциллирующие движения около центрального электрода (рис. 3). Причем с ростом напряженности магнитной индукции B в пределах (0,02–0,1)Тл число осцилляций N при одном обороте около центрального электрода возрастает рис. 4а), а амплитуда осцилляций уменьшается. С увеличением скорости частицы радиус пульсаций возрастает по линейному закону (рис. 4б). Исследование траекторий после столкновений проводилось путем численного решения уравнений (4) при начальных условиях (6). Вычисления показали, что рассеяние на катод имеет место в прикатодной области. Траектории при различных углах рассеяния показаны на рис. 3, на котором затененные области указывают на положения траекторий, не соприкасающихся с электродами. Траектории в этих областях будем называть ионизирующими, а область расположения этих траекторий – ионизационной.

Обсудим теперь влияние параметров задачи (напряженности магнитной индукции B, скорости V_{st} и положения точки рассеяния r_o) на размеры ионизационной области. Из рис. 3а,б видно, что в окрестности внешнего электрода (катода) с увеличением скорости рассеяния V_{st} размеры области ионизации уменьшаются. Из сравнения рис. 3б,в можно видеть, что с увеличением напряженности магнитной индукции B размер ионизационной области увеличивается.

Вычисления показали, что в центральной межэлектродной области в достаточно сильных полях ($B \geq 0{,}1$ Тл, $U = 2$ кВ) все траектории являются ионизирующими (рис. 3г). Наконец, в области центрального электрода (анода) вновь появляются траектории, пересекающие электрод (рис. 3д,е).

Исследование траекторий электронов при ударной эмиссии с электродов показало следующие закономерности (рис. 5). При типичных напряженностях магнитной индукции $B \geq 0{,}05$ Тл электроны движутся по траекториям, близким к круговым, причем всегда возвращаются обратно на эмитируемый электрод. Расстояние вылета вторичных электронов возрастает с ростом скорости вылета.

Проведенный численный анализ позволяет сделать следующие выводы. Зона ионизации занимает центральную часть межэлектродной области, то есть в пределах $1{,}2R_1 \leq r \leq 0{,}75R_2$. При этом значение оптимизационного параметра $A_H \sim 1$. Электроны в приэлектродных областях $R_1 \leq r \leq 1{,}2R_1$, $0{,}75R_2 \leq r \leq R_2$ при столкновениях встречаются с электродами, инициируя вылет вторичных электронов, которые возвращаются обратно в электроды.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ И ЗОНЫ ИОНИЗАЦИИ В 3D МОДЕЛИ

Расчеты в 3-мерной постановке проводим на основе метода конечных элементов с помощью пакета COMSOL 5.2a. Однако здесь необходимо иметь в виду следующие обстоятельства. Численные сеточные методы расчетов имеют, как правило, точность порядка шага сетки, поэтому они применимы при плавном изменении переменных. Следовательно, точность расчета электронных траекторий тестировалась при симметричных электродах и вертикально ориентированным однородным магнитным полем на предельно мелкой сетке (рис. 6).

Вычисления проводились при следующих геометрических размерах: радиус центрального электрода (анода) $R_1 = 0{,}5$ мм, радиус внешнего электрода (катода) $R_2 = 10$ мм. Напряжение на электродах $U = 2000$ В, магнитная индукция $B = 0{,}1$ Тл. Расчеты показали, что в центральной области датчика (сечение А-А на рис. 1) электрическое поле близко к полю осесимметричного конденсатора. Напряженность электрического поля увеличивается примерно в 3 раза вблизи торца центрального электрода (анодом) с радиусом закругления, равным радиусу анода, и в зазоре между анодом и магнитопроводом, где поле увеличивается примерно в 2 раза (рис. 6а). Расчеты также показали, что напряженность магнитной индукции в зоне ионизации направлена вдоль оси симметрии и близка к однородному (рис. 6б).

Следующим этапом в численном исследовании является расчет траекторий, эмитированных из анода электронов. Для задания времени расчета проведем оценки типичных скоростей движения электрона при различных кинетических энергиях. При тепловых скоростях средняя скорость электрона $\bar{V}$ вычисляется по формуле $\bar{V} = \sqrt{8kT/(\pi m_e)}$. При комнатной температуре $T = 293$ К получаем $\bar{V} = 10^5$ м / с. Оценим теперь скорость электрона, ускоренного электрическим полем. В этом случае скорость электрона V, ускоренного разностью потенциалов φ, определяется на основании равенства электростатической $e\varphi$ и кинетической $m_eV^2/2$ энергий, откуда получаем $V = \sqrt{2e\varphi/m_e}$. Принимая φ = 2000 В, получаем $V = 2{,}652 \cdot 10^7$ м/с. Эти данные показывают, что при радиусе внешнего электрода $R_2 = 10^{-2}$ м время пересечения межэлектродного промежутка t_* для тепловых электронов составляет $t_* = 10^{-7}$ с, для электронов, ускоренных электрическим полем (быстрых электронов), – $t_* = 10^{-9}$ с. Эти значения

определяют порядок задания времени расчета при численном моделировании.

Основная задача численных расчетов траекторий движения зарядов – определить структуру ионизационной зоны. Так как наиболее быстрыми зарядами являются электроны, то расчет проводился для электронов.

На рис. 7 и 8 представлены результаты численных расчетов. Из рис. 7 видно, что электроны в ионизационной зоне движутся по петлеобразным орбитам, совершая пульсационное движение, причем с ростом напряжения частота пульсаций увеличивается. Обратим внимание на близость результатов расчетов траекторий электронов в 2D и 3D случаях. На рис. 8а представлены траектории движения электронов, эмитированных из центрального электрода (анода). Видно, что электроны также совершают петлеобразные движения и удерживаются вблизи анода магнитным полем. Однако с течением времени они покидают ионизационную зону, двигаясь вдоль анода, то есть вдоль силовых линий магнитного поля. Результаты численных расчетов позволяют сделать вывод, что ионизационная зона концентрируется вблизи анода. Это подтверждается и экспериментальными наблюдениями свечения ионизационной зоны (рис. 8б).

ВЫВОДЫ

1. Ионизационная зона распределена по всему объему датчика.

2. Наиболее интенсивная ионизация происходит вблизи центрального электрода (анода).

3. Оптимальный размер ионизационной зоны определяется критерием $A_H = Br_o\sqrt{|e|/(m_e U_*)} \sim 1$.

4. Уход зарядов вдоль силовых линий магнитного поля снижает интенсивность ионизационных процессов, то есть полный ток, а тем самым чувствительность датчика в области сверхнизких давлений.

Авторы благодарят компанию COMSOL за предоставление бесплатной версии программы COMSOL 5.2a – trial.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворянков В.Л., Лазебников Ю.Е. *Вакуумметр*. А.с. СССР № 771487. Приоритет от 18.12.78. Опубл. 15.10.80, Бюл. № 38.
2. Биршерт А.А., Григорьев А.М., Творогов И.В., Абрамович С.М. и др. *Ионизационный вакуумметр*. А.с. СССР № 697850. Приоритет от 13.04.78. Опубл. 15.11.79, Бюл. № 42.
3. Пенчко Е.А., Костин Л.А. *Ионизационный вакуумметр*. А.с. СССР SU № 1472777. Приоритет от 11.08.87. Опубл. 15.04.89, Бюл. № 14.
4. Drubetsky E., Taylor D.R. *Ionization Gauge Naving a Non-Time Varying Magnetic Field Generator of Separayed Opposed Magnets.* US Patent № 5,568,053 Oct. 22, 1996.
5. Жакин А.И., Луценко А.А. *ЭОМ*. 2012, **48**(2), 79–85.
6. Жакин А.И., Богомазов Р.Ю. *ЭОМ*. 2012, **48**(3), 88–92.
7. Жакин А.И., Луценко А.А. *ЭОМ*. 2017, **53**(1), 97–102.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. *Механика*. М.: Наука, 1973, 208 с.

Поступила 09.12.16
После доработки 24.01.17

Summary

The numerical analysis of ionization processes in nitrogen–oxygen plasma with low pressure ($10^{-3} < p < 1$ Pa) in crossed electric and magnetic fields has been carried out. The electron trajectories and impact processes have been investigated as the base for the calculation of the ionization zone dimensions. The calculated trajectories and the size of ionization zone make it possible to select the optimal sensor characteristics.

Keywords: ion, electron, detector, ionization, pressure, numerical simulation.

Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и бентонита

[*]Ш. М. Гасанли[a], С. Р. Иманова[b], У. Ф. Самедова[a]

[a]Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, [*]e-mail: hasanli_sh@rambler.ru
[b]Гянджинский государственный университет,
ул. Хатаи, 187, г. Гянджа, AZ-2000, Азербайджанская Республика

В работе приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики, удельного сопротивления композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного полиэтилена и бентонита (глинистого минерала). Обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики и величину удельного сопротивления. Показано, что с увеличением молярного содержания наполнителя величина удельного сопротивления экспоненциально уменьшается.

Ключевые слова: полимер, бентонит, композит, монтмориллонит, нанокомпозит, проводимость, удельное сопротивление.

УДК 651.183.123.54.183

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование свойств слоисто-силикатных полимерных нанокомпозитов являются перспективным направлением полимерной химии в связи с возможностью получения наноструктурированных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. В конце 80-х годов XX века исследователи концерна «Toyota» получили первый нанокомпозит на основе полиамида-6 и органомодифицированного монтмориллонита, который показал повышенные физико-механические и термические свойства, что определило перспективность таких систем и всплеск исследований в этой области [1–5]. На сегодняшний день рынок слоисто-силикатных полимерных нанокомпозитов является одним из наиболее динамично развивающихся с объемом около 950 миллионов долларов. Отметим, что получение полимерных композиций с особыми электрофизическими свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. Характер агрегации частиц наполнителя, условия кристаллизации и ряд других факторов изменяют морфологию полимерной матрицы, и в результате получаемые на их основе композиционные материалы приобретают уникальные свойства, что и приводит к возрастанию возможностей их практического применения. Это связано с тем, что в отличие от традиционных нелинейных приборов они содержат симметричные вольт-амперные характеристики (ВАХ). Развитие физикохимии и технологии композитных материалов, являющихся в большинстве случаев наполненными линейными и сетчатыми полимерами, требует уточнения наших представлений о характере их ближней упорядоченности и об их надмолекулярном порядке. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем «полимер-наполнитель», особенности межфазных явлений.

Отметим, что область применения композитных материалов простирается от наноэлектроники, интегральных микросхем до маломощных разрядников (переключающих элементов) различных назначений [6, 7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания наполнителя на ВАХ и величину удельного сопротивления (при фиксированном напряжении) композитных нелинейных резисторов на основе неполярного полимера полиэтилена (ПЭ) и бентонита (глинистого минерала) – монтмориллонита.

Таблица. Химический состав Даш-Салахлинского бентонита

Химические соединения	Количество, %	Химические соединения	Количество, %
SiO_2	58,60	MgO	2,30
Al_2O_3	13,40	P_2O_5	0,11
Fe_2O_3	4,70	SO_3	0,25
FeO	0,18	K_2O	0,39
TiO_2	0,39	Na_2O	2,30
CaO	2,05	ппп [*]	15,33
Всего			100

ппп [*] – проценты прочих примесей.

В работе используется бентонит из Даш-Салахлинского месторождения. Данный бентонит относится к типу Na-монтмориллонита.

© Гасанли Ш.М., Иманова С.Р., Самедова У.Ф., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(4), 85–89.

Добываемые на Даш-Салахлинском месторождении бентонитовые глины содержат от 80 до 95% монтмориллонита. Данное месторождение является одним из высококачественных природно-натриевых месторождений. Из таблицы видно, что химический состав и процентное содержание химических соединений используемого бентонита хорошо согласуются с данными бентонитов из других месторождений [8, 9].

Монтмориллонит является одним из породообразующих минералов бентонитовых глин, месторождения которых расположены по всему миру, и относится к глинистым минералам из группы смектитов подкласса слоистых силикатов. Химический состав непостоянный, сильно зависит от варьирующего содержания воды. По анализам чистых разностей устанавливаются следующие колебания (в %): SiO_2 – 48–56, Al_2O_3 – 11–22, Fe_2O_3 – 5 и более, MgO – 4–9, CaO – 0,8–3,5 и более, H_2O – 12–24. Кроме того, иногда выявляются K_2O, Na_2O и др. Сингония моноклинная, кристаллическая структура слоистая. В межслоевое пространство иногда входят полярные жидкости (глицерин), обменные катионы и анионы. Цвет белый, серовато-белый, голубоватый, розовый, красновато-розовый, зеленоватый. Ширина запрещенной зоны равна 3,7 эВ [10]. Многие бентонитовые глины, состоящие из монтмориллонита, образовались в качестве продукта разложения вулканических пеплов, оседавших главным образом в морских бассейнах. Благодаря высокой поглотительной способности монтмориллонитовые глины широко используются для различных целей в промышленности, в том числе в нефтяной, текстильной и косметической, в медицине и т.д., либо непосредственно в просушенном виде, либо после предварительной химической обработки (активации). Выбор полиэтилена (ПЭ) в качестве связующего материала обусловлен подробным изучением его электрофизических свойств. Выбор бентонита связан с малоизученностью его электрофизических характеристик, а также перспективностью его получения для новых достаточно эластичных тонкопленочных композитов с новыми свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В качестве компонентов были использованы бентонит-монтомориллонит и полиэтилен низкого давления в виде порошков. Для получения композитов порошки бентонита (БТ) и полимера предварительно были измельчены в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами до размеров гранул менее 5 мкм. Композиты были получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре 140°С и давлении 15 МПа. Содержание композитов варьировалось в широком диапазоне компонентов (5–70% БТ и 95–30% ПЭ соответственно). Толщина образцов составляла в среднем 150 мкм. В качестве электродного материала была использована серебряная паста. На всех образцах были исследованы ВАХ и удельное сопротивление в зависимости от объемного содержания наполнителя (БТ), а также диэлектрические свойства.

Измерения параметров исследованных образцов проводили при комнатной температуре. Экспериментальные результаты приведены на рис. 1–6.

На микрофотографии структуры композита видно, что частицы наполнителя в композите распределены достаточно гетерогенно, а именно соседние частицы наполнителя разделены полимерной прослойкой матрицы (рис. 1). Микрофотография композита снята с помощью микроскопа типа АЛЬТАМИ.

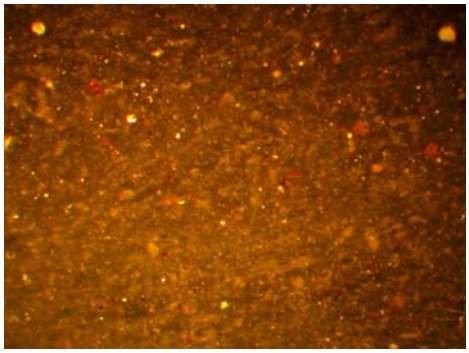


Рис. 1. Морфология поверхности композита.

Дифрактограммы неотожженного и отожженного ($T_{отж.}$ = 200°С) бентонитовых порошков были сняты на дифрактометре XRD D8 фирмы «Broker» на CuK_α-излучении (рис. 2а). На рис. 2а приведена дифрактограмма отожженного ($T_{отж.}$ = 200°С) бентонитового порошка, на которой четко виден характерный пик в области 2θ = 7,5˚, соответствующий Брэгговскому периоду расположения гетерогенных областей и отвечающий за расстояние между базальными поверхностями глины.

Кроме того, из дифрактограммы видна многофазность исходного материала, а именно заметны рефлексы NaAl,Si- и др. (2θ = 6°, 20°, 35°, 54°, 62°), а также рефлексы Albite, syn (2θ = 28°). На рис. 2а также видно, что, несмотря на отжиг, дифрактограмма порошка носит аморфный характер, другими словами, степень кристалличности исходного порошка низкая (дальнейшие отжиги приводят к росту кристалличности порошка – этой теме будет посвящена отдельная статья). При анализе ИК-спектра рис. 2б выявлено наличие различных структурных групп в бентоните, а именно валентные

колебания OH-групп в диапазоне 3400–3600, валентные колебания Si-O-Si и Si-O-Al при 1037, деформационные колебания H_2O при 1635 и Al-OH-Mg при 843 и др. Отметим, что данные ИК-спектра хорошо сочетаются с данными работ [11, 12].

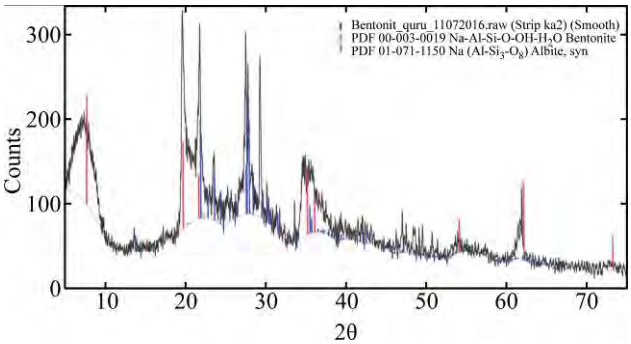


Рис. 2а. Рентгенограмма отожженного (200°С) исходного бентонита.

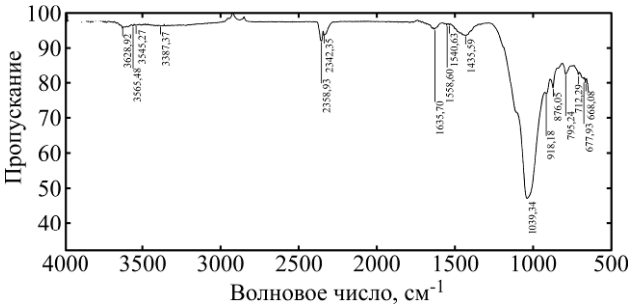


Рис. 2б. ИК-спектр бентонита.

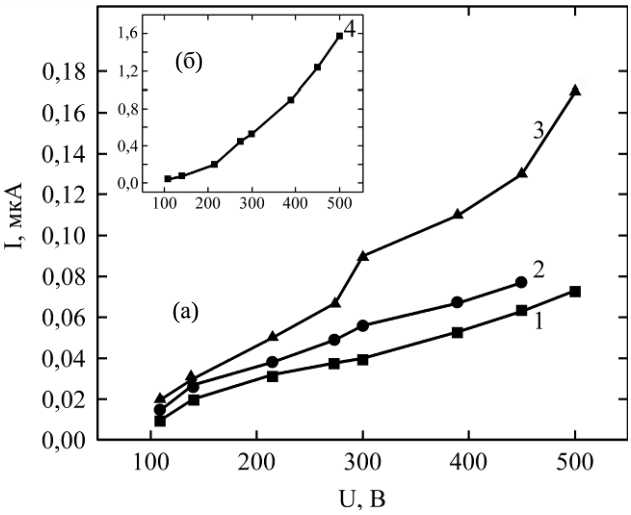


Рис. 3а. Вольт-амперные характеристики композитов с различным содержанием наполнителя: (а) – *1* – 5% БТ + 95% ПЭ; *2* – 10% БТ + 90% ПЭ; *3* – 20% БТ + 80% ПЭ; 3б – *4*– 30% БТ + 70% ПЭ.

На рис. 3а,б видно, что зависимость величины тока (ВАХ) от приложенного напряжения на исследованных композитах носит нелинейный характер (нелинейность ВАХ ярко выражена при БТ > 30%). При этом величина тока через композит растет и изменяется на 1–2 порядка, то есть ВАХ имеет варисторный характер. На рис. 4 видно, что ВАХ чистого бентонита также носит нелинейный характер. В связи с этим отметим некоторые отличительные особенности ВАХ композита и чистого бентонита:

1) в отличие от композита нелинейность ВАХ в бентоните наблюдается в области низких значений приложенного напряжения (рис. 4), что сильно ограничивает их практическое применение; 2) большая величина электропроводности в исходном бентоните в значительной степени зависит от того, что слабо связанные ионы окислов щелочных металлов (Na_2O, K_2O) под действием теплового движения могут оторваться от мест закрепления и перемещаться из одной ячейки пространственной сетки в другую. При этом усиливается ионно-релаксационная поляризация, в результате этого увеличивается количество ионов, участвующих в процессе электропроводности. Кроме того, чем меньше радиус иона, тем больше его подвижность и вклад в электропроводность. Поскольку ион натрия имеет меньше радиус, чем ион калия, соответственно он и будет больше влиять на электропроводность бентонита. Наличие молекул воды в бентоните также сильно влияет на его электрофизические свойства.

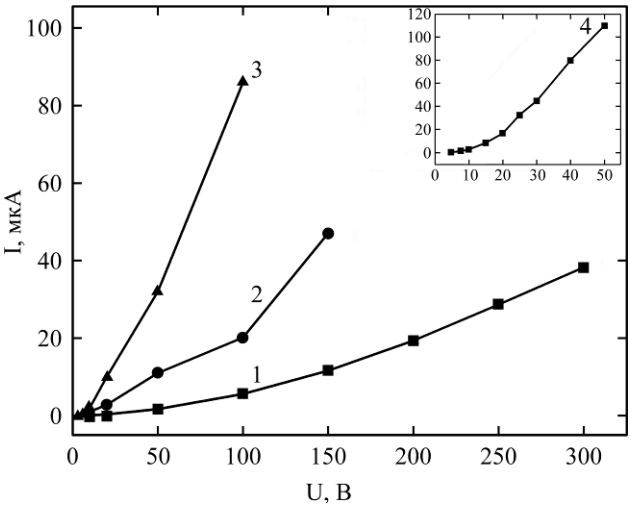


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики композитов с различным содержанием наполнителя: *1* – 50% БТ + 50% ПЭ; *2* – 55% БТ + 45% ПЭ; *3* – 70% БТ + 30% ПЭ; *4* – 100% БТ.

В то же время композит позволяет путем варьирования процентного содержания компонентов синтезировать тонкопленочные высокоомные резисторы с различными варисторными напряжениями (напряжения открывания варистора), а также с диэлектрическими параметрами (в частности, диэлектрическая проницаемость более 1000), которые могут быть применены в различных областях микроэлектроники и электротехники.

Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что формирование варисторного эффекта в композитах непосредственно связано с наличием потенциального барьера на границах наполнителя – аморфной фазой [6, 7].

На основе экспериментов для всех композитов была рассчитана величина удельного сопротивления. На рис. 5 приведена зависимость удельного сопротивления (для U = 100 В, 300 В) от процентного содержания наполнителя (БТ), которую условно можно разбить на два участка (*1* и *2*). Как видно на рис. 5, несмотря на разные значения приложенного напряжения, зависимость удельного сопротивления от процентного содержания наполнителя носит экспоненциальный характер. На начальном участке (*1*) величина удельного сопротивления ρ большая и определяется в основном сопротивлением полимера. С ростом процентного содержания наполнителя величина ρ экспоненциально уменьшается (участок *2*) с последующим выходом на постоянную величину при содержании наполнителя (БТ 30–32%).

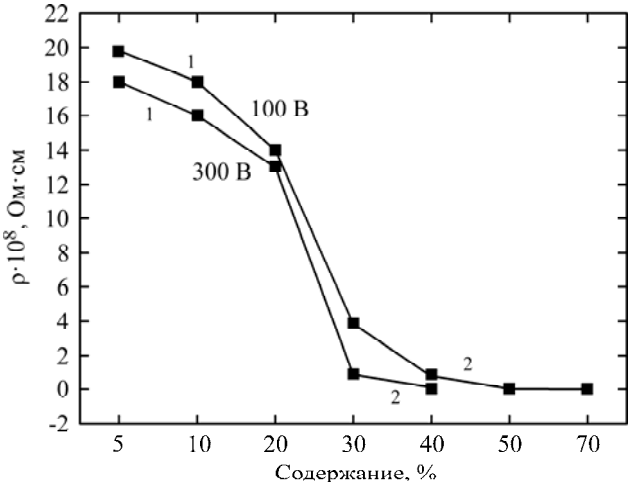


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления композита от процентного содержания наполнителя (при 100 и 300 В).

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно работам [13, 14], проводимость композиции представляет собой функцию среднего числа контактов, приходящихся на одну частицу. Кроме того, согласно теории электрических контактов, ток между двумя проводниками может протекать не только при их непосредственном соприкосновении, но и при наличии тонкой прослойки диэлектрика между ними. В таком случае проводимость может быть осуществлена путем туннелирования носителей заряда через потенциальные барьеры [13]. В свою очередь, согласно работам [7, 13], высота потенциального барьера на границе раздела фаз определяется следующей формулой:

$$\varphi = \frac{e^2 n_d b^2}{2\varepsilon_k \varepsilon_0}, \qquad (1)$$

где e – заряд электрона; n_d – концентрация доноров; b – ширина полимерного слоя между соседними частицами наполнителя; ε – диэлектрическая проницаемость композита.

Согласно работе [15], расстояние между частицами наполнителя в полимере (толщина прослойки полимера) может быть рассчитано по формуле:

$$b = d\left(\left(\frac{\pi(1+C)}{6C}\right)^{1/3} - 1\right), \qquad (2)$$

где C – объемная доля наполнителя в полимере; d – диаметр частиц наполнителя.

Результаты расчетов приведены на рис. 6, из которого видно, что зависимость b от объемной доли наполнителя (C) носит экспоненциальный характер.

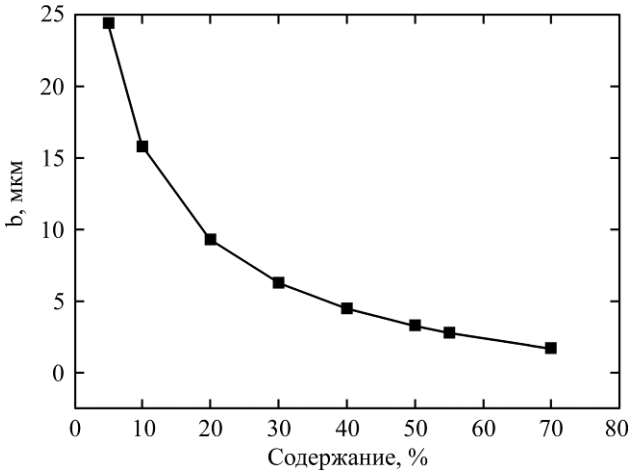


Рис. 6. Зависимость расстояния между частицами наполнителя от их процентного содержания.

Принимая во внимание формулы (1) и (2), представляется, что зависимость удельного сопротивления от объемной доли наполнителя БТ (рис. 5) можно объяснить следующим образом: при малом содержании наполнителя за счет большой толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. рис. 5) величина потенциального барьера велика (1). В свою очередь, из-за экспоненциальной зависимости туннельного сопротивления

$$R \sim \exp(\varphi / kT) \qquad (3)$$

от величины потенциального барьера вероятность туннелирования носителей заряда через толстый барьер мала, и вклад туннельной проводимости будет незначительным (рис. 5, область *1*). Следовательно, сопротивление композита будет определяться в основном сопротивлением полимера. На этом участке проводимость носит в основном прыжковый характер. При дальнейшем увеличении процентного содержания наполнителя уменьшается толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. рис. 6), и тем самым среднее число контактов между частицами увеличивается. Как след-

ствие, уменьшаются величины потенциального барьера φ и туннельного сопротивления *R* (3). В результате увеличивается проводимость и соответственно уменьшается удельное сопротивление композита (рис. 5, область *2*). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя частицы наполнителя начинают образовывать непрерывные цепочки, и потому проводимость композита в основном будет определяться проводимостью частиц наполнителя. В действительности, как видно на рис. 5, при процентном содержании наполнителя больше 32% имеет место выход зависимости удельного сопротивления на постоянное значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о перспективности композитов, представляющих собой высококонцентрированную систему макронаночастиц на основе неполярного полимера полиэтилена (ПЭ) и бентонита (глинистого минерала) – монтмориллонита, которые в будущем позволят разработать различные низковольтные, малоэнергоемкие, дешевые варисторные, а также прочие элементы для использования в микроэлектронике и других областях электротехники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damião Leitea A.M., Araujoa E.M.R., Anisio daPaza. *Materials Research*. 2009, **12**(2), 165–168.
2. Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jerome R., Duboi P. *Macromol Rapid Commun*. 2001, **22**(8), 643–646.
3. Антипов Е.М. *Инженерно-физический журнал*. 2005, **78**(5), 35–48.
4. Чвалун С.Н., Новокшокова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. *Рос. хим. ж.* 2008, *3*(5), 52–57.
5. Fischer H.R., Gielgens L.H., Koster T.P.M. *Acta Polym*. 1999, **50**(4), 122–126.
6. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. *Mater Chem Phys*. 2003, **80**, 512.
7. Валеев Х.С., Квасков В.Б. *Нелинейные металлооксидные полупроводники*. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
8. He M.-C., Fang Z.-J., Zhang Ping. *Chinese Physics B.* 2009, **18**, 2933–2937.
9. Куковский Е.Г. *Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов*. М.: Химия, 1966. 158 с.
10. Горбунов Н.И. *Высокодисперсные минералы и методы их изучения*. М.: Госхимиздат, 1963. 402 с.
11. Ракитская Т.Л., Кносе Т.А., Джига А.М., Топоров С.В. *Вестник ОПУ*. 2012, **12**, вып. 1 (41), 13–17.
12. Толстенко Д.П., Вяткина О.В. *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия: «Биология, химия»*. 2011, **24**(3), 185–191.
13. Kjstic P., Milosevic O., Pistic M.M. *Physica B. C.* 1990, **150**(1–2), 175.
14. Shaul M. Aharoni. *J Appl Phys*. 1972, **43**(5), 2463.
15. Лосото Л.П., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М. и др. *Доклады АН СССР*. 1984, **27**(6), 1410.

Поступила 01.02.17
После доработки 23.03.17

Summary

The current-voltage characteristics and the resistivity of the composite resistors (varistors) on the base of a non-polar polyethylene and bentonite (a clay mineral) were investigated. It was found that the content of the composite components influences the current-voltage characteristics and the value of resistivity. It was shown that when increasing the molar content of the filler, the resistivity decreases exponentially.

Keywords: polymer, bentonite, composite, montmorillonite, nanocomposite, conductivity, resistivity.