

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ А.Н. ТУПОЛЕВА – КАИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА
В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

XII Международная научно-техническая конференция

Казань, 10–12 ноября 2020 г.

Сборник статей



**КАЗАНЬ
2021**

УДК 533.9
ББК 22.333
Н61

Оргкомитет:

Кашапов Н.Ф. – доктор технических наук,
член-корреспондент АН РТ (**председатель**);
Даутов Г.Ю. – доктор технических наук,
член-корреспондент АН РТ (**зам. председателя**);
Кашапов Р.Н. – кандидат технических наук (**ученый секретарь**);
Лучкин А.Г. – кандидат технических наук;
Фадеев С.А.; Кашапов Л.Н.

Программный комитет:

Баязитов Р.М. – доктор физико-математических наук;
Бухараев А.А. – доктор физико-математических наук, член-корреспондент АН РТ;
Гайсин Ф.М. – доктор физико-математических наук;
Даутов Г.Ю. – доктор технических наук,
член-корреспондент АН РТ (**зам. председателя**);
Зиганшин Р.Р. – доктор технических наук;
Исрафилов И.М. – доктор технических наук;
Кашапов Н.Ф. – доктор технических наук,
член-корреспондент АН РТ (**председатель**);
Кашапов Р.Н. – кандидат технических наук (**ученый секретарь**);
Тимеркаев Б.А. – доктор физико-математических наук;
Файзрахманов И.А. – доктор физико-математических наук;
Шаехов М.Ф. – доктор технических наук

Н61 **Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий:** XII Международная научно-техническая конференция (Казань, 10–12 ноября 2020 г.): сборник статей. – Казань: Издательство Казанского университета, 2021. – 154 с.

ISSN 2312-2285
ISBN 978-5-00130-526-2

Сборник содержит материалы XII Международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», предоставленные учеными из ведущих учебных и научных учреждений Российской Федерации.

Организаторами конференции являются Академия наук РТ, Министерство образования и науки РТ, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева – КАИ, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

УДК 533.9
ББК 22.333

ISSN 2312-2285
ISBN 978-5-00130-526-2

© Издательство Казанского университета, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Д.П. Василькин, Т.Г. Шикова, С.А. Смирнов. ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФ-ТАЛАТА И ПОЛИПРОПИЛЕНА ПЛАЗМОЙ АРГОНА	5
А.Т. Габдрахманов, А.Т. Галиакбаров, И.Х. Исрафилов, Т.Ф. Габдрахманова. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА ИЗ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ	10
М.Х. Гаджиев, Д.В. Терешонок, М.А. Саргсян, М.В. Ильичев, Э.Е. Сон. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ	15
А.Э. Рабаданова, С.Х. Гаджимагомедов, Н.М.-Р. Алиханов, М.В. Ильичев. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Вi НА La НА ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА ВiFeO ₃	21
С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Гаджиев, Ж.Х. Мурлиева, П.М. Сайпулаев, Н.А. Демиров. СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА УВСО ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКОМ ПЛАЗМЫ СМЕСИ АРГОНА И КИСЛОРОДА	25
А.К. Жубаев, С.К. Ережепова, А.А. Карасаева. ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТОЙ СИСТЕМЫ Fe ₃ Sn ₂ -α-Fe(Sn), ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	34
А.М. Ефремов, К.-Н. Kwon, Д.Е. Башмакова, Д.С. Травкина. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ В СМЕСЯХ Cl ₂ +O ₂ и HBr+O ₂	40
Х.К. Тазмеев, Г.Х. Тазмеев. ОБ УСЛОВИЯХ ОБЪЕМНОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ВОДНОРАСТВОРНЫМ КАТОДОМ В ПРОТЯЖЕННОМ РАЗРЯДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ	46
Р.Ф. Юнусов, М.М. Гарипов. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С СЕКЦИОНИРОВАННЫМ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ КАНАЛОМ	51
Р.Л. Сахапов, М.М. Махмутов, В.А. Султанов. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО НАПЕКАНИЯ СТАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ	57
С.В. Илюшина, А.А. Сухова, Р.Р. Мингалиев. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СТОЙКОСТЬ ПРОРЕЗИНЕННОЙ ТКАНИ К ВОЗДЕЙСТВИЮ НЕФТИ	65
Р.Ш. Миннибаев, Э.Т. Гайфуллина, В.А. Султанов. СВЕЧЕНИЕ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМ НА ТЕНЕВЫХ УЧАСТКАХ ОРБИТЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО РЕГИСТРАЦИИ НАЗЕМНЫМИ СРЕДСТВАМИ НАБЛЮДЕНИЯ	67
Р.А. Назипов, Н.М. Лядов, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, В.А. Шустов, Е.Н. Дулов. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО СПЛАВА 5БДСР ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ	73
И.И. Ощенко, С.А. Смирнов. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМОРАСТВОРНЫХ СИСТЕМ	79

Н.А. Прокопенко, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, О.С. Толкачёв, М.Е. Рыгина. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА СВОЙСТВА ZrN-ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ	85
Н.А. Пунтаков, Л.Б. Беграмбеков, А.В. Грунин. ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ГРАФИТОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМИ ПОТОКАМИ ИОНОВ ВОДОРОДА	87
К.Э. Магомедов, С.Х. Гаджимагомедов, Р.М. Эмиров, Н.М. Алиханов, П.М. Сайпулаев, А.Э. Рабаданова. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ НАНОПОРОШКОВ BaZrO ₃	91
А.Д. Самигуллин. ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В КОЛЬЦЕВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ	95
Б.Х. Тазмеев, В.В. Цыбулевский, Р.Н. Тазмеева, Г.Х. Тазмеев. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПЯТНА НА ЖИДКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ	99
Д.А. Тукмаков. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННОЙ ГАЗОВЗВЕСИ	105
Ф.А. Гизатуллина, Н.Ф. Кашапов, В.Ю. Чебакова. ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОМ ЭЛЕКТРОДЕ	111
Д.А. Губайдуллин, Р.Г. Зарипов, Л.А. Ткаченко, Л.Р. Шайдуллин, А.А. Кабиров. ВЫНУЖДЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ГАЗА ВБЛИЗИ РЕЗОНАНСА В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ЗАКРЫТОЙ ТРУБЫ СО СКАЧКОМ СЕЧЕНИЯ	116
Дрожжин С.А., Р.Н. Кашапов, Л.Н. Кашапов, Н.Ф. Кашапов, Сергеев П.В. ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ПРИ КАТОДНОМ РЕЖИМЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБРАБОТКИ	119
И.И. Коротких, Ю.И. Малахов, Н.М. Скорнякова. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕНЕВОГО ФОНОВОГО МЕТОДА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТНОГО РАЗРЯДА	126
М.М. Миронов, М.М. Гребенщикова, Е.А. Миронова. ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА НАНОСЛОИСТЫХ PVD ПОКРЫТИЙ С НИТРИДОМ ГАФНИЯ	131
Р.Р. Насыров, Л.Р. Шайдуллин. АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГАЗА В КУБЕ	138
Р.Р. Таксеитов, Р.К. Галимова, З.Я. Якупов. К ВОПРОСУ О МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМОЙ ПАРОГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ	142
В.Г. Щукин, В. О. Константинов, Р. Г. Шарафутдинов. ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ	147

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИПРОПИЛЕНА ПЛАЗМОЙ АРГОНА

Д.П. Василькин, Т.Г. Шикова, С.А. Смирнов

Ивановский государственный химико-технологический университет,

sas@isuct.ru

Ключевые слова: плазменное модифицирование, полиэтилен-терефталат, полипропилен, плазма аргона, эффект загрузки.

Аннотация: приводятся результаты экспериментальных исследований процессов модифицирования и деструкции пленок полиэтилен-терефталата и полипропилена при обработке в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в аргоне. Основными газообразными продуктами деструкции полимеров в плазме аргона являются H_2 и CO . Показано, что появление в газовой фазе продуктов деструкции полимеров влияет на внутренние параметры плазмы аргона и потоки активных частиц на поверхность что приводит к неравномерности эффекта модифицирования по поверхности полимера и снижению скорости целевого процесса.

Введение

Плазменное модифицирование полимеров решает ряд проблем, связанных со свойствами поверхности. Например, обработка пленок полиэтилентерефталата и полипропилена в плазме аргона или воздуха позволяет увеличивать смачиваемость полимеров [1, 2]. Для модифицирования полимеров в промышленных масштабах были разработаны и применяются вакуумные плазменные установки [3]. Однако, несмотря на все положительные эффекты, во время модифицирования материала большой площади проявляется эффект загрузки [4, 5]. Известно, что иницирующей стадией любого плазменного модифицирования является разрушение связей в полимере и образование на поверхности радикалов. Этот процесс сопровождается выделением в газовую фазу летучих продуктов, которые попадают в плазму и становятся участниками различных физико-химических процес-

сов. При проектировании и создании промышленного оборудования необходимо учитывать этот эффект. Однако, в настоящее время, эффект загрузки остается недостаточно изученным. Пробел в имеющихся знаниях можно заполнить данными о свойствах как модифицируемого полимера, так и плазмы. Целью данной работы являлось исследование эффекта модифицирования полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП) в плазме аргона пониженного давления.

Методика

Разряд постоянного тока возбуждали в цилиндрическом стеклянном реакторе с внутренним диаметром 3 см в потоке аргона при давлении 50–300 Па, силе тока 80 мА и скорости потока газа 30 см/с. Напряженность продольного электрического поля измеряли на оси разряда двумя электростатическими зондами с диаметром неизолированной части 20 мкм и длиной 2 мм. Температуру газа на оси разряда определяли на основе измерений двумя термодарами медь-константан, помещенными в тонкостенные стеклянные капилляры (с наружными диаметрами 1,04 и 1,59 мм), по методике, подробно описанной в [6]. Спектры излучения плазмы регистрировали спектрофотометром AvaSpec-2048FT-2-SPU.

В экспериментах использовали пленки полипропилена (толщина 30 мкм) и полиэтилентерефталата (60 мкм), а также ткани на основе полиэтилентерефталата SAATILENE 120.34 W PW. SAATILENE Hitech. Образцы пленки размещали в виде цилиндров на внутренней поверхности стенки реактора, температура которой (306 ± 5 К) задавалась внешним теплообменником, соединенным с термостатом UT-2/77. Суммарная площадь образцов составляла в разных экспериментах 14, 38, 70 и 114 см², т. е. полимером было закрыто от 4 до 36 % внутренней поверхности реактора, ограничивающей плазму. Температуру полимерного материала измеряли термопарой медь-константан, помещенной в тонкостенный стеклянный капилляр, который проходил вдоль стенки реактора и плотно прижимался к образцу за счет своей упругости.

Состав газовой фазы анализировали с использованием масс-спектрометра ИПДО-2А, измерительную систему которого калибровали путем напуска в реактор чистых газов. Экспериментальная установка, методики масс-спектральных измерений и определения скоростей выделения газообразных продуктов подробно описаны в [7].

Результаты и обсуждение

Обработка в плазме аргона приводит к улучшению смачиваемости полимеров: краевые углы смачивания дистиллированной водой поверхности ПЭТФ уменьшились в 2,5 раза (рис. 1).

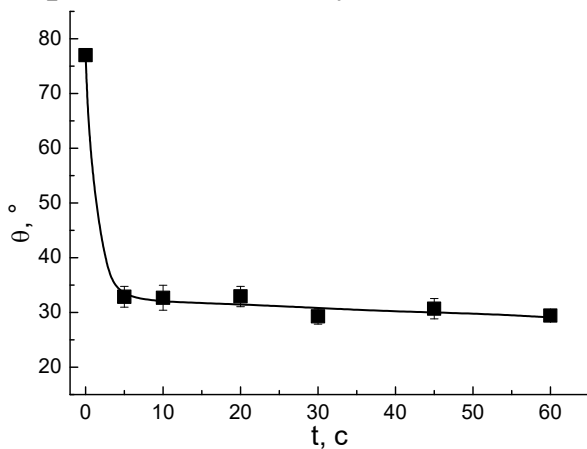


Рис. 1. Кинетика изменения краевых углов смачивания водой пленок ПЭТФ, обработанных в плазме аргона. $P=100$ Па, $I=80$ мА, $V=30$ см/с, $S=18$ см².

Масс-спектральные исследования газовой фазы в процессе обработки полимеров в плазме показали, что основными стабильными продуктами деструкции образцов являются молекулы CO и H₂. Несмотря на тщательную и длительную подготовку, в реакторе масс-спектрально и с помощью эмиссионной спектроскопии были детектированы небольшие примеси H₂O и O₂. Для полипропилена присутствие кислородсодержащих частиц в плазме объясняет образование молекул CO. По данным масс-спектрометрии были определены скорости образования летучих продуктов (рис. 2). В случае с ПЭТФ скорости образования молекул CO и H₂ близки и составляют $(1 \div 3,3) \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹. Для полипропилена скорости образования H₂ $((2,0 \div 4,0) \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹) выше, чем CO $((0,6 \div 3,6) \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹). Отметим, что увеличение площади обрабатываемого материала сопровождается уменьшением удельных скоростей образования газообразных продуктов.

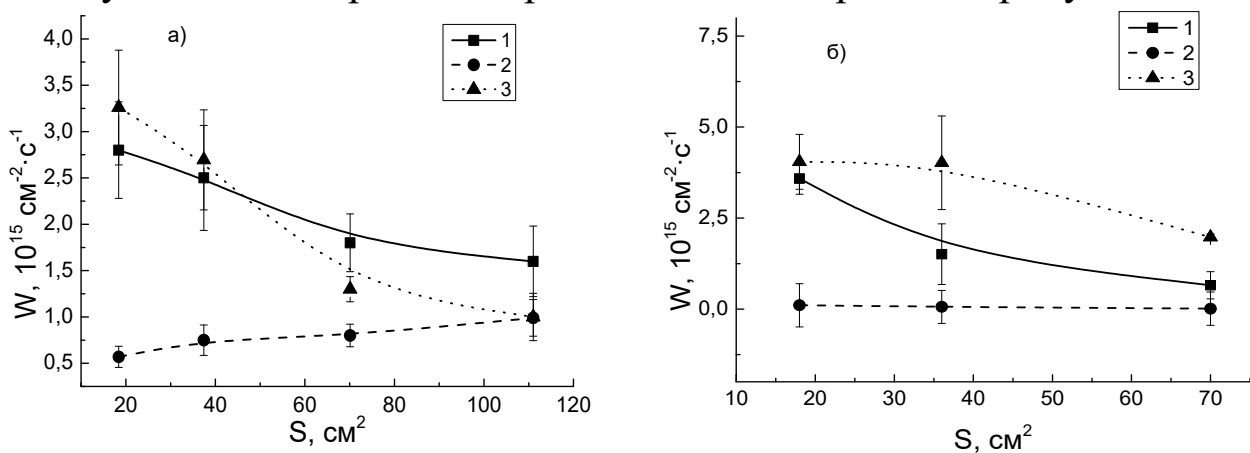


Рис. 2. Скорости образования газообразных продуктов CO (1), H₂ (2), H₂O (3) при травлении ПЭТФ ткани (а) и ПП пленки (б) в плазме аргона

Появление в газовой фазе продуктов деструкции влияет на свойства плазмы аргона (рис. 3). Температура газа без образца в реакторе составляла $400 \div 430$ К и по мере роста площади обрабатываемого материала температура газа увеличивается. Такой же эффект оказывает рост площади обрабатываемого материала и на приведенную напряженность поля – оно возрастает с $4 \div 6$ Тд до $7 \div 10,5$ Тд.

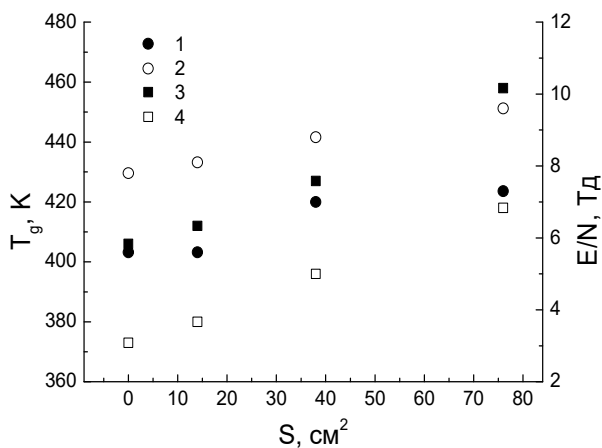


Рис. 3. Изменение температуры газа (1, 2) и приведенной напряженности (3, 4) в плазме аргона с ростом площади пленки полипропилена. $i=80$ (2, 4) и 110 (1, 3) мА, $P=100$ Па

Путем математического моделирования были определены свойства электронного газа: функция распределения электронов по энергиям, средние энергии и концентрации электронов (рис. 4). Размещение полимера в области плазмы приводит к уменьшению концентрации электронов в 2 раза, а средних энергий электронов в 1,6 раза. Это указывает на то, что при травлении полимера электроны взаимодействуют не только с плазмообразующим газом, но и с продуктами травления, тем самым часть энергии электронов тратится на возбуждение продуктов травления. В результате поток активных частиц, способных изменять поверхностные свойства, на обрабатываемый материал уменьшается (рис. 5). При обработке образцов большой площади это приводит к неравномерности эффекта модифицирования по поверхности полимера и снижению скорости целевого процесса.

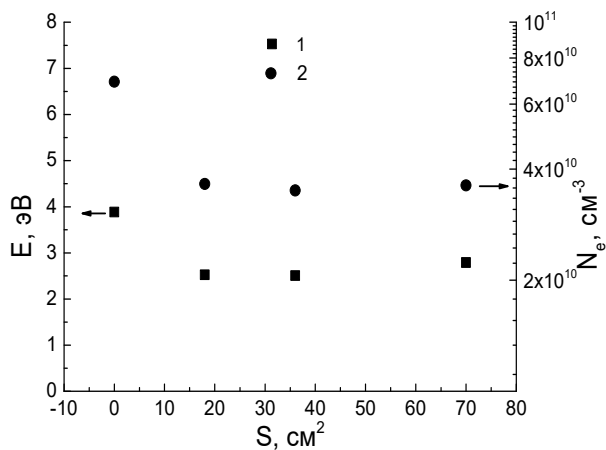


Рис. 4. Средние энергии (1) и концентрации электронов (2) в плазме аргона во время травления полипропилена. P=200 Па, i=80 мА.

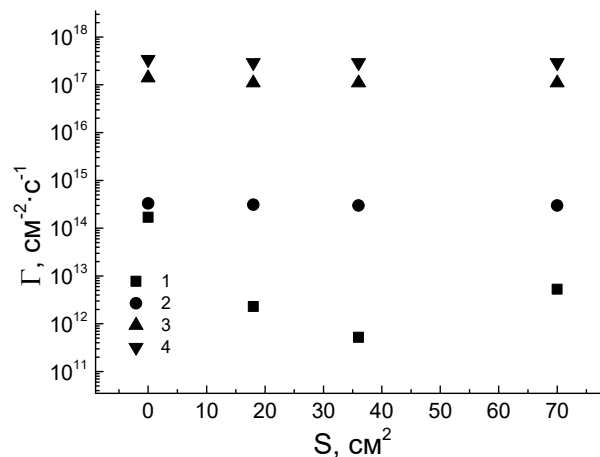


Рис. 5. Потoki УФ-квантов, излучаемые Ar (1) и OH (2), и активных частиц OH (3), O(³P) (4) в плазме аргона во время травления полипропилена. P=200 Па, i=80 мА.

Таким образом, продукты травления оказывают существенное влияние на параметры плазмы пониженного давления во время плазменного модифицирования полимеров.

Литература

1. Modification of polypropylene in the afterglow of the atmospheric pressure discharges in air and argon / D. P. Vasilkin et al. // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – V. 927, № 1. – P. 012072.
2. The Influence of DC discharge afterglow treatment on poly (ethylene terephthalate) surface properties / D. P. Vasilkin et al. // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1328, № 1. – P. 012010.
3. Горберг, Б. Л. Функционализация тканей с использованием плазмохимической обработки / Б. Л. Горберг, В. А. Титов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2019. – №. 1-1. – С. 152-156.
4. Influence the loading effect on modification of PET film and fiber by Argon Plasma / D. P. Vasilkin et al. // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – V. 789, № 1. – P. 012068.
5. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние гетерогенных процессов на параметры кислородсодержащей плазмы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 4. С. 12-20.

6. Иванов, Ю. А. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии / Ю. А. Иванов, Ю. А. Лебедев, Л. С. Полак. – М.: Наука, 1981.

7. Рыбкин, В. В. Кинетические закономерности начальных стадий взаимодействия плазмы кислорода с поверхностью полиимида Kapton-H / В. В. Рыбкин и др. // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33, № 6. – С. 463–466.

УДК 621.785

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА
ИЗ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ
ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

***А.Т. Габдрахманов, А.Т. Галиакбаров, И.Х. Исрафилов,
Т.Ф. Габдрахманова***

*Набережночелнинский институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

ATGabdrahmanov@kpfu.ru

В работе приведены исследования порошков, полученных плазменным распылением, из сварочной проволоки св-08Г2С (аналог ER70S-6) диаметром 0,8 мм. Исследованы размер порошков, их форма, химический состав, микроструктура и микротвердость.

Аддитивные технологии позволяют упростить получение сложных по форме и нетехнологичных при современном уровне развития промышленности изделий, используя универсальное оборудование. Аддитивные технологии признаются лидирующими странами в мире как основные передовые промышленные технологии. Российская Федерация существенно отстала в развитии аддитивных технологий от США, Японии, Европы, Китая и Израиля. В среднесрочной перспективе Россия рискует оказаться зависимой от передовых промышленных технологий западных стран и потерять свой технологический суверенитет. В связи с этим, развитие данной технологии в нашей стране и производство сырья для аддитивного оборудования (порошки) является на сегодняшний день актуальной задачей.

Способ производства металлического порошка влияет на качество и стоимость. Физико-химические и механические методы получения металлических порошков широко применяются в промышленности. Металлические порошки различаются по химическим, физическим и техническим параметрам. Основными верифицируемыми параметрами являются: морфология частиц, удельная поверхность частиц, химический и фазовый состав частиц [1, 2]. Расширение области применения, увеличение номенклатуры и требований к качеству продукции потребовали внедрения новых требований к изготовлению порошков за счет управления технологическими параметрами производства. Дальнейшие химические, термические и механические процессы используются для достижения необходимых качественных и стоимостных параметров при изготовлении порошков.

Решить проблему получения металлических порошков различной номенклатуры с требуемыми свойствами можно с использованием высококонцентрированного источника теплоты, в частности плазменной струи. Отличительной технологической особенностью применения плазменной струи является более высокая концентрация энергии источника нагрева и ее силовое воздействие на зоны нагрева. При этом влияние характеристик плазмы на свойства распыляемых материалов является очевидным.

В работе приведены исследования порошков, полученных плазменным распылением. Установка для получения металлических порошков с заданной формой и размером частиц, с применением технологии плазменно-дугового распыления с водяным экраном, применяющаяся в аддитивных технологиях, отличающиеся модульным строением распыляемой камеры для облегчения его обслуживания и ремонта, наличием камеры охлаждения с водяным экраном для более эффективного охлаждения распыляемых металлических частиц. Объектом исследования являются порошки, полученные из сварочной проволоки св-08Г2С (аналог ER70S-6) диаметром 0,8 мм. Сварочная проволока св-08Г2С – один из самых распространенных востребованных вариантов благодаря тому, что имеет оптимальный компонентный состав. Ее используют для самых разнообразных типов работ по сварке и наплавке. Химический состав проволоки представлен в таблице 1.

Химический состав

C	Mn	Si	S	P	Cu
0,05-0,11%	1,8 -2,1 %	0,70 - 0,95%	< 0,025 %	< 0,03 %	< 0,25 %

На рисунке 1 показан образец порошка, полученный плазменным распылением.

Исследования порошков проводились на сканирующем электронном микроскопе «VEGA 3 LMN» производства компании TESCAN, Чехия, при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа AZtecEnergy Advanced с безазотным детектором X-max 20 Standart, производства компании Oxford Instruments. Исследования порошков проводились с поверхности и в сечении частиц. Результаты этих исследований представлены на рисунке 2.

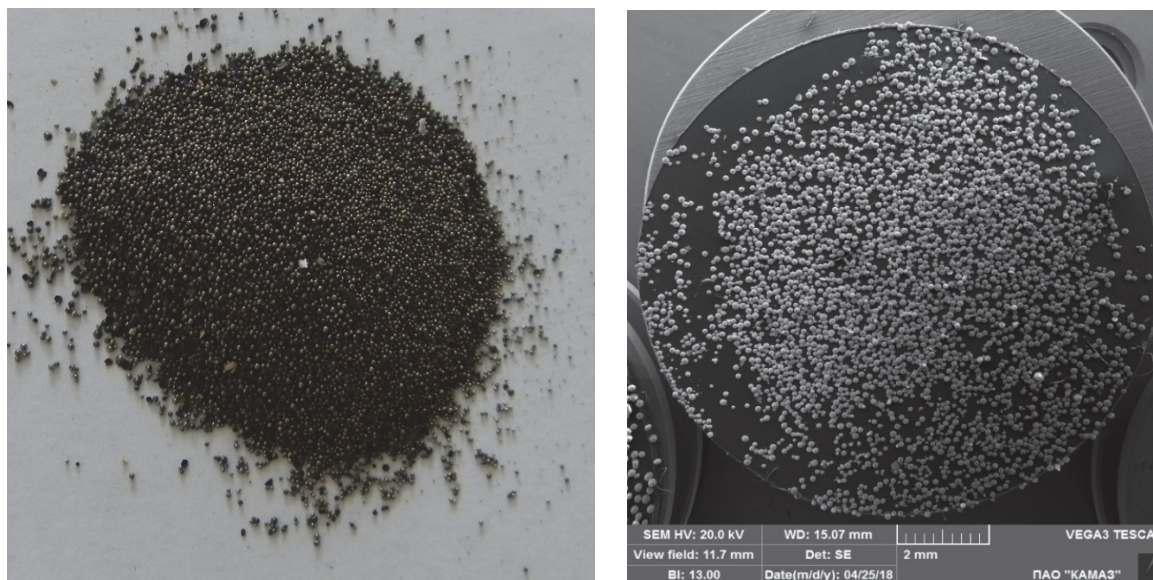


Рис. 1. Образец порошка, полученный плазменным распылением

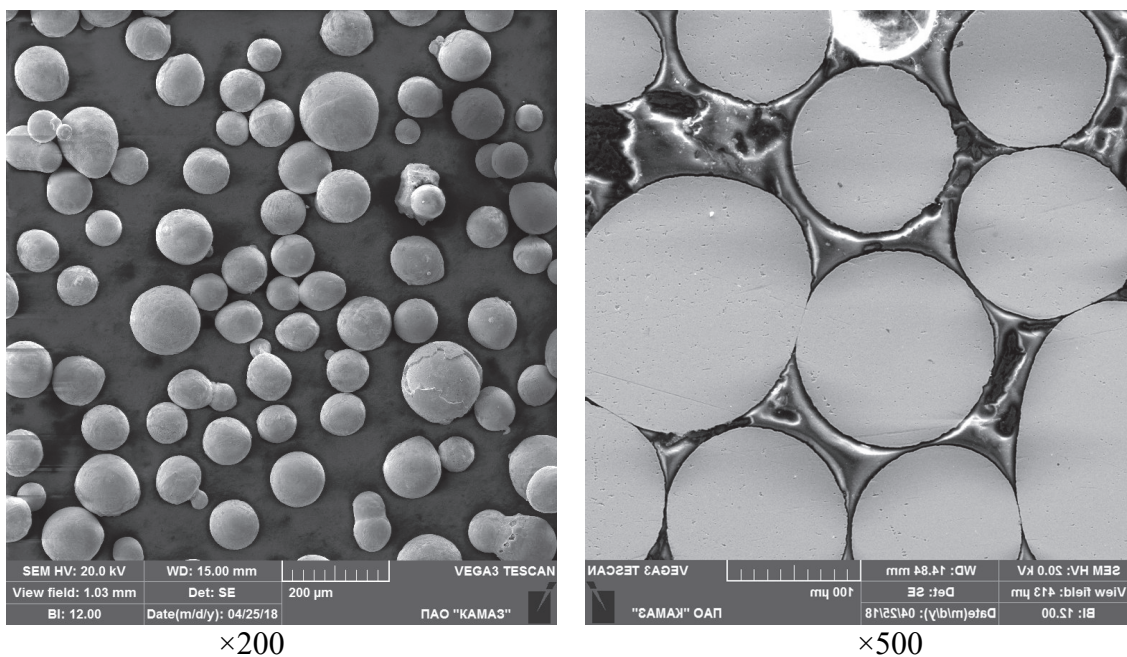


Рис. 2. Образец порошка, полученный плазменным распылением

Исследования микроструктуры порошков проводились в сечении частиц. Микроструктура частиц идентична и представляет собой малоуглеродистый мартенсит, в соответствии с рисунком 3.

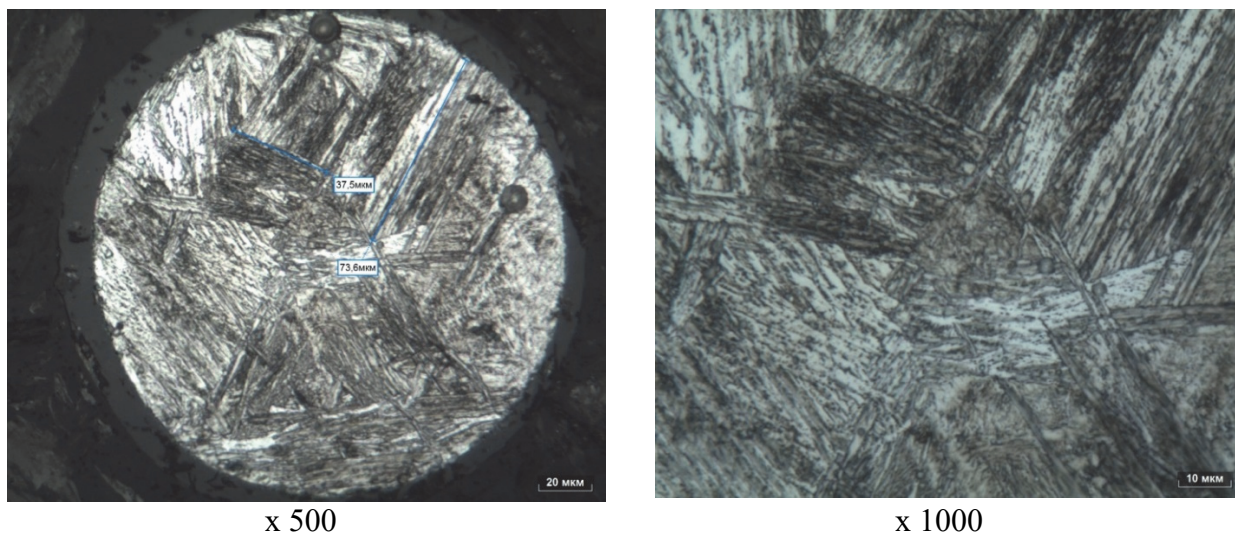


Рис. 3. Микроструктура частиц порошка

Микротвердость частиц измерялась по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 на микротвердомере «MicroMet 5104», при нагрузке 100 гс.

Микротвердость частиц порошков составляет:

- образец с усл. № 1 – 294 - 382 HV_{0,1};
- образец с усл. № 2 – 250 - 360 HV_{0,1}.

Выводы

Плазменное распыление позволяет получать металлический порошок размером 5-200мкм.

Разработанная установка обладает следующими преимуществами:

- Энергопотребление уменьшается на 20-30% по сравнению с газовым или водяным распылением, так как не нужно плавить металл большого объёма и поддерживать его температуру выше точки плавления на 300-400 0С, плавиться только небольшой участок проволоки и тут же распыляется;

- Потребление распыляемого газа уменьшается на 10-20%, так как распыляемый газ также является плазмообразующий и в результате этого более эффективно распыляет расплавленный металл;

- Образуется мелкодисперсная структура порошка, например, для LMD технологии, где плавиться только поверхностный слой порошка и сохраняется его микроструктура, приводит к увеличению прочностных характеристик конечных изделий.

- Широкий диапазон распыляемого материала и получение различных металлических (углеродистые, нержавеющие и инструментальные стали, алюминий, медь, титан и др. металлы) и керамических (оксидов, карбидов и нитридов) порошков на одном устройстве;

- Возможность получения любого объёма порошка: от нескольких килограммов до нескольких тонн;

- Возможность регулирование размера получаемого порошка от 5 до 200мкм, путем изменения газодинамических и энергетических параметров плазмотрона.

Литература

1. Az.T. Gabdrakhmanov, I.H. Israphilov, A.T. Galiakbarov, A.D. Samigullin, Al.T. Gabdrakhmanov. Improving the efficiency of plasma heat treatment of metals // Journal of Physics: Conference Series, Volume 669, 2016, Article number 012014.

2. Kashapov N.F., Sharifullin S.N. Hardening of the surface plasma jet high-frequency induction discharge of low pressure // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., Volume 86, Issue 1, 26 June 2015, Article number 012021.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

*М.Х. Гаджиев, Д.В. Терешонок, М.А. Саргсян,
М.В. Ильичев, Э.Е. Сон*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская 13, стр.2,
Москва*

takhach@mail.ru

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, плазмотрон, модификация поверхности, азотирование, теплофизические свойства, атомная энергетика

На основе исследований электрофизических характеристик потока низкотемпературной плазмы азота, методики верификации теплофизических свойств и установления закономерностей формирования структуры, фазового состава и свойств металла при воздействии плазмы на поверхность стали, определены режимы плазменного воздействия для модификации поверхности металлов и сплавов, используемых в различных приложениях, в том числе и в атомной энергетике.

Повышение сопротивления усталости и износостойкости деталей из стали является весьма актуальным в связи с непрерывно повышающимися требованиями к надежности и долговечности конструкций, особенно в отрасли атомной энергетике. Одним из перспективных направлений повышения эксплуатационной стойкости изделий является применение технологии плазменного модифицирования поверхности [1]. Плазменное воздействие приводит к поверхностному упрочнению стали при малой длительности пребывания металла в низкотемпературной плазме. Пребывание металла при температурах выше критических с высокой скоростью нагрева и охлаждения приводит к фазовым и структурным превращениям поверхности. Использование в качестве рабочего газа азота одновременно

с закалкой приводит к азотированию поверхностного слоя стали, повышающего уровень эксплуатационных свойств изделий [2-7].

Для исследования влияния плазменного потока плазмы на поверхность стали был использован экспериментальный стенд (рис.1) на основе генератора низкотемпературной плазмы (ГНП) азота с преобразователем потока и обрабатываемого образца из стали 60Г с сечением 50×50 мм и длиной 100 мм. Образец разрезался пополам в поперечном сечении для установки хромель-алюмелевых термопар. Термопары зачеканивались в предварительно высверленных отверстиях диаметром и глубиной 0.5 мм. Отверстия для термопар располагались на глубине 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 мм от поверхности с шагом 4 мм [8]. Преобразователь потока представляет собой гидродинамический переходный участок, в котором цилиндрическая струя низкотемпературной плазмы, вытекающая из расширяющегося канала ГНП, преобразуется в плоскую струю и подается на обрабатываемую поверхность изделия [5,6].

В качестве генератора низкотемпературной плазмы использовался плазмотрон (рис.2) постоянного тока с самоустанавливающейся длиной дуги, вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода [6, 9]. Выбор в пользу этого типа плазмотрона связан с тем, что такая конструкция обеспечивает горение дуги в ламинарном потоке при высокой скорости газа на входе в сопло, повышение устойчивости дуги во всем диапазоне изменения тока, при этом длина дуги уменьшается, а тепловые потоки в стенки становятся более равномерными, повышается эффективность нагрева рабочей среды при малых тепловых потерях в водоохлаждаемые части устройства. Кроме этого расширяющийся канал газоразрядного тракта ГНП обеспечивает явно выраженные возрастающие вольт-амперные характеристики (ВАХ) и большую область существования дуги по сравнению с каналом постоянного сечения (рис.3 и 4). Падающая ВАХ приводит к неустойчивостям работы ГНП, низкому КПД, из-за чего для достижения нужной среднетемпературной температуры плазмы на выходе необходимо вкладывать большую мощность, что влияет на ресурс, энергоэффективность и стабильность работы плазмотрона. В таких генераторах для стабилизации дуги и термоизоляции ее от стенок канала применяются пористый вдув, аксиальные потоки или закрутка газа, а также делаются различные полости, уступы, диафрагмы, межэлектродные вставки, что усложняет их конструкцию [10-13].

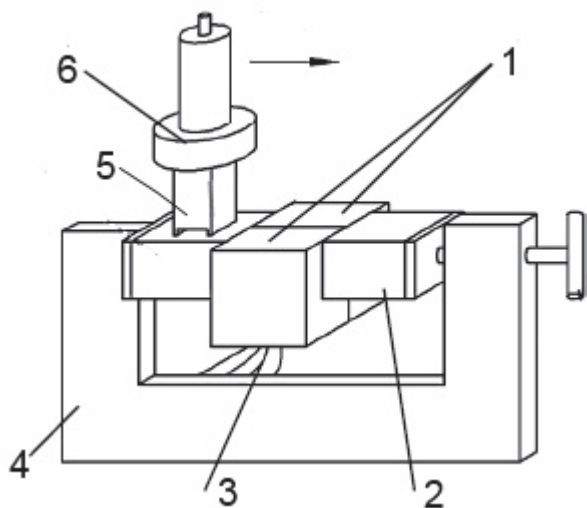


Рис.1. Схема экспериментального стенда: 1 – рабочее тело, 2 – проставка, 3 – термопарные провода, 4 – трубка, 5 – преобразователь потока, 6 – плазмотрон

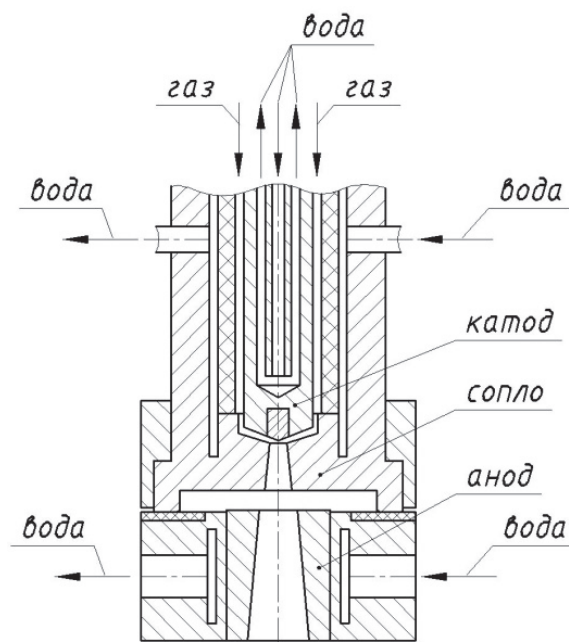


Рис.2. Конструктивная схема ГНП

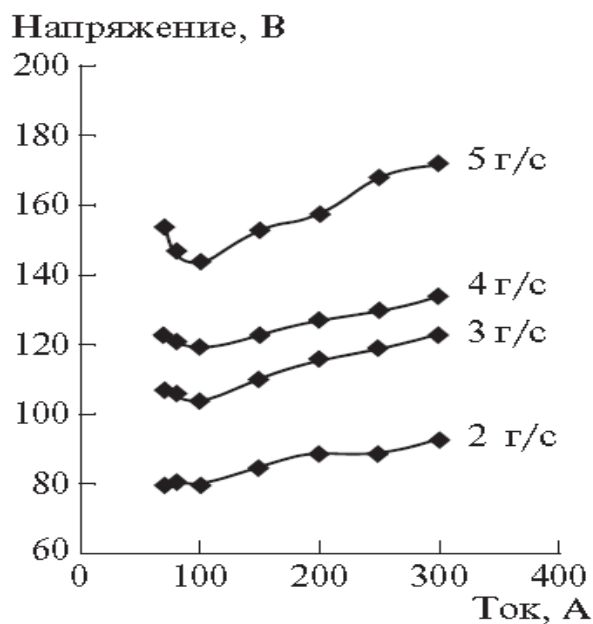


Рис. 3. Зависимость ВАХ от расхода азота для расширяющегося канала выходного электрода

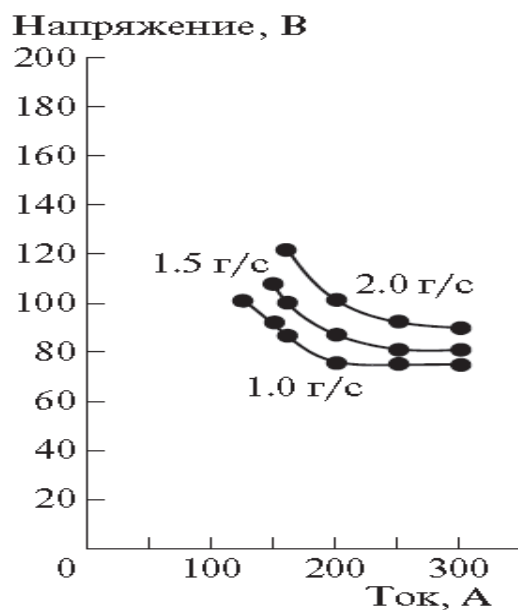


Рис. 4. Зависимость ВАХ от расхода азота для цилиндрического канала выходного электрода

При мощности дуги ГНП 30-40 кВт, температура набегающего на поверхность стали плазменного потока азота составляет ~4кК. Температура набегающего потока определялась спектрально, обработкой полученных данных программой Spesair ($T_e \sim 7500\text{К}$, для N_2^+

$T_{\text{поступ}}=T_{\text{колеб}}=T_{\text{вращ}}\sim 4100\text{K}$). Максимальный тепловой поток на поверхность при воздействии плазмы азота со скоростью 20-40 см/мин составляет $\sim 8000 \text{ кВт/м}^2$. Регистрация динамики изменения температуры на разных глубинах исследуемой стали позволило разработать методику верификации теплофизических свойств стали, основанной на решении трехмерного уравнения теплопроводности, в котором коэффициенты теплопроводности и теплоемкости являются функциями температуры. Уравнение решается численно с первым порядком точности по времени и вторым по пространству подобно тому, как это было сделано в работах [8, 14-15]. Расчетная сетка была равномерная по каждому направлению. Посредством изменения шага по пространству исследовалась сеточная сходимость. На боковых поверхностях и границах свободной от плазменного воздействия задавалось условие в виде излучения в соответствии с законом Стефана-Больцмана и степенью черноты на уровне 0.5-0.8. На нижней поверхности задавалось температура окружающей среды $T_0=300 \text{ K}$. Тепловой поток заливался в виде некоего профиля на основе аппроксимации экспериментальных данных. Для тестирования разработанной методики верификации теплофизических свойств также проводился эксперимент на установке по измерению коэффициента теплопроводности методом продольного теплового потока со сталью 60Г и 12Х18Н10Т [16]. Выбор стали 12Х18Н10Т связан с ее рекомендацией в качестве эталонного материала в исследованиях теплофизических свойств и широко применяющейся в материалах атомной энергетики [17]. Т.о. получено удовлетворительное совпадение между расчетами и экспериментом по измерению температуры на разной глубине от прогреваемой поверхности. Полученные в результате расчетов трехмерные нестационарные поля температур позволяют определить оптимальные параметры режима плазменного упрочнения изделий из стали.

Кратковременное воздействие плазмы азота на поверхность стали за один проход создает широкую полосу с однородным, твердым и износостойким упрочненным слоем. Установлено, что при повышении мощности нагрева, расхода газа и снижении скорости глубина зоны термического влияния (ЗТВ) возрастает. Снижение скорости обработки приводит к увеличению твердости упрочненной поверхности, тогда как при изменении мощности нагрева и расхода газа твердость существенно не изменяется. При исследовании микроструктуры термоупрочненного и переходных слоев (рис. 5 и 6) выявлено пять участков с различным типом микроструктуры: 1 – тонкий поверх-

ностный слой с аустенитной микроструктурой толщиной ~ 30 мкм. Наблюдается прорастание игл фермообразного мартенсита вглубь данного слоя; 2 – структура типа низкоотпущенного пакетного мартенсита со средней микротвердостью $H_{0,981}=6000$ МПа. Толщина слоя ~ 1 мм; 3 – зона неоднородной промежуточной структуры, представляющая собой смесь участков троостомартенсита с $H_{0,981}=4200$ МПа и бесструктурного мартенсита с $H_{0,981}=6120$ МПа (толщина этого слоя $\sim 0,8$ мм); 4 – промежуточная структура троостосорбита с $H_{0,981}=3370$ МПа толщиной $\sim 1,3$ мм; 5 – структура основного металла - сорбит отпуска с участками феррита по границам зерен с $H_{0,981}=3230$ МПа.

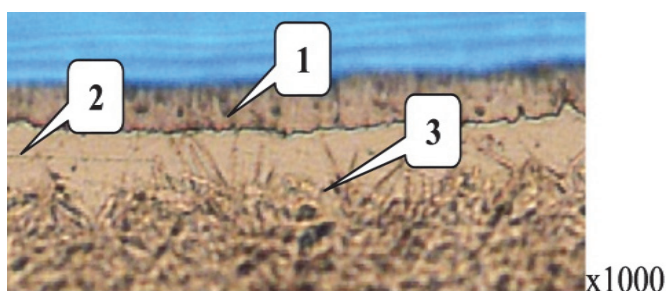


Рис. 5. Микроструктура поверхности упрочненной зоны: 1 – слой нитридов и оксидов; 2 – слой азотистого аустенита; 3 – слой фермообразного мартенсита

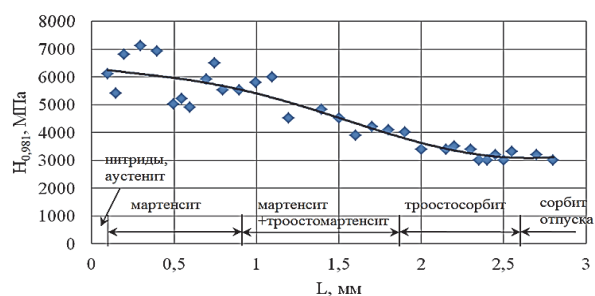


Рис. 6. Распределения микротвердости по глубине упрочненного слоя

При этом глубокая и плавная переходная зона, обеспечивает более прочное сцепление упрочненного слоя с основным металлом и является одной из причин повышенного сопротивления разрушению. Дополнительным фактором повышения уровня свойств упрочненной стали является релаксация напряжений, возникающих при эксплуатации, за счет фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в слое высокоазотистого аустенита.

На основе исследований физико-технических характеристик плазмотрона и установления закономерностей формирования структуры, фазового состава и свойств при воздействии потока низкотемпературной плазмы азота на поверхность стали, определены режимы плазменного воздействия для модифицирования поверхности металлов и сплавов, используемых в различных приложениях, в том числе и в атомной энергетике.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI60719X0323)

Литература

1. Исакаев Э.Х., Троицкий А.А., Тюфтяев А.С., Яблонский А.Э. Устройство для плазменной обработки изделия // Патент (РФ) на изобретение №2069131. Опубликовано 20.11.1996. Бюл.№ 32.
2. Балановский А.Е. Плазменное поверхностное упрочнение металлов. // Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. 180 с.
3. Гуляев А.П. Металловедение //6-е изд. М.: Металлургия. 1986. 544 с.
4. Исакаев М.-Э.Х., Тюфтяев А.С., Ильичев М.В., Филиппов Г.А. // Материаловедение. 2003. № 2. с. 52-55.
5. Ильичев М.В., Ливанова О.В., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А. // «Металлург». 2008. № 10. С.59-62.
6. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф. // ТВТ. 2010. том 48. № 1. С. 105-134.
7. Тюфтяев А.С., Мордынский В.Б., Желобцов Е.А. // Сталь. 2015. №10. С. 55-60.
8. Ильичев М.В., Мордынский В.Б., Терешонок Д.В., Тюфтяев А.С., Чикунов С.Е. // ТВТ. 2015. Том 53. № 1. С.193.
9. Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Гаджиев М.Х. //ФХОМ. 2016. №3.С.27-30.
- 10.Глебов И.А., Рутберг Ф.Г. Мощные генераторы плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 264 с.
- 11.Жуков М.Ф., Коротеев А.С., Урюков Б.А. Прикладная динамика термической плазмы. Новосибирск: Наука, 1975. 298 с.
- 12.Коротеев А.С., Миронов В.М., Свирчук Ю.С. Плазмотроны: конструкции, характеристики, расчет. М.: Машиностроение, 1993. 296 с.
- 13.Жуков М.Ф., Засыпкин И.М., Тимошевский А.Н. и др. Электродуговые генераторы термической плазмы. Низкотемпературная плазма. Т. 17. Новосибирск: Наука, СП РАН, 1999. 712 с.
- 14.Терешонок Д.В. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 352.
- 15.Терешонок Д.В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 3. С. 83.

16. Желобцов Е.А., Исакаев Э.Х., Пелецкий В.Э., Тюфтяев А.С. // ПТЭ. 2009. № 5. С.140.

17. Диков А.С., Киреев В.В., Горцев А.П., Кислицин С.Б., Нестерова А.Ю. // Вестник НЯЦ РК. 2011. № 3. С.77.

УДК 538.956

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Bi НА La НА ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА BiFeO_3

*А.Э. Рабаданова¹, С.Х. Гаджимагомедов¹, Н. М.-Р. Алиханов¹,
М.В. Ильичев²*

*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия¹
Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия²*

darkusch@mail.ru

Ключевые слова: керамика, феррит висмута, получение, замещения, структура и проводимость.

Аннотация. Исследована структура и проводимость σ_{ac} наноструктурированных керамик на основе BiFeO_3 при замещении Bi на La , полученных методом искрового плазменного спекания из нанопорошков. При 5% замещении Bi на La уменьшается до нуля количество примесных фаз ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). Установлено уменьшение объема элементарной ячейки и рост проводимости σ_{ac} при замещении.

Наиболее изученным и интересным представителем из класса мультферроиков является феррит висмута (BiFeO_3 или ВФО), имеющий ромбоэдрически искаженную структуру перовскита типа ABO_3 с пространственной группой $R3c$ [1, 2]. При комнатной температуре он проявляет интересные свойства – сегнетоэлектричество с температурой Кюри ($T_C \sim 1103$ К) и антиферромагнетизм с температурой Нееля ($T_N = 643$ К). Однако практическое применение его ограничивается, из-за возникающей спиновой структуры циклоидного типа с периодом 62 нм, препятствующей линейному магнитоэлектрическому эффекту. Для решения проблемы улучшения ферромагнитных и сегнетоэлек-

трических свойств исследователи предпринимают попытки замещения элементов в BiFeO_3 , в частности висмута. В работе приводятся результаты исследования структуры и проводимости σ_{ac} наноструктурированных керамик на основе BiFeO_3 при замещении Bi на La. Керамические образцы состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ с $x = (0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2)$ были получены методом [3] искрового плазменного спекания из нанопорошков [4].

На рисунке 1 представлены результаты исследования структуры керамик состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$. Фазовый анализ показал, что образец ВФО содержит менее 5% примесных фаз ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) при значениях 2θ из интервала от $\sim 27^\circ$ до $\sim 29^\circ$. Это количество уменьшается до нуля уже при 5% замещении Bi на La. Поскольку ионные радиусы Bi^{3+} и La^{3+} близкие, и соединения на основе La имеют «нелетучую природу», то, возможно, это уменьшение количества примесных фаз связано со стабилизацией структуры BiFeO_3 в процессе получения. Наблюдаемое на дифрактограммах смещение пиков по 2θ в сторону более высоких значений указывает на уменьшение объема элементарной ячейки.

На рисунке 2 приведена температурная зависимость проводимости σ_{ac} на частоте 100 кГц. Как видно, относительно керамики ВФО, проводимость σ_{ac} образцов с содержанием La возрастает. До температуры $\sim 350^\circ\text{C}$ она изменяется незначительно, а выше наблюдается ее резкое возрастание. Максимальное значение σ_{ac} при 500°C достигается для образца с 10% замещением Bi на La. Высокие значения σ_{ac} образцов, вероятнее, связаны с образованием различного рода дефектов структуры при спекании, наличие которых обуславливает дополнительные вклады в проводимость [3].

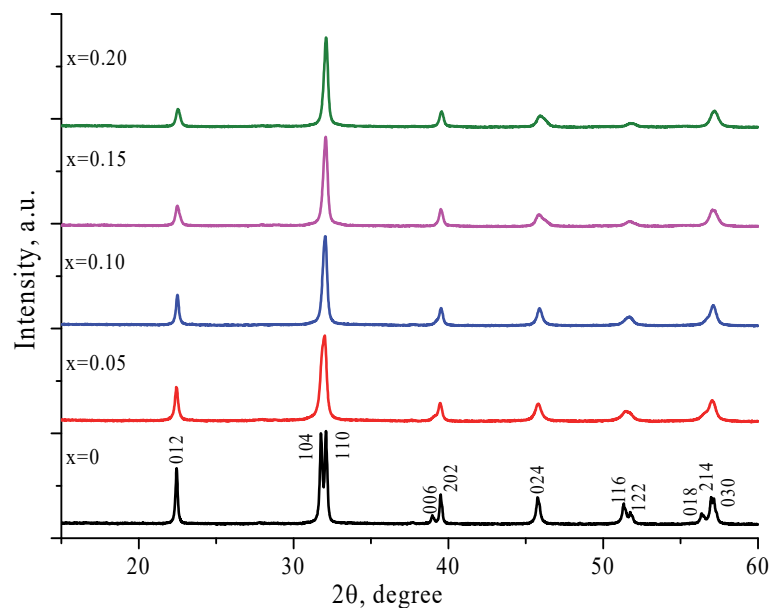


Рис. 1. Результаты дифракционного анализа образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2)

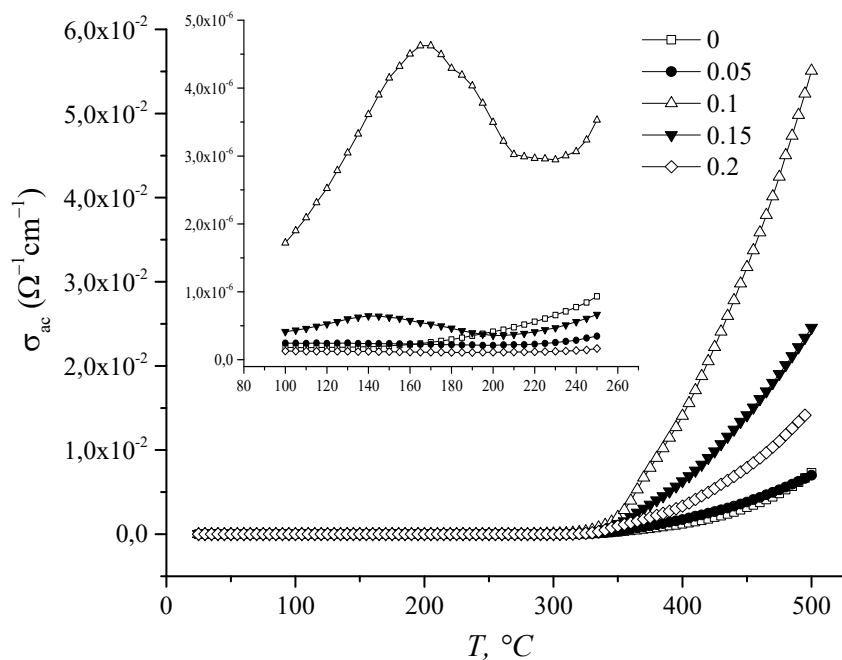


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости σ_{ac} керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и $0,2$)

Таким образом, наноструктурированные керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и $0,2$) были изготовлены из нанопорошков методом искрового плазменного спекания. Изучено влияние замещения La на структуру и проводимость керамик на основе феррита висмута. Показано, что образец ВFO содержит менее 5% примесных фаз, ко-

личество которых уже при 5% замещении Bi на La уменьшается до нуля. Проводимость σ_{ac} до температуры $\sim 350^\circ\text{C}$ изменяется незначительно, а выше наблюдается ее резкое возрастание. Максимальное значение σ_{ac} при 500°C достигается для образца с 10% замещением Bi на La.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-08-00242А, частично Гос. задания FZNZ-2020-0002 и проекта «УМНИК» 14057ГУ/2019.

Литература

1. Gil-González, E. Processing and properties of $\text{Bi}_{0.98}\text{R}_{0.02}\text{FeO}_3$ (R=La, Sm, Y) ceramics flash sintered at $\sim 650^\circ\text{C}$ in < 5 s / E. Gil-González, A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, R. Raj, L. A. Pérez-Maqueda // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Т. 103. – №. 1. – С. 136-144.

2. Morozovska, A. N. Building a free-energy functional from atomically resolved imaging: Atomic-scale phenomena in La-doped BiFeO_3 / A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, D. Chen, C. T. Nelson, S. V. Kalinin // Physical Review B. – 2019. – Т. 99. – №. 19. – С. 195440.

3. Садыков, С. А. Ас-электропроводность керамики BiFeO_3 , полученной методом искрового плазменного спекания нанопорошка / С. А. Садыков, Д. К. Палчаев, Ж. Х. Мурлиева, Н. М.-Р. Алиханов, М. Х. Рабаданов, С. Х. Гаджимагомедов, С. Н. Каллаев // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №. 9. – С. 1747-1753.

4. Алиханов, Н.М.-Р. Способ получения однофазного нанопорошка феррита висмута. / Н. М.-Р.Алиханов, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, Ж. Х. Мурлиева, Р. М. Эмиров, С. А. Садыков // Патент № 2641203 от 16.01.2018.

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА YBCO ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКОМ ПЛАЗМЫ СМЕСИ АРГОНА И КИСЛОРОДА

*С.Х. Гаджимагомедов¹, Д. К. Палчаев¹, М.Х. Гаджиев²,
Ж. Х. Мурлиева¹, П.М. Сайпулаев¹, Н.А. Демиров²*

*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия¹
Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия²*

darkusch@mail.ru

Ключевые слова: наноструктурированная керамика, YBCO, получение, золь-гель метод, воздействие, плазменный поток, структура, свойства.

Аннотация. Исследованы структура и свойства сверхпроводящей наноструктурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO) до и после воздействия при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение ~ 1 мин плазменным потоком смеси аргона и кислорода. Плазменная обработка поверхности, при положительном эффекте «уплотнения» зерен, приводит к изменениям индекса кислородной стехиометрии и среднего размера кристаллитов, а также снижению значения доли сверхпроводящей фазы. При этом характер $\rho - T$ изменяется от металлического на полупроводниковый, а температура $T_{с,нач}$ остается постоянной.

Введение

Интерес к сверхпроводящим керамикам на основе YBCO, как к классическим материалам не только в фундаментальном, но и в практическом плане, особенно для авиационного [1,2] применения, с каждым годом не ослабевает. На основе таких сверхпроводников создают: ограничители токов короткого замыкания [3], электроды в пьезоэлектрических резонаторах [4], магнитные подшипники [5], катушки [6], разные транспортные системы [7] и др. Для практического применения в виде постоянных магнитов, в основном, их изготавливают с объемной и кольцевой геометрией [8].

В последние 20 лет прикладываются усилия по текстурированному росту зерен для улучшения и усовершенствования свойств. При этом различными [9] методами изготавливают как плотные [10], так и пористые [11] образцы. Особое внимание уделяется высокопористым сверхпроводникам, получаемым наноструктурированием [12], в том числе и методом 3D-печати [13], в виде: пены [14], ткани из нанопроволок [15,16] и др. Подробный обзор по исследованиям сверхпроводников с пористостью выше 50% представлен в [17]. Для изготовления образцов с градиентной пористостью перспективны не только химические способы [12], но и методы, основанные на плазменной обработке [18, 19]. В работе приведены результаты исследования структуры и свойств наноструктурированного сверхпроводника состава YBCO, подвергнутого воздействию плазменным потоком смеси аргона и кислорода.

Методы

Наноструктурированная керамика состава YBCO с плотностью $\sim 3.1 \text{ г/см}^3$ изготовлена из порошка в один этап [12, 18] спекания. Нанопорошок, получали из водного раствора нитратов с добавлением глицерина ($\sim 0.7\%$ от раствора) и концентрированной азотной кислоты. Предварительная термообработка образованного осадка осуществлялась в течение 1 часа при температуре 350°C (исходный порошок – **П1**). Скоростью подъема составляла примерно 10°C/мин . Далее этот исходный нанопорошок нагревался до 915°C со скоростью $\sim 4.9^\circ\text{C/мин}$ (~ 2 часа) и выдерживали в течение 20 часов при этой температуре, далее за 2 часа снижали до 450°C со скоростью $\sim 3.8^\circ\text{C/мин}$ и выдерживали при ней в течение 5 часов (порошок – **П2**). Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось со скоростью $\sim 1.5^\circ\text{C/мин}$.

После термообработки порошок прессовался под давлением не более 40 МПа. Режим спекания образца (керамика – **К1**) был выбран следующий: нагревание со скоростью $\sim 0.75^\circ\text{C/мин}$ до 920°C , выдержка при ней в течение 1 часа, далее за 2 часа снижение до 450°C со скоростью $\sim 3.9^\circ\text{C/мин}$, выдержка при ней в течение 5 часов и охлаждение до комнатной температуры со скоростью $\sim 1.5^\circ\text{C/мин}$. Процесс насыщения кислородом керамического образца осуществлялся при температуре 450°C . Установлено в [12], что для таких образцов наноструктурированной керамики, изготовленных из порош-

ков по указанному методу, наблюдаются наномасштабные структурные неоднородности на атомарном уровне.

Дифракционный анализ состава наноструктурированной керамики проводился на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 (длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$, программное обеспечение HighScore Plus). Размер кристаллитов определялся по ширине пиков методом Шеррера. Плазменная обработка осуществлялась при следующих характеристиках: среда – смесь аргона и кислорода, скорость подачи газа $\sim 1 \text{ г/сек}$, ток $\sim 300 \text{ А}$, напряжение до 27 В , температура $\sim 600^\circ\text{C}$ и длительность $\sim 1 \text{ мин}$. Обозначение образца керамики после воздействия потоком плазмы – **К2**.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены дифрактограммы для порошков **П1** и **П2**, а также наноструктурированных керамик **К1** и **К2**. Как видно, порошок **П1** в основном состоит из оксидов меди, иттрия и бария, однако присутствует до $\sim 21\%$ фаза со стехиометрией $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$.

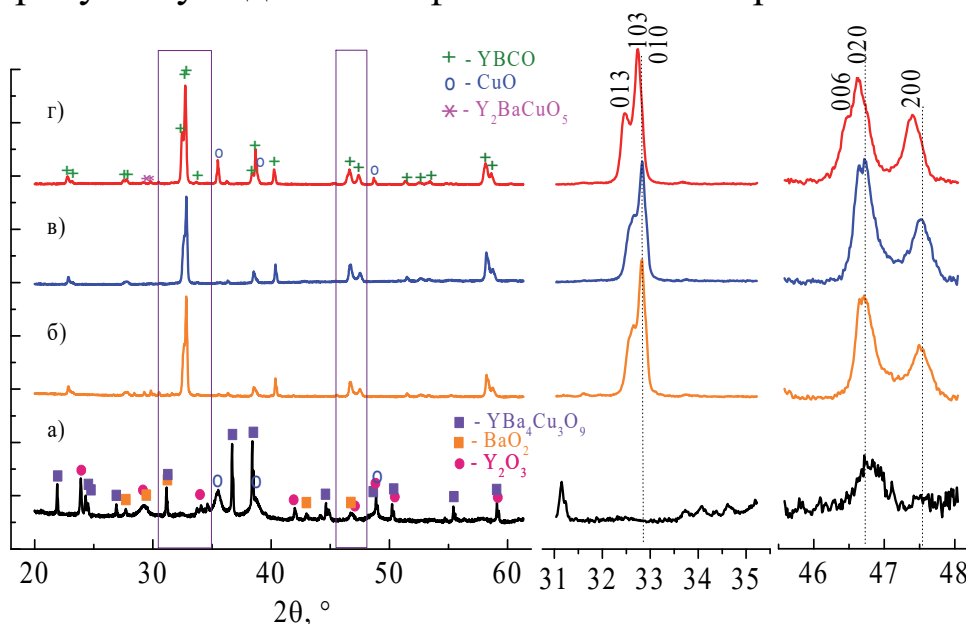


Рис. 1. Дифрактограммы для порошков **П1** – а), **П2** – б), керамик **К1** – в) и **К2** – г)

Последующая термообработка при $\sim 915^\circ\text{C}$ в течение 20 часов привела к формированию (в порошке **П2**) сверхпроводящей фазы YBCO с индексом по кислороду ~ 6.96 до $\sim 91\%$ и несверхпроводящей фазы Y_2BaCuO_5 до $\sim 9\%$. При этом керамика **К1** после спекания при 920°C состоит из фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ почти на 100% . Дополнительные рефлексы для **К1** на рентгенограммах не наблюдаются. По-

сле обработки плазменным потоком при $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение ~ 1 мин керамика **К2** на $\sim 84\%$ состоит из фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ и фазы оксида меди – на $\sim 16\%$. Однако на рентгенограмме (рис.1. г) наблюдаются незначительные пики, которые трудно идентифицируются. Воздействие плазменным потоком (рис. 1 в и г), наряду с увеличением разрешения рефлекса (013), для керамики **К2** приводит к смещениям примерно на 0.1° пиков (013) и (103) в область меньших значений углов. На это же величину для **К2** также смещается (см. рис. 1 в и г) положения рефлексов (006), (020) и (200), ответственных за содержание кислорода. При этом средний размер кристаллитов, рассчитанный по значениям полуширины рефлексов, для керамик **К1** и **К2** составляет: ~ 52 и ~ 56 нм соответственно.

Исследования морфологии для порошков (**П1** и **П2**) и керамик (**К1** и **К2**) приведены на рисунке 2. Как видно (рис. 2 а и б), после термообработки при $\sim 915^\circ\text{C}$ не только сформировалась фаза YBCO , но произошла рекристаллизация исходного аморфного осадка. Хотя термообработка осуществлялась при достаточно высоких температурах, однако остаются наноразмерные зерна. При этом содержание Y уменьшилась в ~ 1.5 раза, количество Ba увеличилось ~ 3.6 раза, а Cu и O снизилось примерно 1.2 раза. Для порошка **П2** содержание элементов, в среднем, составляет: $\text{Y} - 8.3\%$; $\text{Cu} - 12.7\%$; $\text{Ba} - 29.5\%$; $\text{O} - 49.6\%$.

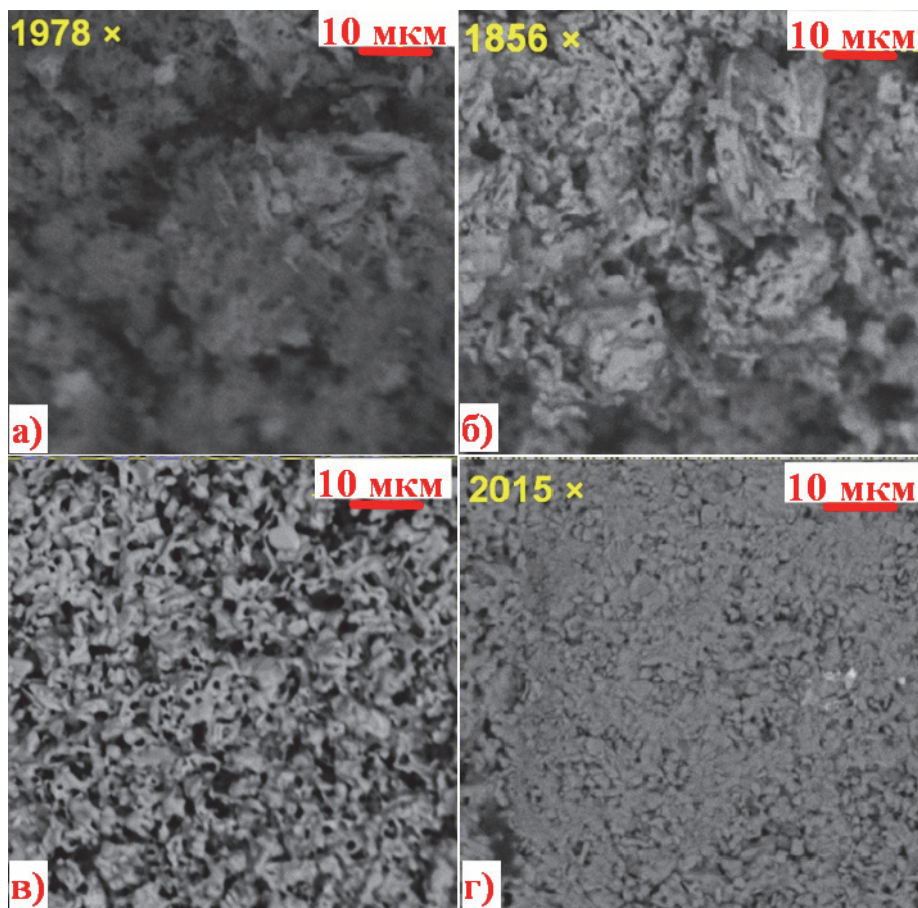


Рис. 2. Морфологии для порошков П1 – а), П2 – б), керамик К1 – в) и К2 – г)

Для образца К2, в отличие от К1, наблюдаются (рис. 2 в и г) на поверхности области незначительно уплотнения зерен. При этом плотность после воздействия плазмой увеличилась с 3.1 г/см^3 до 3.5 г/см^3 , в основном, за счет поверхностного слоя.

На рисунке 3 представлены результаты исследования элементного анализа для керамик К1 и К2, до и после воздействия плазмой. Соответственно для них содержание элементов, в среднем, следующее: Y – 8.8%, Cu – 12.1%, Ba – 26.9%, O – 51.1% и Y – 8.2%, Cu – 12.7%, Ba – 32.0%, O – 47.1%, а содержание углерода менее $\sim 1\%$.

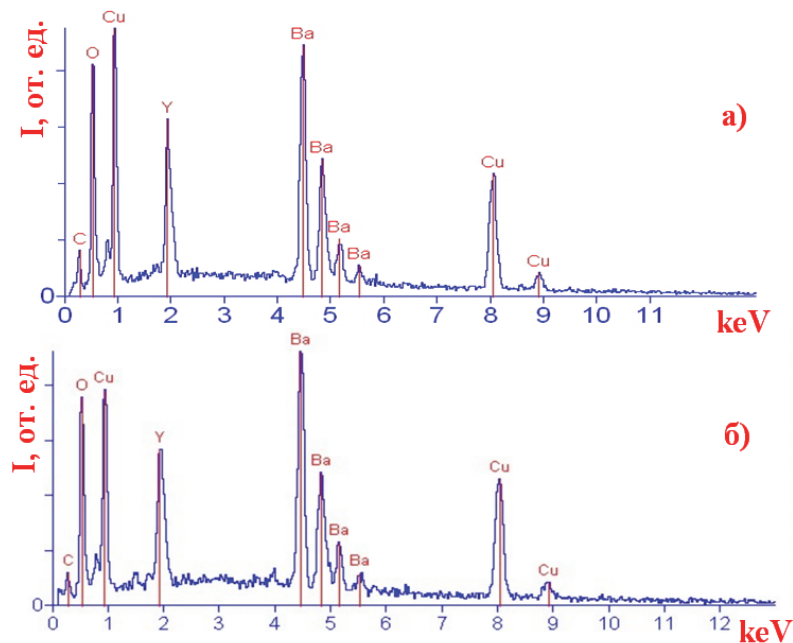


Рис. 3. Элементный анализ для керамик **К1** – а) и **К2** – б)

Зависимости электросопротивления от температуры ($\rho - T$) в области сверхпроводящего перехода для керамик **К1** и **К2** приведены на рисунке 4.

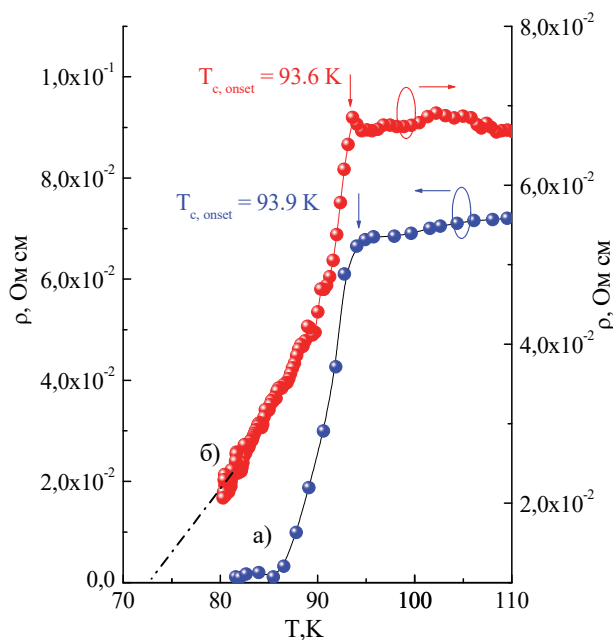


Рис. 4. Температурные зависимости ρ для керамики **К1** – а) и **К2** – б)

В результате воздействия характер зависимости $\rho - T$ изменился от металлического на полупроводниковый. При этом среднее значение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в интервале

300-110К для керамики **К1** равно $\sim 1.6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, а для **К2** – примерно $-1.02 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

Воздействие не привело к существенным изменениям температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние ($T_{с,нач.}$). Для керамик **К1** и **К2** величина $T_{с,нач.}$ составляет $\sim 93.9\text{K}$ и $\sim 93.6\text{K}$ соответственно. Однако, конец перехода в сверхпроводящее состояние ($T_{с,кон.}$) после воздействия увеличивается на $\sim 15\text{K}$ и для керамики **К2** составляет $\sim 70\text{K}$ (значение экстраполированное).

Выводы

Кратковременная плазменная обработка при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ поверхности образца наноструктурированной керамики YBCO в течение ~ 1 мин, при положительном эффекте «уплотнения» зерен, приводит к изменениям индекса кислородной стехиометрии и среднего размера кристаллитов, а также снижению значения доли сверхпроводящей фазы. При воздействии характер $\rho - T$ изменился от металлического на полупроводниковый. Среднее значение ТКС в интервале 300-110К для керамики **К1** равно $\sim 1.6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, а для **К2** – примерно $-1.02 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$. Воздействие не привело к существенным изменениям температуры $T_{с,нач.}$

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-08-00092а и частично Гос. задания FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Tangudu, J. Analytical Model and Design Space Studies a Superconducting Machine for an Aircraft Application / J. Tangudu, Z. Tao, P. Kshirsagar // AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum. – 2020. – С. 3549.
2. Bai, M. Effect of Composite Superconductor Structure on Dynamic Properties of Superconducting Interface and Formation in Space Application / M. Bai, W. Yang, D. Liao, D. Song, H. Tang // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2020. – Т. 33. – №. 3. – С. 599-607.
3. Ushakov, A.V. Investigation of the nanocomposite material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{ZrO}_2$ as a resistive superconducting fault-current limiter / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, V.G. Demin, A.A. Shaihadinov, A.I. Demchenko, E.P. Bachurina // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Т. 30. – №. 16. – С. 15592-15598

4. Nurgaliev, T. Estimation of HTS electrodes properties for use in piezoelectric resonators / T. Nurgaliev, M. Beshkova // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – T. 1492. – №. 1. – C. 012016.

5. Antončík, F. Radial and axial stiffness of superconducting bearings based on YBCO single-domain bulks processed with artificial holes / F. Antončík, M. Lojka, T. Hlásek, V. Bartůněk, I. Valiente-Blanco, J. L. Perez-Diaz, O. Jankovský // Superconductor Science and Technology. – 2020. – T. 33. – №. 4. – C. 045010.

6. Chen, J. Investigation and Analysis of Turn-to-turn Contact Resistance of a No-insulation YBCO Pancake Coil Under Time-varying / J. Chen, J. Fang, J. Geng, J. Ma, H. Wang, L. Fang, J. Gawith, T.A. Coombs // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2020. – C. 1353688.

7. Zhang, H. Electromagnetic Analysis of YBCO Superconducting Cables With High Current Transporting for Electric Devices / H. Zhang, J. Zhu, W. Yuan, M. Qiu, S. Fu, S. Rao, W. Yang, M. Zhang // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 26, no. 7, pp. 1-4, Oct. 2016, Art no. 4804604, doi: 10.1109/TASC.2016.2582659.

8. Floegel-Delor, U. Strictly application-oriented REBCO bulk fabrication / U. Floegel - Delor, T. Riedel, P. Schirrmeister, R. Koenig, V. Kantarbar, M. Liebmann, F. N. Werfel // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – T. 1559. – №. 1. – C. 012046.

9. Haider, H. M. J. Effect of Composition and Dielectric Properties for (YBCO) Superconductor Compound in Different Preparation Methods / H. M. J. Haider, K. A. Jasim // Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science. – 2020. – T. 33. – №. 1. – C. 17-30.

10. Pavan Kumar Naik, S. Production of Sharp-Edged and Surface-Damaged Y_2BaCuO_5 by Ultrasound: Significant Improvement of Superconducting Performance of Infiltration Growth-Processed $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ Bulk Superconductors / S. Pavan Kumar Naik, M. Miryala, M. R. Koblichka, A. Koblichka-Veneva, T. Oka, M. Murakami // ACS omega. – 2020. – T. 5. – №. 12. – C. 6250-6259.

11. Koblichka, M. R. Porous high-Tc superconductors and their applications / M. R. Koblichka, A. Koblichka-Veneva // AIMS Mater. Sci. – 2018. – T. 5. – C. 1199-1213.

12. Гаджимагомедов, С.Х. Синтез нанопорошков YBCO и свойства керамик на их основе / С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев,

Н.А. Палчаев, М.Ю. Пресняков, Р.Н. Ризаханов // Кристаллография, том 64, № 3. 2019. С. 451-455.

13. Mendes, D. Low-cost and high-performance 3D printed YBCO superconductors / D. Mendes, D. Sousa, A. C. Cerdeira, L. C. Pereira, A. Marques, J. Murta-Pina, A. Pronto, I. Ferreira // *Ceramics International*. – 2020 (In Press).

14. Koblischka, M. R. Superconducting YBCO foams as trapped field magnets / M. R. Koblischka, S. P. K. Naik, A. Koblischka-Veneva, M. Murakami, D. Gokhfeld, E. S. Reddy, G. J. Schmitz // *Materials*. – 2019. – Т. 12. – №. 6. – С. 853.

15. Duarte, E.A. Electrospinning of superconducting YBCO nanowires. / E. A. Duarte, N.G. Rudawski, P. A. Quintero, M. W. Meisel, J. C. Nino // *Superconductor Science and Technology*. – 2014. – Т. 28. – №. 1. – С. 015006.

16. Koblischka, M. R. Microstructure and properties of superconducting, ferromagnetic and hybrid nanowire networks of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. / M. R. Koblischka, A. Koblischka-Veneva, X. L. Zeng, T. Karwoth // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 625. – №. 1. – С. 012028.

17. Гохфельд Д. М., Коблишка М. Р., Коблишка-Венева А. Высокпористые сверхпроводники: синтез, исследования и перспективы / Д. М. Гохфельд, М. Р. Коблишка, А. Коблишка-Венева // *Физика металлов и металловедение*, 2020. –Т.121. – № 10. – С. 1026–1038.

18. Rabadanova, A. E. Structure and properties of YBCO before and after the short-term exposure of the plasma flow / A. E. Rabadanova, S. K. Gadzhimagomedov, D. K. Palchaev, M. H. Gadzhiev, G. B. Ragimkhanov, N. A. Demirov // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1385. – №. 1. – С. 012028.

19. Gadzhimagomedov, S. K. Changes in the surface structure of nanostructured ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ after exposure to a plasma stream / S. K. Gadzhimagomedov, D. K. Palchaev, J. K. Murlieva, M. K. Gadzhiev, G. B. Ragimkhanov, N. A. Demirov, R. M. Emirov, A. E. Rabadanova, P. M. Saypulaev // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1588. – №. 1. – С. 012009.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТОЙ СИСТЕМЫ Fe_3Sn_2 - α - $Fe(Sn)$, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

А.К. Жубаев, С.К. Ереженова, А.А. Карасаева

Актюбинский региональный университет им.К.Жубанова

mosslab.kz@mail.ru

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, интерметаллид, фазовое превращение, Fe-Sn, мессбауэровская спектроскопия, термическая стабилизация

Аннотация. Методами мессбауэровской спектроскопии исследованы тонкие фольги армко-железа с оловянным покрытием, нанесенным методом ионно-плазменного напыления, подвергнутые изотермическим отжигам при 650°C. Выявлено образование интерметаллидных соединений FeSn и Fe_3Sn_2 , а также твердого раствора атомов олова α -Fe(Sn). Показана возможность получения термически стабильной слоистой пространственно неоднородной системы Fe_3Sn_2 - α -Fe(Sn).

Введение

При воздействии высоких температур на покрытия инициируются процессы, обусловленные взаимной диффузией компонентов покрытия и материала основы [1-2]. В этом случае в приповерхностных слоях обнаруживаются все фазы данной бинарной системы. Термодинамический подход [3] для решения проблемы химической совместимости жаростойких поверхностных слоев с жаропрочными сплавами предполагает определение состава и фазово-структурных состояний для подложки и покрытия, вследствие чего обеспечивается отсутствие градиентов химических потенциалов для всех компонентов сплава при данной температуре. В таком случае, покрытие и основа находятся в равновесном состоянии и обладают различными функциональными свойствами.

Бинарная система Fe-Sn характеризуется наличием на диаграмме состояния с повышением температуры областей существования твердого раствора олова в железе α -Fe(Sn) с различными интерметаллическими соединениями [4]. Поэтому система Fe-Sn является одна из немногих систем, которую можно использовать как модельную для получения термически стабильного покрытия, состоящего из интерметаллида на подложке, представляющего собой твердый раствор.

В работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn проведены исследования термически индуцированных процессов фазообразования в двухслойных системах Sn-Fe.

Методы

На одну из сторон специально подготовленных фольг α -Fe (≈ 8 мкм) методом магнетронного распыления были нанесены слои олова (≈ 4 мкм). Толщины слоёв подбирались так, чтобы средняя по всему объёму образца концентрация атомов олова находилась в двухфазной области фазовой диаграммы, которая состоит из раствора α -Fe(Sn) и интерметаллида. Температура термических отжигов ($T_{\text{отж}}=650^\circ\text{C}$) была выбрана, опираясь на результаты исследований [5] слоистой системы, подвергавшейся изохронному термическому отжигу в широком интервале температур. В работе после каждого отжига снимались мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn в геометрии «на поглощение» при комнатной температуре. Обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проводилась методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров и методом модельной расшифровки, реализованных в программном комплексе MSTools [6].

Результаты и обсуждение

Были проведены исследования данной слоистой системы с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . На рис.1а представлены спектры слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(8 мкм) после последовательных изотермических отжигов при температуре 550°C . Видно (рис.1а), что после 0,5 ч отжига на фоне интенсивных 6 линий от α -Fe появились парциальные спектры другой магнитоупорядоченной фазы. На следующем этапе (после отжига в течение 1 ч) в спектре обнаруживается некоторый рост сателлитных линий вблизи интенсивных крайних рефлексов от α -Fe и исчезновение резонансных линий вновь образованной фазы. С увеличением продолжительности отжига картина практически не меняется.

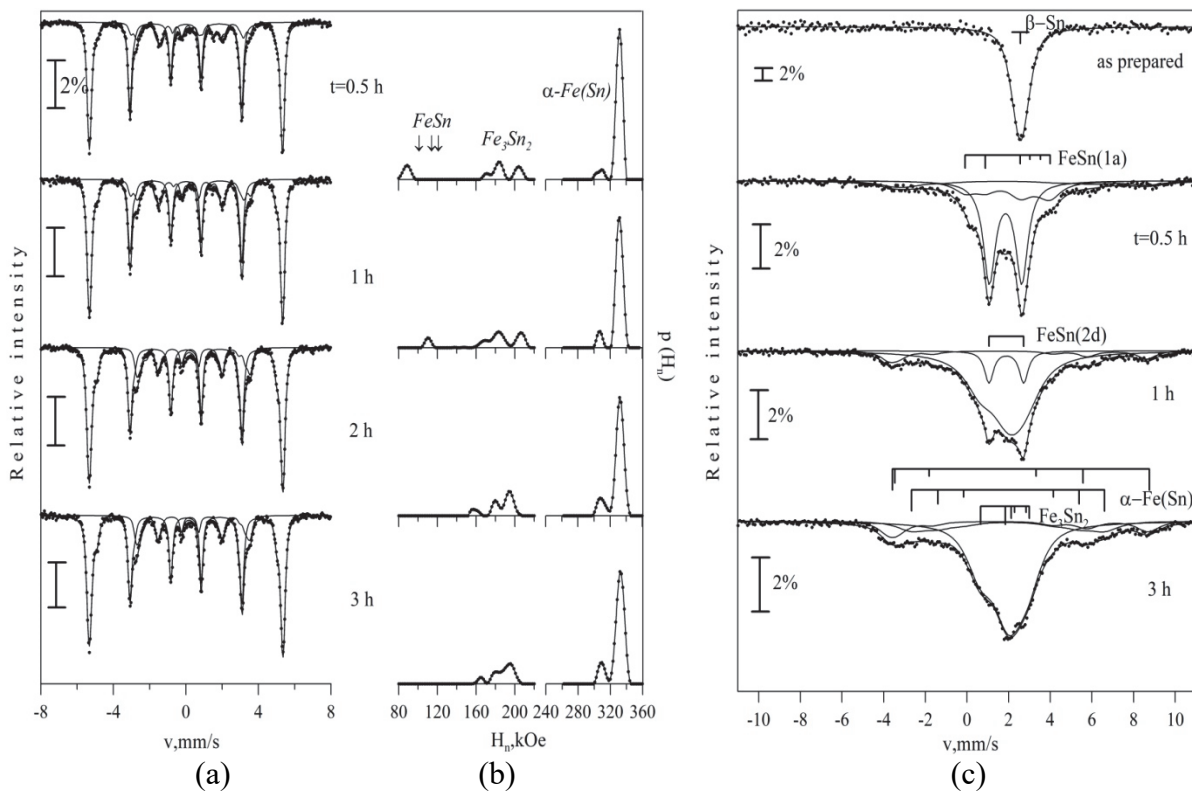


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe (a) и ^{119}Sn (c), а также результат восстановления (b) функций распределения эффективного магнитного поля H_n (на ядрах ^{57}Fe) после последовательных изотермических отжигов

В одних из первых работ [7, 8] по изучению соединения FeSn с помощью эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe было доложено, что спектр данного интерметаллида представляет собой одиночный зеемановский секстет с внутренним магнитным полем ~ 110 кЭ. Полученные данные по изомерному сдвигу δ и квадрупольному расщеплению Δ сильно различаются. Это обусловлено как качеством экспериментальных спектров, так и недостаточно развитым математическим аппаратом для обработки спектров. Однако, в работе [9] было показано, что атомы железа в соединении FeSn занимают три эквивалентные позиции (h_1 , h_2 и h_3), которым соответствуют зеемановские секстеты с $\delta = 0,68 \pm 0,02$ мм/с (относительно нитропруссиды натрия), $\Delta = -0,45 \pm 0,02$ мм/с и внутренними полями на ядре $H_1 = 120,9 \pm 1,5$ кЭ, $H_2 = 113,6 \pm 1,5$ кЭ и $H_3 = 101,4 \pm 1,5$ кЭ, соответственно.

Учитывая вид экспериментальных спектров, обработка была проведена методом восстановления двух функций распределения магнитного поля H_n в интервалах $80 \text{ кЭ} \leq H_n \leq 220 \text{ кЭ}$ и $260 \text{ кЭ} \leq H_n \leq 360 \text{ кЭ}$. На рис.1 b видно, что восстановленная первая функция распределения для слоистой системы Sn-Fe после 0.5 ч отжига имеет полимодальный

вид. С увеличением времени отжига мода в области 100 кЭ смещается и в дальнейшем исчезает, а вид распределения в области 160-220 кЭ существенных изменений не претерпевает. Стрелками показаны значения полей, характерных для FeSn [9]. Очевидно, что вновь образовавшаяся фаза является интерметаллидом FeSn.

В работе [10] методами мессбауэровской спектроскопии было исследовано соединение Fe₃Sn₂. Для метода на ядрах ⁵⁷Fe определены параметры: $\delta=0.37\pm 0.01$ мм/с (относительно Fe), $2\varepsilon=0.21\pm 0.02$ мм/с, $H_n=196\pm 3$ кЭ. Учитывая изложенное, предварительно моды в интервале 160-220 кЭ были отнесены к интерметаллиду Fe₃Sn₂.

Распределение в интервале полей 260÷360 кЭ имеет двухмодальный вид с локальными максимумами ~310 кЭ и ~330 кЭ, которые соответствуют атомам Fe в твердом растворе α -Fe(Sn) с 1 атомом Sn в ближайшем окружении и атомам Fe без атомов примеси в первой координационной сфере, соответственно. Согласно фазовой диаграмме [4] бинарной системы Fe-Sn растворимость олова в железе при 650°C превышает 3 ат. %.

Были проведены исследования данной слоистой системы с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ¹¹⁹Sn (рис.1с). Видно, что при нанесении покрытия любые диффузионные процессы были исключены и мессбауэровский спектр двухслойного образца представляет собой синглетную линию от ядер ¹¹⁹Sn в β -Sn. Уже после первого отжига в спектре наблюдаются существенные изменения, которые происходят вплоть до отжига в течение 3 ч. Увеличение продолжительности термической обработки не повлияли на вид экспериментального спектра.

В работе [9] приведены результаты мессбауэровских исследований на ядрах ^{119m}Sn антиферромагнитного соединения FeSn при температурах от 77 К до температуры магнитного перехода. Заселенность атомами Sn 1(a) и 2(d) позиций соотносятся как 1:2. Мессбауэровские параметры при комнатной температуре: $\delta=1.97\pm 0.05$ мм/с, $2\varepsilon=1.72\pm 0.10$ мм/с и $\delta=2.14\pm 0.05$ мм/с, $2\varepsilon=-2.82\pm 0.10$ мм/с, $H_n=14.4\pm 1.5$ кЭ. Интерметаллическое соединение Fe₃Sn₂ исследовано методом [11] мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119m}Sn между 5 и 670 К. Установлено, что при комнатной температуре данный интерметаллид имеет параметры: $\delta_1=1.92$ мм/с, $2\varepsilon_1=1.62$ мм/с, $H_1=52$ кЭ; $\delta_2=1.79$ мм/с, $2\varepsilon_2=-1.04$ мм/с, $H_2=15.5$ кЭ.

На рис.1с показаны положения линий спектров для FeSn и Fe₃Sn₂. Также представлены положения линий спектров для твердо-

го раствора α -Fe(Sn) [12]. Видно, что вновь образованные фазы можно идентифицировать как интерметаллидные соединения FeSn и Fe₃Sn₂ и твердый раствор α -Fe(Sn).

На основании результатов обработки мёссбауэровских спектров были получены зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров образцов различных фаз от времени отжига (рис.2). Для достаточно тонких образцов интенсивность спектра пропорционально числу мёссбауэровских ядер. Тогда из предположения равенства вероятности эффекта Мёссбауэра для различных фаз следует, что на рис.2 представлена зависимость относительного содержания фаз в атомных единицах железа и олова.

На рис.2а видно, что после 0.5 ч отжига относительное содержание интерметаллидов FeSn и Fe₃Sn₂ составляет $\approx 7\%$ и $\approx 17\%$, соответственно. Последующие отжижки приводят к распаду интерметаллида FeSn и увеличению относительного вклада второго интерметаллида. В дальнейшем вклады интерметаллида Fe₃Sn₂ и твердого раствора α -Fe(Sn) стабилизируются. Данная тенденция (появление с последующим распадом интерметаллида Fe-Sn и стабилизация Fe₃Sn₂ с α -Fe(Sn)) имеет место и для зависимостей относительных интенсивностей I парциальных мёссбауэровских спектров ядер ¹¹⁹Sn (рис.2б).

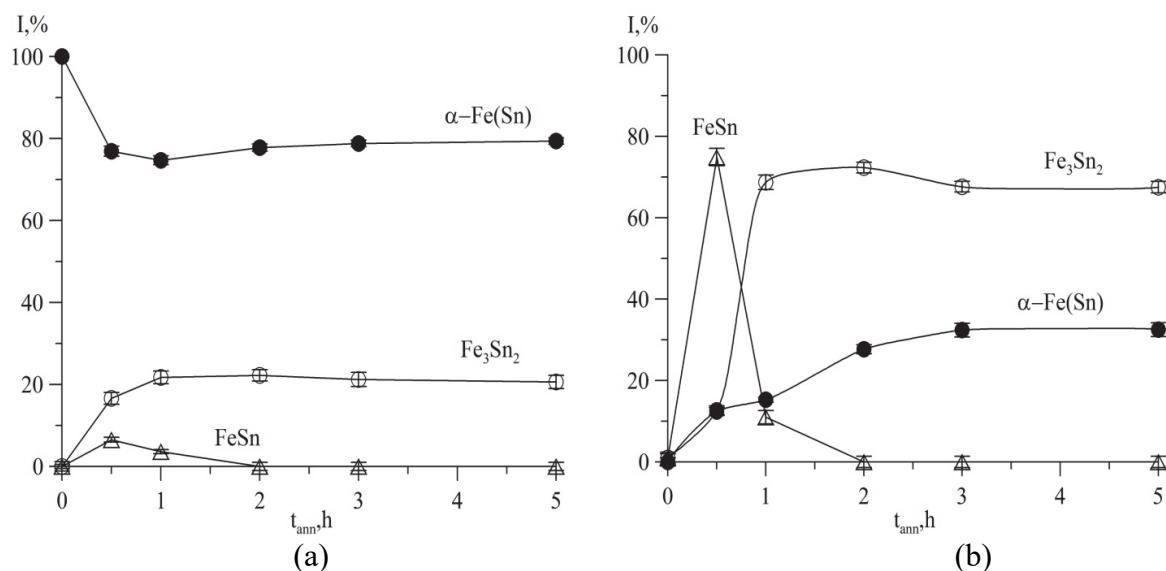


Рис.2. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных мёссбауэровских спектров ядер ⁵⁷Fe (а) и ¹¹⁹Sn (б) в образующихся фазах от времени термического отжига при 650°C

Таким образом, после изотермических отжигов слоистой системы Sn(4 мкм)-Fe(8 мкм) при 650°C вначале в результате взаимной диффузии имеет место растворение атомов олова в матрице железа и образование интерметаллических соединений FeSn и Fe₃Sn₂, а также твердого раствора атомов олова α-Fe(Sn). С увеличением продолжительности термообработки наблюдается стабилизация образовавшейся слоистой пространственно неоднородной системы Fe₃Sn₂-α-Fe(Sn).

Выводы

В результате проведенных исследований выявлено образование термически стабильной пространственно неоднородной системы Fe₃Sn₂-α-Fe(Sn).

Литература

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков – М., Металлургия, 1986. – 480 с.
2. Коломыйцев П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов / П.Т. Колмыцев – М., Металлургия, 1991. – 240 с.
3. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л. Физические основы ионных технологий создания стабильных многослойных металлических материалов / К.К. Кадыржанов – Алматы, 2001. – 315 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т, Т.2 / Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М., Машиностроение, 1997. – 1024 с.
5. Zhubaev A.K. Study of thermal stabilization of an intermetallic compound-α-Fe(Sn) solid solution layered system / A.K. Zhubaev, V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov // The Physics of Metals and Metallography. – 2010. Vol. 109, No.5. – pp. 461–468.
6. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем / В.С. Русаков – Алматы, 2000. – 431 с.
7. Yamamoto H. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. Vol.21. P.1058.
8. Djega-Mariadassou C. et al, Nuovo Cimento, 1966, vol.46, No 1, p.35.
9. Kulshreshtha S.K., Raj P. // J. Phys. F: Metal Phys. 1981. Vol.11. P.281.
10. Ichiba S. et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, vol.41, No 11, p.2791.
11. Le Caer G. et al, J. Phys. F: Met. Phys., 1979, vol.9, No 9, p.1905.
12. Vincze I. and Aldred A.T., Phys. Rev., 1974, vol.9, p.3845.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
И СОСТАВ ПЛАЗМЫ В СМЕСЯХ
Cl₂+O₂ и HBr+O₂**

А.М. Ефремов¹, К.-Н. Кwon², Д. Е. Башмакова¹, Д. С. Травкина¹

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

²Korea University

amefremov@mail.ru

Ключевые слова: плазма, кинетика, скорость реакции, ионизация, диссоциация.

Проведено исследование кинетики и механизмов плазмохимических процессов, формирующих стационарные электрофизические параметры и состав плазмы в смесях Cl₂+O₂ и HBr + O₂ переменного начального состава. Установлено, что увеличение доли кислорода в условиях $p = \text{const}$ оказывает влияние на кинетику процессов при электронном ударе через изменение средней энергии (температуры) и концентрации электронов. Выявлены ключевые реакционные механизмы, определяющие кинетику атомов хлора и брома. Показано, что в смеси HBr + O₂ заметную роль играют процессы ступенчатой диссоциации молекул HBr и Br₂ при их взаимодействии с атомами кислорода и гидроксил-радикалами.

Введение

Плазма галогенсодержащих газов активно используется в технологии микро- и нано-электроники для размерного травления (структурирования) функциональных слоев различной природы [1–3]. В частности, в процессах реактивно-ионного травления соединений кремния традиционно применяется плазма фторсодержащих газов, при этом широкая номенклатура прекурсоров вида C_xH_yF_z позволяет эффективно оптимизировать скорость травления, анизотропию и селективность по отношению к маскирующему покрытию [2, 3]. В то же время, общей проблемой таких процессов является близкий к изо-

тропному профиль травления самого кремния из-за его спонтанного взаимодействия с атомами фтора [1, 3]. Решением этой проблемы может служить использование плазмообразующих сред на основе хлор- и бром-содержащих газов, в частности - в смесях на основе Cl_2 и HBr . Анализ имеющихся работ по кинетике травления кремния в хлор- и бром-содержащей плазме позволяет заключить, что:

- Гетерогенные реакции $\text{Si} + x\text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_x$ и $\text{Si} + x\text{Br} \rightarrow \text{SiBr}_x$ протекают не по спонтанному, а по ионно-стимулированному механизму. Причиной этого является размер атомов Cl и Br , препятствующий их проникновению в решетку кремния. В результате, продуктами взаимодействия являются ненасыщенные ($x = 1, 2$) хлориды и бромиды, обладающие низкой летучестью, при этом характерные значения скоростей травления (~ 50 нм/мин) заметно ниже по сравнению с фторсодержащей плазмой (~ 200 нм/мин).
- Добавка кислорода к Cl_2 или HBr приводит к снижению скорости травления, но к увеличению анизотропии процесса. Последний эффект обычно относят к образованию соединений вида $\text{Si-Cl}_x\text{O}_y$ и SiBr_xO_y , которые отличаются еще меньшей летучестью и обладают хорошей маскирующей способностью по отношению к боковым стенкам формируемого рельефа.

К сожалению, большинство исследований не анализируют гетерогенные эффекты на обрабатываемой поверхности во взаимосвязи с параметрами газовой фазы. Такая ситуация не способствует корректной интерпретации механизмов гетерогенного взаимодействия и не обеспечивает понимания принципов регулирования выходных характеристик травления через изменение электрофизических параметров и состава плазмы при варьировании условий обработки. В наших предшествующих работах [4–6] было показано, что совместное использование методов диагностики и моделирования плазмы является эффективным инструментом исследования взаимосвязей между внешними параметрами плазмы (давление, вкладываемая мощность, начальный состав плазмообразующей смеси), ее электрофизическими параметрами и концентрациями активных частиц. Целью данной работы являлся анализ соответствующих вопросов применительно к смесям $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ и $\text{HBr} + \text{O}_2$.

Методическая часть

Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе планарного типа, конструкция которого подробно описана в наших работах [4–6]. Плазма возбуждалась на частоте 13.56 МГц. В качестве постоянных параметров эксперимента выступали давление газа ($p = 6$ мтор), общий расход газа ($q = 40$ см³/мин при станд. усл.) и вкладываемая мощность ($W = 700$ Вт). В качестве варьируемого параметра использовался начальный состав смесей $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ и $\text{HBr} + \text{O}_2$, регулирование которого осуществлялось в диапазоне 0–75% O_2 .

Для диагностики плазмы использовался двойной зонд Лангмюра. Обработка зондовых вольт-амперных характеристик обеспечивала данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+).

Для определения состава плазмы использовалась 0-мерная модель с маквэлловской аппроксимацией энергетического распределения электронов [5, 6]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Принципы создания таких моделей и вопросы их применимости для описания плазмы низкого ($p < 50$ мтор) давления подробно рассмотрены в работах [7, 8]. Кинетические схемы (наборы реакций и констант скоростей) были сформированы на основе предшествующих работ [8, 9]. Входными параметрами модели служили экспериментальные данные по T_e и J_+ . В качестве выходных параметров выступали средние по объему плазмы концентрации нейтральных и заряженных (электроны, положительные и отрицательные ионы) частиц, а также плотности их потоков на обрабатываемую поверхность.

Результаты и их обсуждение

При диагностике плазмы было найдено, что увеличение доли кислорода (y_{O_2}) в смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ сопровождается ростом температуры электронов, но снижением величин n_+ и n_e (табл. 1). Причиной первого эффекта являются более высокие потери энергии электронов при столкновениях с молекулами Cl_2 , которые отличаются низкопороговым электронным возбуждением и ионизацией с высокими сечениями соответствующих процессов [10]. Изменение концентраций электронов и положительных ионов обусловлено снижением суммарной частоты ионизации ($\nu_{iz} = 1.4 \times 10^5 - 7.8 \times 10^4$ с⁻¹ при 0–75% O_2). Так как

величина ν_{iz} однозначно определяется кинетикой R1: $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$ и R2: $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^+ + 2e$ (в силу $k_1, k_2 \gg k_3, k_4$, где R3: $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$ и R4: $\text{O} + e \rightarrow \text{O}^+ + 2e$) ее поведение следует изменению концентраций этих частиц (рис. 1). Увеличение доли кислорода в смеси $\text{HBr} + \text{O}_2$ также сопровождается незначительным ростом температуры электронов, но приводит к более заметному увеличению плотности ионного тока (таб. 1). Отмеченное изменение T_e является следствием того, что снижение потерь энергии на возбуждение электронных состояний и ионизацию основных молекулярных компонентов плазмы HBr практически полностью компенсируется аналогичными процессами для O_2 . В то же время, последние характеризуются меньшими потерями энергии на колебательное возбуждение по сравнению с HBr и H_2 , что и обеспечивает слабый рост T_e . Характер изменения J_+ с ростом y_{O_2} ожидаемо следует поведению суммарной концентрации положительных ионов. Основной причиной роста n_+ здесь является снижение частоты объемной гибели положительных ионов на фоне малых изменений суммарной частоты ионизации. Последнее обеспечивается близкими значениями констант скоростей Br ($\sim 1.9 \times 10^{-10}$ $\text{см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3$ эВ) и O_2 ($\sim 1.3 \times 10^{-10}$ $\text{см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3$ эВ), как доминирующих нейтральных компонентов газовой фазы (рис. 1).

Электрофизические параметры плазмы в смесях $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ и $\text{HBr} + \text{O}_2$

Таблица 1

y_{O_2} , %	T_e , эВ		J_+ , мА/см ²		n_+ , 10^{10} см ⁻³		n_e , 10^{10} см ⁻³	
	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$\text{HBr} + \text{O}_2$	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$\text{HBr} + \text{O}_2$	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$\text{HBr} + \text{O}_2$	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$\text{HBr} + \text{O}_2$
0	3.0	3.2	2.72	1.66	11.5	7.5	8.9	4.1
25	3.2	3.2	2.63	2.01	10.2	8.9	8.0	5.4
50	3.3	3.3	2.59	2.28	9.4	9.0	7.5	6.5
75	3.4	3.4	2.55	2.48	9.1	9.0	7.4	7.1

При анализе кинетики нейтральных частиц было найдено, что характерной особенностью плазмы Cl_2 в исследованном диапазоне условий являются высокие степени диссоциации исходных молекул, обеспечивающие $n_{\text{Cl}} > n_{\text{Cl}_2}$ (рис. 1). Увеличение доли O_2 в смеси $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ сопровождается незначительным ростом частоты диссоциации молекул по R5: $\text{Cl}_2 + e \rightarrow 2\text{Cl} + e$ ($k_5 n_e = 962\text{--}996$ с^{-1} при 0–75% O_2), но приводит к резкому снижению скорости этого процесса (в ~ 7 раз

при 0–75% O₂) из-за аналогичного изменения n_{Cl_2} . Последний эффект обусловлен быстрым расходом молекул хлора в процессах R6: Cl₂ + O → ClO + Cl и R7: Cl₂ + O(¹D) → ClO + Cl. В то же время, суммарный вклад R6 и R7 в общую скорость генерации атомов хлора не превышает 10% в области $y_{O_2} > 50\%$. Причина этого связана с низкими скоростями образования O и O(¹D) по R7: O₂ + e → 2O + e и R8: O₂ + e → O + O(¹D) + e, а также с высокими скоростями гетерогенной рекомбинации атомов кислорода.

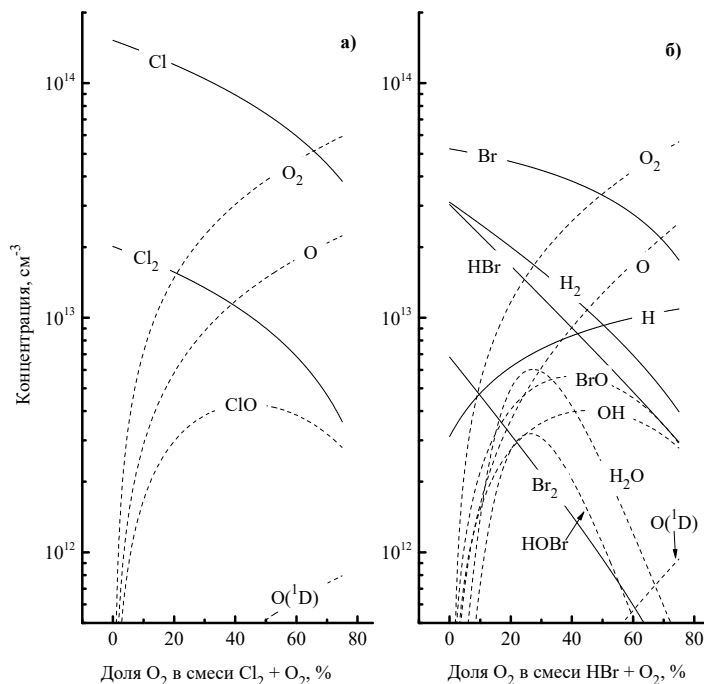


Рис. 1. Концентрации нейтральных частиц в плазме смесей Cl₂+O₂ (а) и HBr + O₂ (б)

Значительно большей эффективностью с точки зрения образования атомов хлора отличаются R9: ClO + e → Cl + O + e, R10: ClO + O → O₂ + Cl и R11: ClO + O(¹D) → O₂ + Cl, при этом основным источником молекул ClO являются гетерогенные процессы вида Cl + O → ClO. В результате, суммарный вклад R9–R11 в общую скорость образования атомов хлора достигает 50% при 75% O₂. В то же время, противоположное действие на величину n_{Cl} оказывает рост частоты их гетерогенной рекомбинации. Поэтому результирующее изменение концентрации атомов хлора (в ~ 4 раза при 0–75% O₂) соответствует изменению начального состава смеси.

При анализе кинетики нейтральных частиц в системе HBr + O₂ было найдено, что в исследованном диапазоне условий плазма HBr

сохраняет практически все особенности, отмеченные ранее в работах [5, 6, 9]. Основной из них является то, что реакции R12: $\text{HBr} + e \rightarrow \text{H} + \text{Br} + e$ и R13: $\text{Br}_2 + e \rightarrow 2\text{Br} + e$ являются близкими по эффективности источниками атомов брома даже в условиях $n_{\text{Br}_2} < n_{\text{HBr}}$. Разбавление HBr кислородом сопровождается как ростом частот диссоциации молекулярных частиц в процессах электронного удара (например, $k_{12}n_e = 72\text{--}137 \text{ c}^{-1}$ и $k_{13}n_e = 512\text{--}938 \text{ c}^{-1}$ при 0–75% O₂), так и появлением механизмов ступенчатой диссоциации с участием O и OH. Наиболее эффективными среди последних являются R14: $\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$, R15: $\text{Br}_2 + \text{O} \rightarrow \text{BrO} + \text{Br}$ и R16: $\text{Br}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$. Это приводит к быстрому снижению концентраций HBr и Br₂ (в ~ 4 раза и ~ 7 раз, соответственно, при 0–50% O₂), но к значительно более медленному изменению величины n_{Br} (в ~ 1.5 раза при 0–50% O₂, см. рис. 1). Таким образом, добавка кислорода способствует увеличению степени диссоциации бромсодержащих молекул и относительному росту скорости генерации атомов брома в объеме плазмы.

Литература

1. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc. New York. 2008. 479 p.
2. Wolf S., Tauber R. N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press. New York. 2000. 416 p.
3. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Springer International Publishing. Tokyo. 2015. 116 p.
4. Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N. K., Jeong J., Kim K. A Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Composition in HBr/X (X=Ar, He, N₂) Inductively Coupled Plasmas // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157(5). P. H574-H579.
5. Efremov A., Kim Y., Lee H. W., Kwon K.-H. A Comparative Study of HBr-Ar and HBr-Cl₂ Plasma Chemistries for Dry Etch Applications // Plasma Chem. Plasma Proc. 2011. V. 31(2). P. 259-271.
6. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF₄, Cl₂ and HBr+Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2017. V. 629. P. 39-48.
7. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley & Sons Inc. New York. 2005. 730 p.

8. Hsu C. C., Nierode M. A., Coburn J. W., Graves D. B. Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O₂ and Ar/O₂/Cl₂ inductively coupled plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39(15). P. 3272-3284.

9. Lee B. J., Efremov A., Kim J., Kim C., Kwon K.-H. Peculiarities of Si and SiO₂ etching kinetics in HBr+Cl₂+O₂ inductively coupled plasma // Plasma Chem. Plasma Proc. 2019. V. 39(1). P. 339-358.

Chistophorou L. G., Olthoff J. K. Fundamental electron interactions with plasma processing gases. Springer Science+Business Media. New York. 2004. 780 p.

УДК 537.523.9

ОБ УСЛОВИЯХ ОБЪЕМНОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ВОДНОРАСТВОРНЫМ КАТОДОМ В ПРОТЯЖЕННОМ РАЗРЯДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Х.К. Тазмеев, Г.Х. Тазмеев

*Казанский федеральный университет,
Набережночелнинский институт*

НКТазмеев@kpfu.ru

Экспериментально исследован газовый разряд между жидким электролитным катодом и медным анодом. В качестве жидкого электролита использованы водные растворы хлорида натрия. Разряд зажигался в открытой воздушной атмосфере в диапазоне токов 2-5 А на расстояниях 3-18 см между электродами. Выявлены условия формирования объемного плазменного столба в разрядном промежутке.

Введение

Газовые разряды, возбуждаемые в контакте с жидкими электролитами, обладают большими потенциальными возможностями практического применения [1-7]. Одним из свойств разряда, представляющих практический интерес, является объемное горение. Существуют такие режимы, при которых образуется плазменный столб достаточно больших размеров. К примеру, в работе [8] получен разряд

с протяженностью до 0,5 м. Зажигание разряда на больших межэлектродных расстояниях возможно при высоких напряжениях. Однако, этот способ не всегда приводит к желаемому результату. Нарушается пространственная структура плазменного столба. В разрядном промежутке появляются контрагированные каналы [9]. Целью данной работы явилось более подробное изучение условий, влияющих на объемное горение разряда между воднорастворным катодом и металлическим анодом.

Эксперимент

Экспериментальная установка схематично изображена на рис. 1.

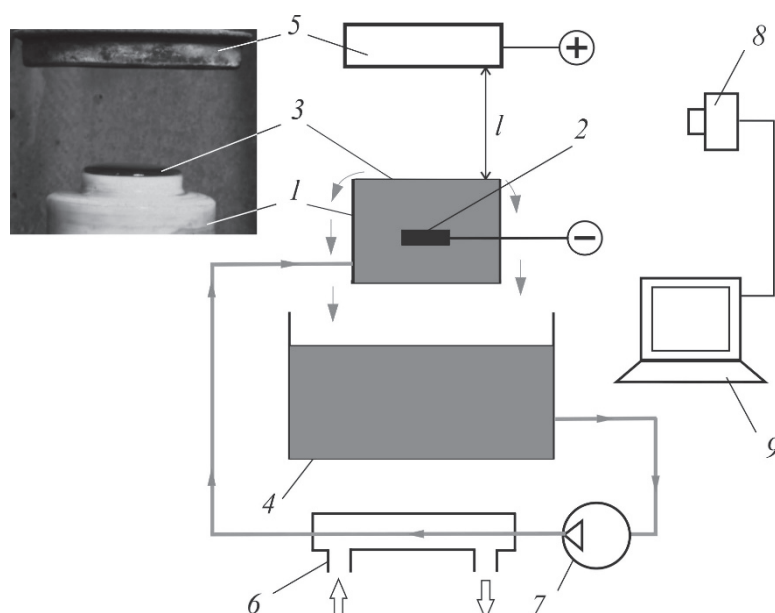


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

На фотоснимке представлено газоразрядное устройство, которое использовалось в экспериментах. Корпус 1 катодного узла был изготовлен из диэлектрика. Внутри него была смонтирована графитовая пластина 2. К этой пластине подводился отрицательный потенциал от источника питания. Электролит 3 вытекал из катодного узла в вертикальном направлении вверх и стекал в рабочую емкость 4. В качестве электролита использовались растворы хлорида натрия в дистиллированной воде. Над катодным узлом располагался анод 5. Он был изготовлен из меди в виде диска с диаметром 90 мм и охлаждался водой. Опыты проводились при различных взаимных расположениях

катодного узла и анода. Длина l разрядного промежутка устанавливалась в пределах от 3 до 20 см.

Для охлаждения электролита использовался теплообменник 6, охлаждаемый водой. Электролит циркулировал с помощью гидронасоса 7. Массовая скорость потока электролита менялась в пределах 5-30 г/с. Температура электролита измерялась хромель-алюмелевыми термопарами, установленными на входе в катодный узел и на его выходе.

Концентрация C и удельная электрическая проводимость \square электролита измерялись кондуктометром АНИОН 4150. Для измерения тока I использовался стрелочный прибор М2015 класса точности 0.2. Напряжение U между графитовой пластиной 2 и анодом 5 измерялось такого же класса точности прибором М2016, к которому присоединялось добавочное сопротивление. Мгновенные изображения разряда фотографировались скоростной камерой ВИДЕОСКАН-415. Информация от скоростной камеры 8 передавалась компьютеру 9.

Электрическое питание подавалось от источника питания на базе инверторного преобразователя. Выбор был обусловлен тем, что источники питания такого типа обеспечивают высокую стабильность токового режима. Ошибки стабилизации тока не превышают 1 %.

Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 2 приведены видеокadres, полученные при небольшом разрядном токе. Здесь представлены непрерывные последовательности кадров для двух межэлектродных расстояний.

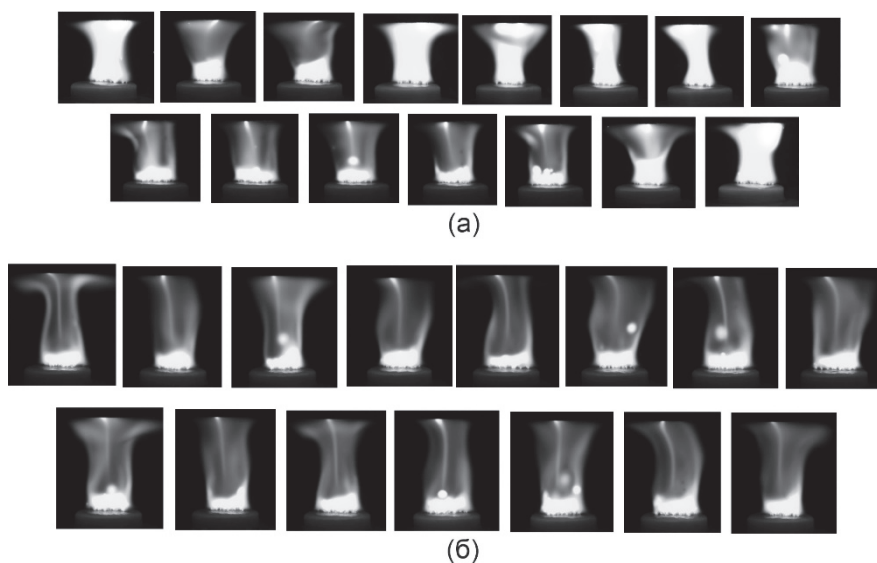


Рис. 2. Видеокadres газового разряда. Продолжительность съемки 1 мин. Экспозиция 0,2 мс. $I = 1,8$ А. (а) - $l = 5$ см; (б) - 7. $C = 5$ г/с

В первой последовательности кадров (рис.2а) наблюдаются режимы горения, которые отличаются заполнением межэлектродного промежутка плазмой. В самом первом кадре плазма занимает пространство между электродами полностью. В следующем кадре объемная плазма зафиксирована только в нижней части около катода. Чередование таких ситуаций в видеокдрах наблюдалось в течение продолжительного времени. При повторных зажиганиях разряда ситуация не менялась.

Во второй последовательности кадров (рис.2б) отсутствует полное заполнение межэлектродного пространства однородным ярким свечением. Со стороны анода сверху вниз простирается узкий разрядный канал с менее ярким свечением. Таким образом, при малых токах на больших межэлектродных расстояниях объемное горение разряда происходит только вблизи катода. На межэлектродных расстояниях более 7 см разряд горел неустойчиво.

На рис. 3 представлены мгновенные фотографии разряда при повышенном токе на различных межэлектродных расстояниях. Как видно объемное свечение заполняет разрядный промежуток, который имеет достаточно большую протяженность (рис 3а и 3б). Однако расстояние l между катодом и анодом можно было увеличить только до определенного предела. На межэлектродных расстояниях, близких к предельному, происходило нарушение однородной пространственной структуры разряда. Около анода время от времени появлялся узкий разрядный канал, который был окружен областью слабого свечения (рис. 3в). Таким образом повышение тока обеспечивало объемное горение разряда на достаточно больших межэлектродных расстояниях. При токе 5 А объемный однородный плазменный столб образовался на расстояниях до 13 см.

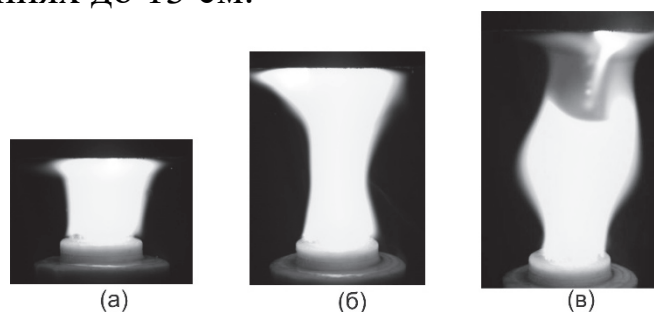


Рис. 3. Мгновенные фотографии разряда. Экспозиция 0,2 мс. $I = 5,0$ А.
 (а) - $l = 5$ см; (б) - 7; (в) - 13. $C = 5$ г/с. ($\square = 10,80$ мСм/см)

Картина свечения разряда менялась при использовании в качестве электролита водных растворов хлорида натрия с различными концентрациями (рис. 4).

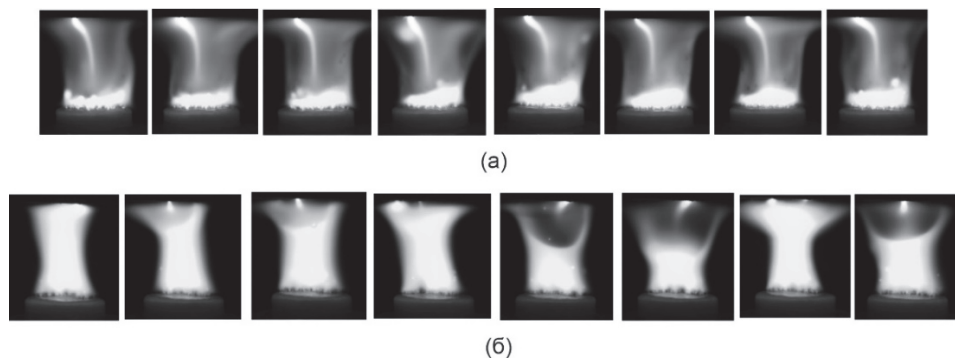


Рис. 4. Последовательности видеокадров. Экспозиция 0,2 мс. $I = 3,0$ А. $l = 6$ см. (а) - $C = 3,5$ г/с; (б) – 5

В случае с меньшей концентрацией электролита объемное горение разряда не наблюдалось (рис. 4а). При тех же условиях применение электролита с большей концентрацией привело к появлению кадров, в которых зафиксировано однородное свечение межэлектродного пространства (рис. 4б).

На рис. 5 приведены фотоснимки плазменного столба на протяженном разрядном промежутке при различных расходах электролита через катодный узел. При больших расходах электролит нагревался в меньшей степени. В этом случае наблюдалось нарушение однородности плазменного столба (рис.5а). При малых расходах электролит нагревался до пленочного кипения в зоне контакта с плазмой. В этих условиях происходило объемное горение разряда (рис.5б).

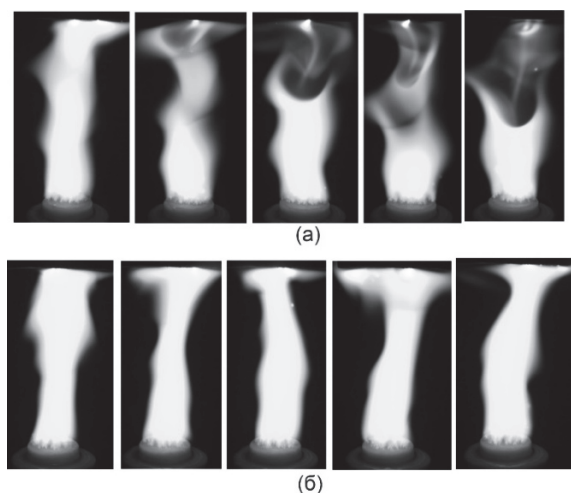


Рис. 5. Фотоснимки плазменного столба разряда на протяженном разрядном промежутке. Экспозиция 0,2 мс. $I = 5,0$ А. $l = 18$ см. $C = 5$ г/с; Температура электролита на выходе из катодного узла: (а) – 40 °С; (б) – 54.

Выводы

Выявлены факторы, влияющие на формирование плазменного столба между воднорастворным катодом и металлическим анодом. Установлены режимы объемного горения разряда в открытом воздухе на межэлектродных промежутках с протяженностью до 18 см.

Литература

1. Akhmadullina L.I. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588. P. 012012.
2. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A. // Current Applied Physics. 2020. V. 20 (12). P. 1396-1403.
3. Khafizov A.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 669. P. 012030.
4. Kashapov R.N., Kashapov L.N., Kashapov N.F. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1328. P. 012105
5. Tazmееv A.K., Tazmееva R.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1058. P. 012036.
6. Gibadullina G.R., Tazmееv A.H., Tazmееva R.N. // 2015 International Journal of Applied Engineering Research. 2015. V. 10 (24). P. 45015-45021.
7. Tazmееv K.K., Arslanov I.M., Tazmееv B.K., Tazmееv G.K. J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588. P. 012061
8. Тазмеев Х.К., Арсланов И.М., Тазмеев Г.Х. // Прикладная физика. 2013. № 4. С. 33.
9. Tazmееv Kh.K., Tazmееv A.Kh. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 567. P. 012035.

УДК 537.525

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С СЕКЦИОНИРОВАННЫМ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ КАНАЛОМ

Р.Ф. Юнусов, М.М. Гарипов

*Казанский национальный исследовательский технический
университет им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань*

optanir@mail.ru

Ключевые слова: тлеющий разряд, разрядная камера, вольтамперная характеристика, положительный столб, распределение потенциала.

Аннотация. В статье экспериментально исследованы особенности тлеющего разряда с полым катодом в продольном потоке воздуха. Разрядная камера состояла из стеклянных секций, разделенных медными пластинками, служащими зондами. Канал, образованный такими секциями и зондами, имел цилиндрическую форму. Воздух протекал через полый катод в цилиндрический канал. Анодом служил металлическая сетка. Зонды и электроды были изготовлены из меди. Расстояние между электродами составляло 6,5 см. Давление воздуха P , его скорость V , сила тока разряда I и его напряжение U изменялись соответственно в диапазонах: $P = (6,4 - 19)$ кПа, $V = (0 - 10)$ м/с, $I = (5-100)$ мА, $U = (1,0 - 2,2, 0)$ кВ. Вольтамперная характеристика имела отрицательное дифференциальное сопротивление. Обнаружено, что в диапазоне токов разряда $I = (40-80)$ мА, прямая и обратная ветви вольтамперной характеристики не совпадают. При уменьшении тока (обратная ветвь) напряжение разряда резко повышается. Это связано с процессом перехода тлеющего разряда в его нестационарную форму, что наблюдалось визуально и фиксировалось фотографически для всех характерных режимов горения разряда. Было также показано, что поток воздуха позволяет осуществить обратный переход к обычной форме разряда.

Введение

Особенностью тлеющего разряда [1-6] по сравнению с другими видами разрядов является значительное превышение температуры электронов над температурой нейтральных частиц. Эта особенность позволяет использовать тлеющий разряд в различных технологических процессах, требующих невысоких температур газа (плазмохимия, катодное распыление металлов, нанесение пленок, модификация поверхности). В современных разрядных камерах с тлеющим разрядом активно используются газовые потоки. В некоторых из этих работ были получены вольтамперные характеристики для одного межэлектродного расстояния. Выявлены переходные участки от обычного режима горения разряда к темной его форме, без видимого свечения положительного столба разряда. Важность исследования таких характеристик связана с тем, что они позволяют разработать и автоматизировать технологический процесс плазменной обработки материалов. Целью данной работы является дальнейшее исследование влияния геометрии разрядной камеры, формы электродов и параметров газа на вольтамперные характеристики продольного тлеющего разряда.

Метод исследования

Схема экспериментальной установки показана на рис.1

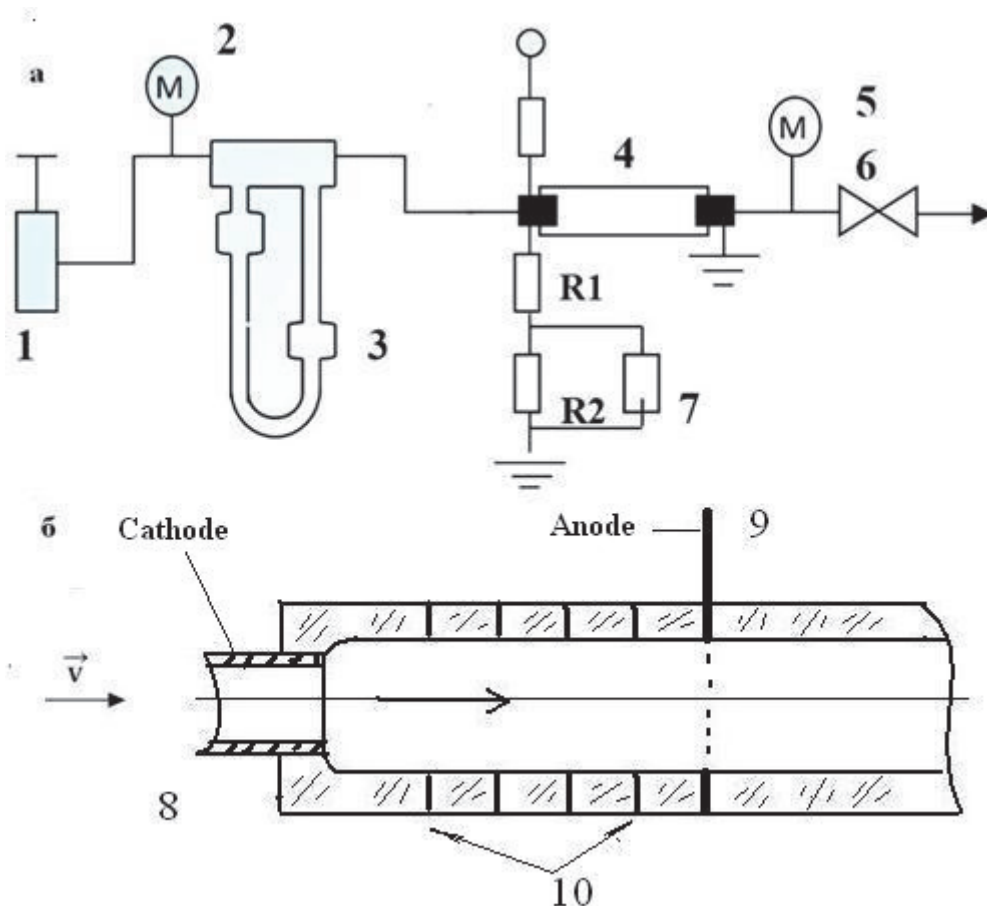


Рис.1. Схема экспериментальной установки:
а - газодинамический тракт, б - разрядная камера

Воздух через игольчатый натекатель 1 и измеритель расхода 3 (реометр РДС-10) подавался в разрядную камеру 4. Разрядная камера представляет собой кварцевую трубку, состоящую из отдельных секций (рис 1.б). Разряд зажигался в продольном потоке между медным полым цилиндрическим катодом 8 и медным сетчатым анодом 9. Внутренний и внешний диаметры полого цилиндрического катода составляли соответственно 10 мм и 16 мм. По внутреннему каналу катода газ попадал в цилиндрический канал диаметром 18мм, образованный отдельными кварцевыми секциями. Между секциями, образующими цилиндрический канал, расположены пять медных пластин толщиной 0,2 мм, служащие зондами для измерения потенциала. Сетчатый анод представляет собой медную пластину толщиной 1.5 мм и перекрывает внутренний канал разрядной камеры. Анодная пластина содержит множество отверстий диаметром 1 мм, через которые

и протекает газ. Расстояние между электродами составляло 6,5 см. Отработанная среда из разрядной камеры поступала в ёмкость и удалялась в атмосферу вакуумным насосом ВВН-12. Измерение статического давления в разрядной камере производилась U-образными ртутными манометрами 2 и 5. Скорость потока и величина давления P регулировалась с помощью вентиля 6. Колебания напряжения разряда регистрировались осциллографом 7 типа С1-48Б, а вольтамперная характеристика (ВАХ) разряда снималась двухкоординатным самописцем типа Н-306. В цепь разряда было включено балластное сопротивление $R_6 = 36$ кОм. Измерение плавающего потенциала производилось электростатическим вольтметром типа С-50.

Экспериментальные результаты

На рис.2 приведена вольтамперная характеристика тлеющего разряда в неподвижном газе для давления $P = 8,9$ кПа.

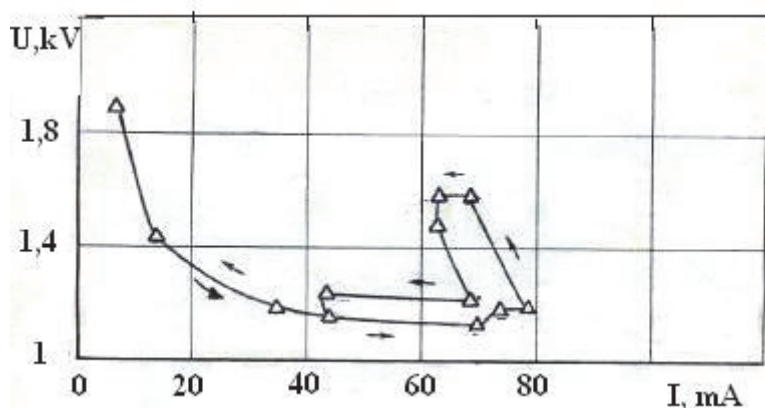


Рис.2. Вольтамперная характеристика тлеющего разряда в неподвижном газе

Все характерные точки этой кривой отмечены треугольниками. Вольтамперная характеристика имеет падающий вид, что характерно для этого типа разряда. Видно, что с увеличением напряжения источника питания напряжение на разрядном промежутке уменьшается, а сила тока растет до значения $I = 80$ мА. Однако начиная с этого значения, дальнейшее увеличение напряжения источника питания приводит к резкому увеличению напряжения на разрядном промежутке и уменьшению силы тока. При этом вкладываемая в разряд мощность увеличивается, разряд приобретает ярко-белый цвет. Перестройка разряда начинается с силы тока $I = 70$ мА. До этого значения силы тока тлеющего разряда имел все характерные для него области: светящиеся

пленки на катоде и аноде, темное пространство вблизи катода. В области изменения силы тока $I = (70 - 80)$ мА напряжение на разрядном промежутке начинает незначительно возрастать, при этом также происходит изменение формы разряда. Темная область около катода практически исчезает, одновременно появляется темная область вблизи анода. На поверхности анода свечение заметно усиливается (рис.3.)

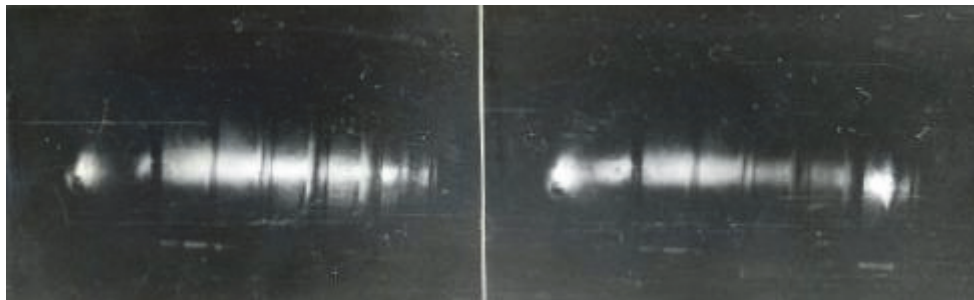


Рис.3. Фотографии разряда: слева $I = 70$ мА, $U = 1,15$ кВ, справа $I = 80$ мА, $U = 1,2$ кВ

На приведенных фотографиях слева расположен катод, а справа – анод. На фотографиях также видны места расположения медных пластинок, служащих зондами. Также заметно, что в указанном диапазоне изменения силы тока, в целом свечение разряда уменьшается. На участке уменьшения силы тока в диапазоне $I = (80-65)$ мА напряжение разряда увеличивается резко в диапазоне $U = (1,2 - 1,6)$ кВ и вид разряда приобретает другую форму (рис.4)

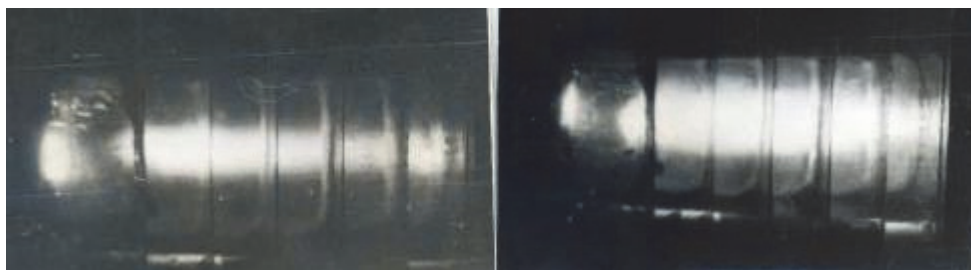


Рис.4. Фотографии разряда: слева $I = 65$ мА, $U = 1,6$ кВ, справа $I = 80$ мА, $U = 1,6$ кВ

Видно, что в этих режимах плазменный столб более широкий и более яркий. Анализ экспериментальных данных показал, что процессы изменения формы разряда носят нестационарный характер и чем-то напоминают движение страт. Влияние подачи воздуха на разряд показано на рис.5.

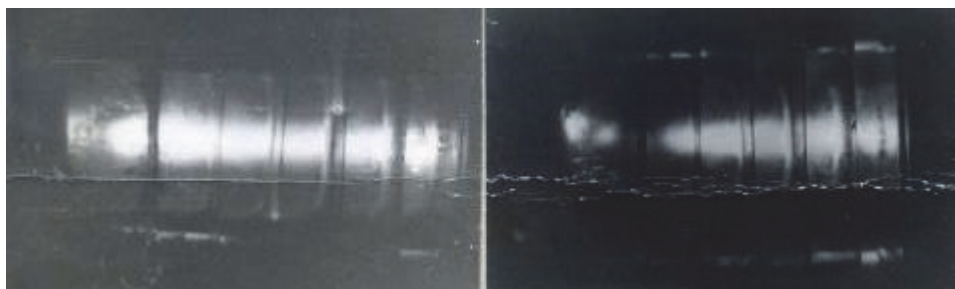


Рис.5. Влияние потока воздуха: слева $V=0$, $I= 65$ мА, $U= 1,6$ кВ, справа – $V= 10$ м/с, $I= 70$ мА, $U= 1,2$ кВ

Видно, что поток воздуха возвращает тлеющий разряд в его обычную форму.

Заключение

Исследован продольный тлеющий разряд с полым катодом и анодом в форме сетки. Вольтамперные характеристики разряды были измерены и обнаружены гистерезисные участки этой характеристики. На этих участках происходили изменения формы и свечения разряда, что показано на фотографиях. Изменения светящихся и темных областей разряда носит нестационарный и волновой характер. Описание стратифицированного тлеющего разряда дано в монографии Райзера Ю.П. Однако ясного понимания механизма и причин возникновения страт до сих пор нет. Возможный механизм возникновения и исчезновения страт в данной работе связан с формой анода, который в какой-то степени создает преграду газовому потоку, и является источником возмущения. Показано также, что поток воздуха возвращает разряд из его нестационарной формы в обычную форму.

Литература

1. Yuri P. Raizer. Gas Discharge Physics/ Yuri P. Raizer -Springer, Berlin, 2011.
2. Yunusov R.F. Heat transfer in a longitudinal glow discharge// Journal of Physics: Conf. Series 789 (2017) 012069. <https://iopscience.iop.org/1742-6596/789/1/012069>
3. Yunusov R.F., Garipov M.M. Experimental study of heat transfer in a longitudinal glow discharge// Journal of Physics: Conf. Series 927 (2017) 012076. <https://iopscience.iop.org/1742-6596/927/1/012076>

4. Yunusov R.F., Garipov M.M. Experimental study of voltage fluctuations in a longitudinal glow discharge// Journal of Physics: Conf. Series 927 (2017) 012077. <https://iopscience.iop.org/1742-6596/927/1/012077>

5. Yunusov R.F., Garipov M.M., Yunusova E.R. Heat Balance in the Positive Column of a Glow Discharge//Journal of Physics: Conf. Series 1058 (2018) 012051. <https://iopscience.iop.org/1742-6596/1058/1/012051>

6. Yunusov R.F., Garipov M.M., Yunusova E.R. Transients in the longitudinal glow discharge//Journal of Physics: Conf. Series 1058 (2018) 012050. <https://iopscience.iop.org/1742-6596/1058/1/0120510>

УДК 621.822.5

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО НАПЕКАНИЯ СТАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

Р.Л. Саханов

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань*

М.М. Махмутов

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань*

В.А. Султанов

Казанский (приволжский) Федеральный университет, г. Казань

Ключевые слова: обжимная матрица, графитовая оболочка, бронзовая втулка, электроконтактное напекание, тепловой поток, порошок-деталь.

Аннотация. В данной работе рассматривается применение электроконтактного напекания стального порошка на бронзовую втулку. Её основными конструктивными параметрами являются: угол конус-

ности части матрицы - α , град.; внутренний диаметр матрицы - D , мм; длина цилиндрического деформирующего пояска - L , мм. Для предотвращения расплавления поверхности восстанавливаемой бронзовой детали был использован специальный электрод, что позволило производить напекание металлических порошков на бронзовую поверхность без расплавления восстанавливаемой детали. Диаметр обжимной матрицы определяется как разность между наружным диаметром втулки до обжатия и суммой величины изнашивания внутренней поверхности бронзовой втулки и припуском на механическую обработку для получения номинального размера внутреннего диаметра втулки.

Конструктивная схема типовой обжимной матрицы показана на рисунке 1.

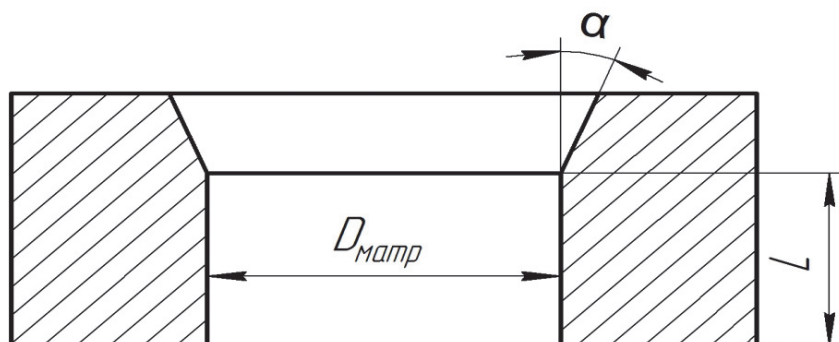


Рис. 1 – Конструктивные параметры обжимной матрицы

Её основными конструктивными параметрами являются:

- угол конусности части матрицы - α , град.;
- внутренний диаметр матрицы - D , мм;
- длина цилиндрического деформирующего пояска - L , мм.

Для обеспечения необходимых условий во время напекания использована токопроводящая графитовая оболочка (рисунок 2).

Из-за высокой температуры плавления металлических порошков, значительно превышающей температуру плавления бронзы происходит оплавление втулки. Для предотвращения расплавления поверхности восстанавливаемой бронзовой детали был использован специальный электрод (рисунок 2), что позволило производить напекание металлических порошков на бронзовую поверхность без расплавления восстанавливаемой детали.

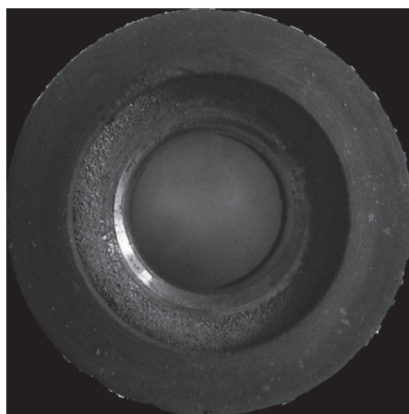
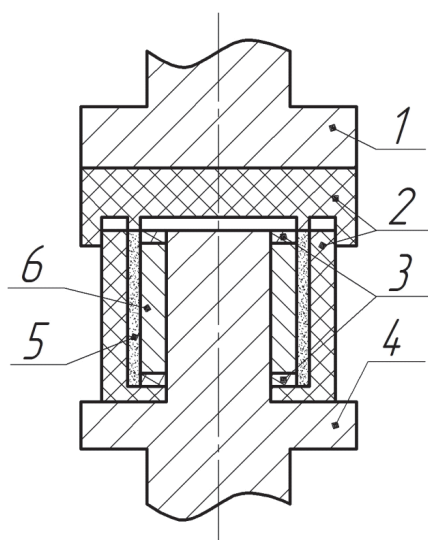


Рис. 2 – Бронзовая втулка в токопроводящей графитовой оболочке

Проведённые исследования [1, 2, 3, 4, 5], в которых рассмотрены вопросы применения электроконтактного напекания, не позволяют теоретически обосновать применение порошков из стальных материалов при их электроконтактном напекании на бронзовую поверхность.



1 - верхний электрод; 2 - графит; 3 - асбест; 4 - нижний электрод;
5 - стальной порошок; 6 - бронзовая втулка

Рис. 3 – Схема напекания

Во время проведения электроконтактного напекания порошковых материалов возникают трудности, связанные со следующими особенностями:

- пониженной свободной энергией компонентов порошка;
- разными диаграммами состояний компонентов напекаемого порошка;
- торможением процессов усадки в многокомпонентных системах, связанным с гетеродиффузией;

- интенсивным охлаждением из-за водоохлаждаемых электродов.

Учитывая результаты экспериментов и работы многих исследователей [1, 2, 6, 7, 8] для уменьшения влияния приведённых выше особенностей на качество напечённого слоя была использована графитовая оболочка. Во время проведения электроконтактного напекания графитовая оболочка нагревалась одновременно с напекаемым порошком, обеспечивая при этом равномерность нагрева и поддержание оптимального температурного диапазона при напекании. Во время охлаждения графитовая оболочка обеспечивала плавное снижение температуры.

Для решения задачи по определению необходимого количества теплоты во время проведения электроконтактного напекания стальных порошков на изношенную поверхность бронзовой детали была принята система «порошок - деталь» как плоский слой, ограниченный в прямоугольной системе координат параллельными плоскостями $Z = 0$ и $Z = h$ (где h - расстояние между электродами сварочной машины). Тепловой поток в такой системе пространственный.

Принимая, что границы напекаемого порошка и детали не искажают теплового потока, а при применении графитовой оболочки искажения происходят, то в общем виде, согласно теории сварочных процессов при точечной сварке, количество теплоты, необходимое для осуществления процесса ЭКН, можно записать как

$$Q = T_{(R,t)} c g (4 \pi a t)^{3/2} e^{-R/4at}, \quad (1)$$

где T - температура в K° (рассматриваемой точке), находящейся на расстоянии R в см от точки O (начала координат) через t (с) от момента внесения тепла; c - удельная теплоемкость тела, Дж/ K° ; g - плотность тела, г/ $см^3$; a - коэффициент температуропроводности, Вт/ K° ; e - основание натурального логарифма.

Распространение теплоты в системе «порошок-деталь» в выбранной системе координат можно описать уравнением теплопроводности:

$$Q(x,y,z,t) = C \gamma \frac{dT}{dt} - \lambda \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) T, \quad (2)$$

где C_v - объемная теплоемкость, Дж/К°; λ - коэффициент теплопроводности, Вт/(см К); T - температура нагрева системы, К°.

Приведенное уравнение теплопроводности составлено с учетом, что:

1) коэффициенты X для порошка и детали равны, так как они выполнены из одного материала и в расчетах величина его принималась в пределах 40 - 42 Вт/(см К);

2) коэффициент X был принят постоянным независимо от температуры нагрева системы.

Учитывая известную функцию Грина для точечного источника теплоты, температурное поле для системы «порошок-деталь» будет иметь вид:

$$T(x, y, z, t) = \frac{Q}{c\gamma(4\pi a)^{3/2}(\pi r_0)^2} \int_{-\infty}^1 \frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \cdot \exp\left[-\frac{z^2}{4a(t-\tau)}\right] \cdot d\xi \cdot \exp\left\{-\frac{[(x-\xi)^2+(y-\eta)^2]}{(4a(t-\tau))-\beta[(\xi-\xi(\tau))^2+(\eta-\eta(\tau))^2]}\right\} \quad (3)$$

где: $\xi(\tau)$ и $\eta(\tau)$ - координаты центра теплового потока.

Интегралы ξ и η вычисляются аналитически. В результате расчетов выражение для температуры получается в виде однократного интеграла по τ . После линейного преобразования переменной интегрирования выражение для определения температуры нагрева будет иметь вид:

$$T(x, y, z, t) = \frac{Q}{2\lambda\pi^{2/3}r_0} \int_0^\infty \frac{d\tau}{(\tau)^{1/2}(\tau+1)} \cdot \exp\left[-\frac{z^2}{4a(t-\tau)}\right] \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot \exp\left\{-\frac{[(x-\xi)^2+(y-\eta)^2]}{(4a(t-\tau))-\beta[(\xi-\xi(\tau))^2+(\eta\pm\eta(\tau))^2]}\right\} \quad (4)$$

Данная формула служит основой для построения алгоритма вычисления температурных полей.

Для вычисления температурных полей необходимо установить величину верхнего предела интегрирования и шага интегрирования. Критерием ограничения служат значения мощности сварочной машины, которые колеблются от 3 до 16 кВт.

Как известно, при электроконтактном напекании стальных порошков с помощью сварочных машин основными параметрами процесса электроконтактного напекания для получения необходимой величины теплоты для напекания порошка на поверхность детали яв-

ляются сила тока J (А) и длительность импульса протекания тока t (с.). Но электроконтактное напекание металлических порошков на поверхность детали сопровождается одновременно приложением усилий для пластического деформирования зерен порошка и их диффузии в поверхностный слой детали. Согласно теории сварочного процесса для процессов, характеризующих эти условия, необходимую величину теплоты для осуществления процесса ЭКН можно выразить как [1]:

$$Q_H = \frac{J^2 \sqrt{t_{\text{нач}}(R_{\text{п}} + R_{\text{д}})}}{4m\sqrt{\lambda \cdot \gamma \cdot c \cdot S}} + \frac{P \cdot h}{4m\sqrt{\lambda \cdot \gamma \cdot c \cdot \sqrt{t_{\text{ос}}}}} + \frac{J^2 \cdot \rho_0 \cdot h_0 \cdot \sqrt{t}}{2m\sqrt{\lambda \cdot \gamma \cdot c}}, \quad (5)$$

где J - сила тока, А; $t_{\text{нач}}$ - начальная температура «порошок-деталь», К°; $R_{\text{п}}$, $R_{\text{д}}$ - изменяющиеся в процессе нагрева электрические сопротивления контакта «электрод-порошок» и «деталь-порошок», Ом; m - насыпная масса порошка, г; λ - коэффициент теплопроводности, Вт/м*К.

В процессе электроконтактного напекания порошкового материала происходит уплотнение порошка. В первоначальный момент электрод сварочной машины однократно прессует насыпанный слой порошка с усилием, установленным в соответствии с режимом напекания. Спрессованный слой (холодное прессование) характеризуется определенной плотностью, электрическим сопротивлением и толщиной. При протекании импульса тока слой порошка разогревается, дополнительно уплотняется под действием приложенного усилия на электрод, который под действием этого усилия перемещается на определенную величину ΔL . Одновременно происходит спекание зерен порошка между собой и припекание слоя порошка к поверхности детали. Таким образом, уплотнение порошкового слоя при напекании можно оценить величиной относительной усадки [1]:

$$\Delta h = \frac{h_0 - h_k}{h_0} = 1 - \frac{h_k}{h_0}, \quad (6)$$

где Δh - относительная усадка слоя; h_0 - исходная толщина порошкового слоя, мм; h_k - толщина покрытия, мм.

Величина усадки зависит от толщины наносимого покрытия, гранулометрического состава порошка, а также от режимов процесса напекания.

При воздействии электрического тока на спрессованный порошковый слой в нем меняются электрические константы (удельные сопротивления и др.), которые приводят к изменению теплового поля в сторону его увеличения в зоне напекания порошка на деталь, вследствие чего сокращается время прохождения импульса тока через систему «порошок-деталь».

Объединяя выражения и учитывая свойства спрессованного слоя, можно утверждать, что необходимое тепловое поле в зоне напекания порошка на деталь с большой степенью вероятности определяется выражением:

$$Q = \iiint_0^t i^2(\tau) \cdot \rho(V \cdot t) dt \cdot dt \cdot dV, \quad (7)$$

где i - плотность тока; ρ - сопротивление материала в исследуемом объеме (V); t, t - координаты времени и температуры.

Решение данного выражения через параметр температуры напекания дает следующую формулу:

$$t_1(x, \tau) = \frac{W_1}{\lambda_1 \gamma_1} \theta(n, \tau) \left\{ \frac{\delta^2 - x^2}{2a_1} + \frac{k_\eta k_\xi \delta l_3}{\sqrt{a_1 a_2}} \cdot \left(1 - \frac{1}{B_i} \right) + W \cos \beta k_a - k_x \cdot l^{-\beta^2 F_{01}} \right\} \quad (8)$$

где τ - длительность импульса тока; W - теплота, выделяемая в единицу времени в единице объема при прохождении тока через деталь; K - коэффициент, учитывающий отношение теплофизических свойств материала детали и напекаемого порошка.

Выводы

- В процессе обжатия тонкостенных бронзовых втулок происходит потеря их устойчивости (складкообразование) при малых значениях степени деформации.

- Значения угла α обжимной матрицы незначительно влияют на процесс пластической деформации втулок из оловянистой бронзы.

- На выбор величины степени деформации оловянистой бронзы при её объёмном обжатии существенно влияет величина коэффициента трения.

- При обжатии бронзовых втулок наблюдается прямая пропорциональная зависимость между изменениями наружного и внутреннего диаметров.

Диаметр обжимной матрицы определяется как разность между наружным диаметром втулки до обжатия и суммой величины изна-

шивания внутренней поверхности бронзовой втулки и припуском на механическую обработку для получения номинального размера внутреннего диаметра втулки.

Литература

1. Бирюков, В.В. Восстановление бронзовых деталей машин порошками из цветных сплавов электроконтактным напеканием: диссертация кандидата технических наук 05.20.03 / В.В. Бирюков – М.: 2005. – 144с.

2. Бирюков, В.В. Восстановление бронзовых деталей сельскохозяйственных машин методом электроконтактного напекания бронзовых порошков на железистой основе: диссертация кандидата технических наук 05.20.03 / В.В. Бирюков – М.: 2008. – 186с.

3. Райченко, А.И. Основы процесса спекания порошков пропусанием электрического тока / А.И. Райченко – М.: Металлург, 1987. – 128с.

4. Соколов, К.С. Восстановление бронзовых подшипниковых втулок центробежным электродуговым напеканием бронзовых порошков: диссертация кандидата технических наук / К.С. Соколов – М.: 1989.– 175с.

5. Федорченко, И.М. Антифрикционные и фрикционные металлокерамические материалы / И.М. Федорченко // Современные проблемы порошковой металлургии. 1970. – С. 35-38.

6. Рубаков, Е.Л. Измерение температур при центробежной заливке биметаллических деталей с электродуговым нагревом / Е.Л. Рубаков, Б.Б. Суруханов, Б.Н. Киприянов // Труды КПИ. 1971. – № 37. – С. 11 – 16.

7. Сайфуллин, Р.Н. Восстановление деталей электроконтактной приваркой композиционных материалов санитфрикционными присадками: диссертация кандидата технических наук: 05.20.03 / Р.Н. Сайфуллин. – Уфа: 2001. – 154с.

8. Федорченко, И.М. Основы порошковой металлургии / И.М. Федорченко, Р.А. Андриевский – Киев: Изд. АН УССР, 1961. – 84с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СТОЙКОСТЬ ПРОРЕЗИНЕННОЙ ТКАНИ К ВОЗДЕЙСТВИЮ НЕФТИ

С.В. Илюшина, А.А. Сухова, Р.Р. Мингалиев

*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский
технологический университет*

thnvi@mail.ru

Прорезиненная ткань, плазменная модификация, материал, стойкость, нефть

Создание универсальной защитной одежды нового поколения состоит в подборе и исследовании многослойных защитных полимерно-текстильных материалов, каждый слой которых выполняет определенные защитные функции, а материал в целом способен защищать от ряда опасных факторов. В связи с этим имеется острая необходимость в разработке высокоэффективных средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК) работников химических и нефтехимических предприятий, а также служб по устранению аварий на этих предприятиях. В работе проведено исследование стойкости прорезиненной ткани к действию агрессивной среды. Проведенные испытания позволили определить влияние плазменной модификации на защитные свойства исследуемого материала к воздействию нефти.

В условиях постоянного роста научно-технического прогресса возрастает значимость решения проблемы защиты человека от воздействия негативных факторов как химической, так и биологической природы. Все чаще на первый план выносятся исследования по созданию новой специальной защитной одежды. На этом фоне разрабатываются материалы, отвечающие повышенным защитным требованиям. Одной из основных проблем в химической отрасли является проблема химической безопасности. Перспективы обеспечения полной безопасности человека при работе на химически опасных объектах связаны с применением в защитной одежде новых защитных полимерно-текстильных материалов, которые обеспечивают колоссальную защиту кожных покровов от различных веществ химической природы в условиях продолжительного воздействия.

Учитывая быстрые темпы роста научно–технического прогресса, можно представить, насколько велика вероятность возникновения серьезных аварий с повышенным уровнем загрязнения окружающей среды высокотоксичными, химическими веществами.

В производстве СИЗК прорезиненные материалы используются давно и подразделяются на виды: односторонние (резина нанесена с одной стороны текстильной основы) и двухсторонние (резина нанесена с обеих сторон текстильной основы). Также данные материалы отличаются способом изготовления: каландровым и шпрединовым. Особую роль из свойств прорезиненных материалов для СИЗК играет стойкость к агрессивным веществам. Но степень их защиты зависит от того какие каучуки применяются при производстве материалов.

Целью работы являлось изучение влияния плазменной модификации на защитные свойства прорезиненной ткани к действию агрессивной среды. Объектом исследования выбран изолирующий трехслойный материал: несущая ткань из полиамида, покрытая с двух сторон бутилкаучуком с синтетическим каучуком этиленпропиленовым тройным (ТУ 2566-013-5233153-2008, Россия). В качестве агрессивной среды была выбрана нефть Нурлатского месторождения.

Обработка образцов прорезиненной ткани проводилась в плазменной установке высокочастотного емкостного разряда со следующими параметрами: расход газа $G = 0,04$ г/с, давление $P = 22-24$ Па, мощность разряда $W_p = 0,7-1,5$ кВт, время обработки $t = 3$ минуты, плазмообразующий газ – смесь газов аргон – ацетилен в соотношении 70:30 соответственно.

Стойкость к воздействию нефти определялась согласно стандартной методике [1] и оценивалась по отношению значений разрывной и раздирающей нагрузки до и после выдержки в агрессивной среде. Время обработки агрессивной средой составило 6 часов.

Выявлено, что плазменная модификация прорезиненной ткани не только не снижает стойкость к нефти, но способствует незначительному её увеличению.

Литература

1. ГОСТ 12.4.220-2002 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты. Метод определения стойкости материалов и швов к действию агрессивных сред– Введ. 2003-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 32 с.

**СВЕЧЕНИЕ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ
ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМ НА ТЕНЕВЫХ УЧАСТКАХ
ОРБИТЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО РЕГИСТРАЦИИ
НАЗЕМНЫМИ СРЕДСТВАМИ НАБЛЮДЕНИЯ**

Р.Ш. Миннибаев

*представитель 1-й категории, 732 военное представительство МО РФ,
г. Казань*

Э.Т. Гайфуллина

*МБОУ «Татарская гимназия №17 им.Г.Ибрагимова»,
г. Казань*

В.А. Султанов

*доцент кафедры доцент кафедры ТФиЭ, к.п.н., доцент,
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*

Ключевые слова: индикатриса силы излучения, спектр свечения, математическая модель, длины волн, эмпирическая модель, плотность энергетической светимости, спектральная плотность энергетической светимости.

Аннотация. В данной работе обобщаются и представляются в виде математической модели результаты исследований свечения внешней поверхности КА на высотах 100-600 км при его движении по теневой части орбиты. Рассматриваются методы расчета индикатрисы силы излучения элементов конструкции аппаратов различных форм (плоскости, сферы, цилиндра и конуса) и возможность регистрации свечения КА на фоне ночного неба с использованием существующих наземных оптических средств наблюдения за космическим пространством.

Обобщаются и представляются в виде математической модели результаты исследований свечения внешней поверхности КА на высотах 100-600 км при его движении по теневой части орбиты. Рассматриваются методы расчета индикатрисы силы излучения элементов конструкции аппаратов различных форм (плоскости, сферы, цилиндра и конуса) и возможность регистрации свечения КА на фоне ночного неба с использованием существующих наземных оптических средств наблюдения за космическим пространством.

Впервые свечение КА на малых высотах в тени Земли было обнаружено отечественными исследователями в 1960-1962 гг. [1] при посадке беспилотных спускаемых аппаратов. В 1971 г. оно отмечалось при ночном спуске корабля «Союз» как «голубое свечение, переходящее в розовое» [2]. Однако работы в этом направлении не получили развития.

В последствии свечение КА было зарегистрировано в ходе исследований оптических характеристик ионосферы Земли в рамках Международного геофизического года с использованием спутников «Atmosphere Explorer» (АЕ) [3,4], а затем некоторых спутников МО США (ИСЗ ДЕ-В) [5].

Учитывая важность данного явления, в начале 80-х годов специалисты NASA разрабатывают программу целенаправленного изучения свечения КА «Space Glow» [6], включающего в себя регулярные натурные эксперименты на КК «Space Shuttle» (начиная с полетов STS-3), теоретические и экспериментальные наземные исследования. В процессе их проведения установлены основные закономерности свечения КА в видимой и ближней ИК-областях спектра, предложены возможные механизмы возникновения этого явления [6-8].

Свечение КА на высотах 100-600 км связано с физическими и физико-химическими процессами в собственной внешней атмосфере (СВА) КА и на его поверхности при падении на неё потока нейтральных частиц и ионов атмосферы Земли, в результате чего на поверхности образуются метастабильные излучающие частицы N_2^* , OH , NO^* , NO_2^* [6]. Покидая поверхность они образуют вокруг КА светящуюся область размером до десятков метров в диапазоне длин волн от УФ до ближней ИК-области.

Механизм возникновения свечения поверхностей КА окончательно не выяснен. Однако знание этого механизма, определяющего тип светящихся частиц, время их жизни (размер светящейся области) и спектр свечения, требуется для построения математической модели

упомянутого явления, интерес к которому связан с тем, что свечение КА на низких околоземных орбитах может быть использовано для обнаружения космических объектов и наблюдения за ними. Кроме того, оно представляет собой источник оптических помех при работе бортовой оптической аппаратуры в ходе астрофизических, экологических и других исследований.

Расчётная математическая модель свечения КА может быть построена двумя путями:

- на основе количественного анализа взаимодействия набегающего потока частиц верхнего слоя атмосферы Земли с СВА КА и его поверхностью [9];

- на базе статистического анализа результатов натуральных исследований этого явления на ИСЗ АЕ, ДЕ и КК «Space Shuttle».

В настоящее время второй способ построения эмпирической модели более эффективен, так как для разработки модели первого типа требуется использование модели СВА КА, достаточно надёжно описывающей качественный и количественный её состав в окрестности аппарата, знание механизма его свечения, параметров столкновения частиц, свечения их рассеяния и др.[9].

Предлагаемая эмпирическая модель создана исходя из результатов натуральных исследований зависимости светимости (яркости свечения) элементарной поверхности КА (в пределах которой угол падения атмосферных частиц постоянен) от высоты, угла падения частиц, типа материала [6,10], его температуры и спектра свечения [11].

Зависимость плотности энергетической светимости поверхности материала на длине волны $\lambda=0,7$ мкм при высоте 260 км от его температуры T_s , имеет вид [12]

$$I(0,7) = 2,64 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right) R/\dot{A}, \quad (1)$$

где I Релей: $IR = \frac{10^{10}}{\pi} \text{фотон} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ср}^{-1}$.

Взаимосвязь светимости КА с углом θ_n падения частиц окончательно не установлена [6], возможно, она характеризуется соотношением

$$I \sim \cos\theta_n \quad (2)$$

$$\text{или } I \sim \sin^3\theta_n \quad (3)$$

В рассматриваемом случае используется зависимость (3) как более вероятная.

Результаты обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов позволили получить следующую эмпирическую модель.

Спектральная плотность энергетической светимости КА определяется выражением [17]

$$M_{e,\lambda} = M_{e,\lambda}^0 \cos^3 \theta_n, \quad (4)$$

где M_e^0 – спектральная плотность энергетической светимости элементарной поверхности КА при прямом падении на неё частиц верхнего слоя атмосферы ($\theta_n = 0$),

$$\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1};$$

θ_n - угол падения потока частиц, отсчитываемый от нормали к поверхности.

Величина M_e^0 зависит от высоты орбиты h , типа материала поверхности, его температуры T_s и длины волны λ :

$$M_{e,\lambda}^0 = K_m A_{\lambda} \exp(-3,0 \cdot 10^{10} h) \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right) \text{ при } h > 160 \text{ км};$$

$$M_{e,\lambda}^0 = 5,4 \cdot 10^3 \cdot K_m A_{\lambda} \exp(-8,4 \cdot 10^{-2} h) \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right) \text{ при } 100 < h \leq 160 \text{ км},$$

где K_m – коэффициент, позволяющий учитывать тип материала элемента поверхности и меняющейся от 1,0 (материалы на основе Si O₂) до 0,6 (полиамид);

$$A_{\lambda} = 3,5 \cdot 10^{-4} \lambda^{3,0} \text{ при } 0,38 \leq \lambda \leq 1,25 \text{ мкм};$$

$$A_{\lambda} = 5,3 \cdot 10^{-4} \lambda^{1,2} \text{ при } 1,25 \leq \lambda \leq 1,9 \text{ мкм}.$$

На основе (4) можно получить выражение для определения энергетической светимости КА и видимой и ближней ИК- областях спектра

$$M_e = M_e^0 \cos^3 \theta_n \quad (5)$$

где

$$M_e^0 = K_m A_{\Delta\lambda} \exp(-0,3 \cdot 10^{-2} h) \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right), \text{ если } h \geq 160 \text{ км, } A_{\Delta\lambda} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2} \cdot \text{ при } 0,38 \leq \lambda \leq 0,78 \text{ мкм и } A_{\Delta\lambda} = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2} \text{ при } 0,78 \leq \lambda \leq 1,9 \text{ мкм};$$

$$M_e^0 = K_m A_{\Delta\lambda} \exp(-0,3 \cdot 10^{-2} h) \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right), \text{ если } 100 \leq h \leq 160 \text{ км, } A_{\Delta\lambda} = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2} \text{ при } 0,38 \leq \lambda \leq 0,78 \text{ мкм и } A_{\Delta\lambda} = 4,2 \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2} \text{ при } 0,78 \leq \lambda \leq 1,9 \text{ мкм.}$$

Светимость КА M_v в видимом диапазоне (0,38-0,78 мкм) с учетом спектра свечения, функции видимости $V(\lambda)$ и зависимости (5) определяется соотношением

$$M_v = M_v^0 \cos^3 \theta_n, \quad (6)$$

$$\text{где } M_v^0 = 4,6 \cdot 10^3 K_m \exp(-0,3 \cdot 10^{-2} h) \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right) \text{ лм} \cdot \text{ м}^{-2}, \text{ при } h \geq 160 \text{ км};$$

$$M_v^0 = 24,8 K_m \exp(-8,4 \cdot 10^{-2} h) \exp\left(\frac{1625}{T_s}\right) \text{ лм} \cdot \text{ м}^{-2}, \text{ при } 100 \leq h \leq 160 \text{ км.}$$

Выражения (4)-(6) позволяют получать пространственное распределение спектральной плотности силы излучения I_λ (либо силы излучения в различных областях спектра Γ) космических аппаратов (или элементов их конструкций) различных геометрических форм (плоской, сферической, цилиндрической или конической), т.е. её индикатрису.

Свечение плоского элемента характеризуется выражением

$$I_{e,\lambda}(\theta_e) = \frac{M_{e,\lambda}^0 A}{\pi} \cos^3 \theta_n \cos \theta_e, \quad (7)$$

где θ_e - угол наблюдения КА.

Освещенность детекторов в видимой области спектра составляет $10^{-17} - 10^{-16} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^2$, в ИК- области - $10^{15} - 10^{-14} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2}$. Пороги обнаружения объектов с помощью современных оптических телескопов в видимой области соответствуют $10^{-14} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2}$, в ближней ИК- области - $10^{-17} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2}$ [14, 15]. Поэтому из представленных данных следует, что наблюдение свечения КА с Земли в видимой области спектра, по-видимому, невозможно, а в ближней ИК-области – практически осуществимо. Аналогичные результаты получены при исследовании КА других форм, за исключением конических при их продольном обтекании потоком частиц.

Указанный вывод подтверждается результатами регистрации свечения КК «Space Shuttle» в ближней ИК- области спектра с использованием оптического телескопа обсерватории «Мауна-Кеа» (Гавайские острова) [16].

Литература

1. Лазарев А.И. и др. – Природа, 1989, №2, с.100-102.
2. Рукавишников Н.Н. Правда, 26.04.71, №116 (19259).
3. Hays P.B. e.a. – Radio Science. 1973. v.8.pp.369-377.
4. Torr M.R. e.a.- Planet Space Sciences, 1977, v 25, №2, p.173.
5. Abreu V.I. e.a. Proceedings of the AIAA Shuttle Environment and Operation Meetins. – AIAA New York. 1983. Pp. 178-182.
6. Garret H.B. e.a. – Journal of Spacecraft, Rockets, 1988, v. 25, №5, pp.321-340/Аэрокосмическая техникаю 1989б №10ю сю64-90ю
7. Vehicle Environment Interaction Workshop/EOS, 1989, v.70, №39, pp. 589, 863, 864.
8. Nature, 1991, v. 354, №6348, pp. 48050.
9. Gardon T.D. – SAE Techn. Paper Ser., 1990, №901413.
10. Mende S.W. e.a. – AIAA Paper, 1985, № 85-0475.
11. Ahmadjian M. e.a. - Journal of Spacecraft, Rockets, 1992, №1, p. 102.
12. Swenson G.R. e.a. – Nature, 1986, v. 323, pp.519-522.
13. Руководство для конструкторов по обеспечению тепловых режимов. ЦНИИмаш, 1992.
14. Havel I.A. – Sky telescope, 1987, v.73, №6, pp. 584-588.
15. Уокер Г. Астрономические наблюдения. М.: Мир, 1990.
16. Banks P.M.e.a. – Geophys. Res. Letters, 1993, v. 10, p. 118.
17. Гос стандарт РФ. Аппараты космические. ГОСТ Р 25645.336-94 с.4.
18. Васильев В.Н., Мишин Г.С. Свечение КА различных геометрических форм на теневых участках орбиты и возможность его регистрации наземными средствами наблюдения. Журнал «Космонавтика и ракетостроение» №2, ЦНИИмаш 1994. с.72.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО СПЛАВА 5БДСР ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

*Р.А. Назипов¹, Н.М. Лядов², Р.И. Баталов², Р.М. Баязитов²,
Г.А. Новиков², В.А. Шустов², Е.Н. Дулов³*

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет¹*

*Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН²*

Казанский (Приволжский) федеральный университет³

rusnazipov@kstu.ru

Аннотация: Приведены результаты исследования сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) морфологии поверхности и элементного состава аморфного сплава марки 5БДСР до и после облучения мощным импульсным ионным пучком. Исследования СЭМ дополнены рентгеноструктурными исследованиями в геометрии скользящего падения и мёссбауэровской спектроскопией на электронах конверсии. Показано, что при облучении ионным пучком поверхность аморфного сплава расплавляется и застывает без признаков кристаллизации с формированием магнитной структуры «пленка-подложка».

Модификация поверхности ионными пучками является устоявшейся технологией, используемой в разных областях промышленного производства. Изучение физики процессов, происходящих на поверхности материалов при их взаимодействии с потоками ионов, является актуальной задачей. В настоящее время активно изучаются способы и процессы формирования на поверхности металлических сплавов аморфных и нанокристаллических структур, которые могли бы улучшить функциональные свойства. К настоящему времени имеются данные, что формирование таких структур возможно при воздействии на поверхность потоков высокой мощности ультракороткой (фемто-, пико-, наносекундной) длительности, как оптического излучения [1-3],

так и заряженных частиц [4-9]. В тоже время вопрос формирования чисто аморфной или, по-другому, стеклообразной фазы на поверхности металлов остается дискуссионным. На стеклование поверхности металлов под действием мощных потоков излучения, кроме химического состава [10], сильно влияет также исходное структурное состояние: наличие кристаллических фаз, кристаллических зародышей и дефектов поверхности [8]. В представленной работе демонстрируется изменение морфологии поверхности аморфного металлического сплава (АМС) $Fe_{77}Cu_1Nb_3Si_{13}B_6$ (марка 5БДСР) и состояние его магнитной и атомной структуры после действия мощного ионного пучка (МИП).

Образцы аморфного сплава 5БДСР были изготовлены методом спиннингования на Ашинском металлургическом заводе и имели вид тонких лент толщиной 25 мкм и шириной 10 мм. Из лент вырезались образцы размером 10×15 мм, которые закреплялись в держателе из низкоуглеродистой стали в вакуумной камере ускорителя «ТЕМП-4М». Перед облучением поверхность образцов специально не обрабатывалась, с целью сохранения исходной топографии поверхности. Облучение матовой стороны ленты, которая касалась поверхности закалочного колеса (диска), производилось через маску с отверстием 10 мм. Параметры МИП были следующими: импульс ускоряющего напряжения 300 кВ, длительность около 100 нс, пучок состоял из ионов углерода (80%) и протонов (20%). Облучались образцы в несколько серий, в каждой серии флюенс энергии и количество импульсов облучения были, как правило, одинаковыми с целью проверки воспроизводимости результатов.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава исходного сплава и образцов после облучения были сделаны с использованием СЭМ «EVO 50 XVP» с элементным микроанализатором «INCA Energy-350». Из двух серий были выбраны образцы с одинаковыми параметрами облучения S4N2 и S4N3, которые были облучены четырьмя импульсами (N=4) с флюенсом энергии $W=5-6$ Дж/см², и S5N2 и S5N3, после облучения двадцатью импульсами (N=20) и $W=5-6$ Дж/см². Применялись увеличения от 50 до 1000 крат. Низкие увеличения применялись для исследования топографии поверхности и её изменения после облучения МИП, более высокое увеличение применялось для изучения электронно-графического контраста на поверхности и распределения элементов.

Исходный образец аморфного сплава 5БДСР имеет морфологию поверхности (рис. 1 (а)) характерную для сплавов, полученных методом спиннингования. Топография поверхности представляет собой текстуру из почти параллельных бороздок-углублений (дефекты типа «воздушный карман»), и поперечных им, и располагающимися между ними, небольших возвышений. Такая текстура связана с тем, что расплав застывает с очень большой скоростью и на него в этот момент действуют силы как поверхностного натяжения, так и центробежная сила со стороны охлаждающего диска. На форму и размеры воздушных карманов влияет шероховатость поверхности охлаждающего колеса. Для наших образцов характерные размеры дефектов типа «воздушный карман» имеют поперечные размеры около 50 мкм.

Исходная поверхность сплава при 1000 кратном увеличении показана на рис. 2. При таком увеличении электронно-графический контраст, обусловленный топографией, значительно снижается. Для изображения в обратно рассеянных электронах (рис.2 (б)) контраст, обусловленный сегрегацией элементов с разным атомным номером, отсутствует. Это косвенно указывает, что кристаллические зерна на поверхности не образуются.

Полученные на СЭМ результаты элементного микроанализа приведены в таблице 1. Как видно из неё, в целом состав исходного сплава соответствует заявленному производителем. Отсутствие бора в таблице 1 можно объяснить затруднением микроанализа, в связи с близостью характеристических линий бора и углерода. Косвенно, наличие бора в заявленном количестве убедительно подтверждаются рентгеноструктурными и мёссбауэровскими исследованиями образца после отжига выше температуры кристаллизации, когда формируются кристаллические твердые растворы железа, кремния и бора и можно провести фазовый анализ.

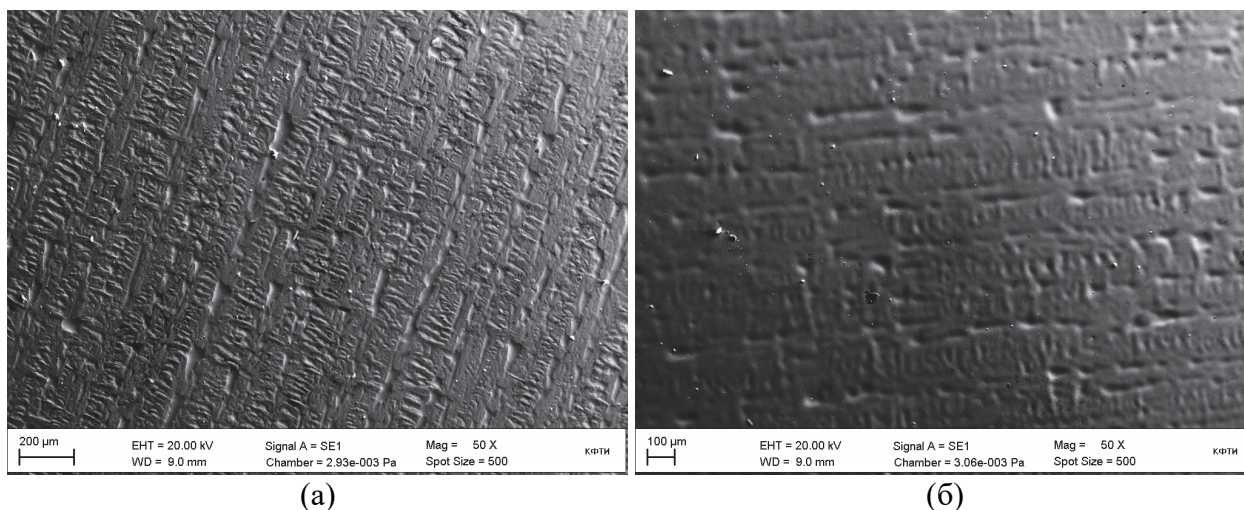


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности исходного образца при увеличении 50 крат во вторичных электронах (а) и облученного образца S5N2 (б)

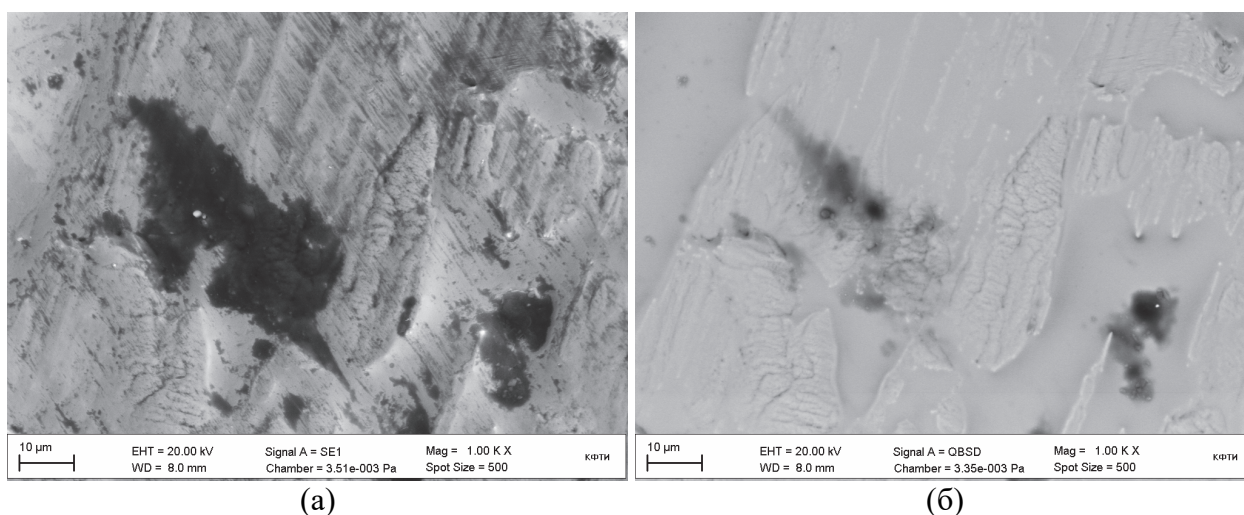


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности исходного образца при увеличении 1000 крат во вторичных (а) и обратно отраженных (б) электронах

Таблица 1

Элементный состав поверхности исходного сплава 5БДСР

Элемент	Весовой %	Атомный%
C K	1.35	5.69
Si K	7.51	13.59
Fe K	84.28	76.63
Cu K	1.34	1.07
Nb L	5.52	3.02

Как видно из рис. 1 (б), топография поверхности облученного образца по сравнению с исходным является сглаженной. Углубления и возвышенности уменьшаются, что свидетельствует о расплавлении поверхности и действии поверхностного натяжения расплавленного слоя.

Анализ изображений в обратно рассеянных электронах облученных образцов, полученных при 1000 кратном увеличении, показал (на рисунках не приведены), что поверхность также слабо отличается по контрасту, как и для исходного образца, и нет признаков зернистости. Это косвенно указывает на то, что после облучения МИП не образуются поликристаллические зерна и поверхность не кристаллизуется.

Проведенный на «ДРОН-7» рентгеноструктурный анализ образцов в разных геометриях съемки – Брэгга-Брентано и скользящего падения, показал, что исходный образец и образцы после облучения являются аморфными.

Особый интерес представляет формирование в магнитомягкой аморфной ленте направленного намагничивания под действием МИП. Ранее было показано [9], что в объеме облученной ленты направление спонтанного намагничивания становится почти перпендикулярно её плоскости. Это обнаруживается по сильному уменьшению интенсивностей второй и пятой линии в мёссбауэровских спектрах пропускания, поскольку между мёссбауэровским излучением и ансамблем ядерных магнитных моментов установился угол близкий к нулю градусов. В то же время, анализ мёссбауэровских спектров пропускания, выполненных с наложением вдоль плоскости лент магнитного поля, достаточного для полного 90-градусного поворота намагничивания, показал идентичность атомной структуры образцов в ближайшем окружении мёссбауэровских ядер.

Из данных, полученных мёссбауэровской спектроскопией на конверсионных электронах (МСКЭ), можно получить информацию о локальной атомной структуре и направлении намагничивания в приповерхностной области образцов с глубин до 0,5 мкм. Полученные нами данные из МСКЭ для образца S5N2 показывают, что локальная атомная структура поверхности характерна для неупорядоченного сплава, как и для объема. Однако относительные интенсивности второй и пятой линии близко к значению 4, что говорит, об направлении спонтанной намагниченности в поверхности ленты вдоль плоскости. При этом в объеме ленты намагниченность направлена перпендикулярно поверхности.

Настоящее исследование показывает, что при воздействии мощными ионными пучками на исходный аморфный сплав $\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_6$ (5БДСР) его поверхность расплавляется и застывает снова в аморфном состоянии, но формируется магнитная структура: направление спонтанного намагничивания поверхности аморфного сплава отличается от направления намагничивания в объеме почти на 90 градусов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-03-00847.

Литература

1. Mazzoldi P. Formation of a Noncrystalline Phase in Aluminum Irradiated with a Pulsed Ruby Laser / P. Mazzoldi, G. Della Mea, G. Battaglin, A. Miotello, M. Serviodori, D. Vacci, and E. Jannitti // *Phys. Rev. Lett.* - 1980. - Vol. 44. - N 2. - P. 88.

2. Фирстов С.А. Новая метастабильная фаза на основе железа, образующаяся при сверхбыстрой кристаллизации высоколегированных сталей / С.А. Фирстов, С.Я. Голуб, Л.Д. Кулак, А.С. Фомичев // *ФММ.* - 1989. - Том 65. - № 4. - С. 772-775.

3. Zavestovskaya, I.N. Laser Nanocrystallization of Metals / I.N. Zavestovskaya // In: Veiko V., Konov V. (eds) *Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies*. Springer Series in Materials Science. - Springer, Cham., 2014. - Vol 195. - P. 51-75.

4. Анищик, В.М. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. / В.М. Анищик, В.В. Углов - Минск: Изд. БГУ, 2003. - 191 с.

5. Mitsuyasu, Yatsuzuka. Amorphous Layer Formation on Nickel Alloy Surface by Intense Pulsed Ion Beam Irradiation / Yatsuzuka Mitsuyasu, Hashimoto Yoshiyuki, Yamasaki Tohru, Uchida Hitoshi // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1996. - Vol. 35. - Part 1, No. 3. - P. 1857-1861.

6. Stinnett, R. W. Ion beam surface treatment: a new technique for thermally modifying surfaces using intense, pulsed ion beams / R. W. Stinnett, R. G. Buchheit, E. L. Neau, M. T. Crawford, K. P. Lamppa, T. J. Renk // *Digest of Technical Papers. Tenth IEEE International Pulsed Power Conference*. Albuquerque, NM, USA. - 1995, - Vol.1. - P. 46-55.

7. Zhang, Q. Effects of high-intensity pulsed ion beam irradiation on the structural thermal stability of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{7.43}\text{B}_{12.57}$ metallic glass /

Q. Zhang, X. Mei, T. Guan, X. Zhang, G.E. Remnev, S.K. Pavlov, Y. Wang // Fusion Engineering and Design. - 2019. - Vol. 138. - P. 16-23.

8. Zhong, H. Surface vitrification of iron and FeCuNbSiB alloy irradiated by intense pulsed ion beam / Haowen Zhong, Jie Zhang, Jie Shen, Guoying Liang, Shijian Zhang, Wanying Huang, Mofei Xu, Xiao Yu, Sha Yan, Gennady Efimovich Remnev, Xiaoyun Le // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. - 2019. - Vol. 461. - P. 226-231.

9. Nazipov, R. A. High-intensity pulsed ion beam treatment of amorphous iron-based metal alloy / R. A. Nazipov, R. I. Batalov, R. M. Bayazitov, H. A. Novikov, V. A. Shustov, E. N. Dulov // J. Phys.: Conf. Ser. - 2020. - Vol. 1588. - 012039.

10. Столянков, Ю. В. К вопросу об оценке склонности металлических систем к стеклообразованию (обзор) / Ю. В. Столянков, В. М. Алексашин, Н. В. Антюфеева // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". - 2015. - №7. -17 с.

УДК 537.528+533.9.07

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМОРАСТВОРНЫХ СИСТЕМ

И.И. Ощенко, С.А. Смирнов

*ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет*

oshenko.ivan@yandex.ru

Ключевые слова: электрический разряд в жидкостях.

Аннотация: В данном докладе приведены результаты исследования параметров электрического разряда в жидкой фазе. Были проанализированы спектры излучения искрового и дугового разрядов. По соотношению интенсивностей полос гидроксил радикала, были определены эффективная колебательная температура (T_v) и вращательная температура (T_r) при различных межэлектродных расстояниях и материалах электродов. Также оценена температура дугового разряда.

Введение

Одним из способов создания материалов с новыми заранее заданными свойствами является применение наноразмерных частиц. Получение наночастиц возможно большим числом разнообразных способов, начиная от метода «липкой ленты» благодаря которому впервые был получен графен, заканчивая плазмохимическим синтезом в плазмотроне. Одним из перспективных, но вместе с тем и малоизученных направлений синтеза являются метод, основанный на действии газового разряда на растворы, что позволяет получать низкодисперсные частицы с контролируемой формой и размером.

На сегодняшний день установлено, что взаимодействие газового разряда с растворами электролитов можно условно разделить на четыре основные группы. Газовый разряд над поверхностью электролита, газовый разряд между двумя погруженными электродами, контактный разряд между электродом и поверхностью окружающего электролита, а также генерация газового разряда источниками радиочастот и сверх высоких частот. Вторая группа в свою очередь и являлась объектом исследования.

Экспериментальная установка

Исследуемый разряд возбуждался в дистиллированной воде между двумя электродами, выполненными из различных материалов, таких как молибден, медь и сталь (СтЗсп). Большая часть электродов закрывалась в керамических кожухах, а сами кожухи располагались под углом друг к другу ($\approx 45^\circ$) с возможностью регулирования высоты. Диаметры электродов не превышали 1 мм. Межэлектродное расстояние L также варьировалось для определения оптимальной позиции электродов для различных комбинаций материалов и лежало в интервале от 0.5 до 2 мм. Схема питания разряда включала в себя повышающий трансформатор (максимальное напряжение на выходе 10 кВ), ЛАТР и балластное сопротивление (рисунок 1). Ток разряда различался для различных комбинаций электродов и лежал в интервале от 100 до 450 мА.

Методики экспериментов

Для регистрации спектров излучения разряда использовали спектрофотометр AvaSpec-2048L-2-USB2. Перевод сигнала в цифровую форму и его обработка производились с помощью программного обеспечения прибора AvaSoftFull v7.5.

Для определения вращательной и колебательной температуры ОН· использовали программу Cyber Wit Diatomic 1.4.1.1. [1]. В спектрах излучения разряда были выбраны полосы $\text{OH}(A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi, V'')$. Значения колебательной и вращательной температуры молекул использовались как подгоночные параметры для достижения минимального отклонения расчетных данных от экспериментальных.

Определения температуры дугового разряда проводили с помощью анализа наклона континуума на регистрируемых спектрах. Из формулы Планка следует, что тангенс угла наклона спектра излучения построенного в определённых координатах характеризует температуру излучающего объекта [2]. Так для температур выше 4500К $y=C_2/\lambda$, а $x=\ln(1+C_1/\lambda^5 I)$ (рисунок 2).

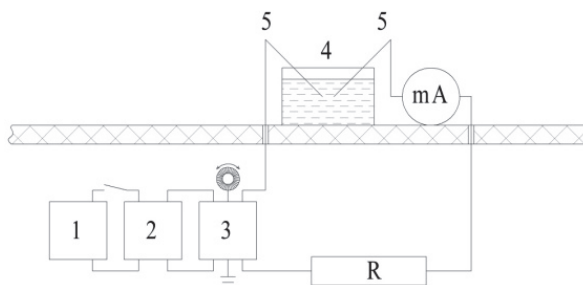


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, где 1 – источник питания, 2 – повышающий трансформатор, 3 – ЛАТР, 4 – экспериментальная ячейка, 5 – электроды

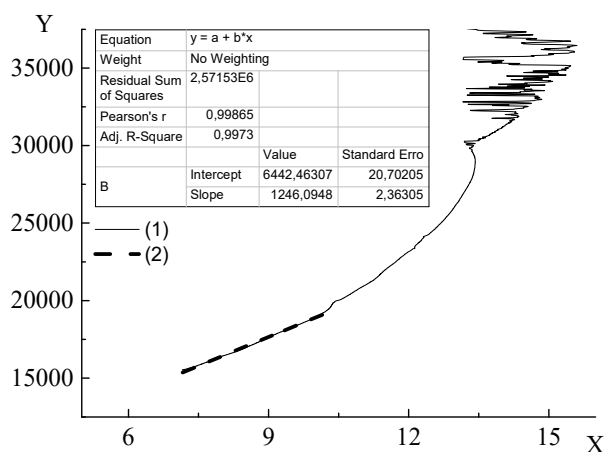


Рис. 2. Пример обработанного спектра излучения разряда для расчета температуры (Fe–Fe I=100мА 1 минута генерации носителей заряда, межэлектродное расстояние 1 мм), где 1 – перестроенный в новых координатах спектр, 2 – линия аппроксимации.

Результаты и их обсуждение

После проведения серии опытов, для разных комбинаций электродов и силе тока были получены спектры излучения разряда. При их рассмотрении были обнаружены полосы гидроксил радикалов и молекул водорода, линии излучения атомов железа, меди, водорода, молибдена и кислорода.

Стоит заметить, что межэлектродное расстояние оказывает заметное влияние на вид спектра излучения, наблюдается постепенное нарастание интенсивности излучения некоторых компонентов плазмы вплоть до таких расстояний, при которых генерация искры становится маловероятной. На рисунке 3 приведена интенсивность излучения полосы $\text{OH}(A^2\Sigma, V=3 \rightarrow X^2\Pi, V=2)$.

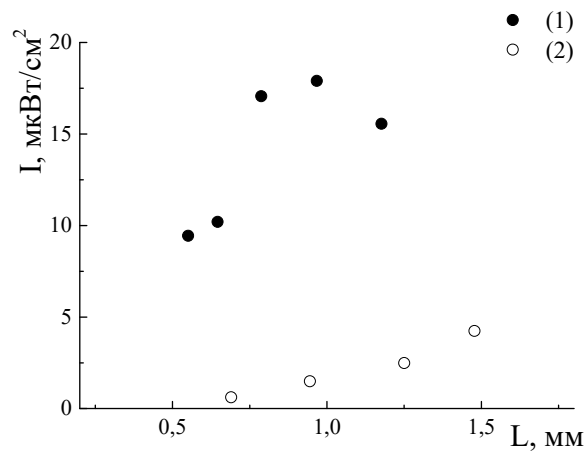


Рис. 3. Интенсивность излучения полосы $\text{OH}(A^2\Sigma, V=3 \rightarrow X^2\Pi, V=2)$,

где 1 – медные электроды, 2 – железные электроды

Также можно заметить, что во время изменения типа разряда (на дуговой) происходит серьёзное изменение внешнего вида регистрируемых спектров излучения, что показано на рисунке 4. Это вызвано главным образом высокими температурами в области горения разряда.

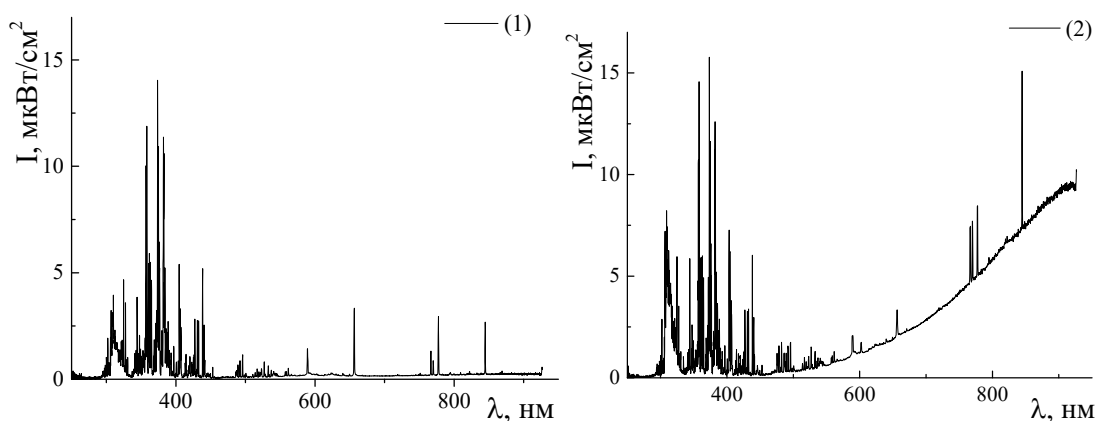


Рис. 4. Общий вид спектра излучения (Fe–Fe $I=100$ мА 1 минута генерации носителей заряда, межэлектродное расстояние 1 мм), где 1 – искровой разряд, 2 – дуговой разряд

После прекращения поддержания разряда в экспериментальной ячейке наблюдается значительное изменение состава жидкой фазы. Очевидно, что во время и до инициации разряда в жидкости в кювете протекают процессы электролиза, что сопровождается образованием оксидов материалов электродов (рисунок 5). Однако концентрация оксидов металлов заметно уменьшается при высокой силе тока. Это можно объяснить тем, что до инициации разряда в растворе должны образоваться пузырьки газа в достаточной концентрации, до тех пор проходят процессы электролиза. Нагрев же, как и генерация активных частиц в растворе напрямую зависит от силы тока.

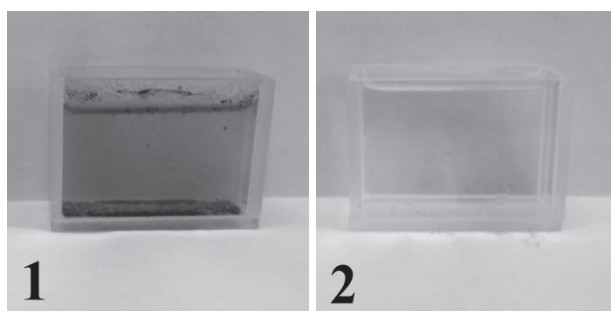


Рис. 5. Состояние раствора в кювете после инициации разряда (Fe–Fe), где 1 – $I = 100$ мА, 2 – $I = 300$ мА.

По соотношению интенсивностей полос ОН, при помощи программы Cyber Wit Diatomic 1.4.1.1. были определены эффективная колебательная температура (T_v) и вращательная температура (T_r) при различных межэлектродных расстояниях.

Значения температур для различных комбинаций электродов приведены в таблице 1.

Вращательная и колебательная температура $\text{OH}(A^2 \Sigma^+)$

Cu-Cu			
L, мм	0,55	0,78	1,18
Tr	3200	3700	3500
Tv	8000	8000	7500
Fe-Fe			
L, мм	0,85	0,97	1,48
Tr	3300	3400	3400
Tv	7800	7900	7700

Кроме того, была произведена оценка температуры дугового разряда T_d , которая при данных условиях составила $5800 \pm 500 \text{K}$.

Таким образом, для жидкостного разряда при различных материалах электродов были экспериментально определены основные компоненты разряда, и показана возможность анализа жидкостного разряда при помощи спектрометрии. Определены температурные зависимости для различных типов электродов.

Полученные данные могут быть использованы в дальнейшем для нахождения оптимальных условий для синтеза нанопорошков.

Литература

1. Петров, А.Е. Сопоставление характеристик тлеющих разрядов атмосферного давления с металлическим и жидким электролитными катодами / Петров А.Е., Калбенин Д.А., Титов В.А., Куленцан А.Л., Смирнов С.А. // Горение и плазмохимия. – 2011. – Т. 9. – №3. – С. 160–168.

2. Лапшинов, Б.А. Определение температуры излучающего объекта методом спектральной пирометрии / Лапшинов Б.А., Суворинов А.В., Тимченко Н. // Контроль и измерения. – 2018. – №6. – С. 116–119.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА СВОЙСТВА ZrN-ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

*Н.А. Прокопенко, О.В. Крысина, В.В. Шугуров,
О.С. Толкачёв, М.Е. Рыгина*

*Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055
г. Томск, пр-т Академический 2/3*

nick08_phantom@mail.ru

Ключевые слова: вакуумно-дуговое напыление, ZrN, импульсно-периодическое смещение

Проведены эксперименты по синтезу ZrN-покрытий вакуумно-дуговым методом при разных параметрах импульсного напряжения смещения (амплитуда, коэффициент заполнения импульса). Выявлено, что при сохранении средней мощности, вкладываемой в импульс, но разных параметрах напряжения смещения, возможно получать ZrN-покрытия с разными структурными и триботехническими характеристиками.

Цель данной работы – выявить влияние параметров импульсного напряжения смещения при сохранении средней мощности, вкладываемой в один импульс, на характеристики ZrN-покрытий, синтезированных вакуумно-дуговым методом с магнитной фильтрацией плазменного потока.

Эксперименты по синтезу покрытий проводились вакуумно-дуговым методом на установке «КВИНТА» [1] с применением магнитной фильтрации потока циркониевой плазмы. Амплитуда напряжения смещения U_b изменялась в диапазоне 150-990 В, коэффициент заполнения импульса – в диапазоне $\gamma = 10-85$ %. Средняя мощность, вкладываемая в импульс, поддерживалась одинаковой, U_b и γ для каждого ZrN-покрытия выбирались в соответствии с рис. 1.

Явной зависимости при изменении параметров смещения не прослеживается (табл. 1). Все покрытия обладают высокой твердостью (29-44 ГПа), относительно невысоким коэффициентом трения (0,4-0,5). Покрытиями с повышенной износостойкостью являются об-

разцы, синтезированные по режиму 3 и 4, характеризующиеся самым низким параметром износа ($\approx 4 \cdot 10^{-6}$ мм³Н⁻¹м⁻¹) и высокой твердостью (до 36 ГПа).

Все сформированные покрытия преимущественно состоят из кристаллитов ZrN с кубической кристаллической решеткой (до 90 %). Наблюдается небольшая доля кристаллитов Zr_{0,5}Nb_{0,5}N с кубической кристаллической решеткой, Zr_{0,7}Nb_{0,3} с гексагональной кристаллической решеткой, Zr с гексагональной кристаллической решеткой (от 1 до 10 %). Стоит отметить, что при переходе от режима 1 к режиму 6 меняется текстура ZrN покрытия, выделенная ориентация кристаллитов основной фазы ZrN с кубической кристаллической решеткой поменялась с [111] на [220].

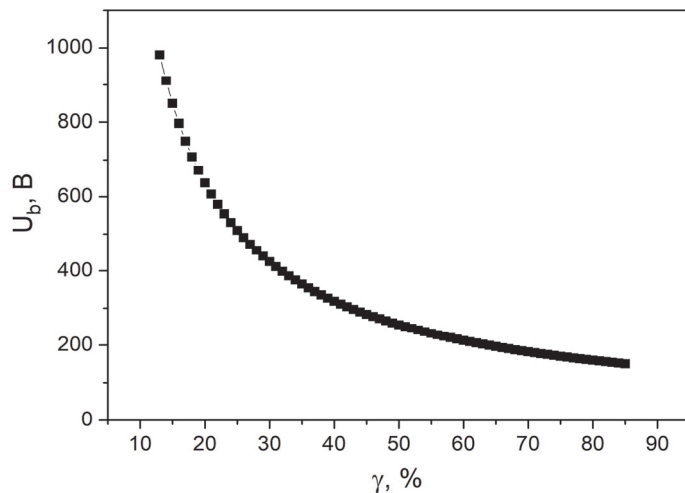


Рис. 1. Зависимость амплитуды импульсного напряжения смещения от коэффициента заполнения импульса при сохранении средней мощности

Таблица 1

Свойства ZrN-покрытий, полученных при разных параметрах импульсного напряжения смещения вакуумно-дуговым методом

№	U_b / γ , В / %	T , °С	C_{Zr} , ат.%	C_N , ат.%	$HV_{0,03}$, ГПа	E , ГПа	R_a , мкм	μ	V , $\cdot 10^{-6}$ мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹
1	150 / 85	385-505	48,94	51,06	40,2	449,5	0,051	0,47	8,48
2	256 / 50	388-465	36,59	63,41	44,2	479,4	0,049	0,45	8,78
3	320 / 40	367-461	32,80	67,20	35,3	455,1	0,046	0,45	4,81
4	426 / 30	383-460	34,84	65,16	36,2	443,7	0,040	0,41	4,29
5	630 / 20	350-444	42,60	57,40	29,4	355,4	0,046	0,39	5,80
6	990 / 13	332-420	52,46	47,54	31,7	417,3	0,077	0,45	11,11

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10111).

Литература

1. V.V. Shugurov, N.N. Koval, O.V. Krygina, N.A. Prokopenko. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 1393 (2019) 012131.

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ГРАФИТОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМИ ПОТОКАМИ ИОНОВ ВОДОРОДА

Н.А. Пунтаков, Л.Б. Беграмбеков, А.В. Грунин

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Россия, г. Москва, Каширское ш. 31*

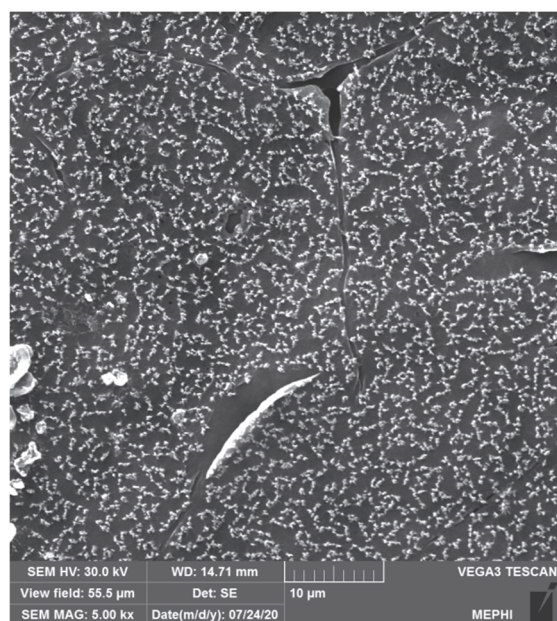
lbb@plasma.mephi.ru

Графит используется для изготовления элементов контактирующих с плазмой элементов термоядерных и плазменных технологических установок [1], подвергающихся интенсивному высокотемпературному плазменному облучению. Между тем, особенности модификации и распыления графита в подобных условиях до настоящего времени изучены недостаточно.

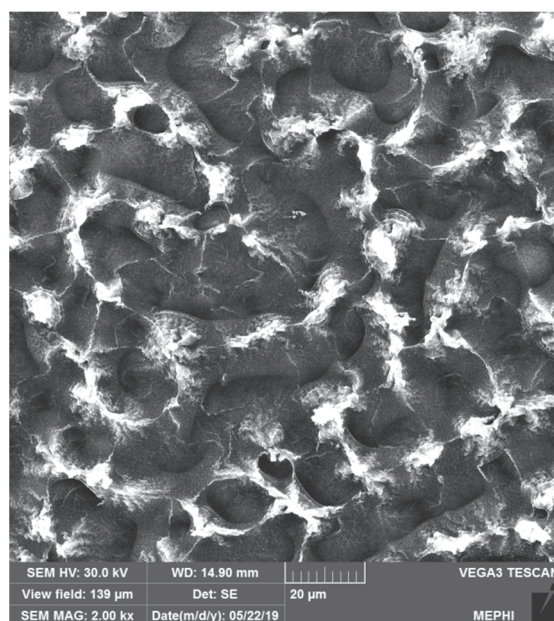
В наших предыдущих работах изучались зависимости эрозии графита при его интенсивном высокотемпературном облучении ионами водорода, дейтерия и гелия в зависимости от дозы облучения [2], температуры облучения [3], плотности потока облучающих ионов [4] и типа облучающего газа [5]. Было установлено, что облучение мелкозернистого графита в диапазоне температур 750–2050°C потоками ионов водорода и дейтерия плотностью мощности до 40 МВт/м² и плотностью тока ионов около $1,4 \times 10^{18}$ ион/см²с инициирует диффузию вакансий с облучаемой поверхности в глубину образца, приво-

дующую к образованию пористого слоя толщиной, многократно превышающей глубину проникновения ионов.

В данной работе представлены результаты исследования поведения поверхностных слоёв материала на основе углерода с однонаправленной структурой – пиролитического графита – при интенсивном высокотемпературном облучении ионами водорода. Исследования проводились на установке «Стенд для Осаждения Покровий и Тестирования Материалов» (СОПТМАТ). Параметры эксперимента были следующие: давление остаточного газа $<2 \times 10^{-6}$ торр; энергия облучающих образец ионов водорода – 14 кэВ/ион; ток ионов – $1,4 \times 10^{18}$ ион/см²с. В качестве испытываемого материала для образцов использовался пиролитический графит марки ПГВ. Образцы имели площадь облучаемой поверхности, равную 10×10 мм² и толщину 4 мм. Поверхность образцов не подвергалась механической обработке во избежание повреждений структуры материала. Температура облучаемой поверхности образцов составляла 2200°С. Облучение образца ионным потоком проводилось как перпендикулярно, так и параллельно графеновым кристаллитам.



А

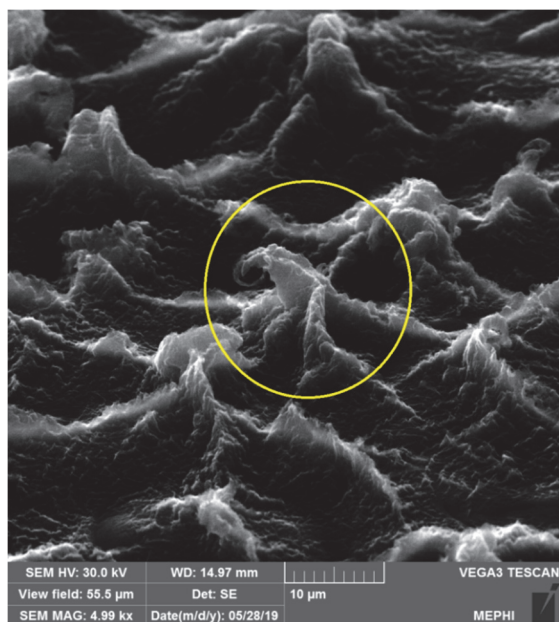


Б

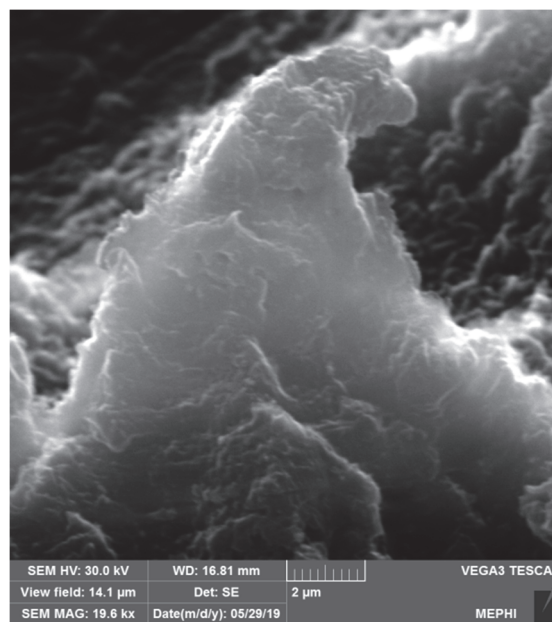
Рис. 1. Снимок лицевой поверхности отслоившегося слоя пиролитического графита после облучения ионами дейтерия перпендикулярно кристаллитам дозой: (А) 7×10^{18} ион/см² (Б) $1,2 \times 10^{20}$ ион/см²

После облучения ионами водорода дозой 7×10^{18} ион/см², на поверхности образца было обнаружено частичное отслаивание поверх-

ностных слоёв графита толщиной около 200 нм (Рис. 1 (А)). Отслоившиеся края слоёв стали заворачиваться вверх. После того, как верхние слои, подвергшиеся ионному облучению, заворачивались, под ними обнажались новые слои пиролитического графита. Обнажённая поверхность также подвергалась ионному облучению и также заворачивалась. Сворачивание края кристаллита происходит до того момента, пока его края не оказываются параллельными потоку облучающих ионов. Однако, его центральный участок продолжает подвергаться ионному облучению, из-за чего структура продолжает сворачиваться. В итоге, это приводит к тому, что скопления свернувшихся графитовых плоскостей образовывали конгломерат в виде луковицы (Рис. 2 (Б)).



А



Б

Рис. 2. Снимок поверхности пиролитического графита, облучённого перпендикулярно кристаллитам дозой: (А) $2,6 \times 10^{20}$ ион/см², общий вид образца; (Б) $2,8 \times 10^{20}$ ион/см², отдельная луковица на поверхности образца

Толщина отслоившихся частей кристаллического зерна пиролитического графита составляет примерно 200 нм, что примерно равняется глубине пробега ионов в графите и, следовательно, глубине слоя, в котором в процессе облучения уменьшается плотность атомов. Можно предположить, что отслоение графита диктуется эффектами ионного облучения и диффузии, так как градиент температур недостаточно высокий для того, чтобы на это влияли эффекты темпера-

турного расширения. Следствием этого, в облучённом слое и слоях, прилегающих к нему, развиваются сжимающие напряжения, и ослабляется их связь с глубже расположенными слоями кристаллита. В совокупности эти обстоятельства приводят к отрыву и подъёму над поверхностью краёв повреждённого поверхностного слоя.

При последующем облучении отделившейся от зерна части слоя продолжается его задираание, что обнажает для ионного потока лежащие под ним слои, вследствие чего они также отрываются от поверхности и задираются. В то же время, поверхность самого первого слоя продолжает облучаться, продолжают образовываться вакансии и, соответственно, продолжается диффузия атомов углерода вдоль завернувшихся слоёв от центра, не подвергающегося ионному облучению, к завернувшейся вверх периферии. Задираание первого слоя продолжается и после задираания второго слоя из-за того, что задираются его части, находящиеся всё ближе центру поверхности зерна. То же относится и к продолжающимся задирааниям последующих слоёв.

В результате, задравшаяся часть зерна стремится к форме пирамиды (или нескольких пирамид случае удлинённого зерна) или гребня с треугольным сечением в тех случаях, когда сгибающиеся части слоёв встретились со сгибающимися им навстречу противоположными частями слоёв того же зерна. Под воздействием ионной бомбардировки в этих новообразованиях начинаются известные процессы, сопровождающие ионное облучение: вбивание поверхностных атомов в приповерхностные слои, создание в этих слоях напряжений, образование ненапряжённого слоя в вершинах этих образований, диффузия туда атомов графита, облегчающаяся расположением графеновых плоскостей вдоль склонов.

Морфология поверхности кристаллов с выпуклой поверхностью начинала изменяться только после облучения сравнительно небольшой дозой облучения по сравнению с теми, что использовались в работах [2-4]. Это, по-видимому было следствием отмечавшейся выше более высокой степени структурного совершенства этих зёрен. Прибывающие по склонам атомы должны соединиться с уже имеющимися атомами на вершине и занимать вакансии с наибольшей энергией связи, то есть с атомами в графеновой плоскости или между плоскостями, образуя новую дислокационную петлю из конуса – новый слой.

Литература

1. P.P. Khvostenko et al.: Tokamak T-15MD. Fusion Engineering and Design, 146A, 2019, pp. 1108-1112)
2. L.B. Begrambekov, G.D. Dolganov, A.V. Grunin, N.A. Puntakov, K.M. Titkova: Dose Dependence of the Erosion of Graphite under High Temperature Ion Irradiation (Journal of Physics: Conference Series, 1121(1):012006)
3. L.B. Begrambekov, G.D. Dolganov, A.V. Grunin, N.A. Puntakov, K.M. Titkova: Temperature Dependence of the Erosion of Graphite under High Temperature Ion Irradiation (Journal of Physics: Conference Series, 1328(1): 012031).
4. N.A. Puntakov, L.B. Begrambekov, A.V. Grunin, G.D. Dolganov: Dependence of the Erosion of Graphite on Flux Density for High-Temperature Irradiation by Hydrogen Ions (Journal of Physics: Conference Series, 1396(2019): 012035).
5. N.A. Puntakov, L.B. Begrambekov, A.V. Grunin: Characteristics of the Modification of the Near-Surface Layer and Sputtering of Graphite Under High Intensity ion Irradiation (IOP Conference Series: Material Science and Engineering, in press)

УДК 538.911

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ НАНОПОРОШКОВ $BaZrO_3$

*К.Э. Магомедов, С.Х. Гаджимагомедов, Р.М. Эмиров,
Н.М. Алиханов, П.М. Сайпулаев, А.Э. Рабаданова*

*Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия*

darkusch@mail.ru

Ключевые слова: нанопорошки, $BaZrO_3$, получение, золь-гель метод, термообработка, структура.

Аннотация. В работе методом нитрат - органических прекурсоров получены нанопорошки состава $BaZrO_3$. Проведена термическая

обработка порошков при температурах 500°C, 600°C, 700°C, 800°C и 900°C для формирования необходимой дисперсности частиц. Исследована их структура и проведен фазовый анализ. Установлено, снижение средних размеров кристаллитов при увеличении температуры обработки.

Введение

Материалы на основе цирконатов, обладающими привлекательными свойствами – высокой термической стабильностью и низкой теплопроводностью, до сих пор в центре внимания исследователей [1-5]. Они используются для создания термобарьерных покрытий в газовых турбинах и дизельных двигателях, в качестве высокотемпературных катализаторов, а также основного материала для иммобилизации актинидов, присутствующих в радиоактивных отходах. Для получения соединений на основе цирконатов часто используют методы: керамический, гидротермальный, золь-гель и др. Использование золь-гель метода, включающего процесс смешивание прекурсоров на молекулярном уровне, позволяет получать нанопорошки с высокой однородностью по составу и контролируя стехиометрию. При этом исходные порошки можно спекать при относительно низких температурах по сравнению с оксидным методом. В данной работе изготовлены нанопорошки на основе цирконата бария (BaZrO_3), исследована их структура и проведен фазовый анализ.

Методы

Нанопорошки состава BaZrO_3 получены методом нитрат - органических прекурсоров, согласно рекомендациям из [3]. Нитраты бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) и цирконила ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$), взятые в стехиометрическом соотношении, смешивали и растворяли в воде. Далее в раствор добавляли глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) в качестве топлива. Процесс выпаривания при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке завершается самопроизвольным воспламенением осадка. В результате этого образуется мелкодисперсный порошок состава BaZrO_3 . В последующем проводили термическую обработку порошка при температурах 500°C, 600°C, 700°C, 800°C и 900°C с выдержкой при этих температурах в течение 30 мин. В результате такой обработки изготовлены порошки с необходимой дисперсностью частиц.

Исследования структуры проводили в лабораториях НОЦ «Нанотехнологии» на дифрактометре PANalytical Empyrean series

2 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$). Обработка данных производилась с помощью программного обеспечения HighScore Plus. Размер кристаллитов определялся по ширине пиков методом Шеррера.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены результаты исследования структуры нанопорошков до (исходный после синтеза) и после термообработки его при температурах 500°C, 600°C, 700°C, 800°C и 900°C.

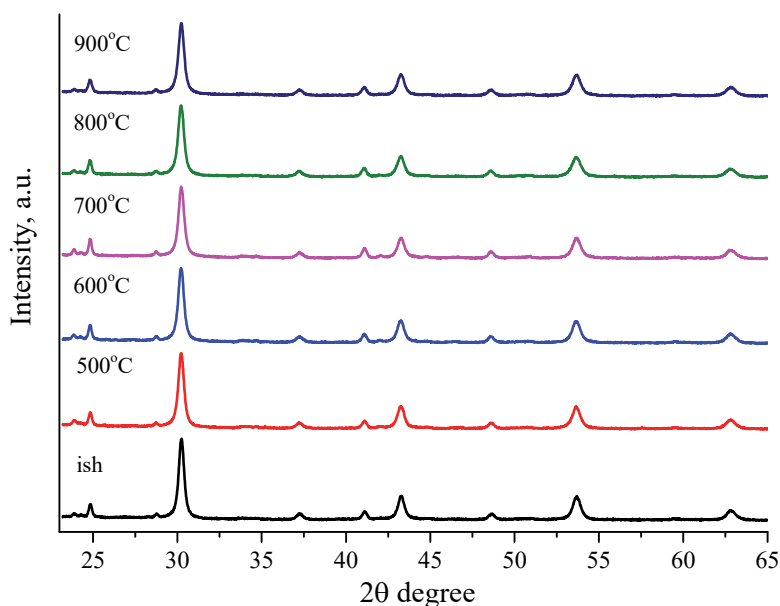


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм нанопорошков до и после термообработки

На рентгенограммах для всех образцов проявились рефлексии, соответствующие, в основном, кристаллической фазе перовскита BaZrO_3 с пространственной группой Pm-3m и побочной фазы карбида бария (BaC_2). Результаты фазового анализа для всех порошков подробно представлены на рисунке 2.

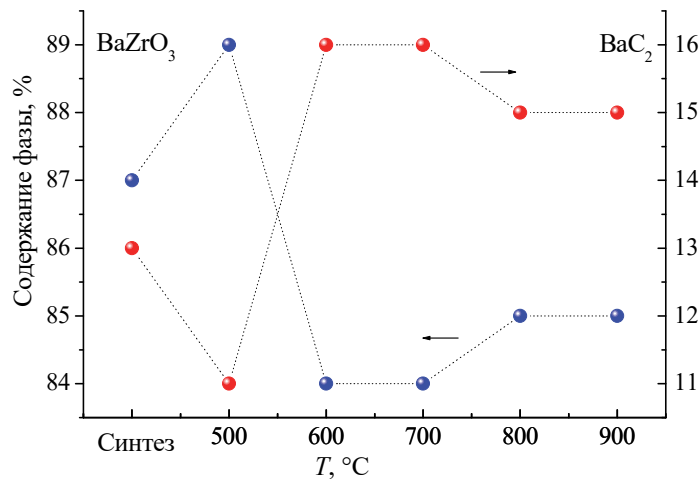


Рис. 2. Результаты фазового анализа нанопорошков до (исходного) и после термообработки его при температурах 500°C, 600°C, 700°C, 800°C и 900°C

Как видно, максимальное (до ~ 89%) содержание фазы BaZrO₃ и соответственно минимальная доля вторичной фазы BaC₂ присутствуют в порошке после термообработки при температуре 500°C. Содержание фазы BaZrO₃ в исходном порошке после синтеза чуть меньше, и составляет примерно 87%. С ростом температуры обработки доля вторичной фазы незначительно увеличивается (рис.2). Средний размер кристаллитов рассчитывался по полуширине пиков, используя известную формулу Дебая-Шеррера. У исходного образца он составляет примерно 22.5нм, а с ростом температуры обработки незначительно уменьшается.

Выводы

Итак, методом нитрат – органических прекурсоров получены нанопорошки состава BaZrO₃. Проведена термическая обработка порошков при температурах 500°C, 600°C, 700°C, 800°C и 900°C для формирования необходимой дисперсности частиц. Исследована их структура и проведен фазовый анализ. Установлено, снижение средних размеров кристаллитов при увеличении температуры обработки.

Работа выполнена в рамках Гос. Задания FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Tsvetkov D. S. et al. Thermodynamics of formation of solid solutions between BaZrO₃ and BaPrO₃ // *Chimica Techno Acta*. 2020. Vol. 7. № 2. – 2020. – Т. 7. – №. 2. – С. 42-50.
2. Draber F. M. et al. Nanoscale percolation in doped BaZrO₃ for high proton mobility // *Nature Materials*. – 2020. – Т. 19. – №. 3. – С. 338-346.
3. Wei Y. et al. Bismuth activated full spectral double perovskite luminescence materials by excitation and valence control for future intelligent LED lighting // *Chemical Communications*. – 2020. – Т. 56. – №. 64. – С. 9170-9173.
4. Xin C. et al. Single crystal growth of BaZrO₃ from the melt at 2700 °C using optical floating zone technique and growth prospects from BaB₂O₄ flux at 1350 °C // *CrystEngComm*. – 2019. – Т. 21. – №. 3. – С. 502-512.
5. Toulouse C. et al. Lattice dynamics and Raman spectrum of BaZrO₃ single crystals // *Physical Review B*. – 2019. – Т. 100. – №. 13. – С. 134102.
6. Алиханов Н.М. и др. Способ получения нанопорошка феррита висмута // Патент № 2641203 от 16.01.2018.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В КОЛЬЦЕВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ

А.Д. Самигуллин

Набережночелнинский институт КФУ

ADSamigullin@kpfu.ru

Ключевые слова: плазма, электрическая дуга, шунтирование

Аннотация. В данной статье показаны результаты расчётной скорости движения электрической дуги в кольцевом плазмотроне. В расчетах скорости движения электрической дуги нужно учитывать множество параметров и факторов начиная от силы тока заканчивая погонной индуктивностью параллельных электродов.

Введение

Движение электрической дуги в магнитном поле представляет собой сложное физическое явление. Некоторые исследователи в целях упрощения уподобляют движение дуги между параллельными электродами движению цилиндрического стержня. Другие предлагают пользоваться гидроаэродинамическими, термодинамическими и другими моделями. В действительности же столб электрической дуги представляет собой область, занятую термической плазмой, движение которой подчиняется законам электромагнитной газодинамики. В связи с возникающими здесь противоречиями поднимается вопрос о характере движения дуги, а именно: движется ли вместе с дугой первоначально возникший столбик плазмы или при движении дуги возникают объемы новой плазмы путем нагревания и ионизации газа на набегающем краю дуги и остывания и деионизации плазмы на ее сбегавшем краю? Иными словами, нужно ли затрачивать энергию на нагревание и ионизацию все новых поступающих в дугу частиц газа или эта энергия затрачивается только 1 раз при возникновении дуги, а в процессе движения она расходуется только на поддержание в плазменном состоянии занятого дугой объема газа?

Рассмотрим движение в воздухе дуги постоянного тока между параллельными электродами под действием неизменного по величине поперечного магнитного поля. Длину дуги во время движения будем считать неизменной. В таком случае силы, действующие на дугу и вызывающие ее движение, пропорциональны току. Однако скорость движения дуги растет не пропорционально току, а, как это можно видеть из рис. 1, значительно медленнее. Значит, дуга на своем пути встречает сопротивление, возрастающее с увеличением скорости. Это явление вполне объяснимо, если рассматривать дугу как движущийся столбик плазмы. Его объяснить трудно, если предположить, что движение дуги — это перемещающийся в пространстве процесс.

Расчетная часть. На столб дуги, находящейся в магнитном поле, действуют электромагнитные силы, заставляющие его менять свою форму и положение.

При движении дугового столба в магнитном поле он может вести себя как твердое тело, так как вследствие высокой температуры в столбе проникновение газа через него затруднено, об этом говорит повышение давления впереди движущейся дуги и образование некоторого разряжения позади нее.

Скорость движения дуги в газовой среде устанавливается в результате равновесия электродинамических сил и сил газодинамического сопротивления движению.

Таким образом, вопрос о взаимодействии магнитного поля с дуговым столбом приобретает многообразное значение в технике дуговых процессов, и для ориентировочной оценки их приводим значения усилий, воздействующих на дуговой столб, и скоростей перемещения дугового столба, помещенного в магнитное поле.

Теоретический расчет скорости перемещения электрической дуги между электродами в открытом воздухе.

Теоретическая оценка скорости перемещения электрической дуги будет производиться по формуле [(А.П. Глинов, 2001, №3)]

$$V = \frac{I}{2} \left\{ \frac{2 * L * \cos \theta}{\rho * D * [\zeta * s * \cos^3 \theta + c_f * (k_s * s * \sin^2 \theta + \pi * D / 2)]} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

где I – ток работы плазмотрона, L – погонная индуктивность паралельных электродов [(Калантаров П.Л., 1986)], θ – угол наклона электрической дуги относительно вретикали (согласно среднему значению $\theta = 11^\circ$), ρ – нормальная плотность воздуха, D – диаметр контакта электрической дуги с электродом, ζ – коэффициент аэродинамического сопротивления воздуха, s – расстояние между осями электродов, c_f – коэффициент вязкого сопротивления, k_s – масштабный коэффициент.

Погонная индуктивность находится по формуле

$$L = \frac{\mu}{\pi} \left(\ln \frac{s}{r} + \frac{1}{4} \right) \quad (2)$$

где μ – магнитная постоянная, s – расстояние между осями электродов, r – радиус электродов.

$$\mu = 4 * 3.14 * 10^{-7} \text{ Гн/м}, I = 100 \text{ А}, r = 0.005 \text{ м}, s = 0.013 \text{ м}, \theta = 11^\circ, D = 0.001 \text{ м}, \zeta = 1.2, \\ c_f = 0.1, k_s = 1, \rho = 1.29 \text{ кг/м}^3.$$

$$L = \frac{4 * 3.14 * 10^{-7}}{\pi} \left(\ln \frac{0.013}{0.005} + \frac{1}{4} \right) = 4.822 * 10^{-7} \text{ Гн/м}$$

$$V = \frac{100}{2} \left\{ \frac{2 * L * \cos\theta}{1.29 * 0.001 * [1.2 * 0.013 * \cos^3 11 + 0.1 * (1 * 0.013 * \sin^2 11 + \pi * 0.001/2)]} \right\}^{1/2}$$

= 11.07 м/с

Согласно теоретическим расчетам скорость перемещения электрической дуги при межэлектродном зазоре 2 мм и силе тока 100 А составил 11.07 м/с, а экспериментальные данные для этих же параметров составило 11,39 м/с.

Вывод: Движение электрической дуги является одним из основных параметров электродуговых нагревателей газа постоянного тока на основе кольцевых плазмотронов. Данный параметр влияет на ресурс работы так и на количество уносимого плазмообразующим газом тепла. Для обоих случаев лучшим будет максимальная скорость движения электрической дуги. Выше проделанной работе было определено, что скорость движения электрической дуги не прямо пропорционально зависит от силы тока, также что электрическая дуга движется по аноду шунтированием («шагами»). Для увеличения ресурса работы электродов в дальнейших работах требуется провести исследования связанных с изучением создания условий для движения электрической дуги мелкомасштабным шунтированием. При среднем или крупномасштабном шунтировании на аноде возникают «бугорки» расплавленного металла, что в дальнейшем может привести к оседанию электрической дуги в МЭЗ и вывода из строя электродугового нагревателя газа.

Литература

1. А.П. Глинов Ю.Г. Дегтев, А.К. Кондратенко Анализ направленного движения электрической дуги по массивному электроду, покрытому тонким слоем изолятора [Журнал] // Прикладная физика. - 2001, №3 г.. - стр. 58-67.
2. Брон О.Б. Сушков Л.К. Потoki плазмы в электрической дуге выключающих аппаратов [Книга]. - Ленинград : Энергия, 1975.
3. Study of the petroleum schedules thermal cleaning process from asphalt, resin and paraffin deposits using low-temperature plasma. Samigullin, A.D., Galiakbarov, A.T., Galiakbarov, R.T., 2016 Journal of Physics: Conference Series, 669(1), 012017.
4. Investigation of ring plasmatron for thermal purification of the dismantled pipes of an oil assortment from asphalt-resin-paraffin sediments. Gabdrakhmanov, A.T., Galiakbarov, A.T., Samigullin, A.D.,

Gabdrakhmanov, A.T. 2017. Journal of Physics: Conference Series, 789(1), 012008.

Power efficient device for pumping and compression pipes cleaning from asphalt, resin and paraffin deposits. Galiakbarov, R.T., Samigullin, A.D., Gabdrakhmanov, A.T., Saetgaraev, D.D. 2019 Journal of Physics: Conference Series, 1328(1), 012020.

УДК 537.523.9

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПЯТНА НА ЖИДКОМ
ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ
И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОБРАБОТКИ
ЦВЕТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ**

Б.Х. Тазмеев¹, В.В. Цыбулевский¹, Р.Н. Тазмеева², Г.Х. Тазмеев²

*¹Кубанский государственный аграрный университет
имени И.Т. Трубилина*

tazmeevb@mail.ru

*²Казанский федеральный университет,
Набережночелнинский институт*

Ключевые слова: газовый разряд, электролитный катод, катодное пятно, высокоскоростная визуализация, цифровая обработка цветного изображения.

Аннотация. Произведена обработка цветных изображений области концентрации катодных пятен, полученных в результате высокоскоростной визуализации газового разряда с жидким электролитным катодом. Построены функции полигона эмпирического распределения для кода интенсивности цвета. Выявлена корреляция между интенсивностью излучения и мелкомасштабными пульсациями тока.

Введение

В настоящее время наблюдается нарастающее внимание к источникам неравновесной плазмы с жидкими электродами [1, 2]. Как показывают исследования, такие плазменные источники обладают широкими возможностями практического применения, например, использование их в оптической эмиссионной спектроскопии позволяет проводить оперативно быстрый анализ жидких проб в полевых условиях [3].

Однако следует отметить, что механизмы взаимодействия плазмы с жидкими электродами все еще недостаточно полно изучены. Особенно это относится к процессам прохождения электрического тока через границу «плазма-жидкость».

При малых токах (в пределах несколько десятков миллиампер) анодное пятно может проявиться в виде устойчивого рисунка с определенным узором [4, 5] в диапазоне токов 20-80 мА и плотности тока 1 А/см². Самоорганизация катодного пятна наблюдается при пониженных давлениях [6]. В отличие от случая анода рисунок катодного пятна является расплывчатым и подвижным. При атмосферном давлении катодное пятно принимает круглые очертания. В геометрии электродов «игла-пластина» принято его рассматривать как круг с определенным диаметром [4, 6]. В диапазоне токов 10-100 мА типичные значения плотности тока на жидком катоде находятся в пределах 0.5–2.5 А/см².

При повышенных токах однородность свечения катодного пятна нарушается, пространственная структура разряда около катода при токах порядка 1 А и более становится многоканальной [6 - 10]. Следовательно, для описания явлений переноса зарядов и вещества на границе «плазма-жидкость» должны учитываться локальные плотности тока. Для этого потребуются надежные экспериментальные данные. В связи с этим целью данной работы явилась разработка методики исследования катодного пятна на жидком электролите с использованием высокоскоростной визуализации и программы MathCad.

Эксперимент

Исследование катодного пятна на жидком электролите проводилось при помощи высокоскоростной визуализации. Скоростная видеосъемка производилась камерой Photron FASTCAM SA4 в режимах 10000-20000 кадров в секунду. Ее технические характеристики позволяют детально изучить процессы на границе «плазма-жидкость».

На рис. 1 представлены фрагмент схемы экспериментальной установки и фотоснимок электроразрядного устройства, в котором формировался поток электролита на узкой щели. В качестве электролита использовался водный раствор хлорида натрия с концентрацией по массе 5 г/с.

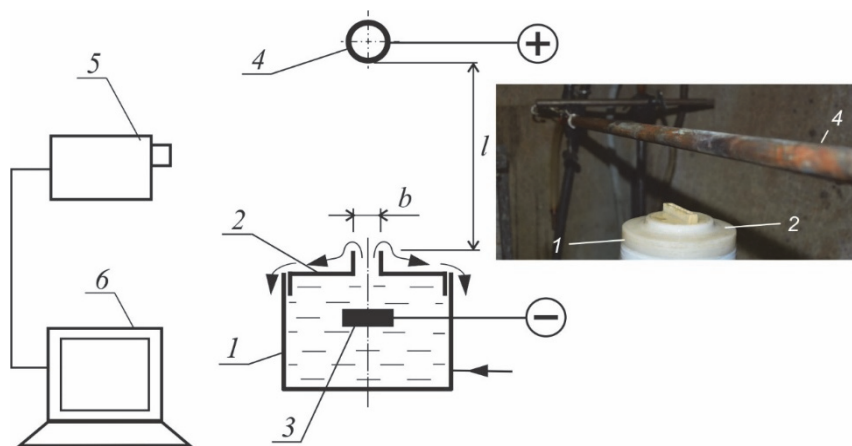


Рис. 1. Экспериментальная установка

Жидкий электролит подавался во внутрь катодного узла 1. Выход из него был закрыт крышкой 2, которая имела щелевой зазор шириной $b = 2.5$ мм. Длина щели равнялась 35 мм. На краях зазора были выполнены буртики высотой 5 мм. Внутри катодного узла была смонтирована графитовая пластина 3, которая подсоединялась к отрицательному полюсу источника питания. Разряд горел между электролитом и водоохлаждаемым металлическим анодом 4. Анод был выполнен в виде длинной трубки. Он был ориентирован вдоль щели и располагался над ней на расстоянии $l = 4$ см. Накопленная в видеокамере 5 информация передавалась компьютеру 6.

Обработка и анализ результатов

Обработка цветного изображения в системе MathCad производилась с использованием RGB-метода. При нем изображение представляется суммой трех составляющих с красным (Red), зеленым (Green) и синим (Blue) цветами. При помощи функций MathCad было произведено считывание цветных изображений из файлов и формирование строенного массива M , содержащего три монохромных изображения, представляющие яркости трех указанных цветов. В качестве примера на рис. 2 представлена строенная матрица для одного из видеокадров, полученных в режиме съемки 20000 кадров в секунду.

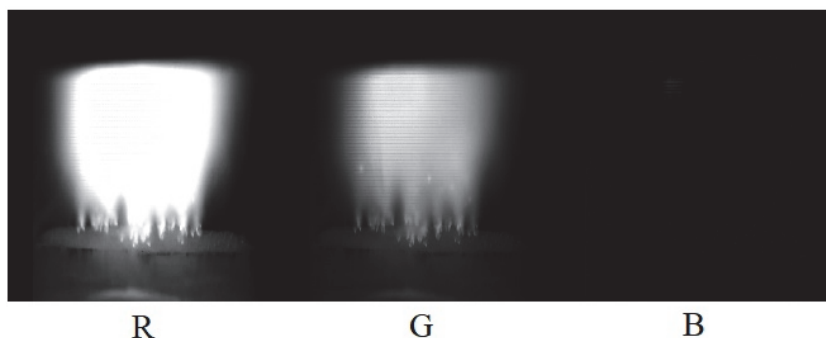


Рис. 2. Строенная матрица (M) красного, зеленого и синего компонентов

С помощью функции «submatrix» можно выделить из матрицы M три массива R , G и B , несущие информацию отдельно по каждому из трех цветов. Как видно из рис. 2, в красном цвете изображение газового разряда является слишком ярким. Пространственная структура слабо проглядывается. В синем цвете яркость настолько мала, что изображение практически отсутствует. Наиболее приемлемой для обработки является массив G . Обработка этого массива G была произведена по заданному алгоритму [11, 12]. Для обработки была выделена область концентрации катодных пятен. В этой области условный признак катодного пятна повторялся с разной частотой в выделенном массиве. Частота достигала максимума при определенном значении кода интенсивности цвета. Результаты обработки могут быть представлены следующей аппроксимирующей функцией

$$f = \frac{1000}{1.4795 \times g^2 + 5013.4 \times \ln g - 376.71 \times g}.$$

Здесь f – частота повторения условного признака катодного пятна; g – код интенсивности канала зеленого цвета.

На рис. 3 дано графическое изображение полученных результатов для режима горения 1 А. Как видно, имеется явный максимум в интервале от 108 до 118 единиц кода интенсивности. Результаты получились аналогичными и в других токовых режимах.

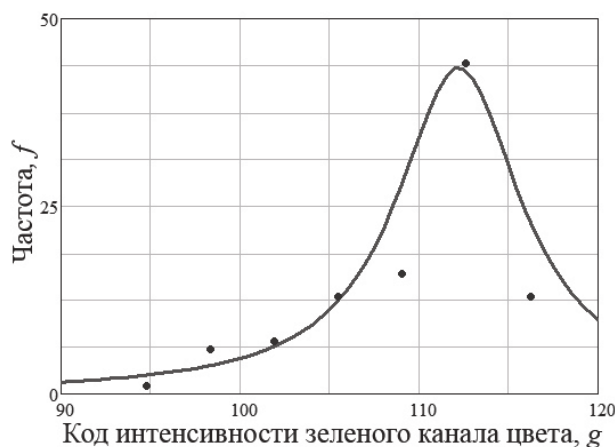


Рис. 3. Зависимость частоты попадания признака катодного пятна в заданный интервал кода интенсивности цвета. Точки – результаты обработки эксперимента. Сплошная линия – расчет

Характерным признаком газового разряда с жидким электролитным катодом является наличие мелкомасштабных пульсаций тока [13]. Максимуму интенсивности излучения соответствует максимум амплитуды тока. Таким образом, обнаруживается корреляция между интенсивностью излучения и мелкомасштабными пульсациями тока.

Основные результаты

В результате исследования разряда с жидким катодом, используя высокоскоростную визуализацию и программное обеспечение обработки цветных изображений в системе MathCad, определен диапазон для кода интенсивности канала цвета катодного пятна. Высокоскоростная визуализация производилась с частотой в десятки тысяч кадров в секунду, что позволило выявить корреляционную зависимость между частотой изменения интенсивности излучения в области катодных пятен и мелкомасштабными пульсациями тока разряда. Построены функции полигона эмпирического распределения кода интенсивности цвета, которые могут быть использованы при моделировании процессов на границе жидкий катод – плазма.

Литература

1. Bruggeman P. J. et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap // Plasma Sources Science and Technology. – 2016. – Т. 25, № 5. – С. 053002.

2. Adamovich I. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2017. – Т. 50, № 32.

3. Hall K. A., Marcus R. K. Parametric optimization and spectral line selection for liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge - optical emission spectroscopy // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2019. – Т. 34, № 12. – С. 2428-2439.

4. Shutov D. A., Artyukhov A. I., Ivanov A. N., Rybkin V. V. Comparison of the Characteristics of DC Discharges with a Liquid Anode and a Liquid Cathode over Aqueous Solutions of Zinc Nitrate // Plasma Physics Reports. – 2019. – Т. 45, № 11. – С. 997-1004.

5. Shirai N., Ibuka S., Ishii S. Self-Organization Pattern in the Anode Spot of an Atmospheric Glow Microdischarge using an Electrolyte Anode and Axial Miniature Helium Flow // Applied Physics Express. – 2009. – Т. 2, № 3.

6. Gaisin A. F., Nasibullin R. T. Peculiarities of an Electric Discharge between an Electrolytic Cathode and a Metal Anode // Plasma Physics Reports. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 896-903.

7. Tazmeev K. K., Tazmeev B. K. Porous elements in plasma generators with a liquid electrolytic cathode // Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal. – 2003. – V. 76, № 4. – P. 107-114.

8. Tazmeeva R. N., Tazmeev B. K. Development features of the plasma flow in the gas discharge with the liquid electrolyte cathode // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1328. – P. 012074.

9. Tazmeev G. K., Tazmeeva R. N., Tazmeev B. K. Gas discharge between two liquid electrolyte electrodes // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1588. – С. 012050.

10. Tazmeev K. K., Arslanov I. M., Tazmeev B. K. and Tazmeev G. K. Formation of powerful plasma flow from substance of liquid electrolyte cathode // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1393. – С. 012061.

11. Маслов Г.Г., Борисова С.М., Цыбулевский В.В., Палапин А.В. Способ определения степени покрытия поверхности рабочей жидкостью // Патент на изобретение RU 2290693 С2, 27.12.2006. Заявка № 2004124339/09 от 09.08.2004.

12. Цыбулевский В.В., Таратута В.Д., Серга Г.В. Способ определения количества объектов на плоской поверхности // Патент на изобретение RU 2420801 С2, 10.06.2011. Заявка № 2009111956/08 от 31.03.2009.

13. Tazmееv G. Kh., Timerkaev B. A., Tazmееv Kh. K. The high-frequency current pulsations in the gas discharge with liquid electrode // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 669. – С. 012057.

УДК 51-72;533;537

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННОЙ ГАЗОВЗВЕСИ

Тукмаков Д.А.¹

ИММ ФИЦ КазНЦ РАН

tukmakovDA@imm.knc.ru

Ключевые слова: численное моделирование, многофазные среды, межфазное взаимодействие, вязкий газ, электрогидродинамика.

Аннотация. В данной работе рассматривается распространение акустического импульса из чистого газа в гетерогенную смесь, состоящую из твердых частиц, взвешенных в газе и имеющих электрический заряд. Математическая модель учитывает скоростное и тепловое взаимодействие несущей и дисперсной компонент смеси. Несущая среда описывалась как вязкий сжимаемый теплопроводный газ. Уравнения математической модели решались численным конечно-разностным методом. В работе рассматривается течение двухфазной среды в канале, часть которого заполнена чистым газом, а часть запылённой средой. При одинаковом заряде частиц электрически заряженной газовзвеси, под действием силы Кулона частицы начинают движение из участка трубы, заполненного электрически заряженной запылённой средой в ту часть трубы, которая заполнена чистым газом. В работе рассматривалось взаимодействие акустического возмущения, генерируемого движущейся запылённой средой с акустическим возмущением движущегося из чистого газа. Выявлено, что при воздействии встречного акустического импульса происходит увеличение давления в акустическом возмущении, движущегося из электрически заряженной газовзвеси.

Многие природные явления и промышленные технологии связаны с течениями неоднородных сред [1-11]. В ряде случаев возникает необходимость исследования динамики дисперсных потоков, движущихся как под действием аэродинамических сил, так и под влиянием сил электрической природы. В данной работе моделируется течение среды, представляющей собой электрически заряженную газовзвесь монодисперсного состава. Предполагается, что все включения дисперсной фазы имеют одинаковый размер и состав, при этом со стороны несущей среды частицы находятся под действием силы аэродинамического сопротивления, динамической силы Архимеда, силы присоединенных масс [1]. При описании движения электрически заряженной многофазной среды учитывается сила Кулона [11], действующая со стороны электрического поля, которое создано распределенным зарядом дисперсной компоненты газовзвеси.

Для описания движения неоднородной среды применяется система уравнений динамики двухскоростной и двухтемпературной газовзвеси (1)-(5) со скоростным скольжением фаз и межфазным теплообменом. Одним из наиболее важных параметров дисперсной компоненты гетерогенной смеси является «средняя плотность», представляющая собой произведение объемного содержания дисперсной компоненты на физическую плотность материала дисперсной фазы [1-3]. При этом физическая плотность материала дисперсных включений в процессе течения многофазной среды не изменяется. Таким образом, объемное содержание дисперсной фазы смеси является функцией временной и пространственной переменных. Движение несущей среды описывается уравнением Навье-Стокса (2), для сжимаемого теплопроводного газа, с учетом межфазного силового взаимодействия и теплообмена:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla (\rho_i u_i) = 0, \quad (i=1,2) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_1 u_1}{\partial t} + \nabla (\rho_1 u_1^2 + p - \tau) = -F + \alpha \nabla p, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_2 u_2}{\partial t} + \nabla (\rho_2 u_2^2) = F - \alpha \nabla p, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(e_1)}{\partial t} + \nabla(u_1(e_1 + p - \tau) - u_1\tau - \lambda \nabla T_1) = -Q - |F|(u_1 - u_2) + \alpha \nabla(pu_1), \quad (4)$$

$$\frac{\partial(e_2)}{\partial t} + \nabla(e_2 u_2) = Q, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \rho_2 q_0. \quad (6)$$

Тензор вязких напряжений несущей среды вычисляется следующим образом:

$$\tau = \frac{4}{3} \mu \frac{\partial u_1}{\partial x},$$

Межфазное силовое взаимодействие описывалось уравнениями:

$$F_{ad} = \frac{3}{4} \frac{\alpha}{(2r)} C_d \rho |u_1 - u_2| (u_1 - u_2), \quad F_A = \alpha \rho_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \right),$$

$$F_{am} = 0.5 \alpha \rho_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} - \frac{\partial u_2}{\partial t} - u_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \right), \quad F_C = -q_0 \rho_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$F = F_S + F_A + F_{am} + F_C, \quad C_d = \frac{24}{Re_1} + \frac{4}{Re_1^{0.5}} + 0.4.$$

Функция межфазного силового взаимодействия F включает в себя силу аэродинамического сопротивления $-F_{ad}$, динамическую силу Архимеда $-F_A$, силу присоединенных масс $-F_{am}$ [1], а также силу Кулона - [17]. Здесь p , ρ_1 , u_1 , – давление, плотность, скорость несущей среды; T_1 , e_1 – температура и полная энергия газа; ρ_2 , T_2 , e_2 , u_2 , – средняя плотность, температура, внутренняя энергия, скорость дисперсной фазы, F - функция силового взаимодействия дисперсной фазы и несущей среды, Q - тепловой поток между дисперсной фазой и несущей средой [1,2]; λ и μ , теплопроводность и вязкость несущей среды соответственно. Температура несущей среды находится с помощью выражения: $T_1 = (\gamma - 1) (e_1 / \rho_1 - 0.5(u_1^2)) / R$, где R - газовая постоянная несущей фазы, γ - постоянная адиабаты, $\alpha = \alpha(x, t)$ – объемное содержание дисперсной фазы. Внутренняя энергия взвешенной в газе дисперсной фазы определяется как $e_2 = \rho_2 C_p T_2$, где C_p – удельная теплоемкость единицы массы вещества дисперсной фазы. Тепловой поток между компонентами смеси описывается выражением: $Q = 6\alpha Nu_{21} \lambda (T_1 - T_2) / (2r)^2$, здесь r - радиус частицы. Относительное число

Нуссельта - Nu_{21} определяется с помощью зависимости от относительных чисел Маха (число Маха выражается через скорость звука - c), Рейнольдса и от числа Прандтля [2]:

$$M_{21} = |u_1 - u_2| / c, \quad Re_{21} = \rho_1 |u_1 - u_2| 2r / \mu, \quad Pr = \gamma C_p \mu / \lambda$$

$$Nu_{21} = 2 \exp(-M_{21}) + 0.459 Re_{21}^{0.55} Pr^{0.33},$$

Для уравнения, описывающего потенциал внутреннего электрического поля задавались граничные условия. Граничные условия Неймана, на участке трубы, заполненном электрически заряженной газовой взвесью и условия Дирихле на участке, заполненном чистым газом:

$$\varphi(t,1) = \varphi(t,2), \quad \varphi(t,n) = 0,$$

Уравнение Пуассона интегрировалось методом прогонки [12].

На границах расчетной области задавались граничные условия Дирихле для скоростей несущей и дисперсной компоненты и граничные условия Неймана для остальных функций [13]:

$$u_1(t,1) = 0, \quad u_2(t,1) = 0,$$

$$u_1(t,n) = 0, \quad u_2(t,n) = 0,$$

$$\rho_1(t,1) = \rho_1(t,2), \quad \rho_2(t) = \rho_2(t,2),$$

$$\rho_1(t,n) = \rho_1(t,n-1), \quad \rho_2(t,n) = \rho_2(t,n-1),$$

$$e_1(t,1) = e_1(t,2), \quad e_2(t,1) = e_2(t,2),$$

$$e_1(t,n) = e_1(t,n-1), \quad e_2(t,n) = e_2(t,n-1).$$

Количество узлов $-m=1000$. Система уравнений динамики многофазной среды (1)-(5) решалась явным конечно-разностным методом Мак-Кормака состоящим из двух последовательных этапов [14]. Рассмотрим явную двухэтапную конечно-разностную схемы на примере скалярного нелинейного уравнения:

$$u_t + a_x = b, \quad a = a(u), \quad b = b(u), \quad (7)$$

Для уравнения (7) алгоритм численной схемы будет иметь вид:

$$u_j^* = u_j^m - \frac{\Delta t}{\Delta x} (a_{j+1}^m - a_j^m) + \Delta t b_j^m,$$
$$u_j^{n+1} = 0,5(u_j^m + u_j^*) - 0,5 \frac{\Delta t}{\Delta x} (a_j^m - a_{j-1}^m) + 0,5 \Delta t b_j^m.$$

Монотонность решения достигалась с помощью применения схемы коррекции [15] после перехода с m -го на новый временной слой $-t=t^{m+1}$.

В результате численного моделирования установлено, что при движении акустического импульса по запылённой среде с электрически нейтральной дисперсной компонентой, вследствие межфазного взаимодействия скорость течения газа меньше, в то время как волна давления газа в запылённой среде имеет большую интенсивность, чем в чистом газе. При взаимодействии акустического импульса из чистого газа и акустического импульса движущегося из электрически заряженной запылённой среды, происходит увеличение интенсивности давления в акустическом возмущении, движущемся из электрически заряженной запылённой среды в чистый газ. Одновременно с этим происходит уменьшение скорости движения газа, относительно скорости потока газа при распространении акустического возмущения из электрически заряженной запылённой среды в покоящийся газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ Грант № 19-01-00442.

Литература

1. Нигматулин, Р.И. Динамика многофазных сред / Р.И. Нигматулин. – Ч.1 М.: Наука, 1987. – 464с.
2. Кутушев, А.Г. Математическое моделирование волновых процессов в аэродисперсных и порошкообразных средах / А.Г. Кутушев – СПб.: Недра, 2003. – 284 с.
3. Федоров, А.В. Волновые процессы в газовзвешах частиц металлов. / А.В. Федоров, В.М. Фомин, Т.А. Хмель – Новосибирск, 2015. – 301 с.
4. Садин, Д.В. TVD-схема для жестких задач волновой динамики гетерогенных сред негиперболического неконсервативного

типа / Д.В. Садин // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2016. № 12. С. 2098-2109.

5. Zhuoqing, A. Correlating the apparent viscosity with gas-solid suspension flow in straight pipelines/ A. Zhuoqing, Z. Jesse // Powder Technology. 2019. P. 346-351.

6. Губайдуллин, Д.А. Численное исследование эволюции ударной волны в газозвеси с учетом неравномерного распределения частиц / Д.А. Губайдуллин, Д.А. Тукмаков // Математическое моделирование. 2014. №10. С.109-119.

7. Нигматулин, Р.И. Ударно-волновой разлет газозвесей / Р.И. Нигматулин, Д.А. Губайдуллин, Д.А. Тукмаков // Доклады академии наук. 2016. № 4. С. 418–421.

8. Tadaa, Y. Heat transfer enhancement in a gas–solid suspension flow by applying electric field /Y. Tadaa, S.Yoshioka, A. Takimoto, Y. Hayashi // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2016. V.93. P. 778-787

9. Тукмаков А.Л. Генерация акустического возмущения движущейся заряженной газозвесью / А.Л. Тукмаков, Д.А. Тукмаков // Инженерно-физический журнал. 2018. №5. С. 1207-1213.

10. Тукмаков, Д. А. Численное моделирование колебаний электрически заряженной гетерогенной среды, обусловленных межкомпонентным взаимодействием / Д.А. Тукмаков // Известия вузов прикладная нелинейная динамика. 2019. № 3. P. 73-85.

11. Сальянов, Ф.А. Основы физики низкотемпературной плазмы, плазменных аппаратов и технологий / Ф.А. Сальянов – М. Наука, 1997. – 240 с.

12. Вержбицкий, В.М. Основы численных методов / В.М. Вержбицкий–М.: «Высшая школа», 2002. –840 с.

13. Тукмаков А.Л. Численное моделирование акустических течений при резонансных колебаниях газа в закрытой трубе /А.Л. Тукмаков // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2006. № 4. С. 33-36.

14. Fletcher, C.A. Computation Techniques for Fluid Dynamics. / C.A. Fletcher Berlin: Springer-Verlang, 1988. 502 p.

15. Музафаров, И.Ф. Применение компактных разностных схем к исследованию нестационарных течений сжимаемого газа / И.Ф. Музафаров, С.В. Утюжников// Математическое моделирование. 1993. №3. С.74-83.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ф.А.¹ Гизатуллина, Н.Ф.² Кашанов, В.Ю.² Чебакова

Казанский национальный технический университет им. А.Н.Туполева –КАИ¹,

Казанский федеральный университет²

vchebakova@mail.ru

Ключевые слова: электролиз, математическое моделирование.

Аннотация: В данной работе построена математическая модель процессов электролиза раствора гидроксида натрия с инертными электродами, которая позволяет получить количество выделившегося газа, а также пространственное распределение электрического поля и водородного показателя, Разработан численный алгоритм ее решения. Решена модельная задача.

Введение

В настоящее время во всем мире происходит поиск технологий, позволяющих использовать возобновляемые источники энергии, что связано как с ухудшением экологической обстановки, так и с возрастающими потребностями в электроэнергии. Одним из направлений альтернативной энергетики является водородная энергетика. Один из способов получения водорода – это электролиз, он не теряет свою актуальность несмотря на развитие и других современных технологий получения водорода, например, плазменного электролиза. Математическая модель включает в себя уравнения Нернста–Планка для заряженных частиц, для расчета концентрации ионов водорода используется постоянство ионного произведения воды, уравнение Пуассона для расчета потенциала электрического поля. Граничные условия для уравнений переноса заряженных частиц ставятся на потоки, а константы скоростей анодного и катодного процессов выводятся из уравнения Батлера-Фольмера. Плотность подаваемого тока связана с потенциалом электродов уравнением анодно-катодной волны.

Постановка задачи

Двумерная математическая модель процесса электролиза с платиновыми электродами строилась при следующих предположениях:

- гидроксид натрия является сильным основанием, поэтому, пренебрегая неидеальностью растворов, можно считать, что NaOH полностью диссоциирует на ионы, $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ и перенос тока осуществляется ионами Na^+ и гидроксидными OH^- , так как в щелочных растворах очень низкая концентрация ионов водорода и активность ионов гидроксония H_3O^+

- Поскольку константа диссоциации воды очень мала, концентрацию воды можно считать постоянной.

В силу данных предположений математическая модель процесса электролиза содержит уравнения конвекции-диффузии для концентрации ионов натрия C_{Na^+} и гидроксильной группы C_{OH^-} , тогда как концентрация ионов водорода рассчитывается исходя из ионного произведения воды $K_w = C_{OH^-} C_{H^+}$, замыкается данная система уравнением Пуассона для электрического поля.

При расчете концентрации гидроксидов $[OH^-]$ будем учитывать диффузионный $D_{OH^-} \nabla \cdot (\nabla C_{OH^-})$ и миграционный $\pm U_{OH^-} C_{OH^-} \nabla \varphi$ потоки, где D_{OH^-} – коэффициент диффузии ионов гидроксидов, при этом подвижность гидроксидов U_{OH^-} связана с эквивалентной ионной проводимостью как $\Lambda_{OH^-} = U_{OH^-} F$, запишем миграционный поток в виде $\pm \Lambda_{OH^-} C_{OH^-} \nabla \varphi / F$, в результате будет

$$\frac{\partial C_{OH^-}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{OH^-} \nabla C_{OH^-} + \frac{\Lambda_{OH^-} C_{OH^-}}{F} \nabla \varphi \right).$$

Аналогично, для описания движения ионов Na^+ в электролите, которое обусловлено диффузией и миграцией, используем следующее уравнение:

$$\frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{Na^+} \nabla C_{Na^+} - \frac{\Lambda_{Na^+} C_{Na^+}}{F} \nabla \varphi \right)$$

Здесь D_{Na^+} – коэффициент диффузии ионов натрия, Z_{Na} – валентное число иона натрия, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, φ – потенциал электрического поля.

В уравнении для электрического поля поляризация среды учитывается в диэлектрической проницаемости среды, через электрическую восприимчивость среды как $\varepsilon = 1 + \chi$, тогда при постоянном токе электрическое поле потенциально, в связи с этим уравнение для потенциала электрического поля представим в виде

$$\varepsilon\varepsilon_0\nabla\cdot\nabla\varphi = F \sum_{a=Na^+,H^+,OH^-} Z_a C_a .$$

При постановке граничных условий будем считать, что:

- ионы натрия Na^+ на электродах не разряжаются, накапливая с течением времени концентрацию в катодном пространстве и уменьшая ее в анодном;
- При постановке граничных условий будем считать, что электрод инертен;
- В растворах NaOH при умеренных плотностях тока реагентом является вода, так как активность ионов гидроксония чрезвычайно мала, поэтому электрохимическая стадия состоит в восстановлении молекул воды, концентрация которых у поверхности электрода всегда велика $4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$.
- Водород выделяется в результате разряда гидроксильных ионов: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$.

Таким образом, уравнение переноса гидроксила дополняется граничными условиями: для электрода с положительным зарядом поток ионов гидроксила G_{OH^-} на электроде гасится со скоростью реакции K_a , на электроде с отрицательным зарядом имеем $G_{OH^-} = K_k S$. Константы скоростей анодного Ks_a и катодного Ks_k процессов выводятся из уравнения Батлера-Фольмера [9]

$$i = FZ_n S K_l \left(\exp\left(\frac{\alpha F \eta_l}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) F \eta_l}{RT}\right) \right),$$

где i – плотность подаваемого тока, $\eta_l = \varphi_l - E_{0l}$ – перенапряжение электродной реакции на электроде l , E_{0l} – напряжение разложения на электроде l , φ_l – потенциал электрода, S – площадь электродов, Z_n – валентное число.

Ионы натрия Na^+ на электродах не разряжаются, накапливая с течением времени концентрацию в катодном пространстве и уменьшая ее в анодном, а значит, начально– краевая задача для концентрации ионов Na^+ будем иметь следующие граничные условия:

– на положительном электроде $C_{Na^+} = 0$

– на отрицательном $\frac{\partial C_{Na^+}}{\partial x} = 0$

Перенапряжение может быть взято например, как $E_{пер} = \frac{RT}{F} \ln C_{OH^-} / C_{H^+}$, но при решении модельной задачи оно было взято на платиновых электродах для слабых токов по экспериментальным данным работы [7].

На боковых стенках ставятся условие Неймана. При постановке начальных условий считаем, что гидроксид натрия полностью диссоциировал на ионы. Начальная концентрация ионов водорода выражается через ионное произведение воды.

Для решения рассматриваемой задачи предложен численный алгоритм, основанный на конечномерной аппроксимации задачи с помощью разностных схем с последующим применением для ее реализации итерационного процесса, предложенный в работе [8-9] и обобщенный на двумерный случай.

Решение модельной задачи

Система представляет собой прямоугольные электроды размером 10x30 мм и межэлектродным расстоянием 10. Электролит является раствором гидроксида натрия NaOH, в одном литре которого находится 0.1 г NaOH. Молярная концентрация данного раствора будет равна 0.0025 моль/л. Едкий натрий относится к сильным основаниям и в водных растворах диссоциирует полностью по уравнению $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$, поэтому молярная концентрация гидроксид – ионов C_{OH^-} и ионов натрия равна C_{Na^+} молярной концентрации раствора, $C_{H^+} = 4 \cdot 10^{-12}$ [моль/л] и рН раствора равно $-\log_{10}(CH^+) = 11,4$. Расчеты проводились при постоянной температуре T равной 21°С и при силе тока $i=0,35A$, константы для расчетов взяты из [7,10].

Численные расчеты показали изменение значения водородного показателя в приэлектродных зонах уже при малых значениях тока, однако в межэлектродном пространстве существенных изменений не произошло.

Заключение

В работе представлена математическая модель процессов электролиза гидроксида натрия в двумерной постановке с инертными электродами, учитывающая электро-химические процессы и решена модельная задача. Решена модельная задача, на решении которой показано, что изменение значения водородного показателя в приэлектродных зонах происходит уже при малых значениях тока, но в межэлектродном пространстве существенных изменений не произошло.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (19-08-01184, 20-08-01005).

Литература

1. Кашапов Р.Н., Кашапов Н.Ф., Кашапов Л.Н., Денисов Д.Г. Исследование плазменно-электролитного разряда в процессах получения металлических порошков / Р.Н. Кашапов, Н.Ф. Кашапов, Л.Н. Кашапов, Д.Г. Денисов // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 24. С. 50-53.
2. Гайсин, А.Ф. Паровоздушные разряды между электролитическим катодом и металлическим анодом при атмосферном давлении/ А.Ф. Гайсин, Э.Е. Сон //Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43. № 1. С. 5-10.
3. Рыбкин, В.В., Окислительная модификация поверхности полипропилена в разряде атмосферного давления с электролитным катодом/ В.В. Рыбкин, Т.Г. Шикова, В.А. Титов //Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 6. С. 536-539
4. Титов, В.А. Плазмохимическая деструкция и модифицирование хитозана в растворе/ В.А. Титов, И.М. Липатова, Е.А. Мезина, Л.А. Кузьмичева //Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 434-438.
5. Бобкова, Е.С. Образование пероксида водорода в плазме кипящей воды в разряде с электролитным катодом/ Е.С. Бобкова, А.В. Татарин, Е.В. Иванов, П.А. Гущин //Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 154-164.
6. Bruggeman, P.J. Plasma-liquid interactions: a review and roadmap./ P.J. Bruggeman et al.// Plasma Sources Science and Technology, 2016, v.25, art.053002.
7. Якименко, Л.М. Электролиз воды/ Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.Я. Ткачек //М.:Химия, 1970. 264с.

8. Желтухин, В.С. Модификация метода Шарфеттера - Гуммеля для нахождения потока заряженных частиц при моделировании высокочастотного емкостного разряда./ В.С. Желтухин, М.С. Фадеева, В.Ю. Чебакова //Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки. 2017. Т. 159. № 4. С. 444-457.

9. Dubrovin, V.T., Radio-frequency discharge at low pressure: a non-local problem statement approach/ V.T. Dubrovin, V.J. Chebakova, V.S. Zheltukhin //Procedia Engineering. 2016. С. 1041-1045.

10. Haran B.S. Mathematical modelling of hexavalent chromium decontamination from low surface charged soils. / B.S.Haran, B.N.Popov, G.Zheng, R.E.White // Journal of Hazardous Materials, 1993, vol. 56., no. 1-3, pp. 93-107.

УДК 534-13

ВЫНУЖДЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ГАЗА ВБЛИЗИ РЕЗОНАНСА В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ЗАКРЫТОЙ ТРУБЫ СО СКАЧКОМ СЕЧЕНИЯ

*Д.А. Губайдуллин, Р.Г. Зарипов, Л.А. Ткаченко,
Л.Р. Шайдуллин, А.А. Кабиров*

Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН

shaidullin@imm.knc.ru

Аннотация. Даются экспериментальные результаты вынужденных колебаний газа в узкой и в широкой части закрытой трубы. Выявлено большее давления газа в широкой части трубы вблизи излучателя по сравнению с давлением в узкой части.

Введение

Во многих областях науки и техники исследуются колебания газа в трубах различной геометрии [1]. В работе [2] рассматривается нелинейное поле стоячей волны в трубе переменного сечения, возбуждаемое с помощью динамика с уровнем звукового давления 185 дБ на резонансной частоте. С резким изменением поперечного сечения в трубе достигается наибольшая нелинейность. В исследова-

нии [3] рассмотрены различные виды резонаторов в виде конуса, рупора или колбы, где показано, что в отличие от цилиндрических труб возможны колебания без образования ударных волн и при больших значениях давления. Акустические колебания могут быть использованы на практике при интенсификации перемешивания, при очистке вредных выбросов на предприятиях и осаждения частиц в технических устройствах и т.п. [4, 5]. В данной экспериментальной работе рассматриваются изменения давления газа в различных областях трубы переменного сечения вблизи резонанса.

Экспериментальная установка и результаты

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки вблизи исследуемого переходного сечения. Плоский излучатель 1 с радиусом $R_1 = 0.1$ м колеблется в режиме синуса. Он соединен с вибростендом ES-1-150 фирмы Dongling Vibration. Колебания задаются контроллером Venzo 880 на участке сечения 2 в широком цилиндре. Радиус данного сечения равен радиусу излучателя и имеет высоту $h = 0.038$ м. Данное сечение соединяется с круглой стеклянной трубой 3 радиуса $R_2 = 0.018$ м. Труба имеет высоту $H = 1.09$ м. Таким образом получаем отношение радиусов сечений $R_1/R_2 = 5.55$ и высот $h/H = 0.035$.

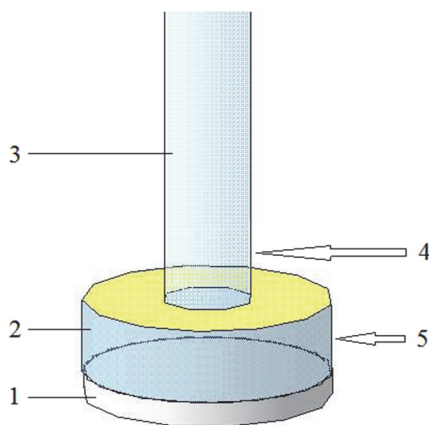


Рис. 1. Схема трубы с сечением

Были проведены исследования значений давления газа в трубе в двух положениях 4 и 5 (рис. 1), соответствующих участкам с сечениями для трубы R_2 и цилиндра R_1 . В результате получен график зависимости давления в двух положениях 4 и 5 (рис. 1) от частоты колебаний излучателя при амплитуде возбуждения $l = 0.6$ мм. Избыточное давление измерялось относительно атмосферного p_0 .

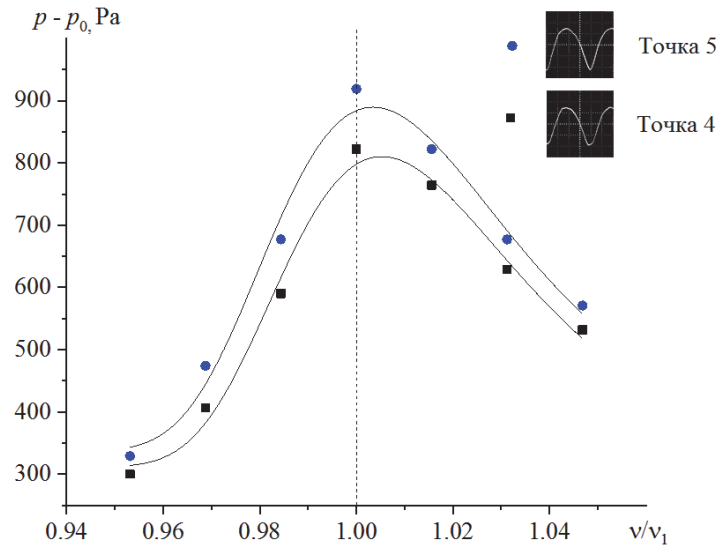


Рис. 2. Зависимость давления от относительной частоты возбуждения и осциллограммы в положениях 4 и 5 при амплитуде возбуждения $l = 0.6$ мм

Из графика видно, что резонансная частота $\nu_1 = 128$ Гц, где наблюдается максимальное значение давления $\Delta p = p - p_0$. В положении 5 датчика давления был получен уровень звукового давления p_1 в трубе SPL (исх. 20 мкПа) 153 дБ. В точке 4 звуковое давление p_2 было равно 152 дБ. Основной вклад в неравенство давлений вносит существенная разница высот с отношением равным 0.035 и более близкое расстояние к излучателю одного из сечений. Несмотря на то, что вблизи границы между данными сечениями образуются дополнительные вихри и возмущения.

Заключение

Исследованы вынужденные продольные колебания газа в двух сечениях закрытой трубы в области широкого и узкого диаметра. Выявлено, что давление газа в цилиндре широкой части трубы вблизи излучателя несколько больше, чем в узкой трубе во всем диапазоне частот возбуждения.

Литература

1. Rudenko O.V. Nonlinear standing waves, resonance phenomena, and frequency characteristics of distributed systems. *Acoustical Physics*. 2009. Vol. 55, No. 1. P. 27–54.

2. Min Q. Generation of extremely nonlinear standing-wave field using loudspeaker-driven dissonant tube / The Journal of the Acoustical Society of America 143, 1472–1476 (2018).

3. Mortell, M.P. Nonlinear resonant oscillations in closed tubes of variable cross section / M.P. Mortell, B.R. Seymour // J. Fluid Mech. – 2004. – V. 519. – P. 183–199.

4. Медников, Е.П. Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей / Е.П. Медников – Москва: Изд-во АН СССР, 1963. – 263 с.

5. Губайдуллин Д.А. Экспериментальное исследование коагуляции и осаждения газовзвеси в закрытой трубе при переходе к ударно-волновому режиму / Д.А. Губайдуллин, Р.Г. Зарипов, Л.А. Ткаченко, Л.Р. Шайдуллин // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55, № 3. – С. 484–486.

ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ПРИ КАТОДНОМ РЕЖИМЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБРАБОТКИ

*С.А. Дрожжин¹, Р.Н. Кашанов^{1,2}, Л.Н. Кашанов¹,
Н.Ф. Кашанов¹, Сергеев П.В.¹*

¹Казанский федеральный университет

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

kashramiln@gmail.com

Введение

Контролируемое изменение шероховатости поверхности является одним из необходимых этапов производственных процессов изготовления изделий. Шероховатая поверхность при нанесении защитных функциональных покрытий зачастую обеспечивает более прочное соединение по нескольким причинам:

- благодаря шероховатости увеличивается площадь поверхности контакта покрытия с материалом основания;

- шероховатая поверхность обеспечивает дополнительное механическое зацепление на границе раздела фаз;

- неровность поверхности может тормозить распространение трещин, что способствует получению более прочных соединений, стойких к усталости материала.

Однако высокая шероховатость поверхности не всегда является положительным фактором. Чтобы обеспечить хорошую адгезию к шероховатой поверхности, необходимо, чтобы формируемое покрытие в начальной жидкой стадии (состоянии) эффективно проникло в углубления и канавки, возникшие в результате применения различных способов увеличения шероховатости. Это в равной степени относится и к жидким покрытиям, и к лентам. Если покрытие в стадии нанесения имеет низкую способность течь, то общая площадь контакта между формируемым покрытием и металлической поверхностью основания уменьшается, при этом оставшийся воздух будет снижать прочность или соединение будет плохо защищено от воздействия окружающей среды.

Стандартным методом получения шероховатой поверхности является метод абразивной обработки, заключающийся в воздействии абразивных частиц с высокой скоростью, около 60 м/с, под действием сжатого воздуха на сам металл. Данный метод имеет определенные недостатки, связанные с расходом абразивного материала, возникновение пыли в результате постепенного разрушения абразива, наличием оставшихся микрочастиц абразива на поверхности металлического основания. Последний недостаток является очень важным, так как это может привести к значительному уменьшению адгезии, а при циклическом механическом и температурном воздействии привести к возникновению трещины в покрытии и его разрушению. Для предотвращения данной ситуации можно применить новые альтернативные методы: лазерную, механическую или плазменную обработку. Лазерная обработка требует использования дорогостоящего оборудования и экономически нецелесообразным для обработки крупных изделий, механическая обработка приводит к резкому увеличению трудоемкости процесса. Интерес для изучения представляет метод плазменно-электролитной обработки [1,2], его преимуществом является способность одновременно контролируемо формировать шероховатость по всей поверхности изделия, тем самым сокращая время, а также более низкую стоимость оборудования по сравнению с лазерной техникой. Отсутствие необходимости использования абразивного материала автоматически снимает проблему наличия остаточной пыли на поверхности металла.

Целью данной работы являлось изучение катодного режима плазменно-электролитной обработки кобальтохромового сплава для возможностей контролируемого формирования шероховатости.

Основная часть

Для исследования процесса плазменно-электролитной обработки, возникновения микрозарядов и их влияния на поверхность обрабатываемых металлов использовалась установка, описанная в работе [2]. Основные исследования проводили на образцах отлитых из кобальтохромового сплава фирмы Starbond CoS со следующим составом и характеристиками: Co - 59%, Cr - 25%, W - 9%, Mo - 3,5%, Si - 1%, другие компоненты (C, Fe, Mn, N) - максимум 1,5. Электролитическая ванна заполняется исследуемыми электролитами необходимой концентрации и состава. В качестве рабочей жидкости использовались водные растворы NaCl, Na₂CO₃ концентрация которых составляла 1 - 5% по массе.

Для предотвращения изменения размера площади анода надевали диэлектрический защитный чехол, который оставляет открытой только строго определенную часть электрода. Площадь электрода на поверхности которого инициировался процесс горения плазмы составляла 1 см², площадь контр-электрода – 34см².

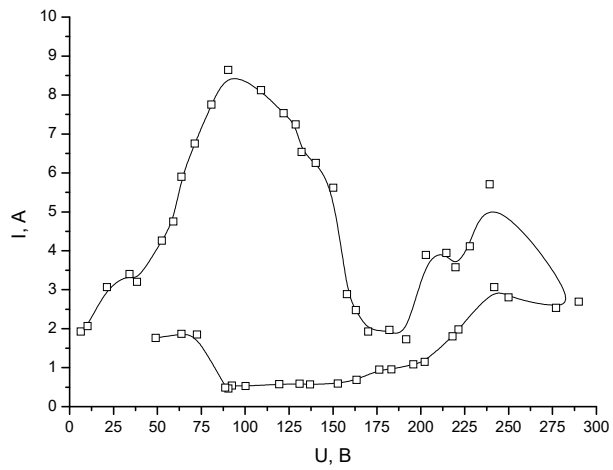
На рисунке 1 представлена серия вольтамперных характеристик катодного режима для разных концентраций растворов электролита. При использовании катодного режима при концентрации NaCl – 1% наблюдались локальные свечения (розово-фиолетового цвета) при напряжении 120 В. Когда прикладываемое напряжение превысило 100 В наблюдались локальные воздушно-газовые струи отходящие от поверхности катода на 3 – 4 мм. На кривой ВАХ при данном напряжении наблюдается начало уменьшения силы тока. Постепенное увеличение напряжения приводит к росту количества одиночных зарядов. При напряжении 177-181 В дополнительно начинаем наблюдать локальные разряды другого свечения (желто-оранжевого). При напряжении 193 В остаются разряды только желто-оранжевого свечения. Начинается процесс интенсивного нагрева электрода, он раскаляется до красна. При этом нет стабильной паровоздушной оболочки как в случае с анодным режимом. Свечение на кончике электрода приобретает белый цвет, а в других областях остается желтым. Уменьшение напряжения приводит к тому, что при напряжении 216 В горение «желтых» зарядов перестает преобладать и снова горят разряды ро-

зово-фиолетового цветов. При этом горение отдельных «желтых» наблюдается. При напряжении 163 В происходит горение отдельных «желтых» разрядов малой интенсивности. Когда величина напряжения опускается ниже 90 В горение прекращается и возобновляется протекание электрохимических реакций или же происходит обычное кипение электролита вблизи поверхности электрода.

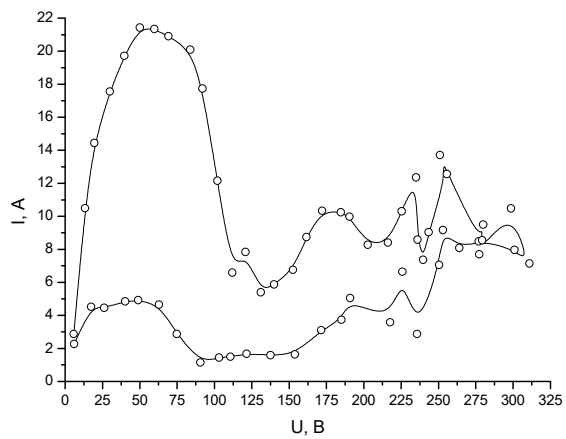
При обработке кобальтхромового сплава происходит образование осадка. Наблюдается переход в более интенсивный режим горения. Происходит процесс образования оксидной пленки при обратном уменьшении напряжения.

Для случая использования раствора электролита с концентрацией NaCl – 3% наблюдалось появление звуковых колебаний при напряжении 45 В вольт, для напряжения 60 В происходит горение отдельных разрядов на поверхности катода. С увеличением напряжения количество разрядов увеличивается. Свечение имеет розово-фиолетовый цвет. При напряжении 100 В появляются более крупные разряды имеющие желтый цвет. С достижением 113 В происходит горение только разрядов желтого цвета. С увеличением напряжения интенсивность излучения и акустических колебаний растет. Наблюдаются сильные колебания тока, связанные с интенсивным разбрызгиванием электролита вблизи электрода-катода. С уменьшением прикладываемого напряжения обратный переход происходит при 83 Вольтах. Наблюдается локальное оплавление поверхности электрода.

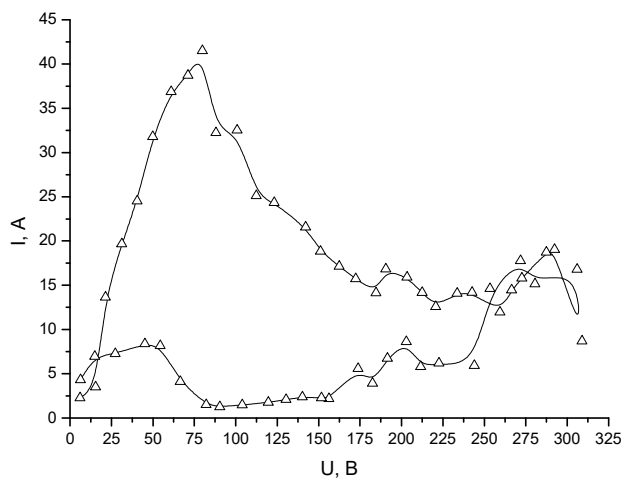
Для случая использования раствора электролита с концентрацией NaCl – 5%: с достижением напряжения в 65 В появляются акустические колебания в виде треска; при 67 В начинается горение отдельных разрядов на поверхности электрода, разряды имеют желтый цвет; при 88 В возникают акустические колебания другой частоты. При уменьшении напряжения обратный переход произошел при 63 В.



A. BAX – 1% NaCl



Б. BAX – 3% NaCl



В. BAX – 5% NaCl

Рис. 1

Рассмотрим частные случаи обработки:

- длительность обработки 3 мин 15 сек., плавно изменяли напряжение от 5 В до 182 В, при этом сила тока в системе составила 4,66 А. После выставления напряжения наблюдается его самостоятельное увеличение $U=189 - 193 - 198 - 200$ В, соответствующее изменение $I = 4 - 3,06 - 2,86 - 2,46$ А.

- длительность обработки 3 мин 25 сек. образец обрабатывался при том же начальном напряжении без нагрузки, что и для предыдущего образца. При этом U составило 194 В, сила тока 3,93 А, наблюдалось самостоятельное увеличение напряжения $U=196 - 197 - 200$ В, соответствующее изменение $I = 3,13 - 2,86 - 2,53$ А. В начальный период обработки произошло оплавление части обрабатываемой пластины. Эксперимент проводился в электролите с температурой 64 °С и это привело к более интенсивному горению. Поверхность первого образца отличалась от поверхности второго.

- длительность обработки 3 мин 15 сек. Было выставлено напряжение 184 В, при этом сила тока в системе составила 5,4 А, наблюдалось самостоятельное увеличение напряжения $U=187 - 190$ В, соответствующее изменение $I = 4,46 - 3,73$ А. как и со вторым образцом наблюдалось частичное оплавление пластины.

- с целью устранения процесса оплавления был проведен процесс обработки при более низких напряжениях. Длительность обработки 3 мин 15 сек. Было выставлено напряжение 150 В, при этом сила тока в системе составила 4,26 А, наблюдалось самостоятельное увеличение напряжения $U=156$ В, соответствующее изменение $I = 3,53$ А. Наблюдается градиентное изменение шероховатости поверхности. Максимальный размер лунок на конце образца, при постепенном отдалении от края мы наблюдаем уменьшение размера лунок.

Все образцы имели оксидную пленку на поверхности. Скорее всего это связано с охлаждением электрода в электролите. При обработке образец сильно нагревается и при выключении напряжения электролит вступает в контакт с поверхностью металла и происходит вскипание. Для четвертого образца на финишной стадии обработки было проведено одномоментное выключение напряжения и вынимание образца из электролита.

Исследование параметров шероховатости показало, что $Ra = 1,478$ мкм, $Rz = 7,384$ мкм. Данные значения аналогичны абразивной обработке частицами электрокорунда размером 90 мкм.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что катодный режим благоприятно подходит для изменения шероховатости поверхности путем локального оплавления одиночными микро-разрядами. Интенсивное тепловыделение без контроля температуры поверхности может приводить к расплавлению электрода. Контроль теплового воздействия можно реализовывать путем изменения прикладываемого напряжения и температуры раствора электролита. В целом можно заключить, что данный новый способ решает проблему замены существующих абразивных методов обработки.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых СП-3712.2019.1 и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-48-160041 р_а..

Литература

1. Kashapov, L.N., Kashapov, N.F., Kashapov, R.N., Denisov, D.G. Plasma electrolytic treatment of products after selective laser melting. Journal of Physics: Conference Series, Volume 669, Issue 1, 14 January 2016, 012029
2. Kashapov, L.N., Kashapov, N.F., Kashapov, R.N. Research of the impact acidity of electrolytic cathode on the course of the plasma-electrolytic process. Journal of Physics: Conference Series, Volume 479, Issue 1, 2013, №012011.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕНЕВОГО ФОНОВОГО МЕТОДА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТНОГО РАЗРЯДА

И.И. Коротких, Ю.И. Малахов, Н.М. Скорнякова

Национальный Исследовательский Университет «МЭИ»

korotkikhii@mail.ru

Поверхностный разряд, теневой фоновый метод, высокоскоростная видеорегистрация

Представлены результаты визуализации электрического разряда, возникающего на поверхности стекла или пластика. Данный разряд используется при создании, исследовании, контроле параметров озонаторов; как источник ультрафиолетового излучения; при исследовании обтекания поверхностей газовыми или плазменными потоками. Показана возможность применения теневого фонового метода для определения температурного поля поверхностного разряда.

Объект исследования

Исследование поверхностного электрического разряда возникающего на поверхности стекла или пластика проведено с использованием высокоскоростной цифровой видеокамеры. Разряды данного типа часто используются при создании, исследовании и контроле параметров озонаторов для обеспечения их стабильной работы. Кроме того, данные разряды используются как источник ультрафиолетового излучения, а также при исследовании обтекания поверхностей газовыми или плазменными потоками.

Для реализации исследования сконструирована ячейка, выполненная из стеклянной плоскопараллельной пластины и медных электродов. Пробой возникает в воздушной среде при атмосферном давлении, на частоте 12,5 кГц, амплитуда напряжения пробоя регулируется в диапазоне 10-15 кВ, разрядный ток 10 А. Ионизация и свечение воздуха происходят в приэлектродных областях. Принципиальная схема разрядной ячейки представлена на рис. 1.

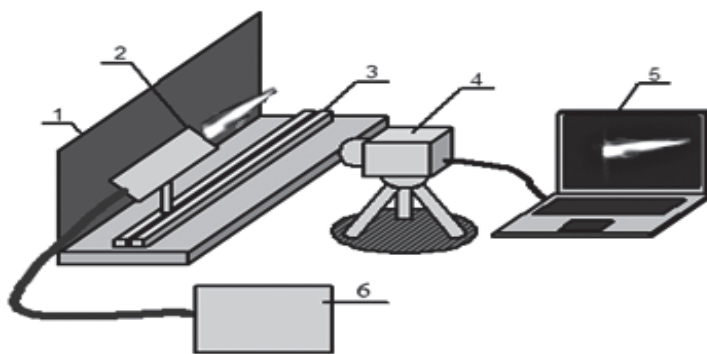


Рис. 1. Принципиальная схема разрядной ячейки для исследования поверхностного разряда

1 – чёрный матовый экран, 2 – катод разрядной ячейки (постоянная составляющая), 3 – высоковольтный источник питания, 4 – анод разрядной ячейки (постоянная составляющая), 5 – анод разрядной ячейки (переменная составляющая), 6 – лабораторный трансформатор, 7 – высокоскоростная цифровая видеокамера с интерференционным светофильтром, 8 – персональный компьютер с программным обеспечением

Поверхностный разряд в экспериментальной ячейке образуется в результате пробоя между катодом и анодом в воздушной среде при атмосферном давлении. Разряд возникает на поверхности стеклянной или пластиковой ячеек, расположенных вертикально, перпендикулярно главной оптической оси системы. Высокоскоростная видеорегистрация формирования и развития поверхностного разряда осуществляется с помощью цифровой видеокамеры Fastec HiSpec-1 и объектива CMOS с фокусным расстоянием $F=50$ мм, необходимого для создания изображения поверхностного разряда на плоскости матрицы [1]. Полученные изображения поступают в персональный компьютер. В поверхности катода разрядной ячейки вырезано прямоугольное отверстие, используемое для съёмки и дальнейшего определения температурного поля теньвым фоновым методом.

Высокоскоростная визуализация поверхностного разряда

Высокоскоростная визуализация поверхностного разряда производилась с частотой 3000 кадров в секунду.

Изображение представляет собой матрицу, в которой количество строк и столбцов соответствует режиму съёмки. В ячейках матрицы изображения помещаются значения интенсивностей излучения для данной строки и столбца. Минимальная яркость в отсутствии из-

лучения соответствует значению 0 (чёрному цвету) в матрице изображения, а максимальная яркость соответствует значению 255 (белый цвет). Остальные значения соответствуют оттенкам серого.

Оптическая ось высокоскоростной камеры ориентирована по нормали к плоскости разрядной ячейки. Перед съёмкой определяется масштабный коэффициент переноса изображения поверхностного разряда на плоскость матрицы. Далее производится регистрация изображений исследуемого объекта (поверхностного разряда), возможные режимы съёмки – с частотами 1000, 2000 и 3000 кадров в секунду на протяжении 2-3 с. Этого времени достаточно для получения массива экспериментальных данных, необходимых для дальнейшего исследования параметров поверхностного разряда. Съёмка производится по глубине яркости с динамическим диапазоном 8 бит. Максимальное разрешение цифровой видеокамеры 1280×1024 пикселя на дюйм, при этом длительность кадра составляет $1,98 \cdot 10^{-3}$ с. Размер пикселя 14 мкм.

Фотография экспериментальной ячейки для исследования поверхностного разряда представлена на рис. 2.

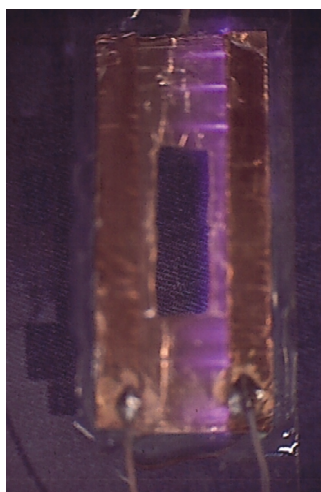


Рис. 2. Визуализация поверхностного разряда

Съёмка производилась с фиолетовым, красным и зелёным интерференционными светофильтрами, позволяющими избежать засветки при регистрации.

Применение теневого фонового метода для определения температурного поля поверхностного разряда

Суть теневого фонового метода состоит в следующем [2]. При помощи высокоскоростной цифровой видеокамеры регистрируются изображения экрана без исследуемого объекта и с ним. Изображения представляют собой случайные структуры на тёмно-синем фоне. Одно изображение регистрируется в отсутствии возмущенной среды в канале передачи изображений. На другом снимке среда возмущена стримерами поверхностного разряда, что приводит к изменению оптических свойств среды. При наличии возмущённой среды (стримеров поверхностного разряда) изменяется положение изображений точек фонового экрана, меняется структура изображения фонового экрана.

Регистрируются смещения точек объекта. С помощью кросскорреляционной обработки анализируются изменения положения точек на изображении структурированного экрана. Дальнейшая обработка сводится к исследованию изменений координат фонового экрана, что связано с изменением преломления среды, зависящего от температуры. Анализируя полученные изображения, можно проследить динамику развития поверхностного разряда.

Фоновый экран представляет собой набор хаотичных структур на тёмно-синем фоне. Хаотичность необходима, т.к. смещения структур внутри и вне исследуемого объекта различно. Если расположение структур упорядочено, то может возникнуть ситуация, при которой невозможно увидеть смещение структур внутри исследуемого потока.

По полученным картинкам визуализации поверхностного разряда исследовалось распределение температуры по поверхности диэлектрика и электродов с использованием теневого фонового метода. Это распределение необходимо знать для того, чтобы оптимизировать режим работы озонатора, в основе которого используются ячейки с поверхностным разрядом; а также спрогнозировать срок его службы.

Помимо этого, при достижении определённой температуры на поверхности подложки, происходит резкое снижение концентрации озона. Необходим постоянный контроль температурного поля для эффективности работы озонатора. Использование обычных термпар для определения температуры вблизи электродов невозможно, т.к. могут возникать пробой на сами термопары, разряд может перейти на них. С целью избежания пробоя на термопары, а также для обеспече-

ния контроля температуры в разрядной области использовался теневой фоновый метод.

Инфракрасная камера или тепловизор, которые могли бы также использоваться для определения температуры, не обеспечивают необходимого пространственного и временного разрешения, а теневой фоновый метод позволяет решить эту задачу.

Для получения температурного поля необходимо определить нормировочный коэффициент, связывающий значения смещений точек фонового экрана и температуры в опорной точке. Запись значений температуры осуществляется при помощи двух термпар: опорной (определяющей температуру вне исследуемого объекта) и зондирующей, находящейся в непосредственной близости от исследуемого объекта. Нормировочные термпары располагаются так, чтобы избежать пробоя на них.

Непрерывная запись температуры осуществляется при помощи АЦП. Формируется последовательность значений температуры в исследуемой точке в последовательные моменты времени с шагом 0,1 с. Определяется нормировочный коэффициент, связывающий значение коэффициента корреляции и температуры в исследуемой точке поля. Все элементы матрицы коэффициентов корреляции, полученные при обработке изображений, умножаются на нормировочный коэффициент, и тем самым определяется температурное поле в различных точках исследуемой области поверхностного разряда.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что температурное поле поверхностного разряда имеет резкую неоднородность вблизи электродов. Наименьшая температура близка к комнатной, это температура вдали от электродов. Наибольшая температура поверхностного разряда 65°C , что подтверждается теоретическими исследованиями. На полученном температурном поле наблюдаются отдельные яркие точки, где происходит локальный нагрев, который связан с испарением материалов электродов.

Заключение

Полученные результаты показывают, что значения температуры исследуемой области поверхностного разряда лежат в диапазоне от 23 до 65°C . Полученные значения температуры свидетельствуют о том, что в излучении поверхностного разряда присутствуют как возбуждённые атомы, так положительные и отрицательные ионы.

Данное исследование подтверждает возможность применения бесконтактного теневого фонового метода [3] для определения температурного поля в области поверхностного разряда, что необходимо для контроля работы озонаторов и прогнозирования срока их службы.

Литература

1. Коротких И.И., Малахов Ю.И., Скорнякова Н.М. Высокоскоростная регистрация формирования разряда в индуктивно-связанной плазме // Научная визуализация. – 2017. – Т.9. № 3. – С. 70-76.
2. Скорнякова Н.М. Теневой фоновый метод и его применение // Современные оптические методы исследования потоков / Под ред. Б.С. Ринкевичюса. – М.: Оверлей, 2011. – С. 93-106.
3. Евтихиева О.А., Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С. Лазерная рефрактография / Физматлит. 2008. 176 с.

УДК 669.21/22:529.216.2

ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА НАНОСЛОИСТЫХ PVD ПОКРЫТИЙ С НИТРИДОМ ГАФНИЯ

М.М. Миронов¹, М.М. Гребенищикова,¹ Е.А. Миронова²

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»¹*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский государственный энергетический
университет»²*

mironov.medinstrument@yandex.ru

Ключевые слова: гафний, энергия испарения, электродуговой разряд, капельная фаза, комбинированное покрытие, слоистая структура, состав и топография покрытия

Аннотация: в работе проведено экспериментальное исследование характеристик многослойного покрытия из нитридов титана и гафния. Проведен расчет толщины слоев формирующихся при ионно-плазменном методе нанесения покрытий. Установлено, что биологически активное покрытие на основе нитрида титана и гафния имеет слоистую структуру. Расчетная толщина слоев находится в диапазоне от 6 до 10 нм, определяемая толщина находится в диапазоне от 10 до 20 нм. Топография поверхности покрытия содержит межзерновые границы, воспроизводимые как пустые щели с размером менее 5 нм. Поперечник кристаллов можно оценить в 5-30 нм.

Нитрид гафния, в состоянии PVD покрытия и являясь аналогом нитридов циркония и титана, имеет схожие с ними характеристики по твердости, адгезии, прочности, структуре. Строение электронной оболочки и физические константы металлического гафния способствуют увеличенному значению молярной энтальпии образования соединений гафния, но затрудняют процессы распыления металла в электродуговом разряде. Нитриды титана и циркония из-за высокой твердости используют как тонкопленочное покрытие для повышения стойкости металлорежущего инструмента. Практическое использование нитрида гафния в комбинации с нитридами титана ограничено исследуется для медицины [1,2]. На то есть веские причины. Первоначально – это отсутствие рудных месторождений, эквивалентность химических свойств с аналогами по группе и высокая стоимость металла. Вторично – это высокие температуры переплавки металла и предельно высокая температура испарения в 5200К, что сказывается на неустойчивости горения электрической дуги в вакууме на гафниевом катоде. Тугоплавкость повышает каплеобразование при испарении в катодных пятнах. Снижение каплеобразования может быть достигнуто понижением тока дугового разряда, что приводит к низкой устойчивости разряда на гафниевом катоде в промышленных электродуговых испарителях ионно-плазменных установок. Высокая устойчивость горения электрической дуги на торце катодного узла для титана, ниобия и меди достигается при токах 50-60 А в отсутствии тока фокусировки и при токе стабилизирующей катушки 0,8 А. Устойчивое горение разряда на гафнии в тех же условиях не достигается. Испарение гафния с комбинированного титанового катода со вставками из гафния позволило проводить испарение тугоплавкого металла при стабильных токах горения в 50-60 А. В покрытии при-

существовали соединения гафния в количестве не более 10% по массе, что практически не влияло на характеристики нитридного покрытия. При этом характеристики смесового покрытия были сопоставимы с результатами других исследований [3]. Схема ассистирования (сопровождения) дугового разряда ионами инертных газов [4] позволяет повысить устойчивость работы электродуговых испарителей. Практически реализуемой для производства представляется замена ионов газа на ионы металла из ряда стабильно горящих. Для этого потребуется дополнительный электродуговой испаритель или использование испарителя ионной очистки. Дополнительное инициирование дугового разряда гафния высоковольтным напряжением в 600 В и ассистирование титановой плазмой позволило организовать устойчивое горение дуги на катоде Hf при токах 70-80 А в условиях давления азота 0,1-0,2 Па. Нестабильность горения дугового разряда на гафниевом катоде вызывает интенсивное образование микродуговых разрядов на поверхности покрытия.

Разработанные технические мероприятия, включая модуляцию напряжения смещения с амплитудой до 1,5 кВ, длительностью от 1 мкс до 500 мкс, скважностью 10 – 500 Гц и током до 2 А, позволили получать высококачественные покрытия. При этом осуществлялась интенсивная защита поверхности изделий от образования микродуговых разрядов на них [5]. Конденсацию PVD (КИБ) покрытий на основе смеси нитридов можно осуществлять только при вращении подложки вокруг своей оси в камере. Отсутствие такого вращения приводит к осаждению покрытия разной толщины по оси электродугового испарителя и ограничения площади покрытия. Получению последовательного роста столбчатых кристаллов защитного покрытия способствует правильный расчет режимов конденсации многослойного покрытия из пароплазменной фазы в условиях вращения изделия перед испарителями. При этом при скоростях роста покрытия более 30 Å/мин происходит образование зародышей, их полная коалесценция (соприкосновение, слияние и вытеснение межзерновой границы) частиц. Ошибочно думать, что повышение энергии ионов при бомбардировке увеличит адгезионную прочность подслоя. Разрыхление поверхности и насыщение ее ионами металла может отрицательно повлиять на адгезионную прочность покрытия. Граничный слой формирует адгезионное взаимодействие за счет межмолекулярных и химических связей. Граничный слой определяет не только величину адгезионного взаимодействия, но и тип отрыва – когезионный или адге-

зионный. Фрактальные структуры, например, обладают незначительной когезионной прочностью.

В рассчитанных условиях, показанных в таблице 1, проведено экспериментальное послойное осаждение покрытия из нитридов титана и гафния с формированием многослойного комбинированного покрытия из наноразмерных слоев.

Таблица 1

Режимы конденсации покрытий

Химическое соединение	Плотность, г/см ²	Ток дуги, А	Напряжение смещения, В	Давление азота, Па	Расстояние до катода, мм
Нитрид титана	5,43	65	200	0,2	600
Нитрид гафния	13,84	75	200	0,2	600

Линейная расчетная скорость осаждения покрытия нитрида титана V_0 составила при токе дугового испарителя 65 А от 4,44 мкм/час до 4,95 мкм/час с доверительной вероятностью 0,9. Скорость роста покрытия из нитрида гафния при токе дугового испарителя 75 А находится в области от 0,72 мкм/час до 0,82 мкм/час с доверительной вероятностью 0,9, что в пять раз ниже скорости роста нитрида титана. Рост покрытий измерялся в одинаковых условиях в стационарном состоянии образца и расположенного напротив катода. Экспериментально определенная величина скорости конденсации нитрида титана близка к значениям приведенным в авторитетных информационных источниках [6] и составляющая по версии исследователей 1,65 нм/с. Геометрическая скорость роста покрытия V определяющим образом зависит от расстояния r до центра вакуумной камеры до катода R и угла β отклонения точки роста покрытия от оси дугового испарителя и выражена зависимостью, приведенной в источнике [6]:

$$V=V_0 \frac{R^2(R*\cos \beta-r)(R-r*\cos \beta)}{(R^2+r^2-2Rr \cos \beta)^2}$$

Из анализа расчетных данных следует, что при угле отклонения от оси испарителя в 15 градусов, скорость роста покрытия замедляется в два раза и вертикальные размеры изделий для покрытия не должны превышать 550 мм. В противном случае толщины покрытий по краям будут составлять менее половины толщины центральной зоны, а при величине телесного угла распыления плазмы 45 градусов, будут приближаться к нулю. Вращение изделия с частотой n на радиусе r и наличии трех испарителей значительно усложняют расчет толщины покрытия [6]. Пример расчета в виде наглядной графической зависимости показан на рисунке 1. Увеличение частоты вращения изделия приводит к уменьшению толщины слоев, увеличению их численности и сохранению общей толщины покрытия за то же время.

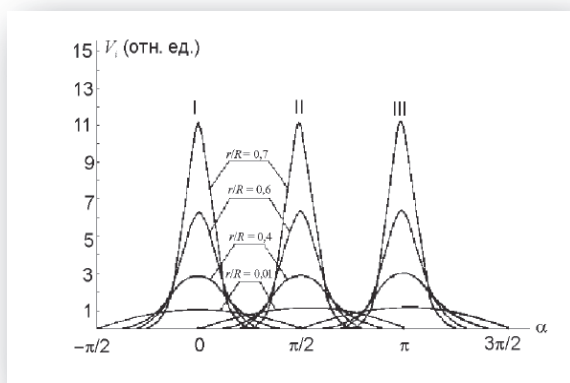


Рис. 1. Графическая интерпретация толщины покрытия от трех испарителей



Рис. 2. Срез покрытия слоистой структуры нитридов

Характеристики многослойного покрытия полученного по этой технологии приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика многослойного покрытия Hf-Ti-N

Соединение	Толщина слоя, нм		Твердость, ГПа	Параметр шероховатости, R_a , мкм	Фазы	Пористость, %
	Всех	Одного				
TiN	2400	6-12	3,2-14,5	0,05	TiN ₂ , TiN	2-3
HfN	2000	4-8	4,8-7,6	0,2	HfN ₂ , HfN	3-5
(Ti+Hf)N	4400	10-20	4,8-12,0	0.1	HfTiN, HfTiN ₂	3-4

При такой толщине слоев покрытия и, учитывая более высокую плотность нитрида гафния, массовое соотношение титана и гафния должно приближаться в покрытии к равным долям. Такая проверка на сходимость результатов расчетов и исследований проведена на РФА спектро스코пах фирмы Bruker «Tornado» и «Picofox». Измерения подтвердили равное массовое соотношение металлов в покрытии с вариациями $\pm 10\%$.

Слоистая структура покрытия с толщиной слоев 6-10 нм хорошо просматривается на спектроскопах ввиду значительной разницы в массе химических элементов титана и гафния. На рисунке 2 представлен срез многослойного титаногафниевого нитридного покрытия с использованием анализатора спектров высокого разрешения. Срез осуществлен ионным потоком. Отчетливо видны слои с титаном и слои с гафнием. В адгезионном подслое и центре среза покрытия просматривается зона с отсутствием гафния, что связано с технологией нанесения покрытия и формированием адгезионного слоя. Определяются толщины слоев в 10-20 нм и верхний, графеновый слой. По нему стекают заряды на землю, предотвращая засвечивание участков. На границах слоев нитридов титана и гафния при их совместной конденсации выявлена новая фаза соединений, определяемая как $TiHfN_2$. Ее образование можно трактовать как фазу замещения гафния в структуре Hf_2N_2 на Ti . Максимальную интенсивность в нитридных фазах имеют отражения с индексом 111, что подтверждает преимущественный состав кристаллов и их рост в направлении перпендикулярном подложке. Структура и энергетические характеристики многослойного титаногафниевого нитридного покрытия обеспечивают высокую инертность покрытия, превышающую стойкость к коррозии нитридтитанового покрытия и перспективу его использования для защитных покрытий медицинских изделий, включая имплантируемые в живой организм. Так скорость миграции ионов гафния и титана в водных растворах хлористого натрия концентрации 0,9% при температуре человеческого тела не превышала значения 10^{-14} моль/см² в час. Зафиксирована пассивация поверхности титаногафниевого нитридного покрытия в растворах хлористого натрия и перекиси водорода. Благодаря высокой инертности покрытия оно может рассматриваться как биосовместимое с организмом.

Выводы

1) Ассистирование электродугового разряда гафния в вакууме металлическими ионами титана повышает устойчивость горения разряда и снижает до 70 А ток устойчивого дугового разряда гафния в азоте при давлении 0,2 Па.

2) Титаногафниевое нитридное покрытие, имеющее биологически активные свойства, имеет слоистую структуру с расчетной толщиной чередуемых слоев нитрида титана и нитрида гафния 6-10 нм и определяемой толщиной в 10-20 нм.

3) Топография поверхности покрытия из титаногафниевых нитридов обладает биологическими активными свойствами и содержит межзерновые границы, воспроизводимые как пустоты шириной менее 5 нм. Поперечник кристаллов можно оценить в 5-30 нм. Такая структура поверхности и ее рельеф могут играть решающую роль в механизме антимикробной функциональной способности угнетения роста болезнетворной микрофлоры нитридным титаногафниевым покрытием.

4) Покрытия из титаногафниевых нитридов имеют чрезвычайно низкую скорость коррозии в воде и имитаторах крови не превышающую 10^{-14} моль/см² в час.

Литература

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Акад. Наук УССР. Ин-т проблем материаловедения. Наукова думка, Киев, 1978, 356с.

2. Гипоалергенные компоненты эндопротеза коленного сустава/ Материалы и покрытия. Компания Link [Электронный ресурс]URL: <https://www.linkorthopaedics.com/ru/dlja-specialistov/produkcija/materialy-i-pokrytija/>

3. Клесников Д.А., Грудницкий В.В., Гриценко В.И. и др. Механические и триботехнические свойства нанокompозитных покрытий Ti-Hf, (Ti-Hf)N и (Ti-Hf-Si)N, полученных вакуумно-дуговым осаждением. ФИП, т. 10, № 1, С. 90-95. 2012.

4. Крысина О.В., Шугуров В.В. и др. Влияние режимов плазменного ассистирования на характеристики однослойных и многослойных покрытий. В сб. Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. Т.1, №10. Казань, 2019. С.234.

5. Материал бактерицидного покрытия. Патент на изобретение № RU 2554773 от 27.06.2015. Авторы: Миронов М.М. и др.

6. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В. Модель формирования слоистой структуры покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения // Харьковский физико-технический институт – ФИП, 2005, т. 3, № 3-4, с. 199-207.

УДК 534-13

АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГАЗА В КУБЕ

Р.Р. Насыров, Л.Р. Шайдуллин

Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН

shaidullin@imm.knc.ru

Аннотация. Исследованы нелинейные колебания газа в кубе на резонансной частоте. Получено хорошее согласование аналитических и экспериментальных значений амплитуды давления газа от интенсивности возбуждения. Получено совпадение экспериментальной и аналитической резонансной частоты.

Введение

В работе многих современных технологических оборудований наблюдаются колебания в ограниченных объемах различной формы [1]. Воздействие волнового поля на среду в таких объемах ведет к образованию потоков высокой интенсивности, которые могут быть полезны для интенсификации перемешивания, осаждения и теплообмена сред [2-4]. Важным практическим приложением является способ снижения уровня шума в аппаратных устройствах резонансного типа, повышение эффективности улавливания аэрозоля, что играет важную роль при фильтрации вредных выбросов [5, 6]. Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование нелинейных колебаний газа в кубе на резонансной частоте.

Методы

Экспериментальные исследования проведены на установке работы [7]. Основным элементом виброгенератор марки ES-1-150 фирмы Dongling Vibration. Виброгенератор приводил в движение плоский поршень диаметра $2R = 0.1$ м. Колебания возбуждались в кубе со сторонами $L = 0.4$ м. Давление газа измерялось пьезоэлектрическим датчиком модели 8530C-15 фирмы Bruel & Kjaer, расположенного у нижней грани куба.

Для аналитического исследования динамики газа в закрытом кубическом резонаторе использован подход Лагранжа. В данной работе рассматривается резонатор $0 < y < H + l \cos \omega t$ с поршнем, колеблющимся на нижней границе с амплитудой l и угловой частотой ω (H - высота резонатора). Полученное ранее нелинейное волновое уравнение [8] для вязкого политропного газа имеет вид

$$y_{tt} = \frac{c_0^2}{y_\eta^{\gamma+1}} y_{\eta\eta} + \frac{\mu}{\rho_0} \left(\frac{4}{3} + \frac{\lambda + 2/3\mu}{\mu} \right) \left(\frac{y_{\eta\eta}}{y_\eta} \right)_\eta,$$

где y – эйлерова координата частицы газа в момент времени t , η – лагранжева координата, ρ_0 – начальная плотность газа, c_0 – скорость звука в невозмущенном состоянии, λ – параметр Ламе, μ – динамическая вязкость.

$$\begin{aligned} \text{Граничные условия: } & y(0,t) = 0, \quad y(H,t) = H + l \cos \omega t, \\ \text{начальные условия } & y(\eta,0) = \eta, \quad y_t(\eta,0) = 0. \end{aligned}$$

Результаты и обсуждение

Получены результаты зависимости амплитуды давления газа от интенсивности возбуждения на резонансной частоте колебаний (рисунок 1). Видно, что амплитуда колебаний давления увеличивается с ростом амплитуды поршня. Опытные данные аппроксимировались степенной функцией вида $y = ax^b$, где для теоретических результатов $a = 0.42$, $b = 0.63$, а для относительных экспериментальных $a = 0.18$, $b = 0.3$. Как видно, колебания газа в точке измерения у нижней грани куба происходили в безударно-волновом режиме. Наблюдается несколько отличный характер кривых, что может быть связано с рядом причин, таких как: погрешность оборудования и измерений, нелинейность процесса, неточностью теоретического подхода и т.д.

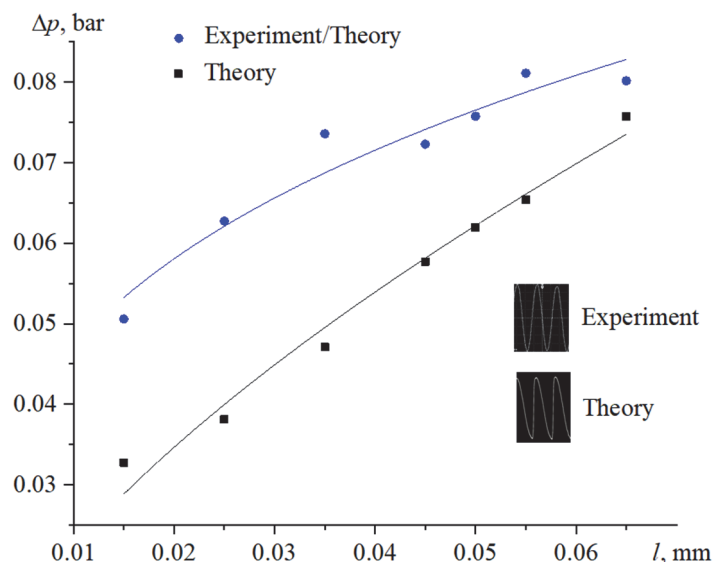


Рис. 1. Зависимость давления газа от амплитуды возбуждения на резонансной частоте $\nu_1 = 432$ Гц и осциллограммы колебаний газа в кубе при амплитуде возбуждения 0.065 мм. Сплошные линии – степенная аппроксимация

На рисунке также представлены осциллограммы, полученные аналитически и экспериментально для колебаний газа во времени на первой резонансной частоте $\nu_1 = 432$ Гц при амплитуде возбуждения 0.065 мм. Как видно, колебания газа носят гармонический и непрерывный вид. Наблюдается незначительная деформаций форм волны давления в области сжатия газа. Осциллограммы хорошо согласуются: кривые имеют одинаковую форму и отклонение от невозмущенного состояния.

Выводы

Исследованы нелинейные резонансные колебания газа в кубе. Получено хорошее соответствие для аналитических и экспериментальных кривых осцилляции давления газа, которая имеет периодический гладкий характер со слабовыраженной нелинейностью. Установлено совпадение экспериментальной резонансной частоты и полученное аналитически. Наблюдается удовлетворительное совпадение характера кривых для зависимости амплитуды давления газа от интенсивности возбуждения.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00144).

Литература

1. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е. Нелинейная волновая механика и технологии. Волновые и колебательные явления в основе высоких технологий. Изд. 2-е, дополн. М.: Институт компьютерных исследований; Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. 780 с.
2. Аганин А.А., Кузнецов В.Б., Мартынов Е.В., Смирнова Э.Т. Экспериментальное и численное исследование акустических течений около объемных резонаторов, 1997. – Т. 38, №6. – С. 61-71.
3. Ingard U. On the theory and design of acoustic resonators. J. Acoust. Soc. America, 1953. – V.25, №6. – P. 1037-1061.
4. Губайдуллин Д.А. Экспериментальное исследование коагуляции и осаждения газовзвеси в закрытой трубе при переходе к ударно-волновому режиму / Д.А. Губайдуллин, Р.Г. Зарипов, Л.А. Ткаченко, Л.Р. Шайдуллин // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55, № 3. – С. 484–486.
5. Sippola M.R., and Nazaroff, W.W. Experiments measuring particle deposition from fully developed turbulent flow in ventilation ducts. Aerosol Sci. Technol, 2004. – V.38(9). – Pp. 914–925.
6. Комкин А.И., Миронов М.А. Импеданс излучения поршня на стенке прямоугольного канала / Акустический журнал, 2013. – Т. 59, № 3. – С. 296-300.
7. Gubaidullin D. A. Experimental Investigation of Forced Gas Oscillations in a Cubic Resonator / D. A. Gubaidullin, R. G. Zaripov, L.A. Tkachenko, L. R. Shaidullin, A. A. Kabirov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. - V.1588. – 012060.
8. Osipov P. P. and Nasyrov R. R. Resonance Curve in Rectangular Closed Lobachevskii Journal of Mathematics 41 (7) P. 1283–1288.

К ВОПРОСУ О МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМОЙ ПАРОГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Р.Р. Таксеитов¹, Р.К. Галимова¹, З.Я. Якупов¹

¹*КНИТУ – КАИ им. А.Н. Туполева (Казань)*

RRTakseitov@kai.ru, RKGalimova@kai.ru, zymat@bk.ru

Ключевые слова: электрический разряд, жидкий электрод, металлический электрод, центральный потенциал, силовые параметры, метод наименьших модулей, бинарные интегралы, коэффициент диффузии, коэффициент вязкости.

Аннотация. В настоящей работе описан способ применения силовых параметров центрального потенциала Леннарда-Джонса для моделирования процессов в технологии обработки материалов плазмой парогАЗОВОГО разряда с жидким электродом.

Введение

Математическое моделирование процессов обработки материалов низкотемпературной плазмой приводит к системе полуэмпирических уравнений, содержащих некоторый набор постоянных, значения которых определяются используемой технологией. Важное значение имеет как состав электролита, так и состав газа, в котором происходит процесс горения разряда. При этом на покрытия оказываются различные виды воздействия (плазмохимическое, электролитическое и др.). При горении парогАЗОВОГО разряда с жидким электродом происходит выделение газовых смесей. Одним из допущений при этом является использование переносных характеристик газовых смесей, полученных методами строгой кинетической теории газов. Это, в свою очередь, позволяет получить качественные результаты при разработке моделей инженерного эксперимента.

Актуальность исследования

Процесс обработки материалов низкотемпературной плазмой представляет собой некоторую совокупность стохастических процессов (физико-химических, химико-технологических), поэтому при его описании возникает необходимость в принятии ряда допущений. При этом удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных во многом определяется удачным подбором постоянных, зависящих от условий эксперимента.

Методы исследования

Используемая в исследовании конфигурация технологических элементов в процессе обработки вещества (жидкого или твердого) представлена на рис. 1, где обозначено: 1. Электрохимическая ячейка; 2. Электролит (жидкий электрод); 3. Твердотельный металлический электрод; 4. Металлическая пластина. Предлагаемый в данной работе метод предполагает совмещённое воздействие на материал электрического разряда и электрохимических процессов [1-6].

При обработке детали низкотемпературной плазмой в межэлектродном промежутке в предпробойном режиме и во время пробоя на металлическом электроде происходит выделение водорода и кислорода, сопровождаемое процессами тепловыделения, перехода газожидкостного состояния в парогазовое с образованием слоя газа и жидкости, ионизации. Кроме этого, имеет место воздействие на результат неконтролируемых входных переменных. Всё это значительно затрудняет математическое описание сложных физических систем [3]. Взаимовлияние большого количества процессов становится основной проблемой в моделировании технических процессов [1-11].

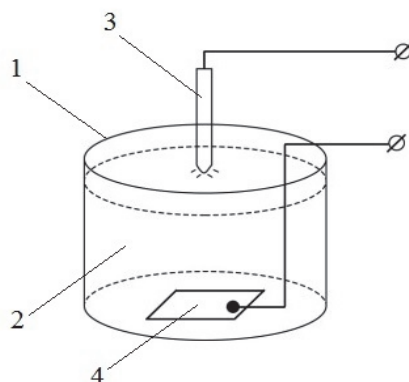


Рис. 1. Конфигурация технологических элементов

Для вычисления коэффициентов диффузии и вязкости газовых смесей, был использован центральный потенциал Леннарда-Джонса (8-6). Его зависимость от межмолекулярного расстояния r определяется формулой:

$$\phi(r) = \frac{256}{27} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ε , σ – параметры потенциала (силовые параметры).

Строгая кинетическая теория газов позволяет связать переносные характеристики газовых смесей с межмолекулярным потенциалом через бинарные интегралы столкновений (или Ω -интегралы).

Численные методики, примененные для расчёта приведенных бинарных интегралов столкновений, изложены в работе [8]. Для получения значений параметров σ и ε/k , где k – постоянная Больцмана, использовался метод наименьших модулей (МНМ) [9]. При этом расчетные значения сравнивались со значениями бинарных интегралов столкновений, полученных из экспериментов по рассеянию молекулярного пучка [10]. В качестве первоначального приближения для запуска итерационного процесса, использовались значения σ и ε/k из работы [11]. Суммирование производилось в интервале температур 2000^0 - 5000^0 K.

Результаты

Полученные значения силовых параметров для некоторых реальных газов представлены в таблице 1:

Таблица 1

Значения силовых параметров

Вещество	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon/k, K$
H_2	2.812	36
O	2.578	112
N_2	3.593	86
O_2	3.683	119
NO	3.154	129
CO	3.412	105

Ниже, на рис. 2, приведены потенциальные кривые для молекулярного азота, полученные в соответствии с данными для различных наиболее часто используемых на практике модельных потенциалов. При этом цифрой 1 обозначена кривая, соответствующая потенциалу Бакингема с параметрами, взятыми из [11]; цифрой 2 – потенциалу Леннарда–Джонса (12–6) с параметрами, взятыми также из [11]; 3 – рассматриваемому потенциалу типа Леннарда–Джонса (8–6) с полученными значениями силовых параметров σ и $\frac{\epsilon}{k}$ (табл. 1); 4 – экспериментальным данным по рассеянию молекулярного пучка. Из рисунков видно, что из трех видов рассматриваемых потенциалов именно потенциал типа Леннарда–Джонса (8–6) лучше согласуется с потенциальной кривой, полученной на основе данных по рассеянию молекулярного пучка.

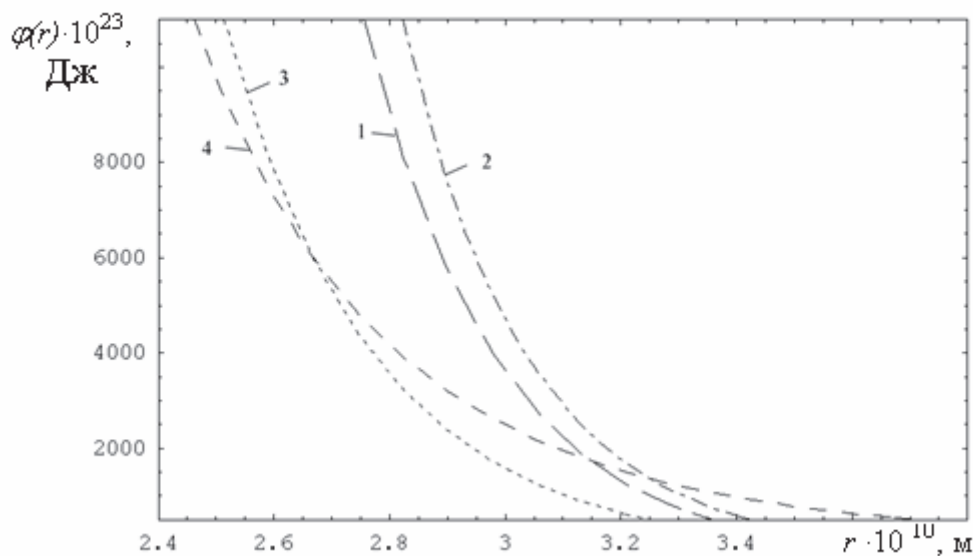


Рис. 2. Потенциальные кривые для молекулярного азота

Обсуждение результатов

При конструировании технологического процесса, связанного с использованием парогазового разряда, необходимо учитывать весь комплекс физико-химических процессов, протекающих в объеме электролита и в межэлектродном промежутке. Адекватное построение математической модели требует достоверной информации о процессах переноса при высоких температурах. При этом большое значение приобретает выбор потенциала и соответствие силовых параметров рассматриваемому диапазону температур.

Выводы

Полученные с использованием метода наименьших модулей результаты для силовых параметров потенциала типа Леннарда-Джонса дают возможность адекватного описания переносных свойств газовых смесей, выделяющихся при горении парогазового разряда с жидким электродом.

Литература

1. Павлова А.А., Иутин Р.В., Якупов З.Я. Усреднение показателя шероховатости поверхности за время обработки детали методом наименьших квадратов//VIII Междунар. науч. молодеж. школа-семинар «Матем. моделирование, числ. методы и комплексы программ». – Саранск: СМВО, 2018. – С. 78-81.

2. Павлова А.А., Шакиров А.Ш., Галимова Р.К. Оценивание кислотности раствора в процессе получения золь методом наименьших модулей//VIII Междунар. науч. молодеж. школа-семинар «Матем. моделирование, числ. методы и комплексы программ». – Саранск: СМВО, 2018. – С. 82–85.

3. Yakupov Z. Y., Abdulaziz Abrahem H., Bogomolov V. A., Plohotnikov S. P. Algorithm for Constructing Modified Relative Phase Permeability for the Average Model of Three-Phase Filtration in A Multilayered Layer. 2020 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 765 (1), 012003

4. Шакиров А.Ш., Галимова Р.К., Якупов З.Я. Проблемы прогнозирования в золь-гель технологиях//XIII Междунар. науч.-технич. конф. молодых специалистов, аспирантов и студентов «Матем. и компьютерное моделирование естественно-научных и социальных проблем». – Пенза: Изд-во ПГУ, 2019. – С. 184-188.

5. Павлова А.А., Шакиров А.Ш., Галимова Р.К. Оценивание кислотности раствора в процессе получения золь методом наименьших модулей // VIII Междунар. науч. молодеж. школа-семинар «Матем. моделирование, числ. методы и комплексы программ». – Саранск: СМВО, 2018. – С. 82–85.

6. Павлова А.А., Галимова Р.К., Якупов З.Я. Разработка технологии получения золь для производства нанопокровов в авиации. Фонд содействия инновациям «УМНИК-АЭРОНЕТ 2018». Режим доступа: <https://umnik.fasie.ru/aeronet>

7. Шакиров А.Ш., Галимова Р.К., Якупов З.Я. Проблемы прогнозирования в золь-гель технологиях//XIII Междунар. науч.-

технич. конф. молодых специалистов, аспирантов и студентов «Матем. и компьютерное моделирование естественно-научных и социальных проблем». – Пенза: Изд-во ПГУ, 2019. – С. 184-188.

8. Ignat'ev, V.N., Takseitov, R.R. High-temperature coefficients of viscosity and diffusion of some gases and gas mixtures calculated on the basis of central potential. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Aviatcionnaya Tekhnika, 2004, (4), С. 20-22.

9. Якупов З.Я., Галимова Р.К. Методы наименьших квадратов и наименьших модулей в научно-технических расчётах. – Казань: КНИТУ-КАИ, 2017. – 140 с.

10. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в пяти томах. – Т. 1. – М.: ВИНТИ, 1972. – 267 с.

11. Takseitov R. R., Galimova R. K., Yakupov Z. Y. Calculation of portable properties of some real gas mixtures at high temperatures. 2020 Journal of Physics: Conference Series. 1588 (1), 01265.

УДК: 533.9.07+669.04

ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В.Г. Щукин, В. О. Константинов, Р. Г. Шарафутдинов

Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СОРАН

shchukin@itp.nsc.ru

Разработано устройство для рафинирования металлургического кремния в плазме электронного пучка в сверхзвуковом потоке газа. Представлено описание и демонстрация возможностей электронно-пучкового метода и плазмы на его основе для удаления примесей из металлургического кремния в условиях формакуумного диапазона давлений. На лабораторном оборудовании получены образцы кремния в варианте как безокислительного, так и окислительного рафинирования с использованием паров воды и смесей кислорода с водородом.

Введение

Несмотря на развитие новых технологий создания солнечных элементов кремний по-прежнему занимает доминирующее положение, более 95% солнечных модулей изготавливается на его основе. В 2019 году в эксплуатацию в мире было введено 120 ГВт мощности от солнечной энергетики [1], а общий объем установленных мощностей превысил 580 ГВт [2]. Основной технологией производства кремния для изготовления солнечных элементов является Сименс-процесс, предполагающий использование химически агрессивных и экологически небезопасных хлоридов кремния, которые затем с использованием большого количества энергии преобразуются в чистый кремний. Альтернативным способом получения кремния солнечного качества, который обеспечивает экологичность и энергоэффективность выступает металлургический подход. В отличие от традиционного метода металлургический не требует энерго- и материалоемкого перевода кремния в промежуточные легколетучие соединения, а очистка происходит в расплаве путем удаления примесей за счет их испарения, окислительного рафинирования, в том числе с использованием плазмы, перевода примесей в шлак или процессов направленной кристаллизации. В настоящий момент электронные пучки широко применяются для удаления фосфора и легколетучих примесей таких, как алюминий, кальций, магний, марганец. Диапазон используемых мощностей пучка и давлений в вакуумной камере достаточно широк [3-4]. Так мощность пучка изменялась от 2,6 до 350 кВт, а давление в камере рафинирования от 0,001 до 7 Па. С использованием электронных пучков также можно осуществлять процесс направленной кристаллизации [5-6], при этом появляется возможность отделить труднолетучие примеси, имеющие низкий коэффициент сегрегации. Наиболее трудно извлекаемой примесью является бор, его нельзя удалить испарением в вакууме или путем направленной кристаллизации, поскольку он имеет низкое давление пара и высокий коэффициент сегрегации. Эффективными способами удаления бора являются плазменные технологии, перевод бора из расплава в шлак и использование газовых смесей $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$. Плазменный метод очистки основан на использовании плазмообразующего газа содержащего окислительные частицы, которые взаимодействуют с расплавом кремния [7, 8].

Таким образом, использование плазмохимических реакций окисления и гидрирования бора можно совмещать с вакуумным рафинированием для удаления фосфора и других легколетучих приме-

сей в рамках применения одного газоструйного плазмохимического метода с активацией электронным пучком. Использование направленной кристаллизации, инициируемое тем же электронным пучком, позволит избавиться от металлических примесей имеющих низкий коэффициент сегрегации.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности Института Теплофизики СО РАН. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.

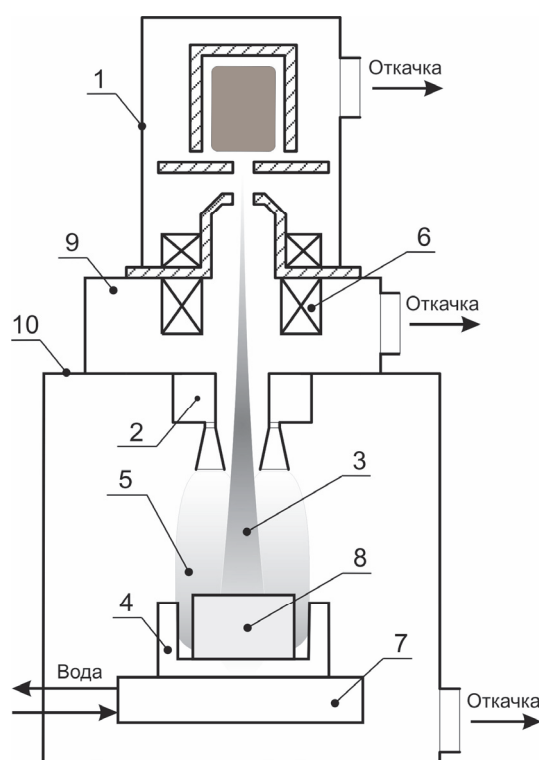


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Источником плазмы служил холодный плазмотрон. Он представляет собой устройство, состоящее из электронной пушки (1) с полым катодом и блока кольцевых сопел Лавалья (2). Электронная пушка использовалась для формирования электронного пучка (3) с энергией 6 кэВ и током до 300 мА. Через блок кольцевых сопел подавались пары воды и газа носителя в зону реактора (4) в виде сверхзвуковой струи (5) с расходом до 100 г/мин для паров воды и до 2,5 н.л./мин для газа носителя (н.л – нормальный литр, т.е. литр газа при нормальных условиях: $T=273\text{ К}$, $p=101\ 325\text{ Па}$). Температура парогазовой смеси на входе в кольцевое сопло поддерживалась на

уровне 300 градусов Цельсия. Для изменения формы электронного пучка использовалась фокусирующая линза (6). Реактор, размещенный на медном водоохлаждаемом коллекторе (7), представлял собой цилиндрический тигель из графита с внутренним диаметром 30 мм и высотой 40 мм. В качестве сырья для переработки был использован металлургический кремний (8), произведенный на ТОО «KazSilicon», полученный из жильного кварца Сарыкульского месторождения, расположенного недалеко от г. Уштобе. Навеска металлургического кремния составляла около 10 г. Для обеспечения устойчивой работы электронной пушки использовалась секция дифференциальной откачки (9), отводящая минимизированный обратный поток газов при помощи газового затвора [9]. Электронный пучок вводился в реакционную камеру соосно с парогазовой струей, через центральное отверстие в блоке кольцевых сопел.

Условия экспериментов приведены в таблице 1. Во всех режимах производился предварительный разогрев металлургического кремния электронным пучком в потоке газа носителя при давлении 0,25 Па в течение 15 мин, кроме режима 4 в котором осуществлялось безокислительное рафинирование. Далее в режимах 1-3 осуществлялось окислительное электронно-пучковое рафинирование при давлении 0,5 Па. После проведения экспериментов образцы остывали в остаточной атмосфере воздуха при давлении 0,01 Па в течение 30 мин.

Таблица 1

Условия экспериментов

Номер режима	Расход Ar + расход O ₂ + расход N ₂ + расход N ₂ , н.л./мин	Расход H ₂ O, г/час	Время цикла, мин	Количество циклов в одном эксперименте, шт.	Общее время эксперимента, мин
1	1,5 + 0 + 0 + 0	0	15	4	120
	1,5 + 0,5 + 0,5 + 0		15		
2	0 + 0 + 0 + 2,5	0	15	1	30
		100	15		
3	0 + 0 + 0 + 2,5	0	15	4	120
		100	15		
4	0 + 0 + 0 + 0	0	30	1	30

Чистота кремния до и после плазмохимического рафинирования определялась атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре фирмы «ThermoScientific» iCAP-6000 и в дуге постоянного тока на спектрометре PGS-2.

Эффективность рафинирования определяли по формуле:

$$C_{\text{эф}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{эпр}}) * 100 / C_{\text{исх}},$$

где $C_{\text{эф}}$ – эффективность рафинирования; $C_{\text{исх}}$ – концентрация примеси в исходном материале; $C_{\text{эпр}}$ – концентрация примеси в материале после электронно-пучкового рафинирования.

Результаты и обсуждения

В таблице 2 представлены химические составы исходного металлургического кремния, а также образцов после окислительного электронно пучкового рафинирования.

Таблица 2

Результаты элементного анализа примесей в режимах 1-3

Элемент	Исходный Si, ppm	После режима I, ppm	После режима II, ppm	После режима III, ppm
B	12,0	14,0	10,0	10,0
P	92,0	12,0	7,0	5,0
Al	6,0	10,0	14,0	2,2
Ca	41,0	5,0	25,0	36,0
Cu	11,0	6,0	3,5	1,2
Fe	1400,0	710,0	580	390
Mn	220,0	3,0	28	4,7
Ni	60,0	64,0	26	18
V	210,0	180,0	80	62
Zr	4,0	4,0	2,0	1,0

Данные элементного анализа показали, что легколетучие примеси, такие как алюминий, медь, марганец удаляются достаточно эффективно, а также основная легирующая неметаллическая примесь фосфор. С увеличением времени рафинирования наблюдается дальнейшая очистка кремния по всем исследованным элементам, хотя скорость рафинирования значительно снижается. Увеличение концентрации алюминия в режимах 1 и 2, по-видимому, связано с его сегрегационными свойствами. Из таблицы видно, что использование паров воды привело к более эффективной очистке металлургического кремния.

Результаты элементного анализа примесей в режиме 4

Элемент	После режима IV, область 1, ppm	После режима IV, область 2, ppm	Распределение между областями, раз
Al	4,6	10	2,2
Ba	0,2	1,9	9,5
Cr	6,5	120	18,5
Cu	2,5	32	12,8
Fe	380	11000	28,9
Nb	2,6	98	37,7
Ni	14	480	34,3
Sn	16	34	2,1
Ti	140	14000	100,0
V	33	1200	36,4
Zr	0,6	27	45,0

Как видно из таблицы 3, наблюдается существенное перераспределение примесей по объему образца. Таким образом, для тяжело-летучих примесей, таких как титан, цирконий ванадий и другие, которые плохо подвержены удалению путем испарения, можно подобрать условия, при которых в определенной части образца существенно снижается их концентрация за счет сегрегации.

Заключение

В работе продемонстрированы возможности плазмохимического рафинирования металлургического кремния. Показано, что при использовании электронно-пучкового рафинирования удалось снизить концентрацию основных примесей как с использованием испарения примесей и их летучих соединений, так и за счет сегрегации элементов. Использование паров воды привело к более эффективной очистке металлургического кремния.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (проект III.18.2.5., Гос. рег. АААА-А17-117022850021-3).

Литература

1. Jäger-Waldau A. // *Energies*. 2020, Vol. 13, P. 930.
2. Renewable capacity statistics 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Mar/IRENA_RE_Capacity_Statistics_2020.pdf
3. Miyake M., Hiramatsu T., Maeda M. // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2006. Vol. 70. No. 1. P. 43.
4. Liu T., Dong Z., Zhao Y., Wang J., Chen T., Xie H., Li J., Ni H., Huo D. // *J. Crys. Growth*. 2012. Vol. 351. No. 1. P. 19.
5. Pires J.C.S., Braga A.F.B., Mei P.R. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2003. Vol. 79. P. 347.
6. Dawei L., Ning L., Yiping L., Guoliang Z., Tingju L. // *Journal of Semiconductors*. 2011. Vol. 32, No. 3. P.033003-1.
7. Fourmond E., Ndzogha C., Pelletier D. et al. // *Proc. of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. France. 2004. P. 1017.
8. Nakamura N., Baba H., Sakaguchi Y. et al. // *Materials Transactions*. 2004. Vol. 45. P. 858.
9. Шарафутдинов Р.Г., Сковородко П.А., Городецкий С.А., Карстен В.М., Константинов В.О., Щукин В.Г. Патент РФ № 2612267.

Научное издание

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА
В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

XII Международная научно-техническая конференция

Казань, 10–12 ноября 2020 г.

Сборник статей

Компьютерная верстка

Р.М. Абдрахмановой

Подписано в печать 07.10.2021.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 26,1.

Уч.-изд. л. 28,9. Тираж 300 экз. Заказ

Отпечатано в типографии

Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37

тел. (843) 233-73-59, 233-73-28