

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПРОБЛЕМЕ
«ФИЗИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ»
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. ТУПОЛЕВА – КАИ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

**XV Международная
научно-техническая конференция**

Казань, 22-24 ноября 2023 г.

Сборник статей

**КАЗАНЬ
2024**

УДК 5
ББК 22
Н61

Оргкомитет:

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

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;
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. XV Международная научно-техническая конференция (Казань, 22-24 ноября 2023 г.): сб. статей. – Казань: Издательство АН РТ, 2024. – 120 с.**

ISSN 2312-2285
ISBN 978-5-9690-1268-4

Сборник содержит материалы XIV 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, Научный совет РАН по комплексной проблеме «Физика низкотемпературной плазмы», Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ.

УДК 5
ББК 22

ISSN 2312-2285
ISBN 978-5-9690-1268-4

© Коллектив авторов, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова СВОЙСТВА ТКАНИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ ВОЛОКОН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭНЕРГИИ ИОНОВ И ПЛОТНОСТИ ИОННОГО ТОКА ВЧЕ РАЗРЯДА	6
А.А. Азанова, Л.Н. Абуталипова, Л.Г. Хисамиева ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА НЕЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПРИМЕСИ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА	9
И.И. Бариев, А.А. Хубатхузин МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ВЧ РАЗРЯДЕ ПРИ БЕЗРАСХОДНОМ РЕЖИМЕ	12
Ю.Г. Володин, О.П. Марфина, А.П. Кирпичников ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ГАЗОВОГО ПОТОКА ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ДО 12000 К/с ВОЗРАСТАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ РАБОЧЕГО ТЕЛА	16
М.Х. Гаджиев, М.А. Саргсян, Д.И. Юсупов, М.В. Ильичев, А.С. Тюфтяев ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ АРГОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА С ДОБАВКОЙ ПРОПАН-БУТАНА	21
С.Х. Гаджимагомедов, Н.М.-Р. Алиханов, М.Х. Рабаданов, Р.М. Эмиров, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Х. Гаджиев, П.М. Сайпулаев, М.В. Ильичев ГРАДИЕНТНАЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ПУТЕМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ	25
Р.Н. Гайнуллин, А.В. Герасимов ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУР НЕРАВНОВЕСНОЙ ВЧИ-ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПЛАЗМЕННОГО СГУСТКА	28
О.А. Казаков, К.С. Александров, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ	32
К.Н. Каримов, М.М. Гребенщикова, М.М. Миронов, Э.Ф. Вознесенский, Я.О. Желонкин ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КАТОДНО-ДУГОВЫХ ИСПАРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КРУПНОГАБАРИТНЫЕ ИЗДЕЛИЯ	38
Л.Н. Кашапов, Р.Н. Кашапов, К.В. Кормушин, В.Ю. Чебакова МЕТОД РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	42
Н.Ф. Кашапов, М.М. Нафиков, Р.Р. Хузина, Ман. М. Нафиков, С.Г. Смирнов ПРЕДПОСЕВНАЯ ОБРАБОТКА СЕМЯН НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМОЙ	

М.А. Кудряшов, Л.А. Мочалов, М.А. Вшивцев, И.О. Прохоров, Т.С. Сазанова ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ	45
В.М. Ларионов, О.В. Иовлева, Б.М. Галиев ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ МЕТАНО-ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ	48
Ю.А. Лебедев, Г.В. Крашевская, И.В. Билера, Т.С. Батукаев ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОВОЛНОВОМ РАЗРЯДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА	50
А.В. Лещик, А.Ю. Рябов, Т.В. Петренко, Н.В. Сизова, А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БЕНЗОЛА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ	52
М.М. Махмутов, В.А. Султанов ПОВЫШЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ ПРИ ГАЗОПЛАМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ	56
М.М. Миронов, М.М. Гребенщикова МОДЕЛЬ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ НИТРИДНЫХ ТИТАНО-ГАФНИЕВЫХ PVD КОНДЕНСАТОВ	63
Л.А. Мочалов, М.А. Кудряшов, И.О. Прохоров, М.А.Вшивцев СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ	68
В.В. Одинокоев, Д.А. Костюков, А.В. Шубников, А.А. Овцын, А.В. Хошев, А.А. Долманжи ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА И СИСТЕМЫ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ С ПОДВИЖНОЙ МАГНИТНОЙ СИСТЕМОЙ	69
Р.А. Окулов, В.А. Крашанинин, С.М. Ахметшин, Б.Р. Гельчинский, А.А. Ремпель ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЗАВИХРИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА	71
А.С. Савельев ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОКАПЕЛЬНОГО ПОТОКА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА	74
В.А. Стратанович, Л.Ф. Иванов, П.Н. Гракович, В.М. Макаренко, В.А. Ломач ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	77

Г.Х. Тазмеев, А.Х. Тазмеев, Д.А. Вальтеев, А.А. Калеева, Х.К. Тазмеев НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СОЗДАНИЮ МОЩНОГО ПОТОКА ПЛАЗМЫ ОТ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ	80
А.И. Тептина, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский, Ю.В. Харापудько ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ	85
Д. Терешонок, Т. Чернышев ЭЛЕКТРОННЫЙ АНСАМБЛЬ В АРГОНЕ: ДВУЧЛЕННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА И МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО (СРАВНЕНИЕ)	88
Г.И. Трифонов, С.Ю. Жачкин МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕДАХ	90
Д.А. Тукмаков СРАВНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДИНАМИКИ ГАЗОВЗВЕСЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ПЛОТНОСТЯМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ	94
Д.А. Хайруллов, К.Н. Каримов, Э.Ф. Вознесенский, А.Е. Карноухов, Ю.А. Тимошина, М.М. Гребенщикова, М.В. Антонова, Я.О. Желонкин, Е.А. Когогин ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ МЕТАЛЛОСодержащих ПОКРЫТИЙ НА АНТИСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	98
Е.В. Штода, А.Ю. Грабовский, И.Ю. Мухараева ПРИБОРЫ ПЛАЗМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭНЕРГЕТИКИ	103
Р.Ф. Юнусов, А.И. Шатунова, Э.Р. Юнусова ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С АТОМАМИ АРГОНА В НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ	107
З.Я. Якупов, Р.К. Галимова ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРОГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ	112

СВОЙСТВА ТКАНИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ ВОЛОКОН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭНЕРГИИ ИОНОВ И ПЛОТНОСТИ ИОННОГО ТОКА ВЧЕ РАЗРЯДА

И.Ш. Абдуллин¹, В.С. Желтухин^{2,3}, И.К. Некрасов², Ф.Р. Сагитова¹

¹ ООО Плазма-ВСТ, Казань, РФ

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, РФ

³ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ
e-mail: igor05071997@mail.ru

Исследовались многофиламентные волокна из СВМПЭ и ткань на их основе. Для достижения наибольшего значения капиллярности СВМПЭ волокон необходимы энергии ионов в пределах 74-80 эВ и плотностях ионного тока 0.825, 0.847 А/м². Увеличение значения капиллярности позволит повысить адгезию СВМПЭ ткани к матрице в процессе создания композиционных материалов

Ключевые слова: Ключевые слова: низкотемпературная плазма, ВЧЕ-разряд, пониженное давление, СВМПЭ, модификация поверхности, низкоэнергетичная ионная бомбардировка, полимерные композиционные материалы, капиллярность, адгезионная прочность

В настоящее время сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в виде нитей, тканей, пленок, пластин, все более широко применяется при изготовлении различных изделий. Однако, поверхность СВМПЭ является гидрофобной, что затрудняет их пропитку, окраску, использование для получения композиционных материалов (КМ).

Эффективным способом модификации поверхностей полимерных материалов является обработка инжестрированными ионами из высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда в условиях динамического вакуума, при частоте электромагнитного поля $f=13.56$ МГц, мощности разряда $P_d=1-4$ кВт [1]. Механизм модификации основан на бомбардировке материала потоком низкоэнергетических ионов (до 100 эВ) при ионном токе на поверхность образца 0,3-1,5 А/м². Характеристики ионного потока обеспечивают возможность модификации полимеров без их деструкции.

Исследовались многофиламентные волокна из СВМПЭ и ткань на их основе, произведенная ФГУП «ВНИИСВ» (Россия). В экспериментах использовались ткани из СВМПЭ полотняного и саржевого переплетения с плотностью 70×70, 50×70 и 70×50.

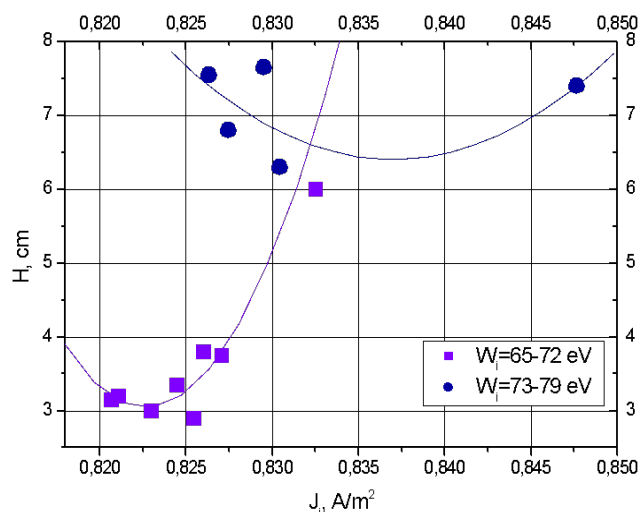


Рисунок 1 - Значение капиллярности в зависимости от значений плотности ионного тока ($\tau = 180$ с, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, плазмообразующий газ - аргон)

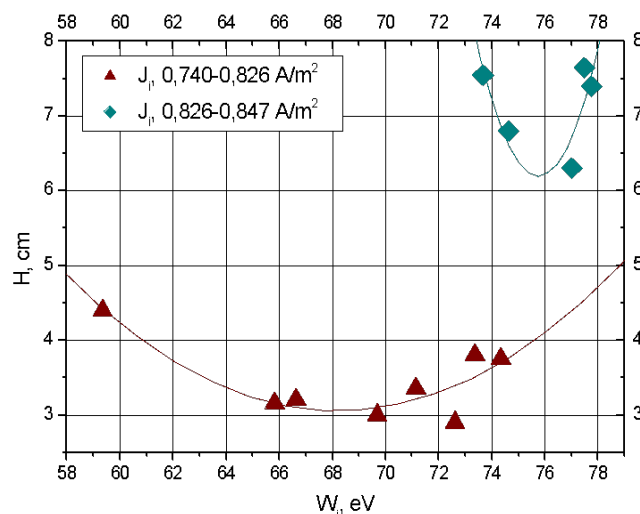


Рисунок 2 - Значение капиллярности в зависимости от энергии ионов ($\tau = 180$ с, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, плазмообразующий газ - аргон)

Капиллярность волокон определяли по высоте подъема жидкости по ГОСТ 29104.11–91. Экспериментально полученные зависимости капиллярности от плотности ионного тока и энергии ионов представлены на рис. 1-2 соответственно.

Согласно рис. 1, наибольшее поднятие жидкости по волокну (h) наблюдается при плотности тока $J_i = 0,829$ А/м² и энергии ионов $W_i = 73-79$ эВ, также капиллярность повышается в другой крайней точке – при $J_i = 0,847$ А/м² и энергии ионов $W_i = 73-79$ эВ. Данные рис. 2 свидетельствуют, что наибольшее значение капиллярности при $J_i = 0,8295$ А/м² достигается при энергии ионов в $W_i = 77,49$ эВ.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что для достижения наибольшего значения капиллярности СВМПЭ волокон необходимы энергии ионов в пределах 74-80 эВ и плотностях ионного тока 0.825, 0.847 А/м². Увеличение значения капиллярности позволит повысить адгезию СВМПЭ ткани к матрице в процессе создания композиционных материалов.

Литература

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2000.
2. Сергеева, Е.А., Абдуллин И.Ш. Влияние высокочастотного разряда пониженного давления на свойства ВВПЭ волокон // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №2. – С. 84-89.
3. Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Шаехов М.Ф. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов, армированных высокопрочными высокомодульными полиэтиленовыми волокнами // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 58 – 61.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА НЕЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПРИМЕСИ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА

А.А. Азанова, Л.Н. Абуталипова, Л.Г. Хисамиева

Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: azanovlar@mail.ru

В работе рассмотрено влияние плазменной обработки на нецеллюлозные примеси хлопкового волокна. Объектом исследования являлось суровое трикотажное полотно, содержащее парафинирующий состав, наносимый перед вязанием. Изменения в составе нецеллюлозных примесей изучали методом ИК-спектроскопии. Выявлено, что с увеличением продолжительности плазменного воздействия в волокне снижается количество веществ, экстрагируемых органическим растворителем; увеличивается доля кислородсодержащих карбонильных групп.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, хлопчатобумажная пряжа, льняная пряжа.

Введение

Плазменная обработка применяется в различных отраслях промышленности, в том числе для обработки текстильных материалов. Основными процессами, ответственными за технологические эффекты, получаемые при обработке текстильных материалов неполимеризующимися газами, является травление поверхности и изменение состава функциональных групп. При оптимально подобранных параметрах плазменной обработки данные процессы приводят к очистке и активации материала, что позволяет интенсифицировать жидкофазные операции отделки. Важное значение для получения технологических эффектов при плазменной обработке хлопчатобумажных текстильных материалов имеют нецеллюлозные примеси, которые располагаются в основном на его поверхности и препятствуют проникновению рабочих растворов. В работе рассмотрено воздействие плазмы на нецеллюлозные примеси хлопкового волокна.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлось суровое хлопчатобумажное трикотажное полотно. Плазменная обработка проводилась в плазмообразующей среде воздуха на опытно-промышленной плазменной установке высокочастотного емкостного разряда пониженного давления, разработанной на кафедре плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ [1]. Установка обеспечивает следующие параметры: рабочее давление $P = 0,1 - 100$ Па, степень ионизации $10^{-7} - 10^{-5}$, концентрация заряженных частиц $n = 10^{15} - 10^{17} \text{ м}^{-3}$, газовая температура $60 - 90$ °С, плотность ионного тока на поверхность образца $j_{\text{ин}} = 0,3 - 1,0 \text{ А/м}^2$, энергия ионов, поступающих на поверхность образца $W_i = 70 - 100$ эВ [1]. Образцы экстрагировали в аппарате Сокслета, в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод. ИК-спектры экстрактов образцов в четыреххлористом углероде снимали на ИК-спектрофотометре фирмы «Perkin-Elmer». Образцы с известным (одинаковым) содержанием сухого остатка предварительно высушивали до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С, далее растворяли в минимальном объеме хлороформа и полученный

раствор несколько раз наносили минимальными порциями на пластинку из КВг, испаряя растворитель после каждой порции и фиксируя толщину слоя. После полного удаления растворителя на поверхности пластинки оставался равномерный слой сухого остатка экстракта. Спектры регистрировали в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Все полученные спектры одинаково нормировались и приводились к базовой линии. Интенсивность полос поглощения рассчитывали от базовой линии. Для характеристики исследуемых объектов по полученным величинам интенсивности рассчитывали спектральные коэффициенты [2].

Результаты и обсуждение

На первом этапе определяли содержание нецеллюлозных примесей, экстрагируемых четыреххлористым углеродом $C_{\text{экстр}}$, в суровом хлопчатобумажном трикотажном полотне в зависимости от времени t плазменной обработки (рис. 1).

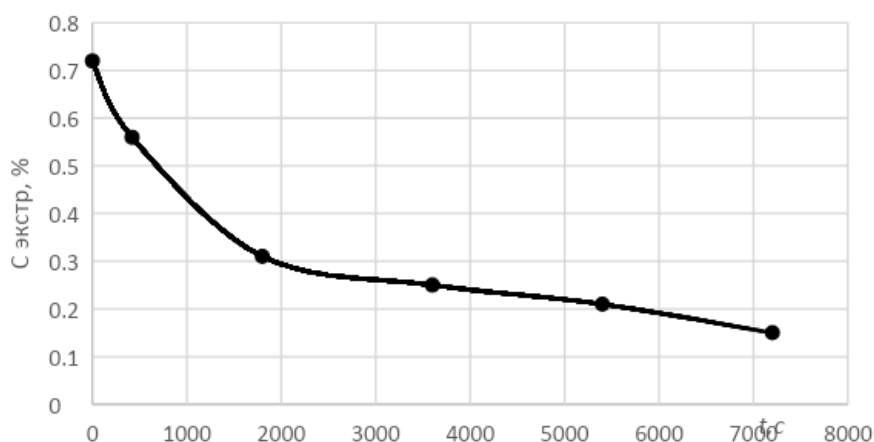


Рисунок 1. Содержание нецеллюлозных примесей, экстрагируемых четыреххлористым углеродом $C_{\text{экстр}}$, в суровом хлопчатобумажном трикотажном полотне в зависимости от времени t плазменной обработки

Выявлено, что количество удаляемых примесей зависит от продолжительности t плазменного воздействия. Увеличение времени ННТП-обработки до 120 минут приводит к снижению содержания данных веществ с 0,72 до 0,15 %, что составляет почти 80 %. Так как плазма оказывает воздействие, прежде всего, на поверхность волокна, очевидно, что остаются незатронутыми примеси, расположенные в основном в его внутренних слоях (канале и вторичной стенке). Регулируя продолжительность и интенсивность плазменного воздействия, можно привести содержание воскообразных и парафинирующих веществ к значениям, которые соответствуют полотну после отваривания [3].

Для выяснения основных особенностей структурно-группового состава исследуемых объектов рассчитаны спектральные коэффициенты $K1-K6$ как соотношение соответствующих полос поглощения в областях 1700 и 720 см^{-1} к полосам поглощения, выбранным в качестве базовых (1377 и 1462 см^{-1}). Коэффициенты $K1-K4$ отражают долю карбонильных групп $R-C=O$ (при наличии OH -группы) по отношению к $C-H$ -связям в алкильных (метильных) фрагментах $-CH_3$ и рассчитываются как отношение интенсивности полос поглощения при 1713 и 1733 см^{-1} к интенсивности полос при 1462 и 1377 см^{-1} . Коэффициенты $K5$ и $K6$ отражают долю метиленовых групп $-CH_2-$ длинных углеводородных цепей по отношению к $C-H$ -связям в алкильных (метильных) фрагментах и

рассчитываются как отношение интенсивности полосы поглощения при 720 см^{-1} к интенсивности полос при 1462 и 1377 см^{-1} . Результаты представлены в табл.

В результате сопоставительного анализа структурно-группового состава объектов видно, что в образцах, обработанных ННТП, доля кислородсодержащих карбонильных групп (К1-К4) больше в среднем в 1,2-1,5 раза по сравнению с контрольной пробой. Причем в образце, обработанном в воздушной плазме, их содержание больше, чем в образце, обработанном в плазме аргона. С другой стороны, после плазменной обработки наблюдается уменьшение доли метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ длинных углеводородных цепей по отношению к С-Н-связям в алкильных (метильных) фрагментах (К5, К6), что говорит о модификации углеводородов, содержащихся в выделенных экстрактах.

Таблица - Спектральные коэффициенты экстрактов нецеллюлозных примесей сурового хлопчатобумажного полотна

Образец	Спектральные коэффициенты					
	Доля карбонильных групп				Доля метиленовых групп	
	К1 1733/1377 7	К2 1713/1377	К3 1733/146 2	К4 1713/146 2	К5 720/1377	К6 720/1460
Контрольный	0,99	0,95	0,75	0,72	1,00	0,76
Модифицированный ННТП (воздух)	1,52	1,55	0,86	0,88	0,78	0,44
Модифицированный ННТП (аргон)	1,45	1,41	0,83	0,81	0,60	0,35

Режим обработки: $P=13\text{ Па}$, $G=0,04\text{ г/с}$, $W_p=1,6\text{ кВт}$, $\tau=420\text{ с}$.

Вывод

Исходя из результатов проведённых исследований следует, что наряду с удалением гидрофобных нецеллюлозных примесей с поверхности целлюлозных волокон происходит их модификация с образованием гидрофильных функциональных групп. Данные факторы способствуют гидрофилизации хлопкового волокна в технологических процессах и вносят вклад в технологические эффекты плазменной обработки.

Литература

1. Абдуллин, И. Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: теория и практика применения: монография / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, Н. Ф. Кашапов. – Казань: КГУ, 2000. – С. 348.
2. Смирнова Н.Н. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / Н. Н. Смирнова, В. Ю. Чухланов; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2021. – С. 84.
3. Азанова А.А., Желтухин В.С., Абуталипова Л.Н. Исследование механизма воздействия ВЧЕ плазмы пониженного давления на хлопковое волокно: Вестник Казанского технологического университета, 2011. – С. 356-358.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ВЧ РАЗРЯДЕ ПРИ БЕЗРАСХОДНОМ РЕЖИМЕ

И.И. Бариев, А.А. Хубатхузин

Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: bariev.ilyas@gmail.com

В данной работе представлен метод модификации поверхности металла. Установка и ее параметры, при которых проводился эксперимент, а также результаты исследования.

Ключевые слова: распределение температуры, поверхность, плазма, высокочастотный разряд, физико-механические свойства, нанополировка, обработка поверхности.

Модификация поверхностных слоев проводилась при заданных режимах плазменной установки, представленных в таблице 1.1. Установка, на которой проводился эксперимент, представлен на рисунке 1.1.

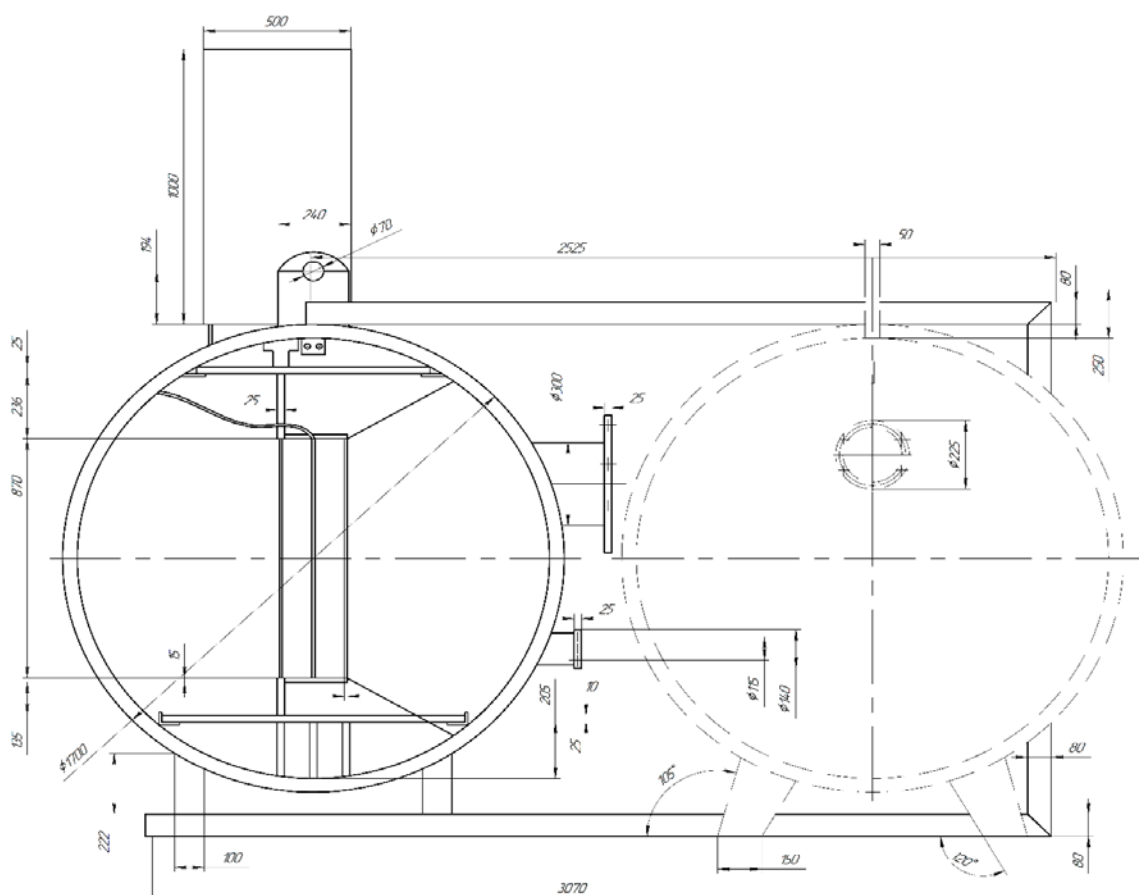


Рисунок 1.1 – Емкостная высокочастотная установка:
Внутрикамерное устройство, медные электроды 1*1,5 м.

Таблица 1.1 – Режимы обработки стали 14ХГСН2МА

Параметры установки	Показатели
Мощность разряда, кВт	1 – 2
Плазмообразующий газ	Аргон
Плазмохимический газ	Метан
Рабочее давление в разрядной камере, Па	21 – 46
Температура обработки	80 – 150 °С
Тип разряда	Емкостной
Продолжительность обработки, мин	10

Для оценки влияния струйного высокочастотного разряда пониженного давления на физико-механические свойства металла определяли шероховатость и микротвердость. Образцы брались из одной партии с фиксированными свойствами. Результаты измерений шероховатости представлены в таблице 1.2

Таблица 1.2 – Результаты измерений шероховатости

№ образца	3	4	5
Rz до модификации, [µm]	11,69	8,417	16,337
Ra до модификации, [µm]	1,846	1,614	2,267
Rz после модификации, [µm]	12,128	8,154	15,864
Ra после модификации, [µm]	1,752	1,486	2,157

Измерена твердость образцов разными способами и с различной нагрузкой: по Виккерсу с нагрузкой 1 и 5 кг, а также микротвердость Н_ц кгс/мм² с нагрузкой 200г на приборе ПМТ-3. Результаты измерений приведены в таблице 1.3.

Для сравнения приведены также результаты измерений твердости с аналогичными нагрузками образцов от детали из стали ДИЗА после нитроцементации (твердость по чертежу аналогичная твердости после цементации) и окончательной термообработки: закалка + низкий отпуск.

Таблица 1.3 – Результаты измерений твердости по Виккерсу с нагрузкой 1 и 5 кг и микротвердости с нагрузкой 200 г

№	Состояние образца перед и после ХТО	HV ₁		HV ₅		Микротвердость, Н _ц кгс/мм ²	
		поверх.	сердц	поверх	сердц	поверх	Сердц
После нанесения покрытия плазменным методом в ФГБОУ ВО «КНИТУ»							
1	т/о под цемен. + нанотехнология	377-394	319-339	353-357	340-353	602,4	295,4
Для сравнения: ХТО (нитроцементация h=0,3 мм) на после окончат. т/о							
2	Нитроцементация + в/отп + закалка + ни. отпуск	840-854		814-820-832		781,6	407,9

Анализом полученных измерений установлено следующее.

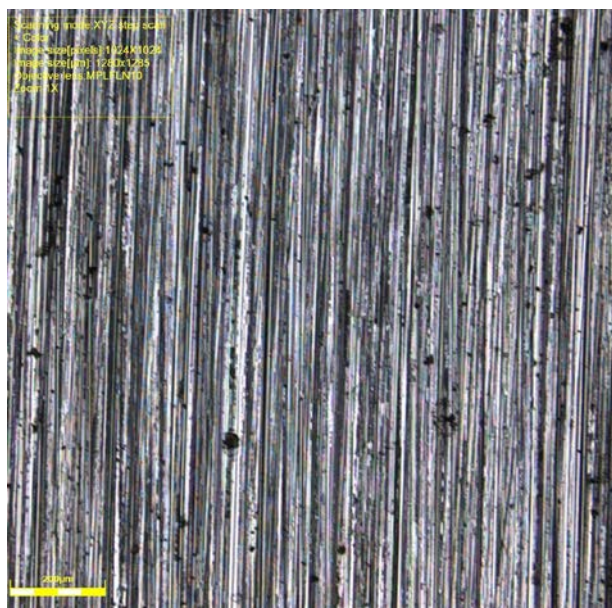
При измерении по Виккерсу с нагрузкой 1 и 5 кг результаты измерений с поверхности опытных образцов находятся на одном уровне и не отличаются от сердцевины.

При измерении микротвердости с нагрузкой 200 г на образцах с нанодиффузным покрытием, независимо от термообработки, на поверхности отмечается повышение микротвердости в сравнении с сердцевиной в среднем в 2 раза.

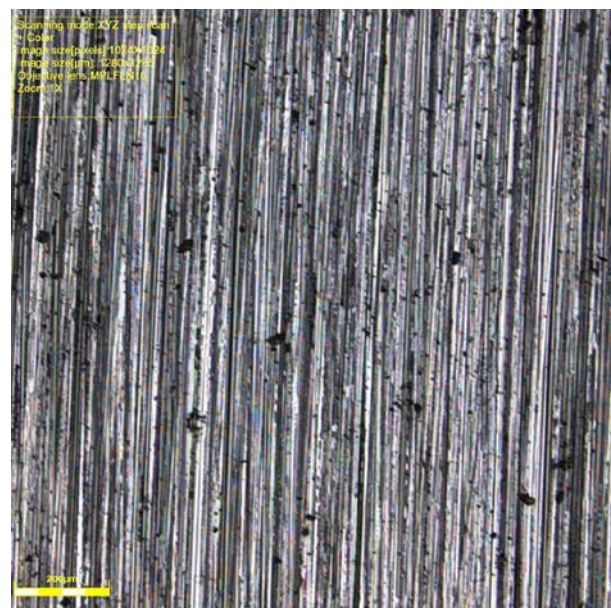
Микроисследование проведено в конфокально лазерном сканирующем микроскопе Olympus Lext OLS-4100 с увеличением x200 крат отмечается:

- на образцах отслоений, вспучиваний покрытия по нанотехнологии нет.
- на поверхности каждого образца произошло сглаживание поверхности

Фотографии изображений рельефа поверхности представлены на рисунках 1.6 – 1.8.



а

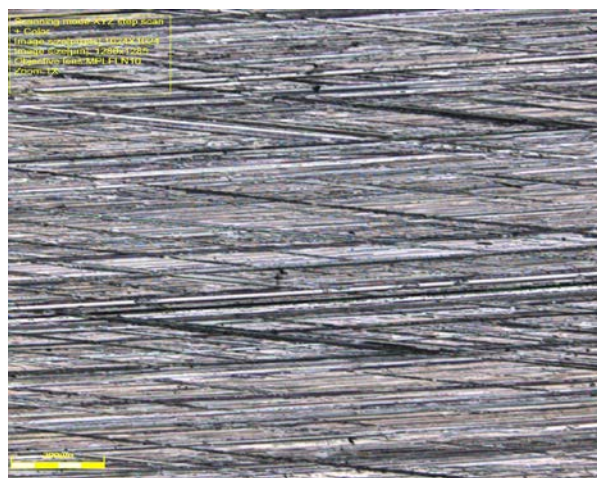


б

Рисунок 1.6 - Рельеф образца № 3 до (а) и после (б) обработки (увеличение x200)

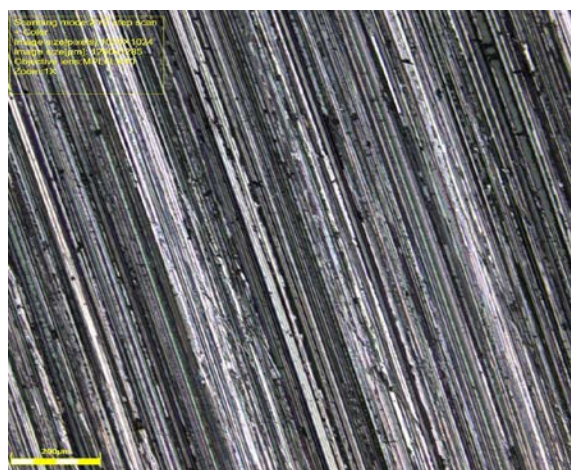
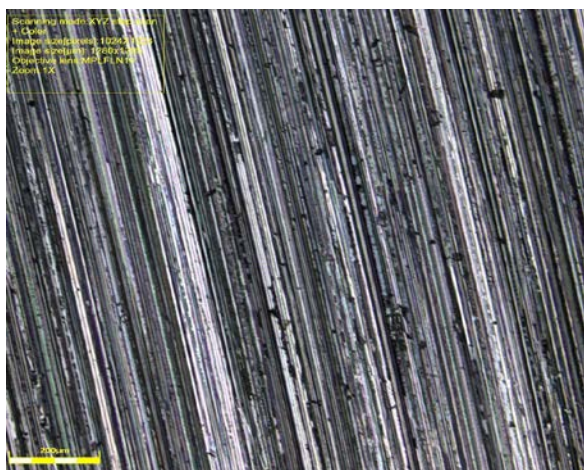


а



б

Рисунок 1.7 - Рельеф образца № 4 до (а) и после (б) обработки (увеличение x200)



а

б

Рисунок 1.8 - Рельеф образца № 5 до (а) и после (б) обработки (увеличение x200)

Литература

1. Машиностроение. Энциклопедия [Текст] / под. ред. А.Г. Сулова. – М.: Машиностроение, 2000. – Т. III–3. – 840 с.
2. Научные технологии в машиностроении [Текст] / А.Г. Сулов, Б.М. Базров; под. ред. А.Г. Сулова. – М.: Машиностроение, 2012. – 528 с.
3. Смоленцев, Е.В. Проектирование электрических и комбинированных методов обработки [Текст] / Е.В. Смоленцев. – М.: Машиностроение, 2005. – 511 с.
4. Смирнов Н. С., Простаков М. Е., Липкин Я. Н. Очистка поверхности стали. – Металлургия, 1978. – С. 230.
5. Малышев Г. П., Кулик П. С. Исследование возможности использования бластинговой технологии в металлургическом производстве. – 2012. – С. 35-39.
6. Царук О. В., Койда С. Г. Способы очистки металлических поверхностей. – 2011. – С. 149-156
7. Коростелева Т. К. и др. Динамика стравливания окалина с низкоуглеродистой стали в кислотах // Протестион оф металс. – 1989. – Т. 25. – №. 3. – С. 405.

ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ГАЗОВОГО ПОТОКА ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ДО 12000 К/с ВОЗРАСТАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ РАБОЧЕГО ТЕЛА

Ю.Г. Володин¹, О.П. Марфина², А.П. Кирпичников³

Казанский институт морского и речного флота имени Героя Советского Союза

М.П. Девятаева – филиал ФГБОУ ВО «ВГУВТ»¹

Казанский государственный архитектурно-строительный университет²

Казанский национальный исследовательский технологический университет³

e-mail: yu.g.volodin@mail.ru

В работе приведены результаты экспериментальных исследований теплообмена в цилиндрической трубе. Эксперименты выполнены на экспериментальном стенде, представляющем собой газодинамическую трубу разомкнутого типа. Пусковой режим, при эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД), является одним из основных режимов, в котором порой возникают отказы. Причиной возникновения отказа может быть режим теплообмена, когда тепловые параметры газового потока превышают значения расчетных, происходит интенсивный локальный нагрев обтекаемой поверхности конструктивного элемента (-ов) двигателя. Экспериментальные исследования проводились при различных значениях интенсивности возрастания температуры рабочего тела, что позволило зафиксировать явление ламинаризации теплового турбулентного пограничного слоя (ТПС) при тепловом потоке, направленном со стороны газового потока к стенке канала, когда значения локальных коэффициентов теплоотдачи уменьшаются в 2,5 – 3 раза. В нестационарном режиме и указанном направлении теплового потока это явление обнаружено впервые. В качестве параметра ламинаризации ТПС предложен температурный напор или температурный фактор, а границей области ламинаризации ТПС является величина $\Delta T \geq 700$ К.

Ключевые слова: газовый поток, коэффициенты трения и теплоотдачи, нестационарность, нестационарные эффекты, неизотермичность, температурный напор.

Введение

При работе газотурбинных двигателей пусковой режим является важнейшим из эксплуатационных режимов [1]. В процессе пуска происходит резкое увеличение температуры газового потока за счет сгорания топлива и выделяется большое количество тепла. Таким образом нагретый газовый поток устремляется из камеры сгорания через жаровую трубу к турбине. Также стремительно нагреваются отдельные детали и узлы двигателя, обтекаемые этим газовым потоком. Что в это время происходит в тепловом тракте ГТД, когда формируются нестационарные эффекты? Как эти эффекты и неизотермичность влияют на кинематическую и тепловую структуры потока, локальные значения коэффициентов трения C_f и теплоотдачи St , являющиеся одними из важнейших параметров, отражающих газодинамику течения и протекание теплообменных процессов? В качестве имитационной модели использована тонкостенная цилиндрическая труба. Рассмотрено совместное влияние неизотермичности и нестационарности при течении газового потока на начальном участке цилиндрического канала при резком увеличении температуры газового потока и далее сформировавшемся температурном напоре.

Экспериментальный стенд и экспериментальные исследования. Эксперименты выполнялись на газодинамическом стенде разомкнутого типа [2]. Для достижения необходимой динамики изменения температуры рабочего тела и соответствующих величин его температуры использовался плазмотрон, который собран по однокамерной схеме. В качестве рабочего тела использовался сжатый воздух. На выходе из плазмотрона к фланцу монтировалась форкамера с выравнивающими решетками [3] и соплом, спрофилированным по кривой Витошинского [3]. В результате по профилям скоростей и температур w_{1cp}/w_{1max} и T_{1cp}/T_{1max} были получены коэффициенты искажения величиной не менее 0,97. К выходному фланцу сопла крепился экспериментальный канал, представляющий собой цилиндрическую трубу, изготовленную из нержавеющей стали диаметром $D = 45$ мм. Труба составлена из отдельных секций длиной D и толщиной стенок 0,08 мм. Для измерения давлений применялись индуктивные датчики давления ДМИ, а температуры стенки T_w измерялись хромель-копелевыми и газа T_0 хромель-алюмелевыми микротермопарами диаметром 40 мкм. Датчиками давления измерялись полное давление p_0^* в форкамере, динамический напор на оси канала, статическое давление $\Delta p_{ст}$ и пристенные касательные напряжения трения τ_w [4, 5]. Температура T_0 на входе в экспериментальный канал изменялась в диапазоне $T_0 = 293 - 1500$ К с градиентом температуры до 12000 К/с. Собранный информация с датчиков поступала в компьютер.

Необходимая в экспериментах величина температуры рабочего тела достигалась перераспределением подачи части холодного воздуха в форкамеру через двенадцать радиальных отверстий минуя плазмотрон. Расход воздуха измерялся расходомером переменного перепада давления. Были проведены исследования [5, 6] метрологических характеристик средств и систем измерения, которые показали, что во всем диапазоне измерений по амплитуде и фазе искажений не имеется. Среднеквадратичные погрешности измерения температуры, скорости потока, коэффициентов трения и теплоотдачи в опытах не превысили 0,75%, 1,6%, 9,2% и 9,5% соответственно.

Эксперименты по исследованию пускового режима проводились при постоянстве массового расхода рабочего тела. Резкое увеличение температуры газового потока T_0 (рисунок 1) обеспечивалось включением плазмотрона. Таким образом на входе в экспериментальный канал (имитационная модель) изменяется величина температуры газового потока T_0 и прогреваются стенки канала. Температура стенок T_w канала монотонно увеличивается во всех измерительных сечениях, а вниз по направлению течения потока динамика прогрева стенок снижается вследствие нарастания пограничного слоя. В результате переменности во времени параметров потока формируются условия для разных видов нестационарности.

Нестационарные эффекты. Интенсивный рост температуры T_0 газового потока (рисунок 1) вызывает такое же интенсивное уменьшение плотности ρ_0 и увеличение вязкости μ_0 рабочей среды, вследствие чего увеличивается скорость w_0 потока вне пограничного слоя. Увеличение температуры T_0 и скорости w_0 потока более чем в 3 раза за короткий промежуток времени приводит к образованию временных производных температуры $dT_0/dt = 12000$ К/с и скорости $dw_{01}/dt = 700$ м/с². Это означает, что процесс теплоотдачи в интервале возрастания температуры T_0 теплоносителя протекает при одновременном, проявлении эффектов тепловой и динамической нестационарности и уменьшении величины числа Re (рисунок 1).

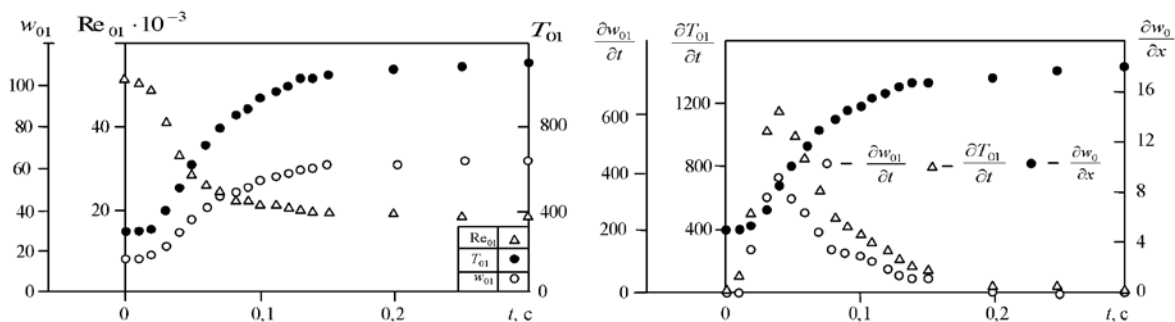


Рисунок 1 - Изменения во времени начальных условий

Для удобства проведения анализа в области экспериментального исследования выделим две временные зоны. Первая продолжительностью от 0 до 0,15 с (рисунок 1). В рассматриваемом интервале времени комплекс, $\left(\frac{1}{w_0^2}\right)\left(\frac{\partial w_0}{\partial t}\right)$, характеризующий параметр нестационарности z , достигает максимальных значений. При этом температурный фактор $\psi_h = \frac{T_w}{T_0}$, уменьшается от 1 до 0,25. Производная, формирующая параметр продольного градиента давления, в рассматриваемом интервале времени увеличивается более чем в 4 раза. Однако, комплекс $\left(\frac{1}{w_0}\right)\left(\frac{\partial w_0}{\partial x}\right)$, характеризующий параметр продольного градиента давления, в функции времени по величине практически не изменяется, увеличиваясь по длине канала. Из анализа совместных эволюций комплексов следует, что действие отрицательного продольного градиента давления приводит к уменьшению параметра нестационарности z и ослаблению нестационарных эффектов вниз по течению по мере нарастания пограничного слоя в цилиндрических каналах и, следовательно, в каналах конфузорного типа. Здесь же обращает на себя внимание другой факт, связанный с производной $\frac{\partial w_0}{\partial x}$ (рис. 2). Изменение ее величины во времени формирует еще один вид нестационарности, определяемый производной $\frac{\partial\left(\frac{\partial w_0}{\partial x}\right)}{\partial t}$, а кроме того вторая производная $\frac{\partial\left(\frac{\partial w_0}{\partial t}\right)}{\partial t}$ (рисунок 1) и изменение температурного фактора во времени, определяемое производной $\left(\frac{\partial \psi_h}{\partial t}\right)$, также являются источниками нестационарных эффектов. Причем, экстремальные значения все производные принимают в одно и то же время. Производная $\frac{dT_0}{dt}$ формирует параметр тепловой нестационарности. Параметры тепловой и динамической нестационарности в начальные моменты времени увеличиваются до экстремальных значений, а затем плавно уменьшаются. Характерным для исследуемого процесса является то, что параметр тепловой нестационарности быстрее параметра динамической нестационарности достигает экстремального значения (рисунок 2).

Вторая временная область характеризуется постоянством температуры газового потока, поэтому все временные производные равны нулю, а нестационарные эффекты отсутствуют. В этой области интенсивнее увеличивается температура стенок канала, при этом величина температурного фактора начинает возрастать, стремясь к 1. Здесь возможно проявление нестационарности за счет переменности температуры стенки во времени.

Коэффициент трения. Ускорение потока, вызванное нестационарностью и неизотермичностью (т.е. при уменьшении z и ψ_h), сопровождается увеличением пристенных касательных напряжений трения τ_w . В наших опытах наибольших

значений τ_w достигает в момент времени $t = 0,04$ с, при котором все производные по времени $\frac{dT_0}{dt}$, $\frac{\partial w_0}{\partial t}$, $\frac{\partial(\frac{\partial w_0}{\partial x})}{\partial t}$, $\frac{\partial(\frac{\partial w_0}{\partial t})}{\partial t}$, $(\frac{\partial \psi_h}{\partial t})$ и, соответственно, параметры нестационарности $|z|$ максимальны. Во все моменты времени величина пристенных касательных напряжений трения по длине канала уменьшается вниз по течению. В рассматриваемой ситуации величина коэффициента трения C_f (рисунок 2) увеличивается во всех измерительных сечениях экспериментального канала и экспериментальные точки располагаются выше линии, представляющей «стандартный» закон трения, определяемый выражением [7]

$$\left(\frac{C_{f_0}}{2}\right) = \left(\frac{0,0128}{Re^{**0,25}}\right). \quad (1)$$

Коэффициент трения во всех измерительных сечениях увеличивается до момента времени 0,04 с, а затем плавно уменьшается. К моменту времени $t = 0,15$ с нестационарный процесс можно считать законченным. В интервале $t > 0,15$ с, который характеризуется температурным напором ~ 700 К, опытные значения C_f располагаются около «стандартной» зависимости и несколько выше. Это отклонение объясняется воздействием на поток неизотермичности. Учет этого фактора позволяет отклонившиеся от «стандартной» зависимости точки (рисунок 2) в интервале времени $t > 0,15$ с сгруппировать около «стандартной» зависимости в пределах точности эксперимента. Следует также отметить консервативность коэффициента трения C_f к дестабилизирующим воздействиям (нестационарность) с увеличением числа Рейнольдса Re^{**} . В интервале времени от 0 до 0,15 с результаты эксперимента аппроксимированы с погрешностью 10% зависимостью.

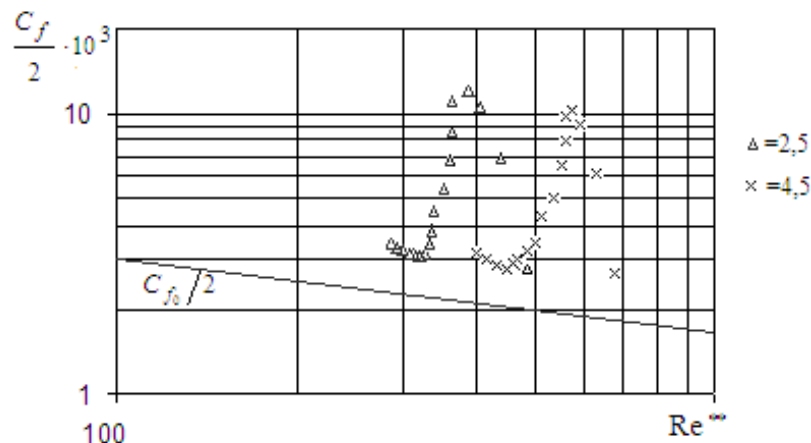


Рисунок 2 - Зависимость коэффициента трения от числа Re

$$\left(\frac{C_f}{C_{f_0}}\right) = 1 - 0,635z - 0,0375z^2. \quad (2)$$

Выводы

Резкое увеличение температуры рабочего тела в пусковом режиме энергетической установки сопровождается проявлением ряда нестационарных эффектов, формирующих динамическую и тепловую нестационарность, воздействие которых на коэффициенты трения и теплоотдачи неоднозначно. По окончанию воздействия нестационарности с достижением температурой рабочего тела постоянной величины определяющим условия теплоотдачи является температурный напор, в результате действия которого происходит ламинаризация теплового ТПС. Расчет коэффициентов теплоотдачи при этом необходимо

выполнять по зависимостям для ламинарных режимов течения [1], несмотря на то, что режим течения рабочего тела определяется турбулентным по числу Re. Динамический пограничный слой и коэффициент трения в рассмотренных условиях остаются консервативными, а величина C_f определяется по зависимостям для турбулентных режимов движения рабочих сред.

Литература

1. Volodin Y., Marfina O., Kirpichnikov A. Features of heat transfer at increase of temperature of the working body, intensive up to 12000 K/s // Journal of Physics: Conference Series (2019) 1328(1)
2. Volodin Y. Unsteady effects and heat-transfer when starting up power plant // Thermal Engineering – 2007 – № 54(5) – P. 399-402.
3. Повх И.Л. Аэродинамический эксперимент в машиностроении. – Л.: Машиностроение, Ленинград. отд-ние, 1974. – С. 479.
4. Репик Е.У., Кузенков В.К. Исследование нового метода опытного определения поверхностного трения в турбулентном пограничном слое // Инженерно-физический журнал. – 1980. – Т. 38. – № 2. – С. 197 – 200.
5. Володин Ю.Г., Марфина О.П., Богданов А.Н., Цветкович М.С., Кузнецов А.Б. Измерение касательных напряжений трения в нестационарном газовом потоке // Датчики и системы. – 2009. – № 2. – С. 34 – 36.
6. Володин Ю.Г., Закиров И.Ф., Федоров К.С., Яковлев М.В. // Исследование тепловой инерционности микротермопар // Датчики и системы. – 2007. – № 6. – С. 33 – 35.
7. Кутателадзе С.С., Леонтьев А.И. Тепломассообмен и трение в турбулентном пограничном слое. – М.: Энергия, 1972. – С. 342.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ АРГОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА С ДОБАВКОЙ ПРОПАН-БУТАНА

М.Х. Гаджиев, М.А. Саргсян, Д.И. Юсупов, М.В. Ильичев, А.С. Тюфтяев

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
e-mail: makhach@mail.ru

Исследовано состояние катода со вставкой из лантанированного вольфрама при добавлении пропан-бутана к плазмообразующему газу (аргон) для генератора низкотемпературной плазмы постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода и вихревой стабилизацией разрядной дуги. При малой добавке пропана (1%) отмечается «восстановительный» эффект катода.

Ключевые слова: генератор низкотемпературной плазмы, лантанированный вольфрам.

Низкотемпературная плазма широко используется для решения не только разнообразных научных, но и прикладных производственных, а также технических задач. Из большого многообразия существующих генераторов низкотемпературной плазмы (ГНП), наибольшую рабочую температуру плазмы могут обеспечить ГНП постоянного тока ($T < 25$ кК) [1-7]. Несмотря на это, широкое распространение дуговых ГНП сдерживается отсутствием надежных плазмотронов с достаточным ресурсом непрерывной работы. Анализ различных конструкций плазмотронов, работающих в диапазоне мощностей от нескольких кВт до десятков МВт, показывает, что наиболее устойчивый режим работы имеют ГНП при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона [1-7]. Кроме этого, в науке и технике часто необходим поток химически неактивной плазмы, генерируемого надежным ГНП, в разрядном промежутке которого создается высокоэнтальпийный плазменный поток инертных газов (аргона) с температурой от тысяч до десятков тысяч градусов.

Ресурс ГНП в основном для плазмотронов косвенного действия связан с износом электрода-катода, при этом износ сопла-анода происходит медленнее. Эрозия электрода-катода ГНП является следствием сложных тепловых, электрических, химических и других процессов в приэлектродной области, на поверхности и внутри материала электрода.

Простым и надежным методом увеличения ресурса катода может быть малая добавка пропан-бутана в плазмообразующий газ. Использование такого плазмообразующего газа приведет к образованию в полости катода и на внутренней поверхности анода среды из углеродосодержащего газа, откуда положительные ионы углерода под действием прикатодного падения потенциала будут осаждаться на водоохлаждаемой поверхности катода.

В связи с вышесказанным, целью работы были исследования влияния малой добавки пропан-бутана к плазмообразующему газу (аргон) на ресурс электродов. Для данных исследований был создан экспериментальный плазмотрон с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода (рис. 1), обеспечивающий высокие расходные характеристики и ресурс плазмотрона, эффективный нагрев рабочей среды и малые тепловые потери в водоохлаждаемые части ГНП [6]. Для визуализации влияния на катод малой добавки пропан-бутана к плазмообразующему газу использовалась экспериментальная установка (рис. 2)

и методы исследований, подробно описанные в работах [8-11]. Из первого смотрового окна четкое изображение вершины катода проецировалось (с помощью фокусирующего объектива) на высокоскоростную черно-белую камеру Phantom Miro M110. Из противоположного окна изображение дуги проецировалось (с помощью кварцевой фокусирующей линзы с фокусным расстоянием 220 мм) на входной световод трехканального спектрометра Avaspec 2048.

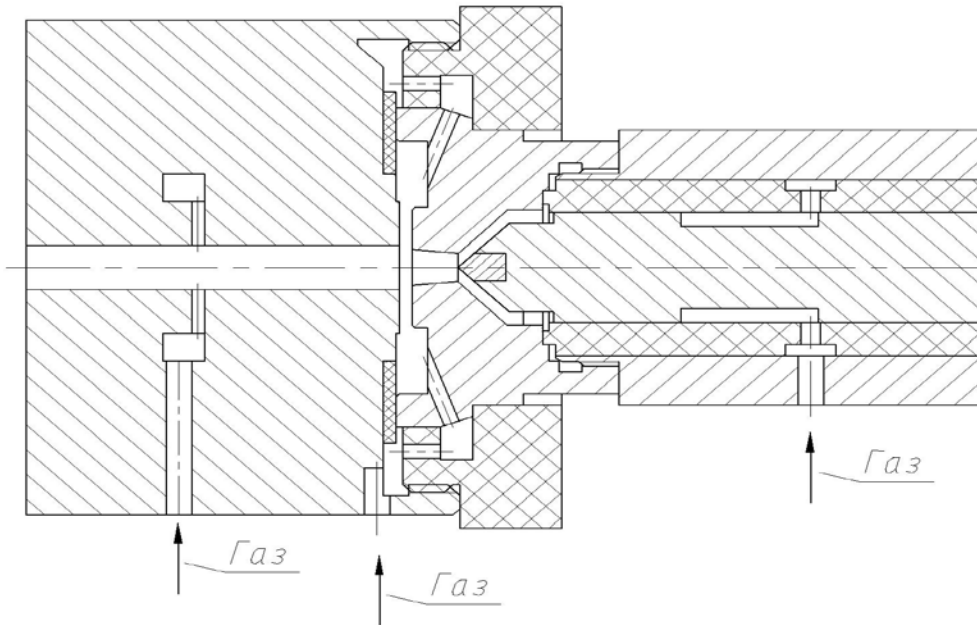


Рисунок 1. Конструкция плазмотрона.

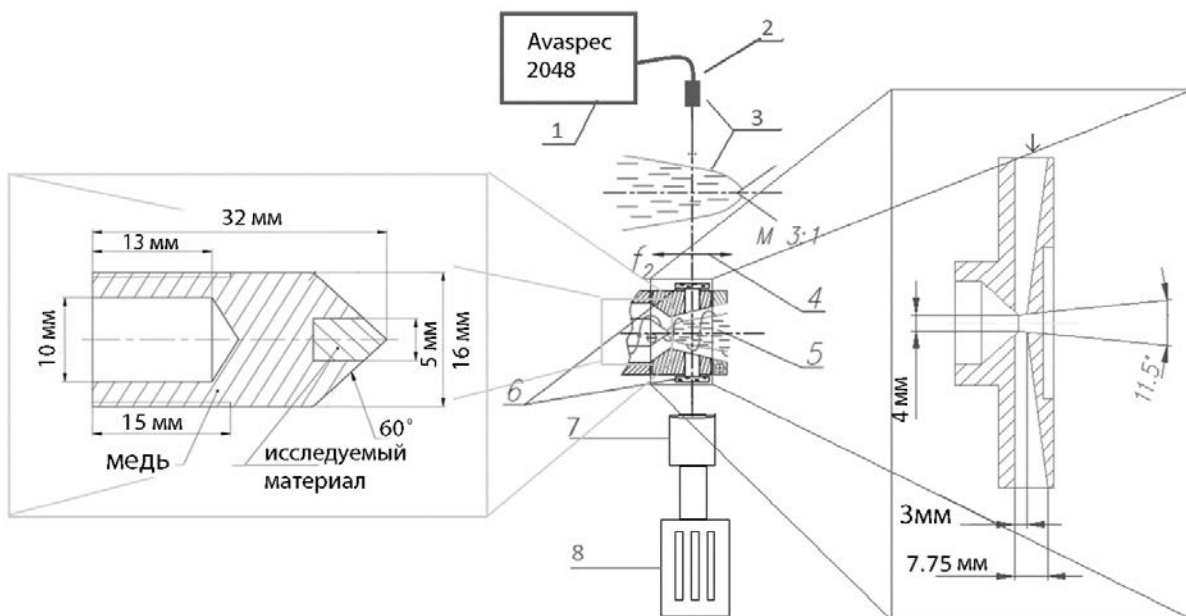
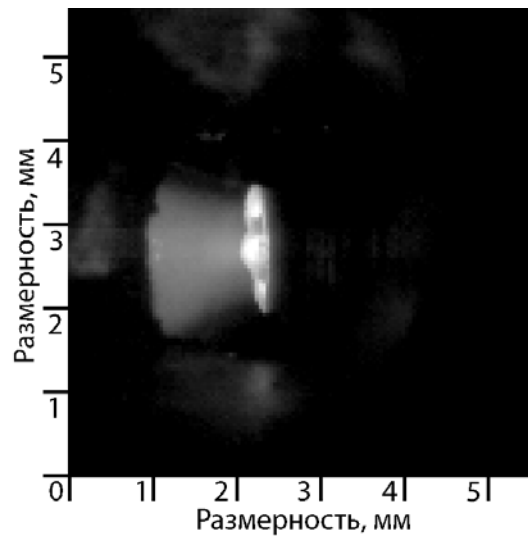
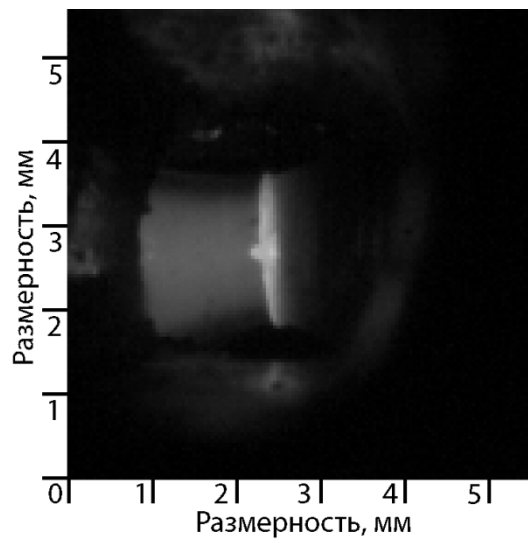


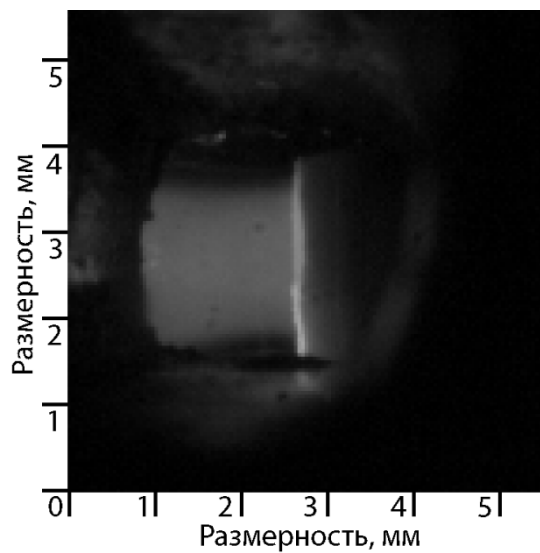
Рисунок 2 - Экспериментальная установка: 1 – спектрометр Avaspec 2048; 2 – световод; 3 – проецируемое изображение плазменного потока; 4 – фокусирующая линза; 5 – плазменный поток; 6 – кварцевые смотровые окна; 7 – фокусирующая линза «Nikon Nikkor 100-200мм»; 8 – скоростная камера Phantom Miro M110.



а)



б)



в)

Рисунок 3 - Фото катодов с вставкой из лантанированного вольфрама: а) в момент добавления пропан-бутана; б) через 1 мин после добавления пропан-бутана; в) через 3 мин после добавления пропан-бутана.

В эксперименте использовались катоды с вставками из лантанированного вольфрама (рис.3) при токах дуги 150÷200 А и расходе плазмообразующего газа аргона 2 г/с как с добавлением до 1% пропан-бутана, так и без него. Эксперимент показал, что катод из лантанированного вольфрама находится в твердом состоянии, при этом интенсивный унос материала происходит только в первоначальный момент зажигания дуги (первые 100мс), дальше дуга переходит в стационарный режим и катод перестает интенсивно разрушаться. При добавлении даже 1% пропана вместе с плазмообразующим газом разрушение возобновляется до достижения определенного значения площади привязки катодного пятна, но при этом сразу после подачи пропан-бутана началось осаждение углеродных частиц по кромке катодного пятна одновременно с увеличением площади привязки катодного пятна (рис.3) со скоростью ~ 0.2 мм/мин. При достижении максимальной площади привязки одновременно проходило два процесса унос материала электрода с центра катодного пятна и прирост материала на кромке катодного пятна. Скоростная видеосъемка показало, что в некоторые моменты времени материал осаждался на кромке катода, но с течением времени осажденный материал разрушался и уносился вниз по потоку.

Т.о. в аргоновой плазме с добавлением ~ 1% пропан-бутана формируется постоянно возобновляющийся катод, что связано с осаждением на поверхность из газовой фазы ионов углерода под действием прикатодного падения потенциала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-79-30062

Литература

1. Жуков М.Ф., Коротеев А.С., Урюков Б.А. Прикладная динамика термической плазмы. – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 298.
2. Глебов И.А., Рутберг Ф.Г. Мощные генераторы плазмы. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – С. 264.
3. Коротеев А.С., Миронов В.М., Свирчук Ю.С. Плазмотроны: конструкции, характеристики, расчет. – М.: Машиностроение, 1993. – С. 296.
4. Жуков М.Ф., Засыпкин И.М., Тимошевский А.Н. и др. Электродуговые генераторы термической плазмы. Низкотемпературная плазма. Т. 17. – Новосибирск: Наука, СП РАН, 1999. – С. 712.
5. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Низовский В.Л. Стабилизированные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте. 2-е изд. испр. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – С. 264.
6. Гаджиев М.Х., Куликов Ю.М., Сон Э.Е., Тюфтяев А.С., Саргсян М.А., Юсупов Д.И. Эффективный генератор низкотемпературной плазмы аргона с расширяющимся каналом выходного электрода // ТВТ. – 2020. – Т.58. №1. – С. 15-24.
7. Сон Э.Е., Гаджиев М.Х., Куликов Ю.М. Плазменная утилизация в проблемах экологии // ТВТ. – 2020. – Т.58. №4. – С. 536-562.
8. Gadzhiev M.Kh., Sargsyan M.A., Tereshonok D.V., Tyuftyaev A.S. // EPL-EUROPHYS LETT. 111 2 (2015) 25001.
9. Gadzhiev M.Kh., Sargsyan M.A., Tereshonok D.V. and Tyuftyaev A.S. // EPL-EUROPHYS LETT. 2016. V.115. 35002-p5.
10. Sargsyan M.A., Gadzhiev M.Kh., Tereshonok D.V. and Tyuftyaev A.S. // Physics of Plasmas 25, 073511 (2018).
11. Sargsyan M.A., Tereshonok D.V., Valyano G.E., Scherbakov V.V., Konovalov P.A., Gadzhiev M.Kh. // Physics of Plasmas 27, 023506 (2020).

ГРАДИЕНТНАЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ПУТЕМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

С.Х. Гаджимагомедов¹, Н.М.-Р. Алиханов¹, М.Х. Рабаданов¹,
Р.М. Эмиров¹, Д.К. Палчаев¹, Ж.Х. Мурлиева¹, М.Х. Гаджиев²,
П.М. Сайпулаев¹, М.В. Ильичев²

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия¹

Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия²

e-mail: darkusch@mail.ru

Изготовлена градиентная наноструктурированная керамика состава BiFeO_3 , исследована морфология до и после воздействия потоком плазмы аргона. Спекалась керамика при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение ~ 30 минут. Плазменная обработка поверхности осуществлялась в течение 20сек на расстоянии $\sim 25\text{мм}$ в среде аргона при удельном тепловом потоке $\sim 0.05\text{кВт/см}^2$. Установлено, что после воздействия плазмой поверхностный слой керамики превращается в высокопористую каркасную структуру. Обнаружено небольшое уменьшение содержания железа (с 11% до 7%) в области воздействия.

Ключевые слова: золь-гель метод, синтез, нанопорошок, градиентная керамика, BiFeO_3 , воздействие, плазменный поток.

Введение

В последнее время наблюдается значительный интерес к разработке многофункциональных наноматериалов, в которых сочетаются несколько полезных свойств в одном соединении. Мультиферроики имеют одновременно ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и/или сегнетоэластичное упорядочение. Связь между магнитными и сегнетоэлектрическими параметрами приводят к магнитоэлектрическим (МЭ) эффектам. При этом намагниченность можно регулировать приложенным электрическим полем и наоборот. Особый интерес для практического применения представляют градиентные материалы, имеющие изменяющиеся свойства от поверхности к объему. Для их изготовления эффективно применяют плазменные технологии.

В настоящей работе мы сообщаем об изготовлении градиентной керамики на основе феррита висмута (BiFeO_3 или ВФО), используя плазменную обработку в аргоне. Приведены результаты исследования морфологии до и после обработки.

Методы

Наноструктурированная керамика состава ВФО была изготовлена из нанопорошка того же состава. Нанопорошки синтезировались золь-гель методом, согласно рекомендациям [1]. Прессование исходного сырца осуществлялось при давлении ~ 250 МПа. Спекалась керамика при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (керамика – до обработки). Режим спекания подробно представлен на рисунке 1. Скорости подъема и охлаждения температуры не выше $\sim 7^\circ\text{C/мин}$ и $\sim 6^\circ\text{C/мин}$ соответственно. Плазменная обработка поверхности осуществлялась в течение ~ 20 сек на расстоянии $\sim 25\text{мм}$ в среде аргона (керамика – после

обработки). Плазменная струя обеспечивает удельные тепловые потоки $\sim 0.05 \text{ кВт/см}^2$

Исследования морфологии порошков и их элементного состава проводились на сканирующем электронном микроскопе Aspex Express.

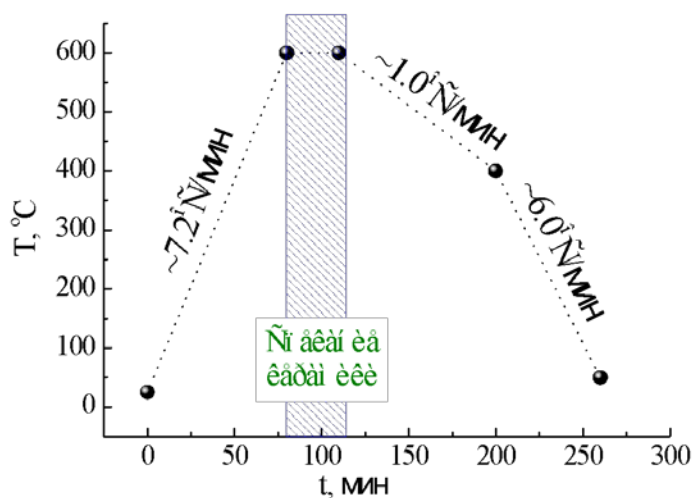


Рисунок 1 - Режимы обработки порошка и спекания керамики

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведены морфология при различных увеличениях, элементный анализ (по области А и в точке №1) и профиль вдоль выбранной линии для керамики ВFO до воздействия плазменным потоком. Учитывая, что температура спекания не высокая (не выше 600°C), то на поверхности керамики присутствуют скопления из наночастиц, имеющие пористую структуру. На спектрах элементного анализа присутствуют пики только от элементов Bi, Fe и O.

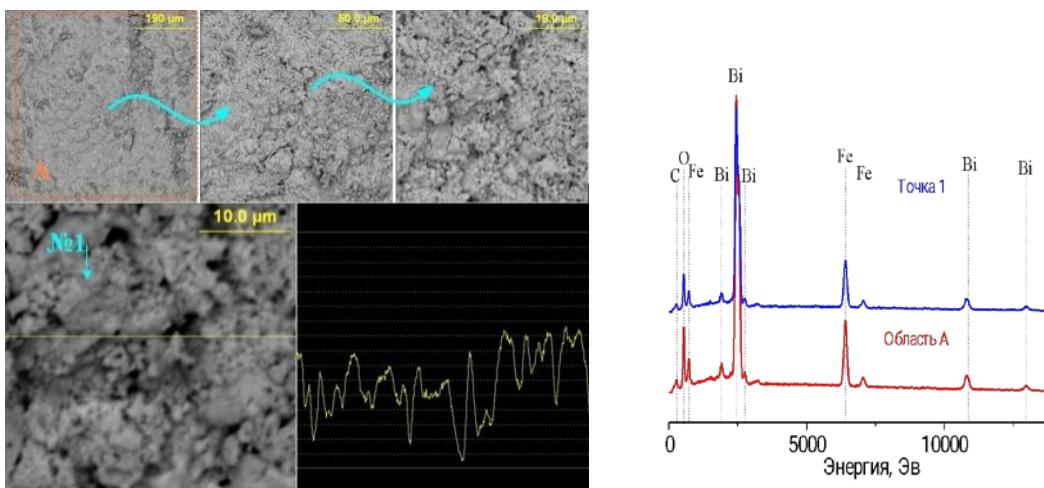


Рисунок 2 - Морфологии при различных увеличениях, профиль вдоль линии и элементный анализ керамики ВFO до воздействия.

На рисунке 3 приведены морфология и профиль вдоль выбранной линии для керамики ВFO после плазменной обработки. После воздействия плазмой аргона поверхностный слой керамики превращается в высокопористую каркасную

структуру. Размер пор достигает до ~ 250 мкм. Виден плавный переход от одной пористой структуры к другой с образованием согласующего слоя. Согласно элементному анализу по областям градиента (А и Б), обнаружено небольшое уменьшение содержания железа (с 11% до 7%) в области воздействия (область Б).

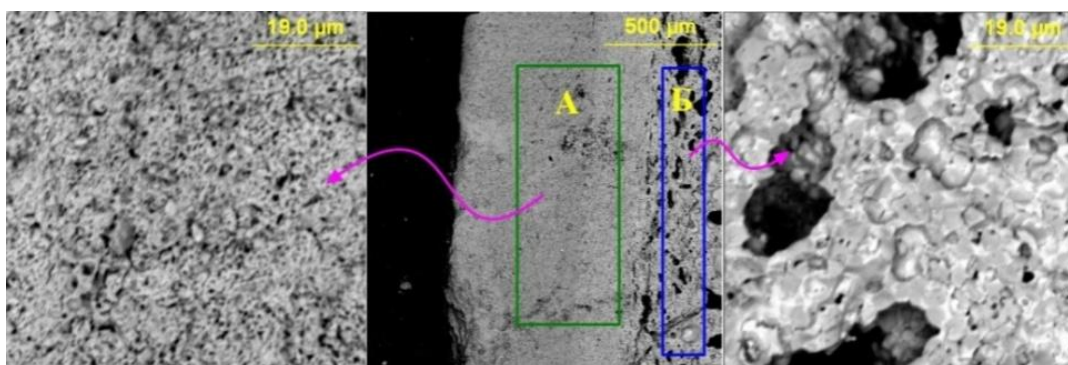


Рисунок 3 - Морфологии при различных увеличениях и элементный анализ керамики ВFO (скол керамики) после воздействия. Область Б – это область воздействия потоком плазмы.

Выводы

Плазменная обработка поверхности осуществлялась в течение ~20сек на расстоянии ~25мм в среде аргона при удельном тепловом потоке ~0.05кВт/см². Установлено, что после воздействия плазмой поверхностный слой керамики превращается в высокопористую каркасную структуру.

Работа выполнена в рамках проектов: гранта РФФИ № 20-08-00242А и частично Гос. задания FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Rabadanova A. E. et al. Structure and dielectric properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ nanostructured ceramics // Ferroelectrics. – 2021. – 576(1). – P.1-7.

ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУР НЕРАВНОВЕСНОЙ ВЧИ-ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПЛАЗМЕННОГО СГУСТКА

Р.Н. Гайнуллин, А.В. Герасимов

Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: gerasimov@kstu.ru

В работе представлены результаты расчета температурных полей плазмы высокочастотного индукционного разряда атмосферного давления. Проведено сравнение с экспериментальными данными других авторов. Наблюдается их хорошее совпадение.

Ключевые слова: высокочастотный, индукционный, разряд, температура

В работах [1-2] были получены аналитические зависимости для расчета неравновесного поля температур в приосевой области высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда.

$$T_e(r, z) = T_e(0, 0) I_0(d_e r) \cos(d_e z) + \frac{a_e r^2}{2} + \frac{a_e}{2b^2} [I_0(2br) - 1] \cos(2bz) \quad (1)$$

где
$$d_e = \frac{1}{L} \arccos \left[\frac{T_e(0, L)}{T_e(0, 0)} \right], \quad a_e = \frac{Q_R(0)}{4\lambda_e}, \quad b = \frac{1}{L} \arccos \left[\frac{H_z(0, L)}{H_z(0, 0)} \right]$$

$$\begin{aligned} T_{ai}(r, z) = & T_{ai}(0, 0) I_0(\sqrt{d_{ai}^2 + s^2} r) \cos(d_{ai} z) - \\ & - T_e(0, 0) \left[I_0(\sqrt{d_e^2 + s^2} r) - I_0(d_e r) \right] \cos(d_e z) - \frac{2a_e}{s^2} \left[I_0(sr) - 1 - \frac{s^2 r^2}{4} \right] - \frac{2a_e}{4b^2 + s^2} \times \\ & \times \left\{ I_0(\sqrt{4b^2 + s^2} r) - I_0(2br) - \frac{s^2}{4b^2} [I_0(2br) - 1] \right\} \cos(2bz) \end{aligned} \quad (2)$$

где
$$s^2 = \frac{3k\delta v n_e}{2\lambda_{ai}}, \quad d_{ai} = \frac{1}{L} \arccos \left[\frac{T_{ai}(0, L)}{T_{ai}(0, 0)} \right]$$

На рис. 1, 2 приведены результаты расчетов, выполненных для различных сечений плазмоида ВЧИ разряда, по формулам (1) и (2) соответственно для электронного газа и атомно-ионного газа тяжелых частиц.

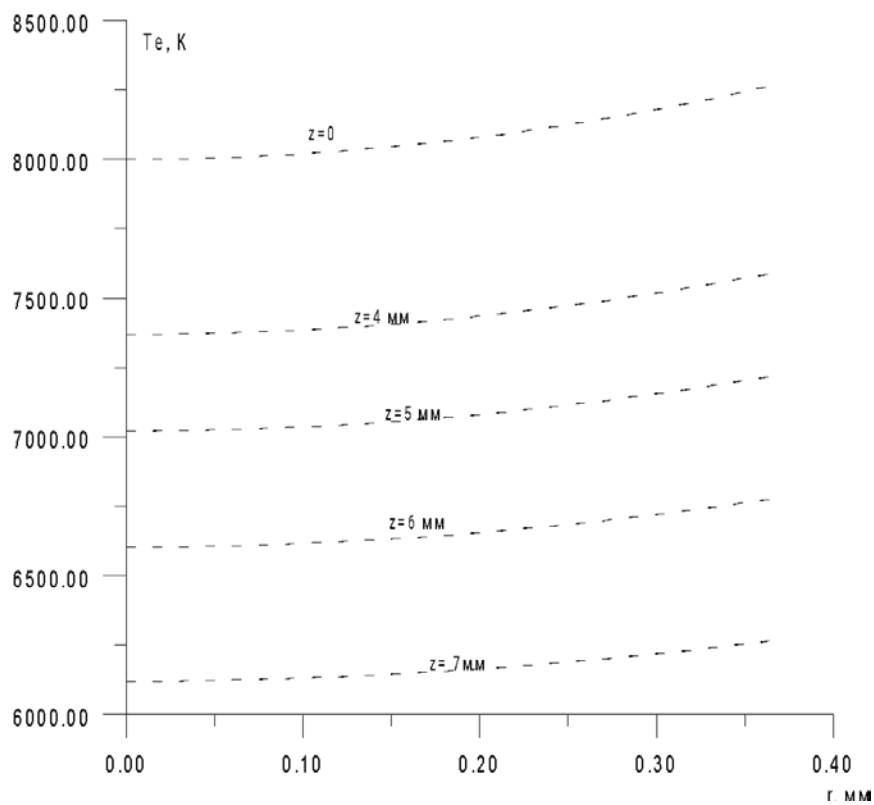


Рисунок 1 - Профили электронной температуры для различных сечений ВЧИ разряда вниз по потоку

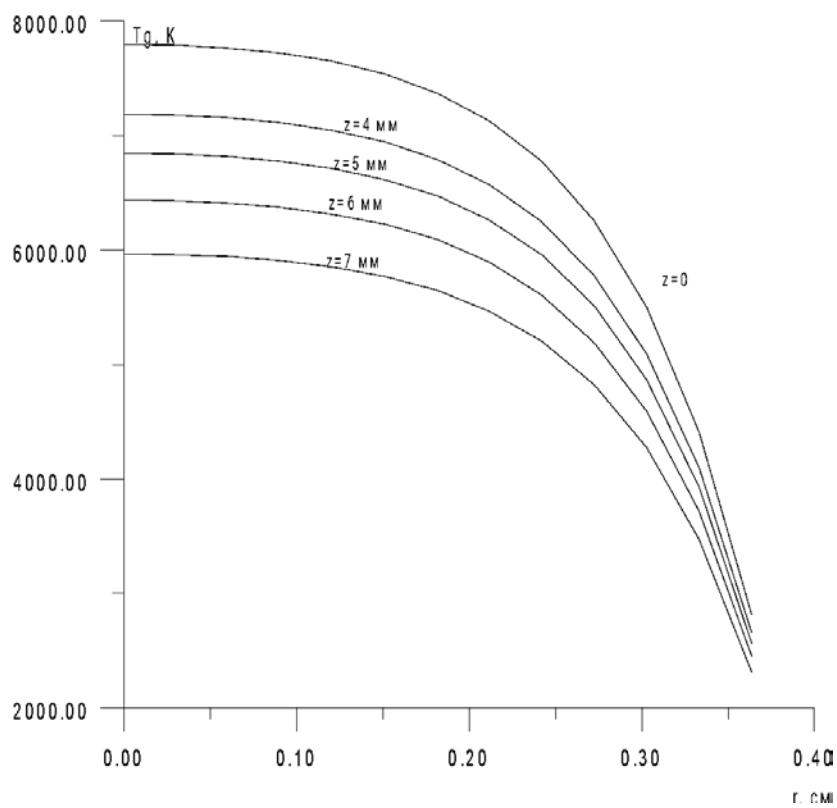


Рисунок 2 - Профили газовой температуры для различных сечений ВЧИ разряда вниз по потоку

Расчет проводился для плазмы аргона при атмосферном давлении, за основу были взяты параметры разряда, приведенные в работе [3]. Значение коэффициента теплопроводности атомно-ионного газа для заданного интервала температур бралось из работы [4], коэффициент теплопроводности электронного газа вычислялся в соответствии с [5]. Величины n_e и δ взяты из работы [6], значение V определялось в соответствии с [7]. Величина Q_R рассчитывалась по данным [8]. Для сравнения на рис. 3, 4 представлены соответствующие расчетным данным экспериментальные результаты, опубликованные в работе [3].

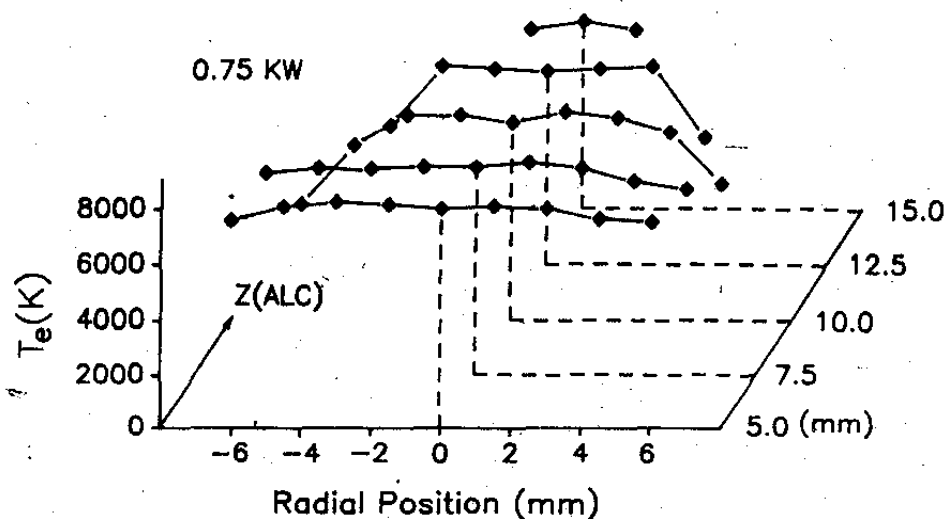


Рисунок 3 - Профиль электронной температуры для различных сечений ВЧИ разряда вниз по потоку (данные эксперимента [3])

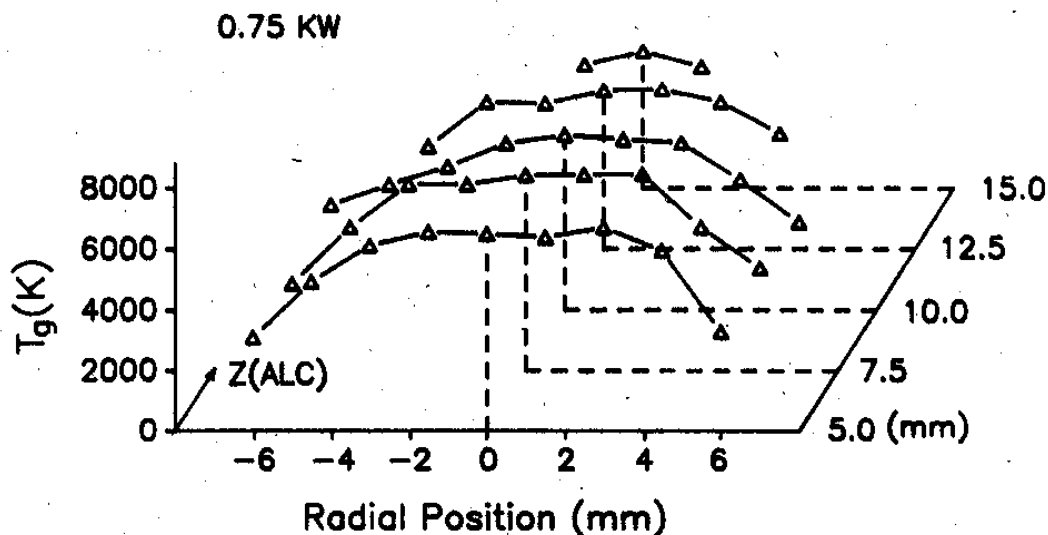


Рисунок 4 - Профиль газовой температуры для различных сечений ВЧИ разряда вниз по потоку (данные эксперимента [3])

Как видно, для приосевой области плазмоида расчет по формулам (1) и (2) дает вполне удовлетворительное совпадение с имеющимися экспериментальными данными. При этом профиль электронной температуры, незначительно изменяясь

при движении вдоль оси индуктора, образует характерное «плато», хорошо известное специалистам в области физики и техники индукционной плазмы атмосферного давления. Укажем также, что полученные формулы сохраняют свою работоспособность вплоть до значений радиальных координат r , порядка одной трети радиуса светящейся области плазменного сгустка.

Полученная в работе система формул достаточно точно описывает распределение температурных полей вблизи оси плазменного сгустка и может быть полезна при решении довольно широкого круга как инженерных, так и научных задач теплообмена в области физики и техники ВЧ низкотемпературной плазмы.

Литература

1. Герасимов, А. В. Двухтемпературная модель теплообмена излучающей плазмы ВЧИ-разряда вблизи оси плазменного сгустка / А. В. Герасимов, А. П. Кирпичников // Труды IV Минского международного форума «Тепломассообмен ММФ-2000». Т. 2. Радиационный и комбинированный тепломассообмен. – Минск, 2000. – С. 82-86
2. Герасимов, А. В. Двухтемпературная модель баланса энергии плазмы высокочастотного индукционного разряда / А. В. Герасимов, А. П. Кирпичников // Теплофизика Высоких Температур. – 2000. – Т. 38. № 5. – С. 710-715
3. Huang, M. Simultaneous measurement of spatially resolved electron temperatures, electron number densities and gas temperatures by laser light scattering from the ICP / M. Huang, G.M. Neeftje // Spectrochimica Acta, 1989 44B, 8, P. 739-749.
4. Математическое моделирование электрической дуги / под ред. В.С. Энгельшт. – Фрунзе: Илим, 1983. – С. 363.
5. Дресвин, С.В. Физика и техника низкотемпературной плазмы / С.В. Дресвин. – М.: Атомиздат, 1972. – С. 352.
6. Дресвин, С.В. Основы теории и расчета высокочастотных плазмотронов / С.В. Дресвин. – Ленинград: Энергоатомиздат, 1991. – С. 312.
7. Гинзбург, В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме / В.Л. Гинзбург. – М.: Наука, 1967. – С. 683.
8. Исследование электрической дуги в аргоне / под ред. Ж.Ж. Жеенбаев. – Фрунзе: Илим, 1966. – С. 64.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.А. Казаков, К.С. Александров, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский

Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: kazakob19@mail.ru

В статье приведены результаты исследования углерод-углеродного композита и алюмосиликатов, на основе которых можно сделать вывод, что данные материалы перспективны для использования в качестве сорбционных и каталитически активных агентов, а дальнейшая плазменная модификация способствует повышению смачиваемости, капиллярности, улучшению адгезионного взаимодействия с функциональными компонентами.

Ключевые слова: каталитическая активность, сорбционная активность, алюмосиликаты, углеродные материалы, сканирующая микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, метод БЭТ, динамическое рассеяние света.

Введение

Основными требованиями, предъявляемыми к носителям катализаторов, является: высокая удельная поверхность, стабильность в условиях реакции, пористость, доступность и дешевизна.

Слоистые алюмосиликаты имеют высокие значения удельной площади поверхности, сорбционной активности и возможность изменения текстурных характеристик [1]. Монтмориллонит (бентонит) относятся к трехслойным силикатам, имеющим слои тетраэдрической и октаэдрической структуры. Низкая величина заряда в слоях приводит к слабому электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными слоями и межслоевыми катионами, в результате чего, кристаллическая решетка бентонитов способна раздвигаться, увеличивая межслоевое расстояние в 15 раз, поэтому алюмосиликаты являются эффективными адсорбентами, также дефицит заряда приводит к образованию компенсирующих катионов, что способствует ионному обмену [2, 3]. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов могут быть нанесены традиционным способом или являться составной частью кристаллической структуры. Одними из слоистых соединений, сочетающих в себе свойства носителя и катализатора являются пилларные слоистые алюмосиликаты [4]. Пилларные слоистые алюмосиликаты позиционируются в качестве материалов, позволяющих рационально подходить к созданию микро-мезопористых структур, поскольку управление условиями процесса пилларирования позволяет контролировать параметры пор, образуемых между слоями кристаллической структуры исходных веществ [5].

Углеродные адсорбенты, применяемые в качестве носителей катализаторов, имеют ряд недостатков: низкая механическая прочность, значительное содержание зольных примесей и слабо развитая мезопористая структура [6]. В связи с этим актуально получение углерод-углеродный композитов (УУК) соответствующих большинству требований, предъявляемых к носителям катализатора – инертность, механическая прочность, стабильность в условиях реакции, развитая удельная поверхность, пористость [7]. Суть синтеза УУК

заключается в использовании двух графитоподобных материалов сажи и пироуглерода с близкой кристаллографической структурой, но разной реакционной способностью к реагентам, в связи с чем в процессе активации из УУК происходит селективное удаление сажи и формирование развитой поверхностной структуры [8].

Объекты и методы исследования, результаты

Первым объектом исследования выбран углерод-углеродный композит (УУК), разработанный в ЦНХТ ФИЦ Института катализа им. Г.К. Борецкого СО РАН, г. Новосибирск [9].

Исследование структуры поверхности образцов производили методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) с помощью микроскопа Olympus OLS LEXT OLS-4100 (Olympus, Япония) (рис. 1).

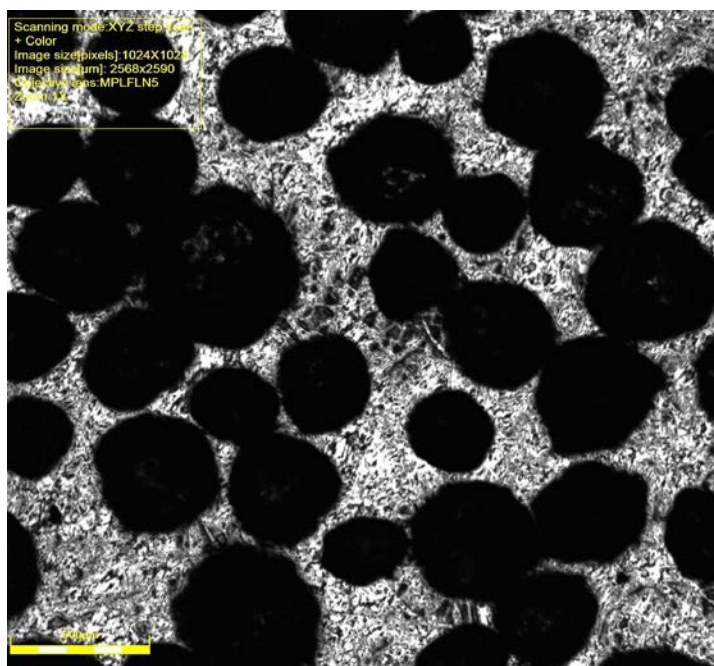


Рисунок 1 - Результаты КЛСМ образцов УУК

Исследование текстурных характеристик объектов исследования выполнено на основе анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при 77,4 К, полученных на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 2200E (Quantachrom, США). Обработка результатов проводилась в программе NovaWin 11.04 (build 02). Расчет удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ); расчет общего объема пор по методу Гурвича; расчет удельной поверхности и объема микропор по t-методу; поверхность, объем и распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы. Результаты представлены на рисунках 2–4.

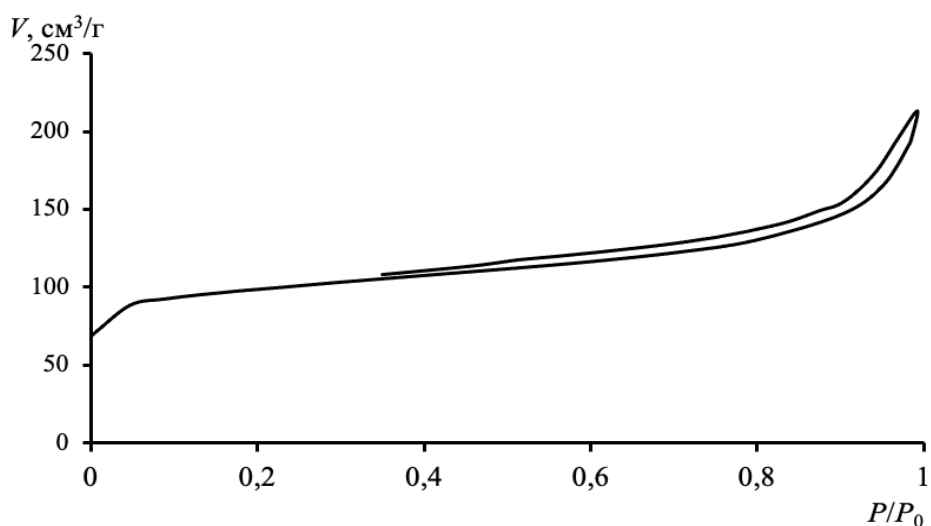


Рисунок 2 - Изотерма адсорбции-десорбции азота исследуемых образцов



Рисунок 3 - Удельная поверхность УУК

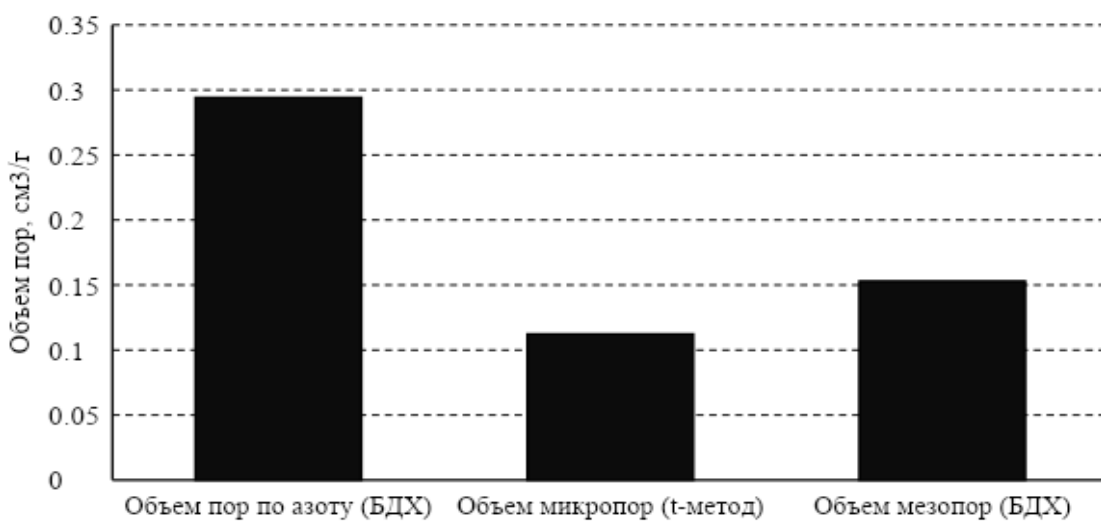


Рисунок 4 - Значения объема пор УУК

Установлено, что УУК обладает удельной поверхностью равной 367 м²/г, при этом микропористая компонента составляет 74 %.

В качестве второго объекта исследования выбрали обогащенную бентонитовую глину марки «Монамет 1Н1». Которая впоследствии диспергирована в пантерно-шаровой мельнице. Влияние времени измельчения на дисперсность образцов «Монамет 1Н1» исследовали методом ДРС (рис. 5).

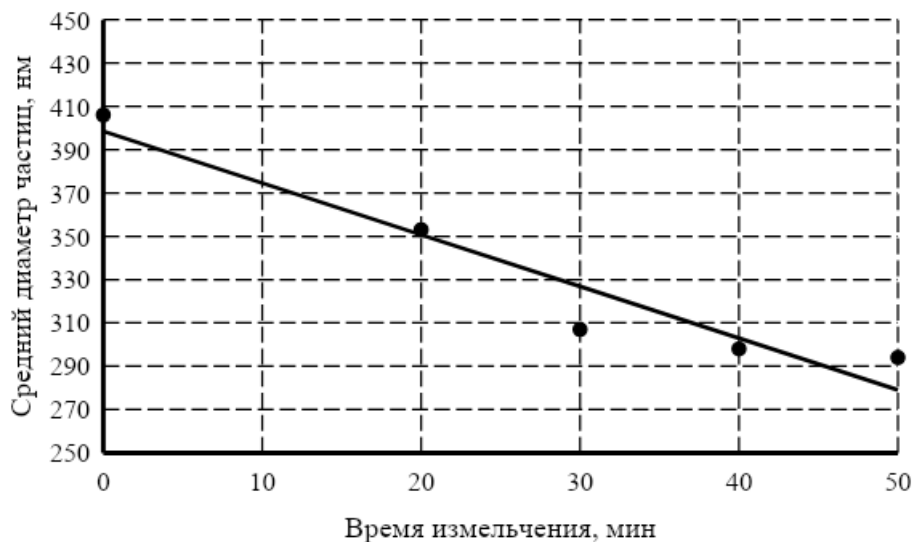


Рис. 5. Влияние времени измельчения на дисперсность образцов «Монамет 1Н1»

Из результатов анализа среднего размера частиц методом ДРС следует, что зависимость размера частиц (пластинок и/или тактоидов) от времени размола аппроксимируется линейной зависимостью и снижается с 400 до 300 нм за 50 мин размола.

Образцы «Монамет 1Н1» исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности образцов «Монамет 1Н1»

Время измельчения, мин	Удельная площадь поверхности, м ² /г
0	50
24	90

Данные, представленные в таблице 1 позволяют оценить приращение удельной площади поверхности за счет измельчения частиц и их аморфизации, которая составляет приблизительно 40 м²/г. Методом рентгеновской дифракции на приборе D2 Phaser (Bruker, США) определено, что прирост степени аморфизации за счет измельчения составляет 52%. Тогда реальную площадь удельной поверхности можно оценить умножением массовой доли глины на удельную площадь поверхности, что составляет примерно 187,5 м²/г.

Вывод

Таким образом, на основе проведенных исследований показано, что по морфологии, дисперсности и удельной поверхности, образцы УУК и «Монамет 1Н1» могут рассматриваться как перспективные носители катализаторов. Согласно результатам исследований других авторов [10–15] известно, что

обработка подобных систем в неравновесной низкотемпературной плазме в кислородсодержащих плазмообразующих газах приводит к окислению углеродных материалов, оказывает влияние на изменение их удельной поверхности, способствует повышению смачиваемости, капиллярности, улучшению адгезии к функциональным компонентам. Следовательно, для дальнейших исследований в целях создания катализаторов на носителях из дисперсных слоистых алюмосиликатов и углерод-углеродных композитов перспективно исследовать применение предварительной плазменной обработки в кислородсодержащих газах.

Литература

1. De Leon, M.A. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process // M.A. De Leon et. al. – Catalysis Today. – 2008. – P. 133-135.
2. Cecilia, JA. Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review / Cecilia JA, García-Sancho C, Vilarrasa-García E, Jiménez-Jiménez J, Rodríguez-Castellón E.// Chem Rec. – 2018 Jul,18(7-8). – P. 1085-1104.
3. Lemaire, A., Hierarchically structured meso-macroporous aluminosilicates with high tetrahedral aluminium content in acid catalysed esterification of fatty acids / Lemaire, A., Wang, Q.-Y., Wei, Y., Liu, Z., & Su, B.-L. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – 363(2). – P. 511–520.
4. Wang, G. Synthesis of porous Al pillared montmorillonite after pre-intercalation with dodecylamine: textural and thermal properties / G. Wang et. al. // Journal of Porous Materials. – 2016. – Т. 23. – №. 6. – С. 1687-1694.
5. Maes, N. Theoretical evaluation of pillared clay adsorbents: Part I. The microporosity of Al-and Ti-pillared montmorillonite / N. Maes et. al. // Journal of Porous Materials. – 1996. – Т. 3. – №. 1. – С. 47-59.
6. Гурьянов, В.В. Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов / В.В. Гурьянов, В.М. Мухин, А.А. Курилкин // Катализ в промышленности. – 2012. – № 2. – С. 41-48.
7. Плаксин, Г.В. Углерод-углеродные композиционные изделия сложной геометрической формы / Г.В. Плаксин, О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин // Омский научный вестник. – 1998. – № 4. – С. 84-86.
8. Суровикин, Ю.В. Новый углеродный катализатор для химических процессов / Ю.В. Суровикин, Суровикин В.Ф., Цеханович М.С., Лихолобов В.А. // Российский химический журнал. – 2006. – №1. – С. 58-59.
9. Бакланова, О.Н. Целенаправленный синтез микромезопористых углерод-углеродных композитов для создания, нанесенного цинкацетатного катализатора синтеза винилацетата нового поколения / О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, О.А. Княжева, и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 1. – С. 23–30.
10. Pradhan, B.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons / B.K. Pradhan, N.K. Sandle // Carbon. – 1999. – V. 37, № 8. – P. 1323–1332.
11. Saha, B. Study of activated carbon after oxidation and subsequent treatment characterization / B. Saha, M.H. Tai, M. Streat // Process safety and environmental protection. – 2001. – V. 79, № B4. – P. 211–217.
12. Polovina, M. Kaluderovic B., Dekanski A. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth / M. Polovina, B. Babic // Carbon. –1997. – V. 35, № 8. – P. 1047–1052.

13. Garifullin, A.R. Modification of carbon fabrics by radio-frequency capacitive discharge at low pressure to regulate mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics based on it / A.R. Garifullin, I.V. Krasina, E.A. Skidchenko, M.F. Shaekhov, N.V. Tikhonova // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 789. – P. 012014.
14. Гарифуллин, А.Р. Исследование свойств углеродных волокон, модифицированных высокочастотным емкостным разрядом / А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 18. – С. 32–34.
15. Морозова, И.И. Исследование защитных и эксплуатационных свойств сорбционно-фильтрующего текстильного материала / И.И. Морозова, Н.В. Тихонова, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский // Технологии и качество. – 2021. – № 4. – С. 5 – 9.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КАТОДНО-ДУГОВЫХ ИСПАРИТЕЛЕЙ
РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И КРУПНОГАБАРИТНЫЕ ИЗДЕЛИЯ**

**К.Н. Каримов¹, М.М. Гребенщикова¹, М.М. Миронов¹,
Э.Ф. Вознесенский¹, Я.О. Желонкин².**

²ООО «ФЕРРИ ВАТТ»

e-mail: info@ferryvatt.ru

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: krutotushenka@gmail.com

Рассмотрены принцип работы линейного протяженного электродугового испарителя. Показаны перспективы применения электродуговых испарителей для нанесения металлического покрытия на дисперсные материалы. Исследования проведены на экспериментальной установке ВАТТ-450-2Д ресурсного центра ООО «ФЕРРИ ВАТТ» с конденсацией покрытий на шарики диаметром 10 мм из оксида алюминия расположенных внутри устройства барабанного типа. Конденсация титана продолжалась в течение 7 мин, в среде плазмообразующего газа аргона при давлении 0,2 Па, напряжении на источнике дугового испарителя 22,4 В, силе тока – 130 А. Среднее значение толщины нанесенного покрытия титана составило 0,35 мкм., при интервале 0,439–0,279 мкм. Расчетная величина скорости нанесения покрытия титана на гранулированный оксид алюминия составила около 0,62 мкм/мин. Скорость нанесения покрытия на стальную пластину при аналогичных режимах составила 0,15 мкм/мин.

Ключевые слова: катодно-дуговой испаритель, линейный дуговой испаритель, технология КИБ, малоразмерные детали, титановое покрытие.

Процесс нанесения покрытия методом КИБ протекает в вакууме. В современных установках используются различные конфигурации дуговых испарителей. Наибольшее распространение получили испарители с катодными узлами аксиальной конструкции производственного объединения Сарэлектротерм [1]. Испаритель имеет высокую производительность по пароплазме и используется промышленность в производстве металлорежущего инструмента. Конструкция испарителя не позволяет наносить покрытия на дисперсные материалы, находящиеся в стесненных объемах сетчатых вращающихся барабанов. Для таких условий перспективным дуговым испарителем можно считать линейный испаритель [2] для нанесения покрытий на дисперсные материалы. Такие материалы могут использоваться в аддитивных технологиях, для получения катализаторов, в производстве мелкогабаритных пересыпающихся изделий. Линейный, протяженный электродуговой испаритель показан на рисунке 1.



Рисунок 1 – Линейный, протяженный электродуговой испаритель

Для проведения исследований в качестве подложки выбраны гранулы оксида алюминия (Al_2O_3) сферической формы. Нанесение покрытия осуществлялось на экспериментальной установке ВАТТ-450-2Д ресурсного центра ООО «ФЕРРИ ВАТТ» с перемешивающим устройством барабанного типа [3,4]. На рисунке 2 представлена схема такой установки.

Стабилизация катодного пятна на испарителе осуществляется током дуги. Поджиг дуги осуществляется за счет пробоя изолятора. Катодные пятна перемещаются вдоль катода по команде датчиков крайнего положения катодных пятен. При перемещении катодного пятна до одного из токопроводов датчик формирует электрический сигнал на приемник коммутатор и происходит смена полярности на токопроводе, что приводит к возврату дуги по поверхности катода.

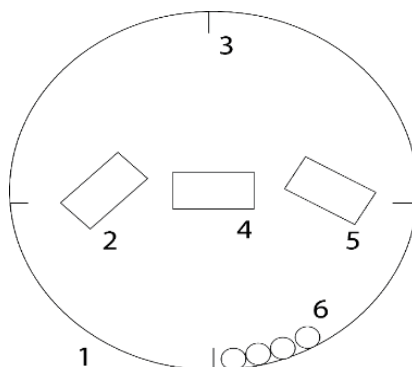


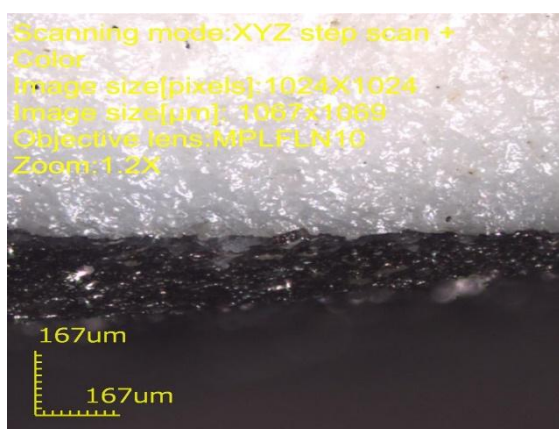
Рисунок 2. Схема установки для нанесения металлических покрытий малогабаритные, сыпучие изделия: 1 – барабан сетчатый; 2, 5 – дуговые линейные испарители; 3 – полка на барабане для перемешивания; 4 – ионный источник; 6 – мелкие, сыпучие изделия

Режим нанесения покрытия титана на гранулированный оксид алюминия происходил в течение 7 мин, в среде плазмообразующего газа аргона, давление составило 0,2 Па, значения установленное на источнике дугового испарителя: напряжение 22,4 В, сила тока – 130 А, расход газа при нанесении покрытия составлял 0,44 н.см³/мин. После нанесения покрытия титана внешний вид полученных образцов представлен на рисунке 3.

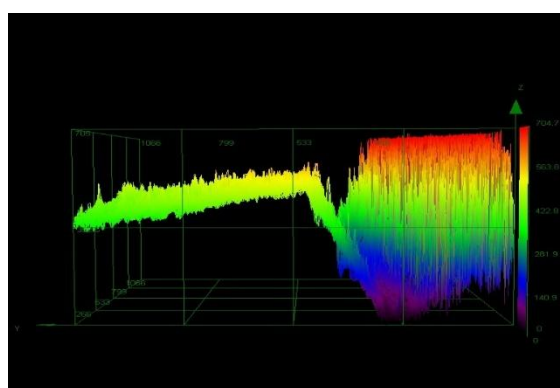


Рисунок 3 – Внешний вид образцов гранул Al_2O_3

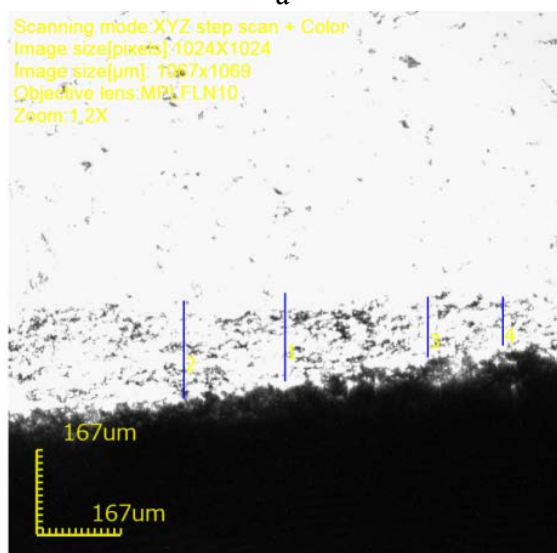
Оценку толщины нанесенного слоя титана на подложке из гранул оксида алюминия проводили методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии на микроскопе Olympus LEXT 4100 на сколах гранул. Результаты представлены на рисунке 4.



а



б



в

No.	Result	Height[μm]
<input checked="" type="checkbox"/> 1		386.279
<input checked="" type="checkbox"/> 2		439.559
<input checked="" type="checkbox"/> 3		303.937
<input checked="" type="checkbox"/> 4		279.719

Рисунок 4 – Изображения скола гранулы Al_2O_3 : а – оптическое изображение, б – трехмерная модель профиля поверхности; в – результаты измерения толщины покрытия

Среднее значение толщины нанесенного покрытия титана составило 0,35 мкм., при интервале толщины 0,439–0,279 мкм. Расчетная величина скорости нанесения покрытия титана на гранулированный оксид алюминия составляет около 0,62 мкм/мин. Скорость нанесения покрытия на стальную пластину при

аналогичных режимах составила 0,15 мкм/мин. Различие обусловлено пористой структурой оксида алюминия и особенностью процесса механического перемешивания. В условиях уменьшения размеров обрабатываемых изделий можно предположить, что скорость осаждения покрытия будет уменьшаться.

Выводы

1) Электродуговой испаритель линейный, планарно-протяженный, может составить конкуренцию для нанесения покрытий на малоразмерные пересыпающиеся изделия в объеме сетчатых вращающихся барабанов.

2) Конденсация покрытия Ti на поверхность изделия происходит при режимах: сила тока, подаваемого на дуговой испаритель 130 А; продолжительность обработки – 7–15 мин; давление в камере 0,2–0,3 Па, расход плазмообразующего газа аргона 0,35–0,45 см³/мин. при этом покрытие из титана имеет толщину плёнки в интервале 0,439–0,279 мкм при удовлетворительной адгезии.

3) Необходимо более тщательное изучение структуры покрытия и ее состава.

Литература

1. Патент РФ 2061787С1. Катодный узел электродугового испарителя. Авторы: Саблев Л.П. и др.
2. Патент РФ 2155242С2. Устройство для нанесения покрытий в вакууме. Кузнецов В.Г. и др.
3. Официальный сайт ООО «ФЕРРИ ВАТТ». [Электронный ресурс]. URL: – <http://ferryvatt.ru/> (дата обращения 19.10.2022).
4. Официальный сайт ООО ИВЦ Плазмаинструмент. [Электронный ресурс]. URL: – <https://plasma-instrument.com/istos/dugovye-ispariteli> (дата обращения 19.10.2022).

МЕТОД РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Л.Н. Кашапов^{1,2}, Р.Н. Кашапов¹, К.В. Кормушин³, В.Ю. Чебакова¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, РФ

² Объединённый Институт Высоких Температур, Москва, РФ

³ Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А. Н. Туполева - КАИ, Казань, РФ

e-mail: vchebakova@mail.ru

В работе представлен численный алгоритм нахождения констант скоростей гетерогенных процессов для последующего их исследования.

Ключевые слова: гетерогенные процессы, кинетика

Кинетика гетерогенных процессов играет важную роль в самых разнообразных областях, таких, как электролиз, электро-химическое оксидирование металлов, производство пигментов, выщелачивание металлов. Электро-химические стадийные реакции, описывающие выделения вещества в процессе электролиза, могут быть описаны с помощью системы кинетических уравнений. Однако стоит отметить что, константы скоростей электрохимических реакций зависят от факторов свойственных техническим параметрам конкретных электролизеров.

При этом процесс электролиза относится к гетерогенным реакциям, для них характерно наличие истинного и кажущегося порядка реакции [1]. Непосредственно электролиз можно отнести к реакциям нулевого порядка, когда концентрация линейно уменьшается от времени и наблюдается линейная зависимость. Кажущийся порядок – порядок реакции зависит от условий эксперимента. Скорость общей реакции зависит от скорости лимитирующей реакции (самой медленной из стадийных реакций). Так, например, в работе [2] наблюдается линейная зависимость выхода водорода при электролизе, а в работе [3] в начальной стадии образования зародышей цинка линейность нарушается. В работе [4] представлен численный алгоритм, позволяющий находить скорости констант в приэлектродных процессах в соответствии с заданными экспериментальными данными по выходу, а также рассчитывать концентрации веществ, участвующих в приэлектродных процессах на конкретные моменты времени.

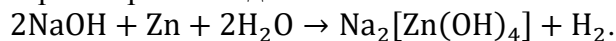
В данной работе предлагается алгоритм решения обратной кинетической задачи по электроосаждению цинка, который сочетает в себе модифицированный метод Хука-Дживса для поиска минимума построенного функционала и метод Рунге-Кутты для решения системы задач Коши, описывающей приэлектродные стадийные процессы.

Электроэкстракция цинкового порошка из щелочного электролита обладает большой актуальностью. В работе [5] показана технология переработки порошковых отходов сталелитейного производства для получения цинка, а в работе [6] дан обзор исследований влияния различных условий электроэкстракции цинковых порошков из щелочных электролитов и выявлено, что среди авторов нет единого мнения о влиянии условий электролиза с точки зрения выхода по току и расхода электроэнергии. При разработке новых и оптимизации уже известных технологий математическое моделирование позволяет уменьшить количество экспериментов, связав внешние и внутренние параметры.

Модели, состоящие из уравнений кинетики, позволяют провести первичный анализ на эффективность электролизера. Если известны значения констант скоростей

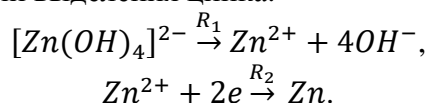
приэлектродных процессов, то задача прогнозирования выхода осаждаемого вещества не представляет собой особой сложности и может быть численно решена методом Рунге-Кутты, применяемым для решения систем, состоящих из задач Коши [7, 8]. При неизвестных константах скоростей реакций зачастую возникают обратные задачи, которые иногда можно свести к задачам оптимизации, например, для химических реакторов и в задачах химической кинетики в газах [9,10].

Процесс выщелачивания цинкосодержащей руды в 20% растворе NaOH можно описать общей реакцией растворения вида.



При электроэкстракции некоторых металлов из щелочных растворов происходит выделение водорода. В частности, в этом случае выделение водорода носит негативный характер.

Таким образом, на катоде происходит одновременное выделение водорода $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, и цинка $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$. Данные конкурирующие реакции прямо не связаны между собой, поэтому, в качестве примера, рассмотрим стадийные реакции выделения цинка.



Преобразуем данные стадийные реакции в систему кинетических уравнений, где $G_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} \geq 0$, $G_{\text{Zn}^{2+}} \geq 0$, $G_{\text{Zn}} \geq 0$, – концентрация ионов тетрагидроксиоцинка, ионов цинка, и концентрация цинка, соответственно, R_1 и R_2 – константы скоростей реакций. Также введем K – константу пропорциональности между толщиной пористой пленки осадка и времени из уравнения Яндера [9].

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial G_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}}{\partial t} &= D(G_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} - G_0)/\sqrt{4Kt} - \\ &\quad - R_1 G_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} \\ \frac{\partial G_{\text{Zn}^{2+}}}{\partial t} &= R_1 G_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} - R_2 G_{\text{Zn}^{2+}} \\ \frac{\partial G_{\text{Zn}}}{\partial t} &= -R_2 G_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned} \right.$$

Для расчета массы осажденного цинкового осадка используем соотношение, связывающее массу, концентрацию цинка и объем пленки

$$M_{\text{Zn}} = G_7 S \sqrt{2KT} * 65,38$$

где T – конечное время расчетов

Общий метод решения представлен в работе [4]. В этих работах была приемлемая погрешность (менее 10%) при линейном течении процесса электролиза раствора гидроксида калия в приближении неизменности площади электрода (считалось что образовавшийся газ уходил с электрода). Алгоритм расчетов строится на сочетании двух методов: модифицированного метода Хука-Дживса для поиска минимума построенного функционала при расчете скоростей констант процессов и метода Рунге-Кутты для решения прямой задачи расчета системы кинетических уравнений при расчете значения функционала.

Результаты работы сравнивались с экспериментальными результатами работы [3]. Начальные условия для расчетов задавались исходя из условий эксперимента до момента подключения электрического тока. Концентрация ионов цинка Zn^{2+} в приготовленном растворе составляет 10 г/л. Рабочий электрод был сделан из нержавеющей стали и имеет площадь в 1 см². Результаты вычислений показали хорошее совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными при установлении процесса электролиза. В начальной стадии при образовании зародышей цинка на стальном электроде наблюдается нарушение линейности процесса, так как процессы

выделения водорода и нарастания цинка протекают с разной скоростью. В этом случае меньшее расхождение между результатами расчетов и данными эксперимента получилось при использовании неявного метода Рунге-Куты.

Литература

- 1) Дьяченко А.Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 102 с.
- 2) Бабаев, Р.К. Исследование кинетических закономерностей получения водорода электролизом воды / Р.К. Бабаев, С.А. Алиев // Проблемы науки. – 2018. – № 4(28). – С. 31-33
- 3) Zhang Y. The Electrowinning of Zinc from Sodium Hydroxide Solutions/ Y. Zhang, J. Deng, J. Chen, Pando Yu, X. Xing // Hydrometallurgy – 2014 – vol. 146 – P. 59-63
- 4) Кашапов Р.Н. Кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза/ Р.Н. Кашапов, Л.Н. Кашапов, Н.Ф. Кашапов, В.Ю. Чебакова // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59. № 6. – С. 869-876.
- 5) Boyanov B.S. Utilization of zinc in powders from electric arc furnaces in steel production/ B.S. Boyanov, T.B. Baev // Journal of Mining and Metallurgy. – 2009. – Vol. 45 (1) B. – P.15-22.
- 6) Мамяченков С.В. Обзор результатов исследования электролитического получения цинковых порошков из щелочных растворов/ С.В. Мамяченков, С.А. Якорнов, О.С. Анисимова, Д.И. Блудова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2019. – Т.23. №2. – С. 367-394
- 7) Ravindra Babu P. Runge-Kutta type - 2 method for solving reactor point kinetics equations and its validation by analysing thermal and fast reactor benchmarks / Babu P. Ravindra, U. Pal, R.N. Karthikeyan R. Sen // Annals of Nuclear Energy. – 2022. – Vol. 170. – Art. 108979.
- 8) Новиков Е.А. Применение явного трехстадийного метода типа Рунге-Кутта для численного моделирования задач химической кинетики/ Е.А. Новиков, Л.В. Кнауб // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2009. – № 1-1 (22). – С. 82-85.
- 9) Майков И.Л. Решение оптимизационных задач при химических превращениях/ И.Л. Майков, В.М. Зайченко В.М. // Управление большими системами: сборник трудов. – 2013. – № 42. – С. 273-285.
- 10) Abbassi M. An efficient chemical reaction algorithm for multi-objective combinatorial bi-level optimization / M. Abbassi, A. Chaabani, L.B. Said // Engineering Optimization. – 2022. – Vol. 54(4). – P. 665-686.

ПРЕДПОСЕВНАЯ ОБРАБОТКА СЕМЯН НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМОЙ

Н.Ф. Кашапов, М.М. Нафиков, Р.Р. Хузина, Ман. М. Нафиков, С.Г. Смирнов

Казанский (Приволжский) федеральный университет

В работе рассматривается устройство плазменной обработки семян сельскохозяйственных культур, содержащий камеру соединенный с ионизатором, через которую с помощью вентилятора в камеру подается ионизированный воздух. Имеется загрузочный бункер и ленточный транспортер по которому семена попадают в камеру. Семена проходят обработку холодной, воздушной, атмосферной плазмой. В зависимости от пораженности семян патогенами, рекомендуется использовать различные меры воздействия плазмой с соблюдением временного интервала. На выходе из устройства получаем обеззараженные, готовые к посеву семена зерновых культур с высокой энергией прорастания и всхожестью. Лучшие результаты получены при обработке плазмой семян гороха в течение 50 секунд и напряжении 15 кВ, а семян яровой пшеницы в течении 15 секунд и напряжении 5 кВ.

Ключевые слова: низкотемпературная воздушная плазма, предпосевная обработка, обеззараживание семян, корневые гнили, всхожесть семян, энергия прорастания.

Введение

Возрастающая потребность в качественных продуктах питания, необходимость рационального использования невозобновляемых энергетических ресурсов требует поиска новых технологических подходов к сельскохозяйственному производству. Перспективным направлением для решения этих проблем является разработка и применение методов, основанных на познании происходящих в растениях и почве глубинных биофизических и биохимических процессов. Таким методом, например, может быть предпосевная обработка семян с применением физических факторов [1, 2, 3, 4, 5].

На сегодняшний день известно множество различных способов предпосевной обработки семян для повышения их жизнеспособности. Например, предпосевное облучение семян ультрафиолетовыми лучами и другими внешними физическими факторами [6, 7, 8, 9].

Продуктивность растений – многофакторное свойство, обусловленное совокупностью сложных биохимических и физиологических процессов протекающих в растениях. Факторы влияющие на прорастание семян вызывают глубокие физиолого-биохимические изменения, которые определяют способность культуры давать высокий урожай.

Новым физическим методом для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур может быть применение низкотемпературной плазмы получаемого при атмосферном давлении и имеющего температуру окружающей среды. Это – экологически безопасный способ регулирования роста, развития и урожайности растений.

В настоящее время чаще используют такие методы обеззараживания семян, как воздушно тепловой обогрев, инкрустация семян химическими и биологическими препаратами, солевыми растворами и другое. Но данные методы обработки семян не

могут обеспечить полное обеззараживание семян от патогенов, повысить энергию прорастания и всхожесть

Газоразрядная низкотемпературная плазма содержит рентгеновское и ультрафиолетовое излучение, различные заряженные (ионы и электроны), нейтральные (молекулы и атомы) частицы и продукты активации плазмохимических реакций. Плазма может окислять различные микроорганизмы и разрушать их оболочки, а также разрушать ДНК вирусов и бактерий. Оставаясь при этом холодной, такая плазма не разрушит теплочувствительные материалы, что дает возможность ее широкого применения в качестве сильного стерилизатора. В отличие от ставших традиционными способов стерилизации, газоразрядный метод обладает целым рядом отличительных преимуществ. Изначально холодные температуры, дают возможность стерилизовать теплочувствительные материалы. Кроме того, большой спектр агентов, которые включает в себя плазма с газовым разрядом (это заряженные частицы, нейтралы, разнообразные продукты активации плазмохимических реакций, рентгеновское и ультрафиолетовое излучение, электромагнитные поля), дает возможность значительно сократить время, нужное для обработки семян.

Семена сельскохозяйственных культур различаются по строению и биохимическому составу поэтому по-разному реагируют на биологическую активацию низкотемпературной плазмой. Плазменная обработка семян активирует генетически заложенные природой внутриклеточные процессы. В результате биологической активации семян потоком плазмы происходит ускорение начального этапа онтогенеза: повышение всхожести, темпов роста корешков зародышей это позволяет увеличить степень использования биофизического потенциала растений. После плазменной обработки происходит обеззараживание семян, снижается заболеваемость растений, повышается устойчивость к грибковым и бактериальным заболеваниям.

Постановка задачи

В существующих способах плазменной обработки семян обеззараживание происходит в камере с неорганическим газом. Данные способы обладают следующими недостатками:

- необходимость чистого производства в связи с наличием вакуумной системы.
- низкая производительность, связанная с необходимостью разгерметизации системы при загрузке и выгрузке семян с последующим процессом создания низкого давления для проведения обработки
- использование неорганического газа повышает технологическую и техническую сложность устройства, что обуславливает их высокую стоимость.

Поэтому исследование влияния низкотемпературной плазмы получаемого при атмосферном давлении и имеющего температуру окружающей среды на физиолого-биохимические изменения семян является актуальной задачей.

Экспериментальная установка

Для предпосевной обработки семян низкотемпературной воздушной плазмой предлагаем использовать установку содержащую камеру соединенный с ионизатором, через которую с помощью вентилятора в камеру подается ионизированный воздух. Имеется загрузочный бункер и ленточный транспортер по которому семена попадают в камеру.

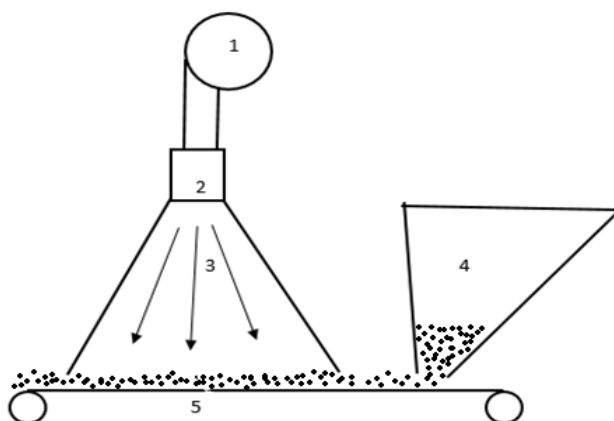


Рис 1. Установка для обработки семян холодной атмосферной воздушной плазмой.

На рис.1: 1 – вентилятор, 2 – ионизатор воздуха с регулятором напряжения на электроде от 0 – 30 кВт, 3 – камера, 4 – бункер, 5 – ленточный транспортер.

Вентилятор 1 соединен с плазматроном ионизатора 2 с помощью патрубка. В камеру 3 с помощью вентилятора подается ионизированный атмосферный воздух. Семена из бункера попадают на ленточный транспортер 5 и попадают в камеру 3 где происходит обработка семян низкотемпературной атмосферной плазмой. Время обработки семян регулируется путем изменения скорости движения ленточного транспортера.

Ионизатор состоит из плазматрона и генератора с регулятором напряжения на электроде от 0 до 30 кВ.

С помощью регулятора мощности на ионизаторе можно изменить напряжение при обработке семян различных культур.

Обсуждение результатов

Далее представлены результаты влияния обработки семян низкотемпературной воздушной плазмой.

Таблица 1. Результаты обработки семян гороха при напряжении 15 кВ

Горох	Энергия проростания	Всхожесть	Общая длина (см)	Длина корня (см)	Длина стебля (см)	Вес общий (гр)	Вес корня (гр)	Вес стебля (гр)
Контроль (без обработки)	80,6	87,1	14,9	9,1	5,4	1,3	0,3	0,2
Обработка плазмой 30 сек.	87,4	92,0	15,3	12,3	6,1	1,6	0,4	0,3
Обработка плазмой 50 сек.	93,6	98,2	15,7	12,5	6,4	1,8	0,7	0,5
Обработка плазмой 80 сек.	89,2	94,2	15,5	12,4	6,2	1,6	0,5	0,3

Таблица 2. Результаты обработки семян яровой пшеницы при напряжении 5 кВ

Яровая пшеница	Энергия проростания	Всхожесть	Общая длина (см)	Длина корня (см)	Длина стебля (см)	Вес общий (гр)	Вес корня (гр)	Вес стебля (гр)
Контроль (без обработки)	84,1	90,6	26,4	10,7	12,3	0,1	0,01	0,05
Обработка плазмой 10 сек.	90,3	93,1	28,8	12,7	15,1	0,13	0,02	0,07
Обработка плазмой 15 сек.	99,4	97,8	29,1	13,8	15,3	0,15	0,05	0,09
Обработка плазмой 20 сек.	93,8	94,0	28,9	12,9	15,1	0,14	0,01	0,06

В нашем случае лучшие результаты получены при обработке плазмой семян гороха, холодной плазмой в течение 50 секунд и напряжении 15 кВ.

Для семян яровой пшеницы оптимальным является время обработки 15 секунд и напряжении 5 кВ.

Выводы

Способ обеззараживания семян сельскохозяйственных культур от вредных патогенов холодной атмосферной воздушной плазмой, позволяет получить:

Сбережение ресурсов;

Уменьшить травмированность семян;

Полную гибель патогенов корневых гнилей;

Повышение энергии прорастания и всхожести.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние плазменной обработки семян сои на их качество и развитие проростков / В. Т. Синеговская, Л. А. Каманина, М. М. Васильев, О. Ф. Петров // Российская сельскохозяйственная наука. – 2018. – № 6. – С. 18–20.
2. Гордеев, Ю. А. Плазменные технологии в сельском хозяйстве – основа рационального природопользования / Ю. А. Гордеев, Р. З. Юлдашев // Вестник Таджикского технического университета. – 2011. – № 3. – С. 57–62.
3. Острошенко, В. В. Влияние предпосевной обработки семян стимуляторами роста на их посевные качества / В. В. Острошенко, Л. Ю. Острошенко // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2011. – № 5. – С. 12–15.
4. Патент. RU2781971C1 Устройство для обеззараживания семян холодной атмосферной воздушной плазмой и способ его работы / Н. Ф. Кашапов, М. М. Нафиков, С. Г. Смирнов, Ман. Мак. Нафиков.
5. Смирнов, С. Г. Урожайность семян сои в лесостепи Поволжья при разных приёмах возделывания / С. Г. Смирнов, М. М. Нафиков, В. Н. Фомин // Кормопроизводство. – 2014. – № 1. – С. 17–19.
6. Юлдашев, Р. З. Влияние УФ-излучений в борьбе с семенной инфекцией хлопчатника / Р. З. Юлдашев, М. Х. Султанова // Kishovarz. – 2011. – № 1. – С. 14а. –16.

7. Maxime Bafoil. Effects of dielectric barrier ambient air plasma on two brassicaceae seeds: *Arabidopsis thaliana* and *Camelina sativa* / Mohammed Yousfi, Christophe Dunand, Nofel Merbahi // *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 9923.
8. Filatova I. I. Effect of rf plasma treatment on the germination and phytosanitary state of seeds / V. V. Azharonok, S. V. Goncharik, V. A. Lushkevich, A. G. Zhukovsky, G. I. Gadzhieva // *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 81, No. 2, May, 2014.
9. Waskow A. RNA sequencing of *Arabidopsis thaliana* seedlings after non-thermal plasma-seed treatment reveals upregulation in plant stress and defense pathways / Guihur, A., Howling, A., Furno, I // *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 3070.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

М.А. Кудряшов^{1,2}, Л.А. Мочалов^{1,2}, М.А. Вшивцев¹,
И.О. Прохоров^{1,2}, Т.С. Сазанова¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: mikhail.kudryashov1986@yandex.ru

Тонкие пленки сульфида галлия были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), где в качестве исходных веществ выступали высокочистые хлорид галлия (GaCl_3) и сероводород (H_2S). Исследовано влияние мощности плазмы на структуру и морфологию поверхности пленок. При максимальной мощности плазмы шероховатость поверхности минимальна, стехиометрия близка к Ga_2S_3 и наряду с аморфной фазой образуется кристаллический $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Ключевые слова: Сульфид галлия, тонкие пленки, PECVD

Введение

Тонкие пленки сульфида галлия вызывают большой интерес из-за их потенциала для использования в фотогальванических и оптоэлектронных устройствах. Сульфид галлия принадлежит к группе широкозонных полупроводников с интересными свойствами для приложений инфракрасной и нелинейной оптики. Также он может использоваться для пассивации различных поверхностей полупроводников с целью улучшения их электрических и оптических свойств. Среди многих преимуществ следует отметить, что сульфид галлия нетоксичный и экологически чистый материал.

Наиболее распространенными стехиометриями, наблюдаемыми для сульфида галлия, являются полуторный сульфид Ga_2S_3 и моносульфид GaS , оба из которых демонстрируют множество структурных модификаций. Среди этих модификаций наиболее стабильными являются фазы $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ и $\beta\text{-GaS}$. Первый имеет моноклинную структуру, а второй – гексагональную слоистую. Прямая запрещенная зона $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ равна 3.42 эВ, а GaS – 3.05 эВ [1]. Энергия непрямой запрещенной зоны GaS составляет около 2.59 эВ [2].

При получении тонких пленок сульфида галлия использовались такие методы осаждения, как химическое осаждение из газовой фазы [3], атомно-слоевое осаждение [4], тлеющий микроволновый разряд [5], термическое испарение [6], импульсное лазерное осаждение [7] и т.д. При этом химический состав тонких пленок сульфида галлия зависит от способа и условий осаждения, оставляя неопределенность между номинальным составом, предполагаемой структурой и наблюдаемыми свойствами.

В данной работе для получения тонких пленок сульфида галлия мы использовали плазмохимическое осаждение из газовой фазы. Это дает некоторые преимущества перед другими методами получения. В частности, возможность осаждения пленок при низкой температуре, что имеет значение для чувствительных к температуре применений, и изучение их структуры и морфологии поверхности.

Экспериментальная часть

Принцип действия установки сообщался нами в работах [8]. Хлорид галлия (III) и сероводород с чистотой 4N использовали в качестве прекурсоров. GaCl₃ загружали в специальную термостатируемую емкость, изготовленную из высокочистого кварца. Температура источника хлорида галлия поддерживалась на уровне 20±1 °С. Высокочистый аргон (99.999 об.%) использовали в качестве плазмообразующего газа, а также в качестве газа-носителя для переноса паров хлорида галлия зону разряда. Плазменный разряд возбуждался 4-витковым внешним ВЧ-индуктором, где мощность генератора варьировалась в диапазоне 30-100 Вт. Рабочее давление в системе составляло 0.01 Торр. Твердые продукты реакции (сульфид галлия) осаждали на эпи-полированную сапфировую подложку с ориентацией (0001), нагретую до 150 °С.

Результаты

Нами были получены пленки различного состава в зависимости от мощности плазменного разряда. При использовании минимальной мощности в 20 Вт пленки содержали большое количество хлора до 29±2 ат.%. Увеличение мощности до 70 Вт приводило к отсутствию хлора в полученных пленках, а макросостав пленки был примерно равен Ga₁₅S₈₅. При мощности 100 Вт стехиометрия пленки приближалась к Ga₂S₃.

Все пленки, полученные при мощности плазмы менее 100 Вт, были рентгеноаморфными. В случае максимальной мощности плазмы рентгенограмма осажденной пленки помимо широкого фона от аморфной фазы содержала пик в области 49°, относящийся к плоскости (300) гексагональной фазы β-Ga₂S₃.

Исследования морфологии поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии показали, что пленки, содержащие хлор, имеют относительно большую шероховатость поверхности (около 5 нм), на которой обнаружены островки по форме близкой к кубической размером 270-320 нм. Увеличение мощности плазмы до 70 Вт способствует кардинальному изменению морфологии поверхности полученной пленки, которая уже содержит квазисферические зерна размером около 100 нм, а ее шероховатость падает до 1.75 нм. При максимальной мощности плазмы осажденная пленка имела минимальную шероховатость 0.23 нм.

Выводы

В условиях низкотемпературной неравновесной плазмы из GaCl₃ и H₂S были синтезированы пленки сульфида галлия. При максимальной мощности плазмы пленка имела макросостав Ga₃₃S₆₇, которая содержала кристаллическую фазу β-Ga₂S₃. Получение более гладких пленок с ростом мощности плазмы, возможно, связано с более интенсивным травлением поверхности, приводящего к удалению слабосвязанных фрагментов. Таким образом мощность плазмы играют важную роль в определении морфологии и структуре пленок сульфида галлия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>

Литература

1. Jones A.C., O'Brien P. // CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Applications. 1997. CHAPTER 1. Basic Concepts. P. 1. <https://doi.org/10.1002/9783527614639.ch1>
2. Zappia M.I., Bianca G., Bellani S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 22. P. 11857. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03597>
3. Lu Y., Chen J., Chen T. et al. // Adv. Mater. 2020. V.32. № 7. P. 1906958. <https://doi.org/10.1002/adma.201906958>
4. Meng X., Libera J.A., Fister T.T. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 2. P. 1029. <https://doi.org/10.1021/cm4031057>
5. X. Chen, X. Hou, X. Cao et al. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 173. № 1–2, P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00808-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00808-1)
6. Rao P., Kumar S., Sahoo N.K. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 149–150. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.002>
7. Eriguchi K., Biaou C., Das S. et al. // AIP Advances. 2020. V. 10. № 10. P. 105215. <https://doi.org/10.1063/5.0021938>
8. Mochalov L.A., Kudryashov M.A., Logunov A.A. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. № 6. P. 1661. <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10190-7>

ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ МЕТАНО-ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

В.М. Ларионов, О.В. Иовлева, Б.М. Галиев

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
e-mail: Olga.Beloded@kpfu.ru

В статье рассмотрено определение условий оптимального горения метано-водородного топлива в водонагревательной установке в случае изменения концентрации водорода от 0 до 100%.

Ключевые слова: водород, топливо, смесь, экологичность.

В настоящее время мир полагается на ископаемое топливо как на основной источник энергии. Однако ископаемое топливо доступно только в ограниченных количествах. Водородная технология — это зарождающаяся альтернативная энергия, решение будущего энергетического кризиса.

При получении водорода можно добиться экологически безвредных последствий, ведь водород можно производить из безуглеродных ресурсов или из ископаемых топлив в сочетании с отделением и улавливанием углерода. Использование водорода в энергетике улучшает экологическую обстановку, уменьшает объёмы выбросов парниковых газов приводит к снижению отрицательного воздействия токсичных и вредных выбросов на атмосферу.

Резкий и беспрецедентный переход на использование исключительно водорода невозможен в современном мире, нужно обеспечить возможность постепенного перехода к его повсеместному использованию. Исследование химических и физических характеристик диффузионного горения с не возбуждённым фронтом пламени метана водородного топлива при разных содержания водорода в смеси позволяет создать и оптимизировать метод стабильного теплового эффекта горения в случае изменения состава. Такой метод позволяет соблюдать оптимальные условия: оптимальное соотношение топливо воздух, полнота сгорания топлива, необходимые стабильные тепловыделения, которое можно измерить разницей показаний температур термопар, показания с которых выводятся на экран компьютера.

В работе был разработан алгоритм перехода от сжигания метана к сжиганию смеси метана с водородом, сохраняя первоначальный оптимальный режим горения в водонагревательных установках. Результаты расчетов были подтверждены результатами измерений на лабораторной водонагревательной установке. С учётом возможностей установки, исследование проводилось для смесей, в которых концентрация водорода не превышала 26%.

Исследование процесса горения смеси метана с водородом в воздухе при изменении концентрации водорода от 0 до 100% (в объемных долях $0 \leq \eta \leq 1$) дало следующие результаты:

1. При увеличении концентрации водорода в смеси с метаном, объемная теплота сгорания уменьшается по линейному закону.
2. При постоянном расходе топлива и воздуха увеличение концентрации водорода приводит сначала к медленному, а затем к быстрому увеличению

коэффициента избытка воздуха. Объясняется это уменьшением количества воздуха, необходимого для полного сгорания топлива.

3. Показано насколько необходимо увеличивать расход топлива при постоянном расходе воздуха, чтобы при изменении концентрации водорода от 0 до 100% в смеси с метаном сохранялся оптимальный режим горения топлива и постоянное количество теплоты, получаемой водой в экспериментальной установке.

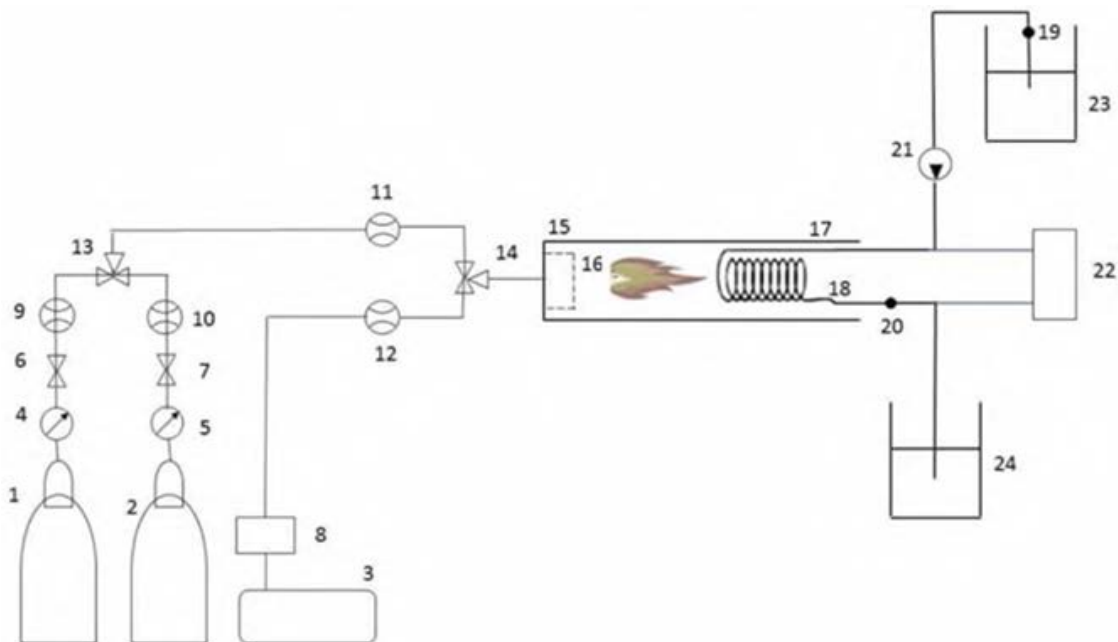


Рисунок 1 – Схема водонагревательной установки. Бак с горячей водой, 23 – бак с холодной водой; 22 – блок управления, 21 – водяной насос, 19,20 – термопары, 18 – теплообменник, 17 – труба с уходящими газами, 16 – фронт пламени, 15 – камера сгорания, 13,14 – смесители, 9,10,11,12 – расходомеры, 8 – лабораторный автотрансформатор регулируемый, 6, 7 – вентили, регулирующие подачу топлива на установку, 4, 5 – манометры (запорно-регулирующая аппаратура), 3 – воздухоподводящее устройство, 2 – баллон водорода, 1 – баллон метана

Литература

1. Ларионов В.М. Алгоритм оптимизации процесса сжигания попутного нефтяного газа в тепловых энергетических установках с учетом непостоянства его состава /В.М. Ларионов, Э.Р. Сайфуллин, С.А. Назарычев, А.О. Малахов, Ю.В. Ваньков // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2017. – № 3-4. – С. 3-9.
2. Thermodynamic combustion analysis of methane-hydrogen and methane-propane-butane mixture in a water heating installation / S. A. Nazarychev, V. M. Larionov, A. O. Malahov, I. V. Larionova. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – № 1923. – P. 012021.
3. Тепловой расчет котлов (нормативный метод) 3-е издание. – СПб.: НПО ЦКТИ, 1998. – С. 28.
4. Минниханов Р. Н. О результатах деятельности и перспективных направлениях развития нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан - [Электронный ресурс] / <http://energoneftegazhim.ru/node/244>, доступ свободный.
5. Larionov V.M., Saifullin E.R., Konstantinov N.V., Nazarychev S.A., Malahov A. O., Yunusova E.A. The influence of hydrogen concentration on the flame temperature of a mixture of methane-hydrogen fuel with air. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series (2019). doi:10.1088/1742- 6596/1328/1/012048.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОВОЛНОВОМ РАЗРЯДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Ю.А. Лебедев¹, Г.В. Крашевская^{1,2}, И.В. Билера¹, Т.С. Батукаев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

e-mail: batukaevtimur95@gmail.com

Представлены результаты экспериментального исследования процесса получения водорода в микроволновом разряде, создаваемом в водных растворах этанола (объемная концентрация этанола в растворе изменялась в диапазоне 48-96%). Определен состав основных газовых продуктов. Показано, что содержание водорода в смеси на выходе реактора достигает 60% и практически не зависит от содержания этанола в жидкости.

Ключевые слова: микроволновый разряд, разряд в жидкости, получение водорода.

В последнее время интенсивно изучаются различные типы разрядов в жидкостях и в частности, микроволновые разряды. Микроволновые разряды существуют в газовом пузыре в жидкостях и менее изучены. Эти разряды обладают свойствами, которые отличают их от широко используемых разрядов постоянного, высокочастотного и высокого напряжения. Их можно использовать для производства водорода, покрытий, наночастиц и нанотрубок, очистки воды и т. д. Микроволновая плазма в жидкостях представляет собой чрезвычайно интересный объект для исследования, поскольку часто бывает неравновесной, неоднородной, с большими пространственными градиентами параметров. Плазма, как правило, нестационарная и существует в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей жидкой средой.

СВЧ разряд в жидкости существует внутри пузырька газа в жидкости. Поверхность пузырьков расположена вблизи зоны высокотемпературной плазмы, что обеспечивает высокую скорость ввода испаряемых молекул в пузырек. Этот пузырь можно рассматривать как мини-плазмохимический реактор. Из-за интенсивного потока молекул в пузырек в плазме создаются высокие концентрации активных частиц (атомов, радикалов, заряженных частиц). Поэтому эффективность физико-химических процессов в этом реакторе высока. Соответственно, скорость образования продуктов также высока. Кроме того, малый размер области плазмы обеспечивает высокие градиенты параметров и высокую скорость стабилизации продуктов. Эти особенности являются основными отличиями от обычной обработки в газовой фазе микроволновой плазмой.

Измерения проводились с использованием раствора этанола с водой в качестве жидкой среды, объемная концентрация спирта в растворе изменялась в диапазоне 48-96%. На выходе из реактора определяли скорость образования продуктов с помощью расходомера. Состав основных газовых продуктов на выходе из реактора определяли хроматографическим анализом. Хроматографический анализ продуктов на выходе из реактора показал, что основными продуктами газовой фазы являются H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 .

На рис. 1 представлен график зависимости концентрации продуктов газовой фазы от концентрации этилового спирта в растворе, при падающей мощности 600 Вт. На графике видно, что концентрации продуктов существенно не зависят от

концентрации спирта в растворе. Это связано с тем, что состав пузырька с газом, в котором существует плазма, не зависит от концентрации спирта в растворе. Полученные результаты находятся в согласии с результатами для микроволновых разрядов в растворах этилового спирта [1].

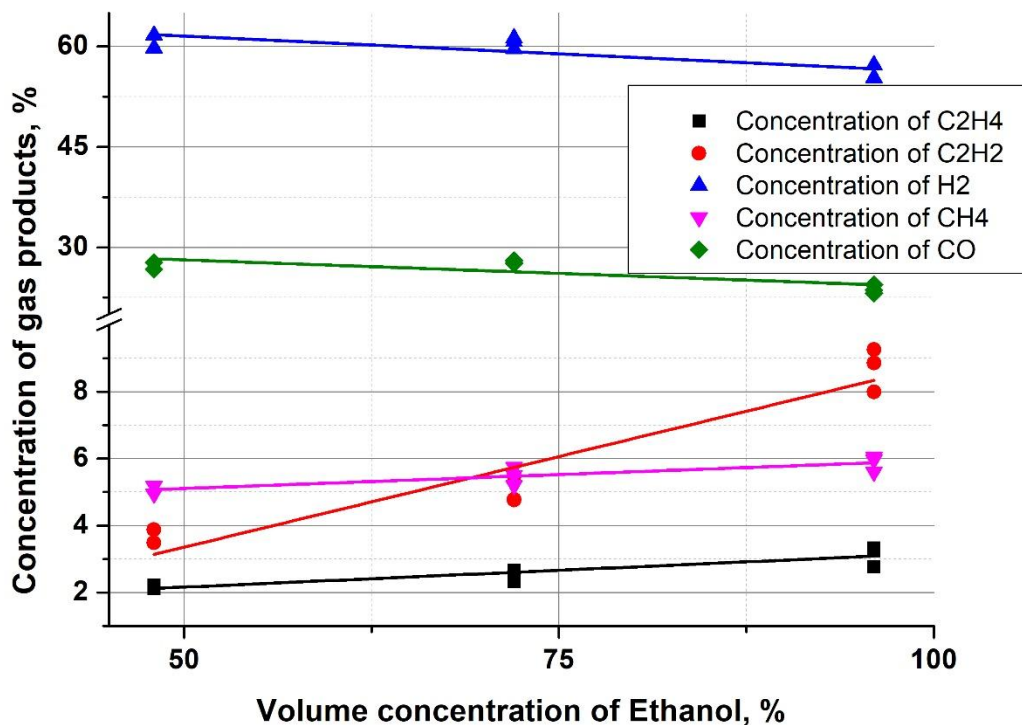


Рисунок 1 – Зависимость концентрации продуктов газовой фазы от концентрации этилового спирта в растворе, при падающей мощности 600 Вт.

В результате хроматографического исследования газообразных продуктов на выходе из реактора с СВЧ-разрядом в водных растворах этилового спирта было показано, что в условиях эксперимента состав продуктов газовой фазы не зависит от концентрации спирта в растворе.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Sun, B. Large capacity hydrogen production by microwave discharge plasma in liquid fuels ethanol / B. Sun, X. Zhao, Y. Xin, X. Zhu. // international journal of hydrogen energy. – 2017. – Т. 42 – №38. – С. 24047-24054.

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БЕНЗОЛА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

**А.В. Лещик, А.Ю. Рябов, Т.В. Петренко, Н.В. Сизова,
А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
e-mail: ms.leshchik7@gmail.com*

Рассмотрены антиоксидантные свойства соединений, полученных окислением бензола воздухом в барьерном разряде. В результате синтеза образуются растворимые в бензоле (жидкие) и твердые продукты реакции. Обнаружены фенолы и двухатомные фенолы. Твердые продукты окислительной конверсии бензола (до 13 % мас.) проявляют высокую антиоксидантную активность, которую исследовали по модельной реакции окисления кумола на микрокалориметре МКПД-2. Скорость окисления кумола составила $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, концентрация ингибирующих центров 4,9 моль/л, что сравнимо с некоторыми промышленными фенольными антиоксидантами.

Ключевые слова: барьерный разряд, окисление бензола, антиоксидантная активность, микрокалориметрия.

Введение

В последнее время выдвигаются задачи по оптимизации существующих и разработке новых химических процессов, что обосновывает поиск альтернативных способов получения крупнотоннажных продуктов нефтехимических производств, в частности новых методов синтеза фенола. Перспективным направлением считается окисление бензола в фенол в плазме барьерного разряда (БР) [1].

Известно, что фенольные соединения являются наиболее распространенными антиоксидантами. Синтетические фенолы хорошо зарекомендовали себя для практического использования в качестве антиоксидантов, стабилизаторов, и пластификаторов в различных отраслях промышленности – для производства каучука и пластмасс, резорциновых и фенол-альдегидных смол, и проч. [2, 3, 4].

В данной статье представлены результаты по оценке антиоксидантной активности смеси продуктов окисления бензола воздухом.

Методы

Эксперименты проводили на установке, детально показанной в работе [5]. В двух-барьерном реакторе разряд формировался между коаксиально расположенными электродами, на которые подавались импульсы напряжения амплитудой ~10 кВ, и частотой повторения 400 Гц. Температуру стенок реактора поддерживали равной ~20 °С. Объемные расходы установлены для воздуха 60 мл/мин, для бензола 0,3 мл/мин. Время пребывания исходной смеси в разрядной зоне реактора составило 10,5 с.

Растворенные в бензоле продукты исследованы методом газовой хроматографии. Состав растворенных в бензоле продуктов реакции приведен в работе [5]. Основным продуктом окисления является фенол (до 77,3 мас %),

содержание двухатомных фенолов не превышает 4 мас.%. В реакционной смеси с течением времени происходит выпадение осадка, количество которого не превышает 13 мас. % от общей массы продукта реакции. Осадок представляет собой сферические частицы (рисунок 1) диаметром 1–5 мкм, и имеет сложную структуру.

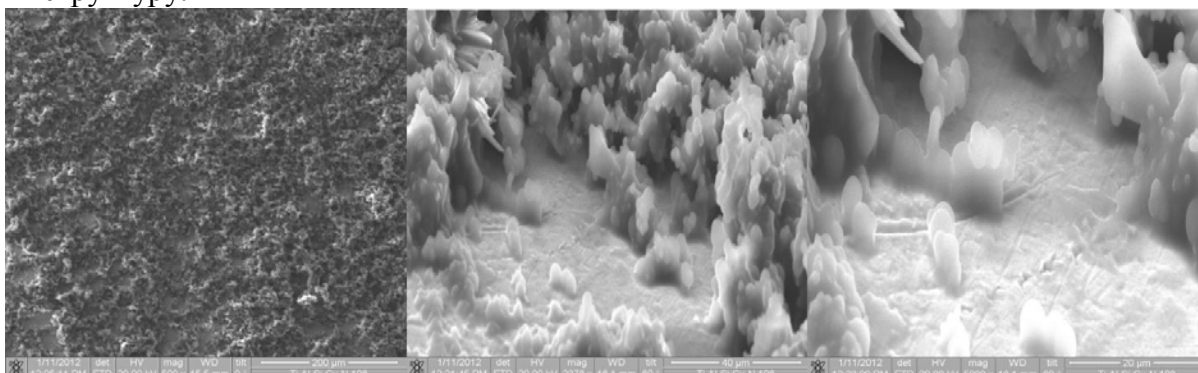


Рисунок 1 – Структура осадка. Сканирующий электронный микроскоп

Методами ИК- и УФ- спектроскопии, а также элементного анализа установлено, что в молекулярной структуре осадка присутствуют фенольные и карбонильные группы, а в его составе фенохинон и полигидрохинон.

Обсуждение

Фенольные соединения в составе осадка могут указывать на его антиоксидантную активность [6]. Антиоксидантную активность исследовали на микрокалориметре МКПД-2, созданным в ИХН СО РАН [7] на модельной реакции окисления кумола (кислород, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость иницирования $6,8 \times 10^{-8}$ моль/л·с). В качестве инициатора использовали азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).

Кривая тепловыделения модельной реакции окисления кумола в присутствии осадка представлена на рисунке 2.

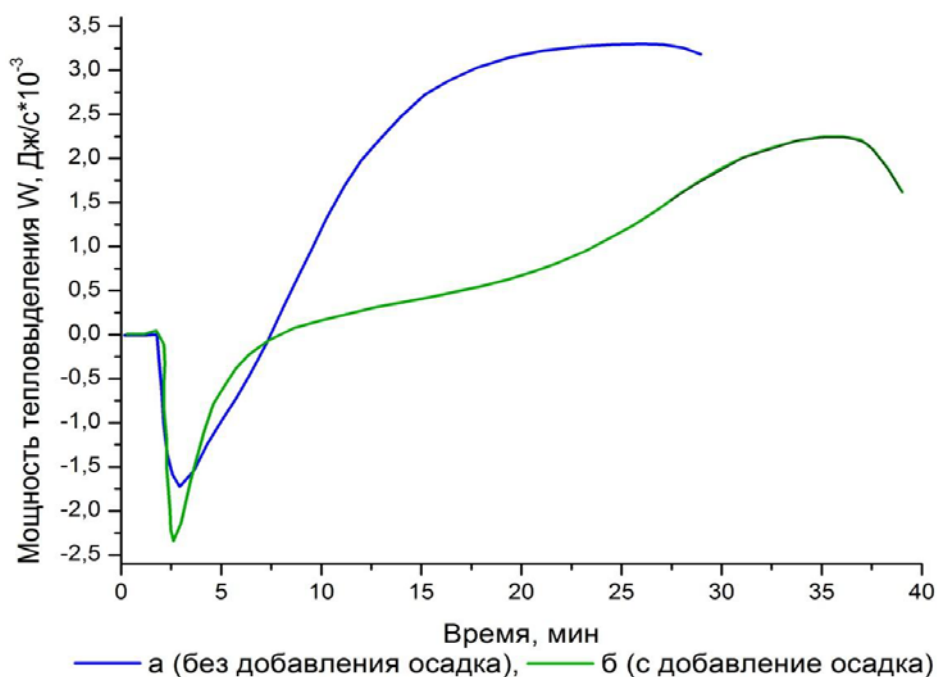


Рисунок 2 – Кривая тепловыделения модельной реакции окисления кумола в присутствии осадка, полученного окислением бензола в БР.

Как видно из рисунка 2, мощность тепловыделения модельной реакции окисления кумола без добавления осадка (кривая а) составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/с, а в присутствии исследуемого объекта $2,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/с (кривая б). В начальный период реакции в присутствии осадка (кривая б) наблюдается период индукции окисления, что свидетельствует о наличии ингибиторов окисления в осадке, после того как он израсходован, скорость реакции окисления значительно увеличивается.

Мощность тепловыделения реакции W (Дж/с) ингибированного окисления углеводов связана с константами скоростей продолжения цепей k_p , обрыва цепей на ингибиторе k_o , периодом индукции τ (с) и энтальпией процесса окисления ΔH следующим выражением [8]:

$$W = \Delta H \cdot V \cdot \frac{k_p}{k_o} \cdot \frac{[RH]}{(\tau - t)}, \quad (1)$$

где ΔH – энтальпия изучаемого процесса (кДж/моль), V – объем реакционной смеси (см³), RH – концентрация окисляемого углеводорода (моль/см³), t – время реакции (с).

При наличии выраженного периода индукции τ (с), можно рассчитать начальную концентрацию антиоксиданта $[InH]_0$ (моль/л) в смеси, по следующей формуле:

$$f \cdot n \cdot [InH]_0 = \tau \cdot w_i, \quad (2)$$

где n – количество функциональных ингибирующих групп в молекуле ингибитора, f – коэффициент ингибирования, равный числу цепей, обрываемых одной ингибирующей группой, вступившей в реакцию w_i – скорость иницирования модельной реакции окисления (моль/л·с) [9, 10, 11].

При исходной концентрации осадка 0.0153 г/л в кумоле, период индукции τ определен по методике, подробно рассмотренной в работах [12, 13] и составил 35 минут. Начальная концентрация антиоксиданта в осадке равна 4.9 моль/л, для сравнения представлены концентрации известных фенольных антиоксидантов, например ионола ~ 8.3 моль/кг, Фенозан 8.7 моль/кг, Ирганокс 1330 ~ 7.6 моль/кг [14].

Скорость окисления кумола для холостого опыта равна $8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, а скорость окисления кумола в присутствии исследуемого объекта составляет $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с.

В дальнейшем, при подборе оптимальных параметров синтеза, можно увеличить антиоксидантную активность соединений, получаемых в БР.

Заключение

Рассмотрены антиоксидантные свойства продуктов окисления бензола воздухом в БР. Образуются растворимые в бензоле (не проявляющие заметной антиоксидантной активности) продукты реакции и осадок. Основным продуктом является фенол (77,3 мас.%) и двухатомные фенолы (в сумме не более 4 мас.%).

Твердые продукты окисления бензола проявляют высокую антиоксидантную активность. Скорость окисления кумола равна $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, концентрация ингибирующих центров 4,9 моль/кг.

Плазмохимическое окисление бензола воздухом позволяет не только получать фенолы и двухатомные фенолы, но и соединения, обладающие антиоксидантной активностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный № НИОКТР 121031500049-8).

Литература

1. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Е. Е. Сироткина, Г. С. Щеголева // Химия высоких энергий. – 2000. – Т. 34 (2). – С. 145.
2. Фенольные соединения: свойства, активность, инновации: сборник научных статей по материалам X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». – М.: ИФР РАН, 2018. – 625 с.
3. Крысин А.П., Фадеева В.П. Никуличева О.Н. Нефедов А.А. Решение алгоритма: фенольные антиоксиданты – путь к улучшению механических свойств полимерных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 149-155.
4. Смирнова А. И., Осовская И. И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты: учебное пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – С. 31.
5. Очеретько А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Лещик А. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56. – № 4. – С. 300-304.
6. Самович С. Н., Куриленко А. А., Едимечева И. П., Шадыро О. И. Влияние бензохинонов на свободнорадикальные процессы окисления различных органических субстратов // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: материалы Международной научной конференции и Двенадцатого съезда Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков / ред.кол.: И. Д. Вологовский [и др.]. – В 2 ч. Ч. 1. – Минск: Изд. центр БГУ, 2016. – С. 169-172.
7. Великов А. А., Вичутинский А. А. Дифференциальный микрокалориметр. – Авторское свидетельство СССР №1437696. Бюллетень изобретений. – 1988. – № 42. – С. 171.
8. Якупова Л. Р., Иванова А. В., Сафиуллин Р. Л., Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободно-радикальное окисление 1,4-диоксана // Известия АН. Сер. хим. – 2010. – № 3. – С. 507-511.
9. Великов А. А., Сизова Н. В. Определение констант скоростей вторичного ингибирования жидкофазных радикальных реакций смолисто-асфальтовыми веществами // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42. – № 1. – С. 55-60.
10. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Изд-во Наука, 1965. – 375 с.
11. Denisov E. T., Afanas'ev I. V. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology // Boca Rato. – FL: CRC Press. – Taylor and Francis Group, 2005. – P. 982.
12. Карпицкий В. И., Сизова Н. В., Великов А. А. Метод калориметрии в жидкофазном окислении углеводородов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29. – № 2. – С. 321-325.
13. Якупова Л. Р., Насибуллина Р. А., Гимадиева А. Р., Сафиуллин Р. Л. Влияние янтарной кислоты на антирадикальные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 6. – С. 763-769.
14. Карпицкий В. И., Сизова Н. В., Великов А. А. Метод калориметрии в жидкофазном окислении углеводородов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29. – № 2. – С.321-325.

ПОВЫШЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ ПРИ ГАЗОПЛАМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ

М.М. Махмутов¹, В.А. Султанов²

¹ Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань;

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань;
e-mail: slava_sultanov1411@mail.ru

Теоретически обосновано увеличение микротвердости напыленных покрытий при напылении водородно-кислородным пламенем с органической добавкой пропан-бутана за счет образования оксидов кремния, хрома, бора и карбидов кремния и бора. Экспериментально установлено, что применение добавки пропан-бутана к водородно-кислородной смеси для газопламенного напыления позволяет повысить микротвердость получаемых покрытий.

Ключевые слова: микротвердость, газопламенное напыление, водородно-кислородная смесь, ацетилено-кислородная смесь, органическая добавка.

Актуальность и задачи исследований

Для упрочнения и восстановления деталей машин широкое применение находит метод газопламенного напыления порошковых материалов. Благодаря своей технологической простоте и доступности, при высоких показателях качества восстановленной поверхности метод газопламенного напыления используется для упрочнения и восстановления различных участков изношенной детали. Существенным недостатком газопламенного напыления является выделение при напылении продуктов сгорания органического топлива [1].

Использование водородно-кислородной смеси для газопламенного напыления дает возможность избавиться от существенного недостатка при напылении, выделении продуктов сгорания органического топлива [2].

Поэтому разработка и внедрение технологии газопламенного напыления с использованием водородно-кислородного пламени является актуальной задачей требующей своего решения [3, 4].

Методы исследований

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы превращений, направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные превращения в системе, сопровождающиеся поглощением и выделением энергии [5-6].

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называют экзотермическими ($\Delta H < 0$), реакции сопровождающиеся поглощением теплоты – эндотермическими ($\Delta H > 0$). В термохимических реакциях указывают количество выделенной и поглощенной теплоты. Значение ΔH приводят справа от уравнения, отделяя его запятой.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии [7]. Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A .

$$Q = \Delta U + A - \text{первый закон термодинамики.} \quad (1)$$

Внутренняя энергия системы – это общий ее запас, включающий энергию различных видов (поступательную и вращательную энергию молекул, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д.)

Внутренняя энергия является функцией состояния, т. е. ее изменение определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального и конечного состояния U_1 в конечное U_2 .

Теплота и работа являются функциями состояния, так как связаны с процессом и зависят от массы тела. В химических реакциях A – работа против внешнего давления ($A = P \Delta V$).

Большинство химических реакций проходит при постоянном давлении. Для изобарно-изотермических процессов ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (2)$$

Если сумму $\Delta U + P \cdot \Delta V$ обозначить через H , тогда

$$Q_p = \Delta H. \quad (3)$$

Величина H – энтальпия. Энтальпия является функцией состояния. Ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода.

Теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U. \quad (4)$$

Теплоты химических процессов, протекающих при $P, T = \text{const}$, $T, V = \text{const}$, называют тепловыми эффектами.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$, при эндотермических – энтальпия увеличивается и $\Delta H > 0$.

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса:

тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и физического состояния исходных и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{х.р.}}$) равен сумме теплот образования ($\Delta H_{\text{обр.}}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами веществ.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{обр. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{обр. исх.}} \quad (5)$$

Если рассматриваемый процесс – горение, то

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{гор. исх.}} - \sum \Delta H_{\text{гор. прод.}} \quad (6)$$

Энтропия (S) также как внутренняя энергия, тепловой эффект химической реакции, объем, является свойством вещества и функцией состояния. Она отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Энтропия увеличивается с увеличением движения частиц – нагревании, испарении, плавлении.

Движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку (TS), так как энтропия растет с повышением температуры и можно считать, что мера беспорядка $\approx TS$.

При постоянном давлении и температуре общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7)$$

Например, при протекании процесса напыления на изделие из материала Сталь 15ХГН2ТА (хромо-марганцово-никелевая с титаном и бором), порошковым материалом ПР-НХ17С4Р4 содержащего никель (температура плавления 1455°C),

бор (температура плавления 2075⁰С), кремний (температура плавления 1415⁰С), хром (температура плавления 1903⁰С) в температуре пламени 2700-3000⁰С возможны несколько химических процессов, в ходе которых могут образоваться продукты, снижающие качество полученных покрытий.

Основная задача – определить возможность протекания химических реакций образования соответствующих оксидов и карбидов металлов и неметаллов при данной температуре и прогнозировать возможность изменения свойств материала.

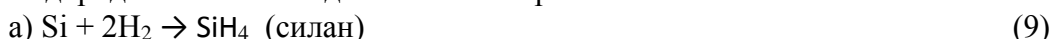
Так, процесс горения протекает в две стадии:

Этап горения.



Водород может быть восстановителем, однако, с металлами, обладающими такими же свойствами, реагировать не будет.

Водород может взаимодействовать с кремнием



В ходе химической реакции возможно образование оксида кремния, который ухудшает качество напыления и прочность поверхности.

Определим возможность протекания реакции при температуре 2700⁰С (2923 К) по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (11)$$

$$\Delta S_{\text{Si}} = 18,83 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{H}_2} (\text{г}) = 130,52 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{SiH}_4} = 204,56 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}} = \sum \Delta S_{\text{прод.}} - \sum \Delta S_{\text{исх.}}$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}} = \Delta S_{\text{SiH}_4} - (\Delta S_{\text{Si}} + 2 \Delta S_{\text{H}_2} (\text{г}))$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}} = 204,56 - 130,52 \cdot 2 - 18 = -75,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Тепловой эффект химической реакции равен 34 кДж.

$$\Delta G_1 = 34,73 - 2923 \cdot (-0,07531) = 254,9 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_2 = 34,73 - 3273 \cdot (-0,07531) = 281,2 \text{ кДж.}$$

Так как ΔG – изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)

и $\Delta G < 0$, то процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$, то процесс самопроизвольно протекать не может, если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

В данном случае $\Delta G > 0$, следовательно, при этих температурах реакция протекать не может.

Этап горения.



В ходе реакции используется кислород воздуха, который является окислителем металлов и неметаллов.

Определим роль кислорода и возможность протекания следующих процессов (таблица 1):



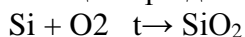
Таблица 1 – Значения ΔH и ΔS для различных химических соединений.

Соединение	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
SiO ₂	- 910,94	41,84
B ₂ O ₃	- 1270,43	53,84
Cr ₂ O ₃	- 1140,56	81,17
NiO	- 239,74	37,99

Таблица 2 – Значения ΔS для различных веществ

Соединение	ΔS , Дж/моль·К
O ₂	205,04
B	5,86
Ni	29,87
Si	18,83

Учитывая уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, можно определить самопроизвольно протекающие при данных условиях процессы (таблица 2).

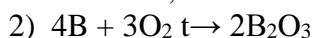


$\Delta H_{\text{x.p.}} = (\Delta H_{\text{SiO}_2}) - (\Delta H_{\text{Si}} + \Delta H_{\text{O}_2}) = \Delta H_{\text{SiO}_2} = - 910,94$ кДж/моль, так как теплота образования простых веществ равна нулю.

$\Delta S_{\text{x.p.}} = (\Delta S_{\text{SiO}_2}) - (\Delta S_{\text{Si}} + \Delta S_{\text{O}_2}) = 41,81 - 18,83 - 205,04 = -182,06 = -0,18206$ кДж

$$\Delta G_1 = - 910,94 - 2923 \cdot (- 0,18206) = -378,78 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = - 910,94 - 3273 \cdot (- 0,18206) = -315,03 \text{ кДж}$$

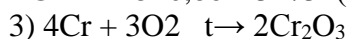


$\Delta H_{\text{x.p.}} = (2\Delta H_{\text{B}_2\text{O}_3}) - (4\Delta H_{\text{B}} + 3\Delta H_{\text{O}_2}) = 2 \cdot (-1270,43) = - 2540,86$ кДж/моль

$\Delta S_{\text{x.p.}} = 2(\Delta S_{\text{B}_2\text{O}_3}) - (4\Delta S_{\text{B}} + 3\Delta S_{\text{O}_2}) = 2 \cdot 53,84 - 4 \cdot 5,86 - 3 \cdot 205,04 = - 530,58 = - 0,53$ кДж

$$\Delta G_1 = - 2540,86 - 2923 \cdot (- 0,53) = -991,67 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = - 2540,86 - 3273 \cdot (- 0,53) = -806,15 \text{ кДж}$$

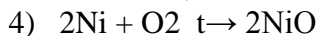


$\Delta H_{\text{x.p.}} = (2\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - (4\Delta H_{\text{Cr}} + 3\Delta H_{\text{O}_2}) = 2 \cdot (-1140,56) = - 2281,12$ кДж/моль

$\Delta S_{\text{x.p.}} = 2(\Delta S_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - (4\Delta S_{\text{Cr}} + 3\Delta S_{\text{O}_2}) = 2 \cdot 81,17 - 4 \cdot 23,64 - 3 \cdot 205,04 = - 547,34 = - 0,547$ кДж

$$\Delta G_1 = - 2281,12 - 2923 \cdot (- 0,547) = - 677,32 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = - 2281,12 - 3273 \cdot (- 0,547) = - 490,79 \text{ кДж}$$



$\Delta H_{\text{x.p.}} = (2\Delta H_{\text{NiO}}) - (2\Delta H_{\text{Ni}} + \Delta H_{\text{O}_2}) = 2 \cdot (-239,74) = - 479,5$ кДж/моль

$\Delta S_{\text{x.p.}} = 2(\Delta S_{\text{NiO}}) - (2\Delta S_{\text{Ni}} + \Delta S_{\text{O}_2}) = 2 \cdot 37,99 - 2 \cdot 29,87 - 205,04 = - 188,8 = - 0,189$ кДж

$$\Delta G_1 = - 479,5 - 2923 \cdot (- 0,189) = 74,65 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = - 479,5 - 3273 \cdot (- 0,189) = 139,01 \text{ кДж}$$

В данном случае $\Delta G > 0$, следовательно, при этих температурах реакция протекать не может.

При горении кислородно-водородной смеси активно протекают процессы окисления металлов, приводящие к образованию оксидов соответствующих металлов и неметаллов (ΔG имеет значение от -500 кДж до -300 кДж).

Учитывая примеси пропана и бутана, необходимо выяснить роль углерода в окислительно-восстановительных процессах, протекающих при данных температурах. При горении смеси углеводородов образуется углекислый газ, который может быть восстановлен водородом до свободного углерода. Углерод в свою очередь может образовывать карбиды металлов, улучшающие свойства сплавов.

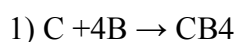
Для реакций



рассчитаем изобарно-изотермический потенциал (таблица 3).

Таблица 3 – Значения ΔH и ΔS для различных химических соединений.

Соединение	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
CB_4	79,5	230,12
SiC	-66,8	16,62
CrC_4	-41,0	5,6

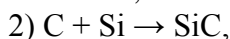


$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{CB_4} - \Delta H_C - 4\Delta H_B = 79,5 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{x.p.} = \Delta S_{CB_4} - \Delta S_C - 4\Delta S_B = 230,12 - 5,7 - 4 \cdot 5,8 = 201,22 = 0,201 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_1 = 79,5 - 2923 \cdot (0,201) = -508,02 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = 79,5 - 3273 \cdot (0,201) = -578,8 \text{ кДж}$$

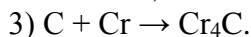


$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{SiC} - \Delta H_C - \Delta H_{Si} = -66,8 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{x.p.} = \Delta S_{SiC} - \Delta S_C - \Delta S_{Si} = 16,62 - 18,8 - 5,74 = -7,92 = -0,008 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_1 = -66,8 - 2923 \cdot (-0,008) = -43,416 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = -66,8 - 3273 \cdot (-0,008) = -40,62 \text{ кДж}$$



$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{Cr_4C} - \Delta H_C - \Delta H_{Cr} = -41,0 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{x.p.} = \Delta S_{Cr_4C} - \Delta S_C - \Delta S_{Cr} = 5,6 - 18,8 - 23,6 = -36,8 = -0,0368 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_1 = -41,0 - 2923 \cdot (-0,0368) = 66,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2 = -41,0 - 3273 \cdot (-0,0368) = 79,45 \text{ кДж.}$$

Поскольку изобарно-изотермический потенциал больше нуля эта реакция не осуществима.

Анализируя изменение изобарно-изотермического потенциала в зависимости от температуры, необходимо отметить, что в данном температурном интервале образуются оксиды кремния, хрома, бора, карбиды кремния и бора, что увеличивает микротвердость напыленных покрытий.

Результаты исследований

Для выявления особенностей соединения напыленного металла и основного металла детали, а также для анализа структурных изменений и распределения температур в поверхностном слое детали были проведены металлографические исследования и измерение микротвердости поверхностного слоя. Металлографическому анализу подвергались обработанные газопламенным напылением порошковых материалов участки.

Для исследования покрытия с неоднородной по сечению структурой используют поперечный шлиф, его плоскость перпендикулярна продольной оси. Для изготовления шлифов использовались образцы с нанесенными покрытиями газопламенным напылением с последующим оплавлением с использованием различных горючих газов (по составу). Микрошлифы использовали при анализе микротвердости покрытия. В качестве образцов использовали образцы из стали 15ХГН2ТА с нанесенными на них покрытиями толщиной 0,6 мм. Для оценки механических свойств, границы соединения и напыленного слоя на исследуемых образцах (рисунок 1) измерялась микротвердость.



Рисунок 1 - Общий вид образцов для исследования микротвердости покрытий

Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450 – 76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников». Для оценки распределения микротвердости по длине окружности и по глубине, измерения производились согласно схеме на рисунке 2. При измерении микротвердости расстояние от центра отпечатка до края слоя или между центрами соседних отпечатков должно быть не менее трех длин диагоналей отпечатка, минимальная толщина слоя должна превышать глубину отпечатка не менее чем в 10 раз.

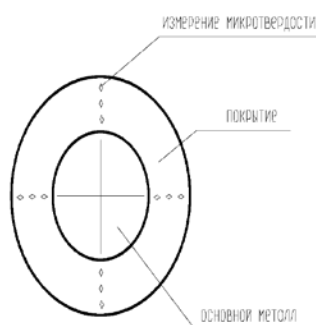


Рисунок 2 - Схема измерения микротвердости

Измерение микротвёрдости покрытия (рисунок 3) показало, что средние значения микротвердости у покрытий полученных водородно-кислородным пламенем с 5% процентной добавкой пропан-бутановой смеси составили: HV 1043 против HV 796 на чистой водородно-кислородной смеси и HV 534 – на ацетилено-кислородном пламени (рисунок 4).

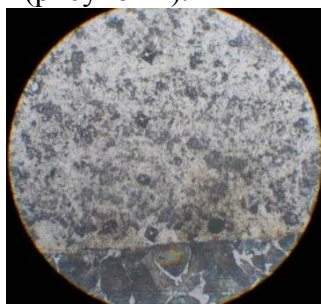


Рисунок 3 - Контроль микротвердости покрытия по высоте (×600)

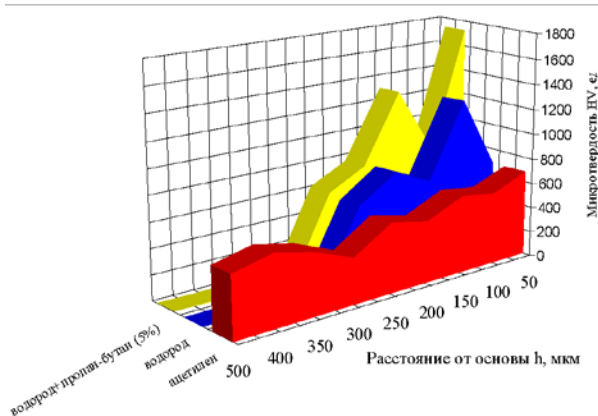


Рисунок 4 - Распределение микротвердости в поверхностном слое газопламенных покрытий, полученных напылением порошка ПР-НХ17С4Р4 с использованием пламени различных горючих газов

Таким образом, применение добавки пропан-бутана к водородно-кислородной смеси для газопламенного напыления позволяет повысить микротвердость получаемых покрытий на 24% в сравнении с покрытиями, получаемыми на чистой водородно-кислородной смеси и на 49% в сравнении с покрытиями, получаемыми на традиционной ацетиленокислородной смеси.

Литература

1. Корнев, В.Н. Технология и горелка для газопламенного напыления порошковыми материалами водородно-кислородным пламенем. [Текст] / В.Н. Хромов, В.Н. Корнев, В.В. Барабаш // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – №4(76). – С. 44-47.
2. Корнев, В.Н. Повышение микротвердости покрытий при газопламенном напылении водородно-кислородным пламенем. [Текст] / В.Н. Хромов, В.Н. Корнев, В.В. Барабаш // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2010. – №10. – С. 43-44.
3. Кравченко И.Н. Исследования прочностных свойств и эксплуатационных характеристик хромовых покрытий, полученных различными методами напыления / И.Н. Кравченко, Е.М. Зубрилина, А.В. Шиян // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2012. – № 6. – С. 27–30.
4. Mukhametshina, R., Makhmutov, M. (2020). Metal plating based on copper (II) complex compounds with hydroxyethylidene dip hosphonic acid. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 786. 012057. 10.1088/1757-899X/786/1/012057.
5. Sakhapov, R & Makhmutov, M & Sultanov, V. (2021). Calculations of electro contact baking of steel powders. Journal of Physics: Conference Series. 1923. 012024. 10.1088/1742-6596/1923/1/012024.
6. Sakhapov, R & Makhmutov, M & Sultanov, V. (2020). Study of electric spark coatings of nanocrystal structure. Journal of Physics: Conference Series. 1588. 012030. 10.1088/1742-6596/1588/1/012030.
7. Sultanov, V & Makhmutov, M. (2020). Mathematical principles of modeling processes of heat and mass exchange in multiphase media. Journal of Physics: Conference Series. 1588. 012048. 10.1088/1742-6596/1588/1/012048.
8. Sakhapov, R & Makhmutov, M. (2020). Innovative technology for monitoring pavements. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 786. 012023. 10.1088/1757-899X/786/1/012023.

МОДЕЛЬ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ НИТРИДНЫХ ТИТАНО-ГАФНИЕВЫХ PVD КОНДЕНСАТОВ

М.М. Миронов, М.М. Гребенщикова

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»
e-mail: grebenschikova.marina@yandex.ru

Ключевые слова: плазменные конденсаты, титан, антимикробные свойства

Получены нитридные PVD покрытия из пароплазменной фазы. Проведена оценка толщины и микротвердости покрытий, установлена их морфология. Установлено, что на толщину покрытия в целом влияет время конденсации и производительность всех испарителей. Плотная наноструктура придает композиционному покрытию высокие механические свойства с микротвердостью до 40 ГПа и стойкость к коррозии по скорости миграции ионов из покрытия. Установлено, что поверхность PVD покрытия является источником микро- и наночастиц в водной среде. Определение размеров частиц капельной фазы на анализаторе рассеяния света Zeta PALS в двухнедельном экстракте 0,9% водного раствора NaCl показало наличие микро-наночастиц с разбросом размеров от 100 до 1500 нм. Основываясь на результатах исследований предложена модель антимикробного действия нитридных PVD покрытий на болезнетворную микрофлору. Покрытие тормозит процесс роста бактерий на поверхности в непосредственном контакте с покрытием. Эффект достигается из-за наличия на поверхности покрытия нано- и микрокапельной фазы нитридов и металла гафния.

Покрытия PVD (КИБ) получают конденсацией из пароплазменной фазы в атмосфере реагирующих газов при воздействии высокоэнергетических ионов. Нитридные покрытия d-элементов отличаются чрезвычайно высокой стойкостью к коррозии даже в окислительных средах. Это определяется плотной компоновкой наноразмерных слоев и столбчатых кристаллов, связанных по границам раздела фаз структурами замещения. Технически покрытия реализуются на вакуумных установках с двумя и более плазменными испарителями и наличии устройства ионной очистки высокоэнергетическими ионами с энергией более 100 эВ [1]. Устройства должны иметь эффективные системы по противодействию переходу ионного потока очистки в форму искрового и дугового разрядов при флуктуациях в пространстве и времени электрических полей. Поясняющая схема получения многослойных покрытий приведена в [2].

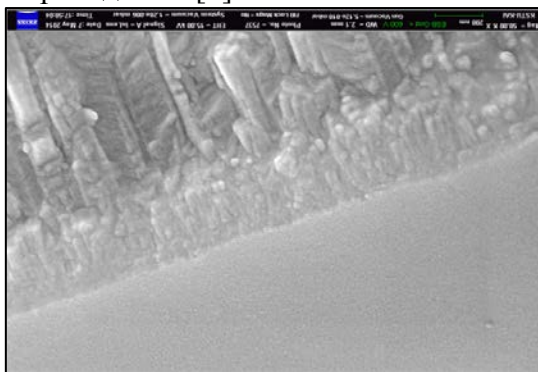


Рисунок 1 – Наноструктура покрытия вблизи подложки

Толщина слоев покрытия зависит от производительности испарителя и частоты вращения подложки. На толщину покрытия в целом влияет время конденсации и производительность всех испарителей. Один из испарителей обеспечивает очистку (травление) поверхности ионной бомбардировкой. На рисунке 1 показана наноструктура покрытия вблизи подложки с кристаллизованной рентгеноаморфной адгезионной зоной у подложки, столбчатыми кристаллами нитридов титана и гафния размером 5-30 нм и их чередующимися слоями толщиной 10-30 нм. В стыковых зонах нитридов обнаружена фаза замещения $TiHfN_2$, исключая границу раздела фаз между слоями [3]. Морфология поверхности нитрида гафния в нанодиапазоне показана на рисунке 2.

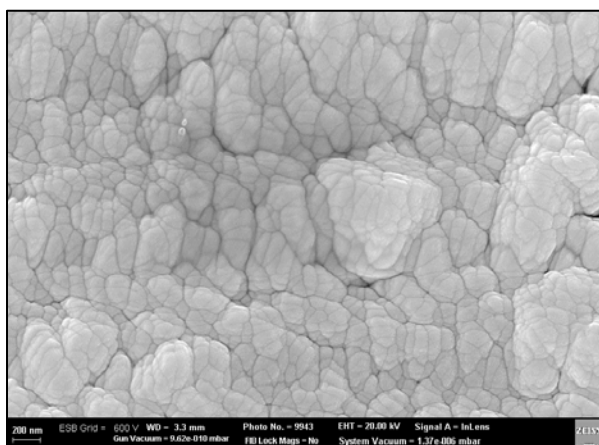


Рисунок 2 – Поверхность нитрида гафния с размером кристаллов 5-30 нм

Видны разделы по границам зерен столбчатых кристаллов и поры размером до 5 нм, которые могли бы ухудшить стойкость к коррозии и проницаемость покрытия. Но этого не происходит из-за перекрытия этих пор последующим нанослоем из другого материала и с другой кинетикой осаждения.

Плотная наноструктура придает композиционному покрытию исключительно высокие механические свойства с микротвердостью до 40 ГПа и стойкость к коррозии по скорости миграции ионов из покрытия менее 10-14 гр/см² час [3]. Показатели позволяют рекомендовать покрытия для борьбы с асептической нестабильностью металлических замещающих конструкций в травматологии. Кроме того, покрытие не токсично на длительных сроках, имеет допустимый индекс пролиферации по перевиваемым культурам и угнетает рост грамположительной и грамотрицательной микрофлоры.

Микробиологическими исследованиями установлено [4], что титаногафниевые конденсаты обладают бактериостатическими свойствами, замедляя рост микрофлоры. При этом нитридтитановые конденсаты бактерицидными и бактериостатическими свойствами не обладают. Тестирование степени чувствительности микробной культуры к антимикробным препаратам выполнено в соответствии с МУК 4.2.1890-04 «Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам». Степень чувствительности бактерий к антимикробным препаратам определяется диаметром зоны торможения (отсутствия) роста тестируемых штаммов на поверхности питательной среды Мюллер-Хинтон. Оценочная антимикробная эффективность нитридного титангафниевого покрытия примерно в 40 раз ниже антимикробной активности бензилпенициллина.

Воздействие покрытия на микрофлору может осуществляться по следующему механизму:

- посредством воздействия ионов материала покрытия;
- непосредственным контактом с покрытием;
- воздействием наночастиц материала покрытия осаждаемых на мембране бактерии.

Ионный механизм воздействия предполагает, что при сверхмалых, следовых концентрациях в области pH , гафниево-кислоты, сольватированные водными оболочками и диссоциированные в один акт или кислотные остатки HfO_2 - (TiO_2 -), могут проявлять бимодальные угнетающие свойства в отношении болезнетворной микрофлоры [4]. Однако проникновение крупных мицелл кислотных остатков с отрицательным электрическим зарядом оболочки через цитоплазматическую мембрану бактерии маловероятно. Тем более, что воздействие покрытия обнаружено на грамположительные и грамотрицательные бактериальные культуры. Предположительно является воздействие наночастиц нитридов и металлов на мембраны бактерий и их разрушение под действием следующих токсических факторов наночастиц:

- отсутствие в бактериях систем по их биодegradации и выведению;
- значительная и неконтролируемая кумуляция на определенных белках;
- высокая чрезоболочечная проникающая способность;
- высокая реакционная способность (оксидативный стресс);
- высокая каталитическая активность (изменение валентности металлов);
- перерождение суббактериальных структур и генетического аппарата;
- контаминация наночастиц вирусными структурами и заражение бактерий вирусами.

Экспериментально установлено, что поверхность PVD покрытия является источником микро- и наночастиц в водной среде. Наночастицы нитридов титана, гафния и других металлов образуются при коалесценции кластеров титана и гафния в процессе охлаждения пароплазменного потока при его расширении в вакуумной камере. Часть наночастиц осаждаются на поверхность изделий и зарастает покрытием как показано на фотографии поверхности на рисунке 3, а часть нано- и микрочастиц адсорбируется на поверхности силами межмолекулярного взаимодействия. В плоскости проекции микроскопа невозможно различить выступающие и углубленные в поверхность частицы. На объемном изображении рисунка 4 четко отделяются выступы от впадин и фрагменты капельной фазы на поверхности от лунок, т.е. мест осыпавшихся частиц.

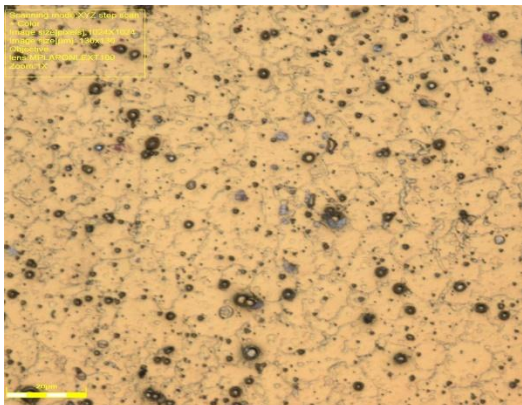


Рисунок 3 – Капельная фаза на поверхности

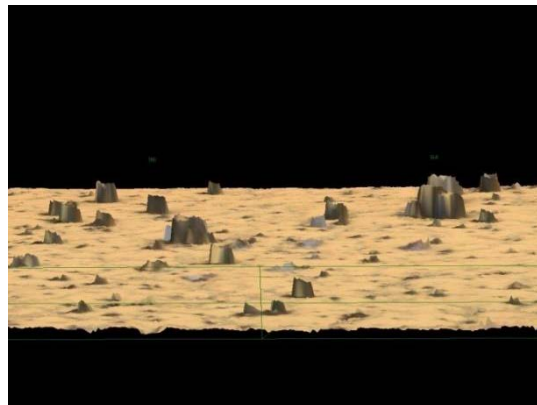


Рисунок 4 – 3D-изображение поверхности

Определение размеров частиц капельной фазы на анализаторе рассеяния света Zeta PALS Brookhaven в двухнедельном экстракте 0,9% водного раствора NaCl показало наличие микро- и наночастиц с разбросом размеров от 100 до 1500 нм.

Можно предложить следующую модель воздействия многослойных покрытий на основе нитридов титана и гафния на бактериальную флору. Покрытие обладает бактериостатическим эффектом. Покрытие тормозит процесс роста бактерий на поверхности в непосредственном контакте с покрытием. Эффект достигается из-за наличия на поверхности покрытия нано- и микрокапельной фазы нитридов и металла гафния. Наночастицы способствуют окислению белковых структур на поверхности клеточной мембраны, раскислению поверхности с повышением pH среды и нейтрализации мицеллярного окружения бактерий. Это приводит к частичному разрушению мембраны и потере способности к размножению. Оксидная пленка гафния с изменением кислотности пропускает ионы гафния в раствор, происходят реакции окисления и взаимодействие их с белковыми структурами мембраны, в результате нарушаются ее функции. В таких условиях клеточная структура консервируется и теряет способность к размножению.

На рисунке 5 схематично приведены процессы, происходящие на поверхности наноразмерной капли, которая прикреплена к оболочке (мембране) бактерии.

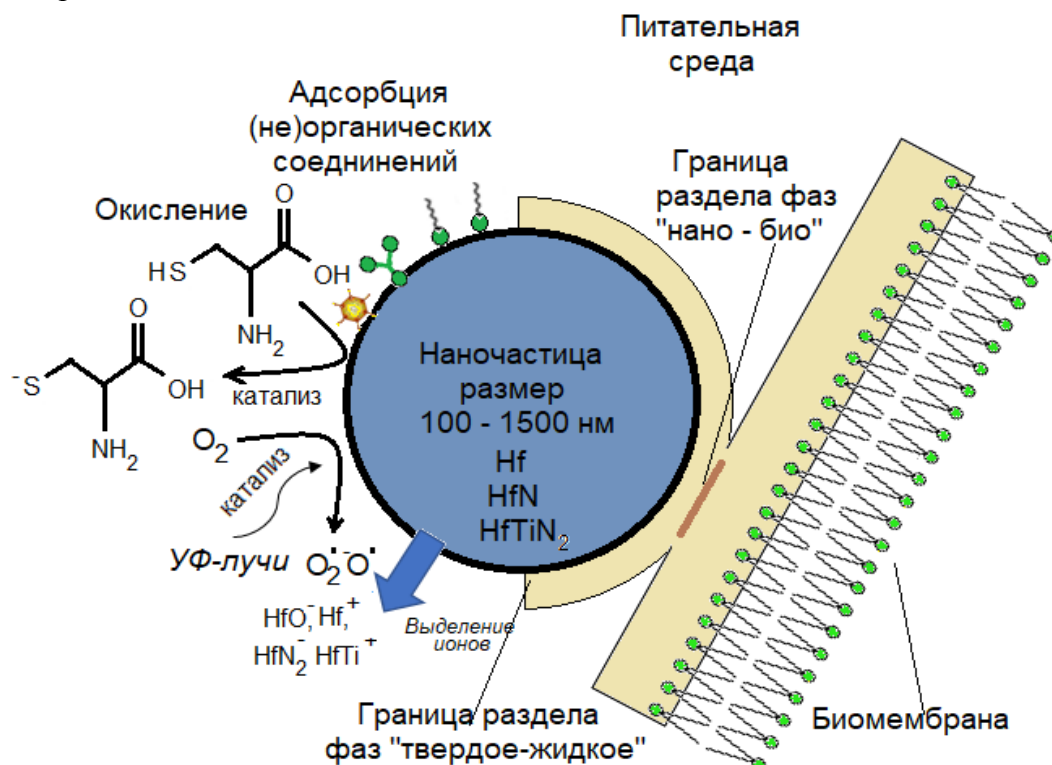


Рисунок 5 – Схема воздействия наноразмерной капли конденсированной фазы от покрытия HfN

Схематично показано окисление органических сульфидов, разложение воды и молекулярного кислорода с образованием активных радикалов, миграция ионов из нитридов с образованием остатков гафниевых кислот и сорбция ПАВ, вирусов и неорганических молекул на поверхности наночастицы. В интерфейсе соприкосновения мембраны с наночастицей происходит влияние на ее структуру, проницаемость и функции, угнетая жизнедеятельность всего микроорганизма.

Литература

1. Л.Б. Беграмбеков. Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения. – М.: МИФИ, 2008. – 196 с.
2. M M Mironov, M M Grebenschikova, Confidence of nano-measurements of Hf-Ti-N multilayer PVD condensates from the plasma phase // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – т.2270. – в.012057
3. М. М. Миронов, Е. В. Стародумова, М. М. Гребенщикова и др. Рентгендифракционный анализ покрытий совместной конденсации нитридов титана и гафния из плазменной фазы // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, № 12. – С. 59-60.
4. I I. Shamsutdinov, L T Bayazitova, M M Grebenschikova, M M Mironov. Antimicrobial properties of nanostructured plasma condensates from medical implants // The International Conference “The Physics of Low Temperature Plasma” (PLTP-2017) IOP Publishing IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 927 (2017) 012053 doi:10.1088/1742-6596/927/1/012053

**СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ**
**SYNTHESIS OF TRANSPARENT SEMICONDUCTOR MATERIALS IN LOW-
TEMPERATURE NONEQUILIBRIUM PLASMA**

Мочалов Л.А., Кудряшов М.А., Прохоров И.О., Вшивцев М.А.

*Университет Лобачевского
603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23,
e-mail: mochalovleo@gmail.com*

Трехкомпонентные системы галогенидов свинца (Pb-Se-Te, P-S-Se, Pb-S-Te) считаются весьма перспективными материалами, которые смогут заменить систему Cd-Hg-Te в чувствительных элементах детекторов среднего ИК-диапазона. Причем они должны работать при комнатной температуре без охлаждения, тем самым позволив существенно удешевить и миниатюризировать изделие. Следует отметить, что получение тонких пленок столь сложного состава - задача нетривиальная, особенно если речь идет о точной настройке полезных свойств получаемых материалов, поскольку существующие методы не позволяют сознательно и точно контролировать их макросостав. На сегодняшний день в научной литературе практически нет упоминания о синтезе таких систем.

В данной работе тонкие пленки состава Pb-Se-Te, P-S-Se, Pb-S-Te были получены прямым плазмохимическим взаимодействием паров свинца, серы, селена и теллура. Аргон высокой чистоты также использовался в качестве рабочего газа для транспортировки прекурсоров в зону плазмы и в качестве газа подачи плазмы. Процесс проводился при низком давлении (0,01 Торр) в индуктивно связанной неравновесной ВЧ (40,68 МГц) плазме разряда. Оптическая эмиссионная спектроскопия (OES) использовалась для идентификации возбужденных частиц и предположения возможных механизмов плазмохимических реакций. Стехиометрия, структура и морфология поверхности полученных материалов также изучались различными аналитическими методами в зависимости от условий плазменного процесса.

Литература

1. Mochalov, L., Logunov, A., Prokhorov, I., Boreman, G., Vorotyntsev, V.// Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2021, 41(1), pp. 493–506
2. Mochalov, L., Dorosz, D., Kochanowicz, M., Boreman, G., Vorotyntsev, V.// Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 241, 118629
3. Mochalov, L., Logunov, A., Prokhorov, I., ...Rafailov, E., Vorotyntsev, V.// International Conference on Transparent Optical Networks, 2020, 2020-July, 9203325

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА И СИСТЕМЫ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ С ПОДВИЖНОЙ МАГНИТНОЙ СИСТЕМОЙ

**В.В. Одиноков, Д.А. Костюков, А.В. Шубников,
А.А. Овцын, А.В. Хошев, А.А. Долломанжи**

*АО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения»
e-mail: aovtsin@niitm.ru*

Магнетронное распыление для нанесения пленок различных материалов стало необходимым процессом в самых разных областях промышленности. Его преимуществами являются: низкая температура подложки, нанесение качественных пленок с большой скоростью, низкая шероховатость поверхности, а также низкая стоимость полученных пленок [1]. Технология магнетронного нанесения используется при формировании оптических покрытий, для защиты от коррозии в фотовольтаике, но особенное место оно занимает в технологии напыления тонких проводящих пленок в микро- и нанoeлектронике [2].

Работа посвящена оптимизации параметров процесса и системы магнетронного нанесения слоев различных металлов с вращающейся магнитной системой. В качестве примера рассматривается равномерность напыления пленки металла. Описываются технические и технологические приемы и методы, использованные для достижения высоких показателей равномерности пленки по толщине. К таким методам относятся: изменение геометрии рабочей камеры магнетрона, вариация конфигурации магнитной системы, регулировка скорости вращения магнитной системы, а также других технологических параметров процесса магнетронного нанесения пленок (мощность, давление и поток рабочего газа).

Исследования проводились на технологическом модуле магнетронного нанесения «Магна ТМ-150» в составе кластерной установки [3]. После процесса равномерность нанесенных покрытий определялась по параметру R_s при помощи четырехзондового метода на установке Signatone QuadPro 2 по 49 точкам. Эти данные позволяют построить двумерную карту распределения сопротивления по поверхности пластины с нанесенной пленкой.

Были получены некоторые оптимальные параметры процесса и системы магнетронного распыления, при которых неравномерность получаемых пленок была улучшена почти в два раза с $\pm 6,3\%$ до $\pm 3,2\%$. Максимальный результат был достигнут при расстоянии мишень-подложка в 65 мм и скорости вращения магнитной системы в 360 об/мин.

Литература

1. Asgary, S., Vaghri, E., Daemi, M. et al. Magnetron sputtering technique for analyzing the influence of RF sputtering power on microstructural surface morphology of aluminum thin films deposited on SiO₂/Si substrates. Appl. Phys. A 127, 752 (2021).
2. Rossmagel S M 2008 Physical vapor deposition Handbook of Semi-conductor Manufacturing Technology eds R Doering and Y Nishi (Boca Raton, FL: CRC Press) PP 15-1–15-27

3. Одинок, В. В. Роботизированный комплекс вакуумных установок в виде кластерной системы нанесения пленок методом магнетронного распыления / В. В. Одинок, Г. Я. Павлов, А. В. Шубников // Вакуумная техника и технологии – 2022. Труды 29-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 21–23 июня 2022 г./ под ред. Д. К. Кострина и С. А. Марцынюкова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. – С. 64-67.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЗАВИХРИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

Р.А. Окулов^{1,2}, В.А. Крашанинин¹, С.М. Ахметшин¹,
Б.Р. Гельчинский¹, А.А. Ремпель¹

¹ Институт металлургии Уральского отделения РАН,

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
e-mail: okulov.roman@gmail.com

Плазменное напыление является одним из эффективных способов получения функциональных покрытий. Плазменное распыление является важным методом производства порошков, используемых в аддитивных технологиях. Целью данной работы является определение влияния формы газовых завихрителей различной конфигурации на параметры плазменного потока. Установлено как температура, скорость, динамическое давление, энергия турбулентности, плотность торможения, завихренность и акустическая мощность плазменного потока зависят от способа ввода газа в завихритель. Поставленная цель решена путем создания адекватной компьютерной модели плазменной установки позволяющей прогнозировать параметры плазменного потока и достигалась путем применения метода конечных элементов с использованием пакета SolidWorks. Для проведения компьютерного эксперимента создана трехмерная модель на основе лабораторной установки МАК-10, расположенной в ИМЕТ УрО РАН.

Проведен анализ применяемых в производственной практике конструкций завихрителей. Научная новизна исследования заключается в создании адекватной компьютерной модели плазменной установки и в проведении сравнительного анализа влияния на параметры плазменного потока применения различных вариантов конструкций завихрителей. Изучены три варианта конструкции каналов завихрителя в зависимости от типа ввода газа: тангенциальный, радиальный и спиральный (спираль Архимеда). Схемы очертания каналов завихрителей показаны на рисунке 1.

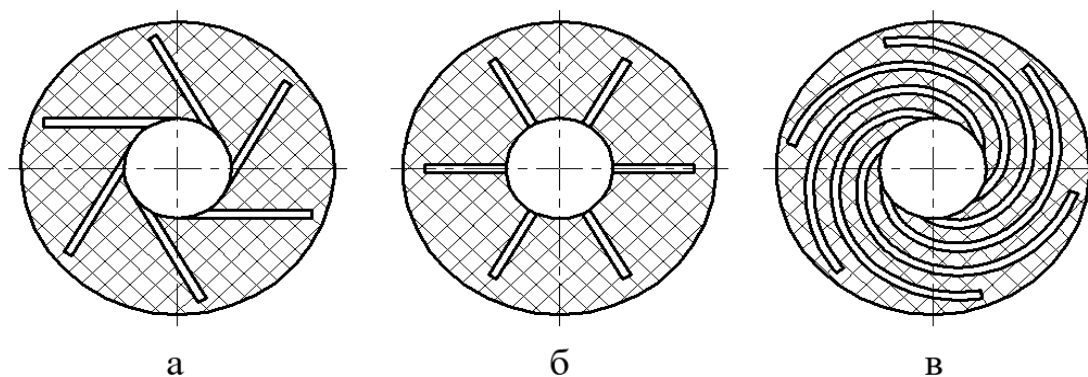


Рисунок 1. Схемы исполнения каналов завихрителя в зависимости от типа ввода газа: тангенциальный (а), радиальный (б) и спиральный (спираль Архимеда) (в)

Результаты проведенного исследования представлены в таблице 1. Из представленных данных видно, что конструкция завихрителя с тангенциальным вариантом исполнения каналов обладает наибольшими значениями скорости, температуры и динамического давления. Это обуславливает преимущества ее

применения при нанесении покрытий. У данной конструкции завихрителя наименьшее значений завихренности и энергии турбулентности плазменного потока, что является существенным фактором при производстве порошков, влияя на процесс их сфероидизации. Тангенциальный тип ввода имеет наименьшее значение акустической мощности, что влияет на громкость звучания при функционировании установки, являясь преимуществом. В процессах производства порошка требуется обеспечить наименьшее значение скорости и наибольшее значение плотности торможения плазменного потока, поскольку влияет на сокращение траектории полета частиц порошка и снижает габаритные размеры приемной камеры. Данные значения обеспечиваются применением завихрителя с радиальным и спиральным типами ввода плазмообразующего газа.

Таблица 1. Значение параметров плазменного потока в характерной точке

Исследуемый параметр	Тип ввода плазмообразующего газа в завихритель		
	Тангенциальный	Радиальный	Спиральный
Температура, К	9140,64	4265,01	7233,09
Скорость потока, м/с	849,51	194,73	345,41
Динамическое давление, Па	40125,66	12711,94	22967,51
Энергия турбулентности, Дж/кг	102,216	462,57	528,08
Плотность торможения, кг/м ³	0,32	0,74	0,73
Завихренность потока, 1/с	402,91	1905,23	1964,99
Акустическая мощность, Вт/м ³	0,09	0,49	0,71

Конструкция газовых завихрителей оказывает влияние на параметры плазменного потока, что необходимо учитывать в процессах нанесения покрытий и производства порошка. Научная новизна выполненной работы заключается в проведении сравнительного анализа влияния на параметры плазменного потока различной конструкции завихрителей. Впервые изучено влияние применение завихрителя с каналом в виде спирали Архимеда. Представлена компьютерная модель может использована при моделировании подобных процессов с целью прогнозирования параметров плазменного потока при выборе размеров и формы каналов завихрителя. Верификация результатов компьютерного эксперимента выполнена путем проведения натурального эксперимента. Результаты сравнительного анализа итогов натурального и компьютерного эксперимента показали удовлетворительную сходимость. Представленные рекомендации имеют практическую пользу для потребителей и разработчиков технологического оборудования применяемого как для процессов нанесения покрытий, так и для производства порошков.

Для процессов нанесения покрытий рекомендуется применять завихритель с тангенциальным вводом газа из-за наибольших значений скорости, динамического давления и температуры плазменного потока. Для процессов производства порошка рекомендуется применять радиальный тип ввода газа, который показал наименьшее значения скорости и наибольшее плотности торможения, что позитивно сказывается на уменьшении габаритов установки. В случаях, требуемых достижения промежуточных значений параметров плазменного потока, рекомендуется применять спиральный ввод газа. Для процессов, предполагающих достичь перемещение слоев газа в плазменном потоке при минимизации перемешивания и пульсаций, что влияет на сфероидизацию частиц порошка и угол раскрытия плазменного факела,

рекомендуется применять завихритель с типом ввода порошка обеспечивающий наименьшее значение завихренности и энергии турбулентности, и напротив, в тех случаях, когда перемешивание необходимо. Акустическая мощность минимальна у тангенциального типа ввода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-21-00063 и в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН, тема № 122020100287-1 ЕГИСУ НИОКТР.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОКАПЕЛЬНОГО ПОТОКА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

А.С. Савельев

*Объединенный институт высоких температур РАН
e-mail: fisteh@mail.ru*

Исследование взаимное воздействие электрического разряда и газочапельного потока проводящей жидкости, создаваемого форсункой центробежного типа. В эксперименте регистрировались электрические параметры разряда, а также проводилось измерение локальных характеристик распыла потока: распределения числа капель по диаметру, компонент вектора их скорости по диаметру. Измерения проводились методом двойного теневого микрофотографирования. Рассмотрены вопросы о влиянии наличия распыла проводящей жидкости на вольт-амперную характеристику разряда, а также вопрос влияния разряда на свойства газочапельного потока.

Ключевые слова: электрический разряд, газочапельный поток

Введение. Явления, связанные с электрическим разрядом в дисперсной среде, исследуются относительно давно (см., например, [1]), применения же на практике технологий, связанных с такими явлениями, известны относительно недавно. К примеру, явление формирования капельной струи в сильном электрическом поле используется в масс-спектрометрии, а также в коллоидных (электростатических) двигателях, используемых на искусственных спутниках Земли. Использование т.н. спрей-разрядов открывает некоторые возможности для технологического применения в области плазмохимии, технологиях обеззараживания и очистки. Основная идея заключается в том, чтобы доставить в область плазмы те химические компоненты, вещества, соединения, которые при условиях, близких к нормальным, находятся не в газовой фазе, а в виде жидкости или в растворе жидкости. При пропускании электрического тока через область, занятую газочапельной средой на основе воды, спирта, могут быть получены некоторые соединения, такие как перекись водорода ([2], [3], [4]), водород ([2]), при этом эффективность такой конверсии может достигать 50% ([3]). В работе ([5]) на основе такого разряда предлагается производить очистку городского воздуха без производства озона.

Целью данной работы является исследование вопроса о создании спрей-разряда и взаимного влияния разряда и газочапельной среды. На данном этапе работы основными задачами являются определение оптимальной схемы создания разряда, удобной для исследований, а также исследование воздействия разряда на процесс формирования распыла.

Экспериментальные методы. В пространство между электродами подавался распыл проводящей жидкости (водный раствор NaCl), к электродам через балластный резистор сопротивлением 0.8 МОм, ограничивающий разрядный ток, подавалось постоянное высокое напряжение. В эксперименте регистрировалось напряжение, ток, а также вычислялась электрическая мощность, выделяемая в межэлектродном промежутке. Газочапельный поток формировался с помощью форсунки центробежного типа, на вход которой

подавалась жидкость, вытесняемая из емкости воздухом под избыточным давлением в несколько атмосфер.

В эксперименте также регистрировались свойства распыла жидкости с помощью оптического метода. Для этого использовался метод двойного микрофотографирования ([6]). В эксперименте были получены двойные фотографии с частотой 14 Гц с задержкой 5 мкс, что позволяло измерять скорость капель в потоке величиной порядка 10 м/с. Т.к. длительность существования газочапельного потока составляла порядка 100 с, в течение одного эксперимента было получено порядка одной тысячи фотографий. Длительность экспозиции фотографии определялась длительностью свечения лазерной подсветки, которая составляла порядок величины в 10 нс, что свидетельствует о фактически мгновенном («замороженном») изображении капель. Поскольку на одной фотографии запечатлено сразу несколько капель, то полное количество зарегистрированных капель было несколько тысяч. Такое количество дало возможность определить средний диаметр капель D_{10} , средний объемно-поверхностный диаметр D_{32} (по Заутеру), среднее квадратичное отклонение диаметра капель от средней величины $RMS(D)$, а также построить гистограмму распределения количества капель по их диаметру. В связи с тем, что подсветка осуществлялась двойным лазером, а видеокамера системы снимала кадры в режиме двойной экспозиции с задержкой по времени, гораздо меньшей, чем пролетное время, удалось определить скорость зарегистрированных капель, а также построить распределения компонент вектора их скорости по диаметру, вычислить среднюю скорость $\langle V \rangle$ всех капель и среднюю скорость капель в выбранном диапазоне диаметра $\langle V \rangle(D)$ (обычно шириной в 1 мкм).

Оптические измерения проводились с применением микроскопа с большим рабочим расстоянием и с увеличением 12х, что обуславливало размер видимой области 1 мм. Измерения проводились в двух областях – вблизи электрода нулевого потенциала (максимальная плотность капель) и в центре между электродами. Обе точки располагались ниже по потоку относительно электродов, так что можно считать, что капли прошли область существования электрического разряда до того, как были зарегистрированы видеокамерой.

Полученные результаты. Эксперимент показал, что наличие газочапельного потока приводит к зажиганию разряда при напряжении 10 кВ при величине межэлектродного зазора 1 см. В эксперименте наблюдалась падающая вольт-амперная характеристика разряда, когда при увеличении тока разряда от 1 мА до 8 мА напряжение между электродами уменьшалось от 9 кВ до 5 кВ, а мощность, выделяемая в межэлектродном промежутке увеличивалась от 10 Вт до 35 Вт соответственно. Следует отметить, что при указанном напряжении между электродами и без газочапельного потока разряд зажечь не удалось.

Получено, что величина среднего диаметра D_{10} увеличивается в случае включения электрического разряда. Тот же эффект увеличения наблюдается при сравнении величин D_{32} . Так, при увеличении мощности, выделяемой в межэлектродном промежутке, до 35 Вт средний диаметр капли растет примерно от 35 мкм до 45 мкм, а величина D_{32} примерно от 85 мкм до 105 мкм. По всей видимости, данное явление следует объяснить испарением капель, причем наиболее интенсивно этому процессу подвержены капли меньшего диаметра.

При анализе гистограмм скорости $V(D)$ было обнаружено, что величина средней скорости капель $\langle V \rangle$ также изменяется, однако зависимость изменения этой величины имеет немонотонный характер. Примерно при величине выделяемой мощности в разряде 20 Вт средняя скорость капель увеличивается с

2.5 м/с (без разряда) до 5 м/с. Однако при мощности в 35 Вт скорость $\langle V \rangle$ уменьшается до 3 м/с. Указанные изменения наблюдаются в обеих точках.

Выводы. Инициирование электрического разряда сопровождается двумя процессами – ускорением капель в сильном электрическом поле и испарением капель за счет выделения тепла в межэлектродном промежутке. И первый, и второй процесс имеют наибольший эффект для капель меньшего диаметра. Для объяснения наличия максимума в зависимости средней скорости капель от выделяемой мощности необходимо предположить, что капли изначально меньшего диаметра быстрее теряют свою скорость в неподвижном воздухе по сравнению с каплями большого диаметра, поскольку сила сопротивления (сила Стокса) пропорциональна диаметру, а кинетическая энергия – третьей степени диаметра. С другой стороны, капли меньшего диаметра быстрее подвержены испарению, т.к. подводимое тепло к жидкости капли пропорционально квадрату диаметра, объем и, соответственно, необходимое тепло для испарения пропорционально третьей степени. Таким образом, время, необходимое для испарения капли пропорционально диаметру капли. Это предположение подтверждается при анализе гистограмм распределения средней скорости $\langle V \rangle(D)$, а также распределения количества капель по диаметру $N(D)$: относительное количество капель большого диаметра увеличивается при включении разряда, а скорость капель малого диаметра увеличивается.

Наличие максимума в зависимости средней скорости капель $\langle V \rangle$ от выделяемой в разряде мощности следует объяснить падающей вольт-амперной характеристикой электрического разряда. При увеличении тока разряда от 1 мА до 8 мА напряжение на электродном промежутке падает от 9.5 кВ до 4.5 кВ, что приводит к уменьшению эффекта ускорения капель малого диаметра в сильном электрическом поле.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30062).

Литература.

1. Zeleny, J. The electrical discharge from liquids points and a hydrostatic method of measuring the electric intensities at their surfaces / Zeleny J. // Phys. Rev. E – 1914 – V.3 – p. 69-91.
2. Burlica, R. Formation of H₂ and H₂O₂ in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor / R. Burlica, K.-Y. Shih, B.R. Locke // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010 – V. 49 – p. 6342-6349.
3. Fridman, A. Plasma Chemistry / A. Fridman – Cambridge University Press:Cambridge, 2008. – 978 p.
4. Burlica., R. Effects of the Voltage and Current Waveforms and Discharge Power on Hydrogen Peroxide Formation in Water-Spray Gliding Arc Reactors / R. Burlica, W.C. Finney, B.R. Locke // IEEE Trans. Ind. Appl. – 2013 – V.49, N.3 – p. 1098–1103.
5. Tepper, G. An electrospray-based, ozone-free air purification technology / G. Tepper, G. Kessick, D. Pestov // J. Appl. Phys. – 2007 – V.102 – p. 11330.
6. Савельев, А.С. Метод обработки теневого фотография факела распыла жидкости / А.С. Савельев // Вестник ОИВТ РАН. – 2019 – Т.2. – С. 69-74.

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Стратанович, Л.Ф. Иванов, П.Н. Гракович, В.М. Макаренко, В.А. Ломач

*Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси;
246050 Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова 32а
e-mail: vitalystratanovich.mpri@gmail.com*

В настоящей работе изложено устройство лабораторной установки для плазмохимической обработки волокнистых материалов в тлеющем разряде. Проиллюстрирована компоновка установки, описаны основные узлы и применяемые приборы, диапазоны их работы, приведены технические характеристики.

Ключевые слова: Плазмохимическая обработка, функциональные свойства, волокнистые материалы, лабораторная установка, механический насос, генератор плазмы, система напуска, внутрикамерное устройство, скорость роста покрытий.

Введение

Плазмохимическая обработка является эффективным, производительным и экологически чистым способом придания функциональных свойств материалам [1], в т.ч. и волокнистым. Использование конкурирующих процессов формирования покрытий и травления позволяет высокоэффективно регулировать поверхностные свойства нитей, тканей, волокнистых и нетканых материалов. Такие технологии используются в текстильной промышленности [2], производстве композиционных материалов [3, 4, 5], фильтров и ряде других сфер.

Основная часть

В ИММС НАН Беларуси спроектирована, изготовлена и эксплуатируется лабораторная установка для ПХО нитей, тканей и нетканых материалов. Она имеет в своем составе вакуумный модуль (от установки УВНИИ), электродную коробку (поз. 10) (внутрикамерное устройство), систему подачи реакционных газов, высоковольтный генератор (поз. 13) для питания тлеющего разряда ($f_{гп} = 32\text{кГц}$) [6], блок управления (поз. 16) и скорости роста покрытия.

Откачка рабочего объема 12 вакуумной системы установки осуществляется с помощью механического (золотникового) насоса 1 с быстротой действия 20 л/с. Время откачки камеры до давления 4 Па – 10 ± 1 мин. Контроль процесса откачки осуществляется с помощью вакуумметров «МЕРАДАТ-ВИТ» 5 и лампами типа ПМТ (на рисунке 1 Р1 и Р2).

Установка оснащается двумя специально изготовленными высоковольтными (до 2 кВ) генераторами (поз. 13) мощностью до 200 Вт с возможностью управления параметрами импульсов. Система подачи реакционного газа состоит из баллонов 2, буферного объема 11, клапанов 17, трубопроводов, а также системы напуска СНА-2 (поз 7), датчика протока SMC PMF5 (поз. 18) и монитора SMC Flow (поз. 4). Установка эксплуатируется в ручном режиме с помощью блока управления (поз. 16).

Контроль скоростей роста формируемых покрытий осуществляется с помощью кварцевых резонаторов с частотой $f_K : 2 \dots 8$ МГц и частотомера ЧЗ-81/1 (МНИПИ) (поз. 8).

Контроль электрических параметров генератора плазмы (поз. 13) реализован с использованием осциллографа (поз. 15), который связывается с ПК или ноутбуком (поз. 14) для записи данных.

Предусмотрена возможность широкого варьирования технологических параметров (мощности генератора, давления газов, скорости их протока) и сред. Реализуема последовательная обработка в различных газах или их смесях в различных пропорциях. Созданы возможности для эффективной ПХО как токопроводящих, так и диэлектрических материалов.

При необходимости установка доукомплектовывается перематывающим устройством и может быть использована для промышленной ПХО углеродных волокон – производства углеродного материала «Белум» (ТУ ВУ 400084698.177) с производительностью порядка 20...25 кг в смену [5, 6].

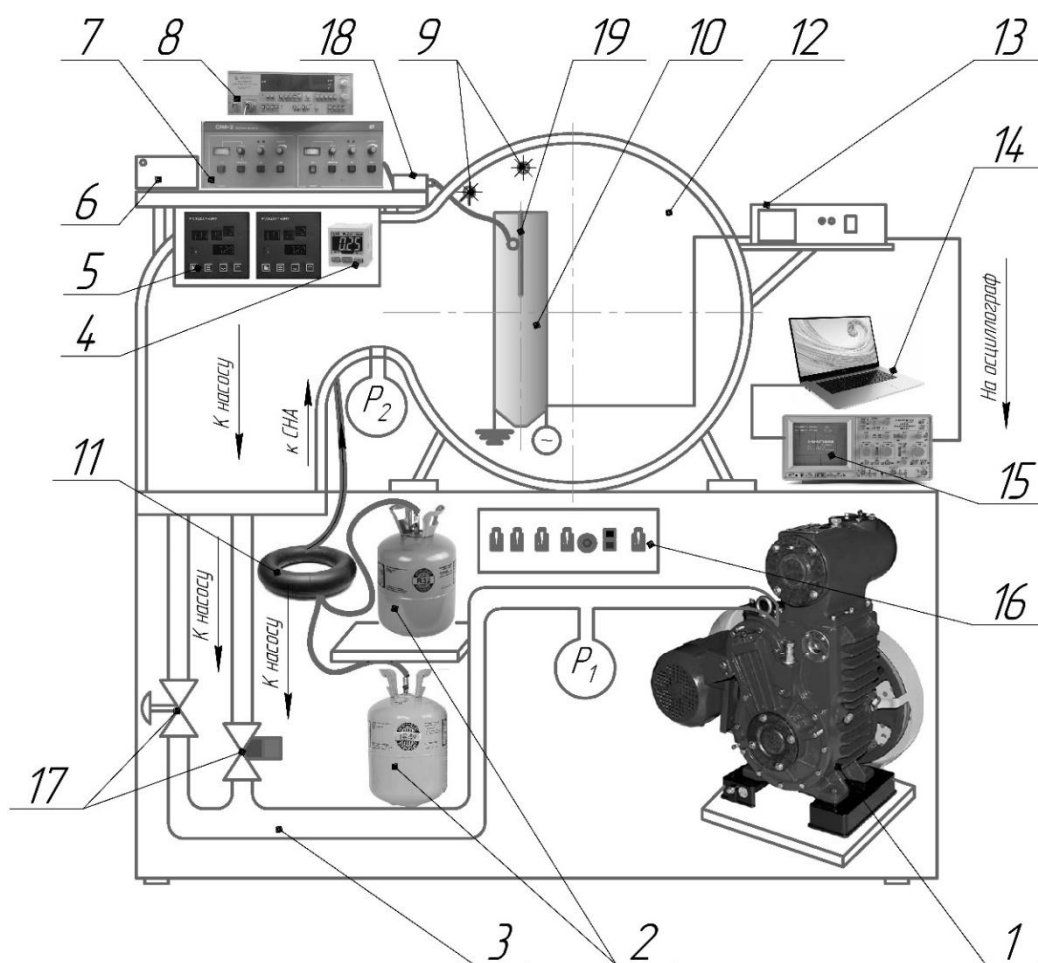


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для ПХО

(1 – насос механический, 2 – баллоны с газами, 3 – вакуумная магистраль, 4 – монитор датчика протока газа, 5 – вакууметры, 6 – блок питания, 7 – система напуска газов, 8 – частотомер, 9 – система освещения, 10 – внутрикамерное устройство, 11 – буферный объем, 12 – рабочая камера, 13 – генератор плазмы, 14 – ноутбук, 15 – осциллограф, 16 – панель управления, 17 – клапаны вакуумной магистрали, 18 – датчик расхода газа, 19 – обрабатываемый фрагмент ткани.)

Технические характеристики установки отражены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики лабораторной установки для плазмохимической обработки волокнистых материалов

№	Наименование параметра, единица измерения	Значение
-	Насос	-
1	- тип	Механический золотниковый
2	– производительность откачки, л/с	20
3	– скорость откачки рабочего объема камеры до 4 Па, мин	10±1
4	Наименьшее достигаемое давление в рабочей камере, Па	2
-	Скорость напуска газов, л/мин	-
5	– минимальная	0,1
6	– максимальная	5
7	Количество каналов напуска газа, шт	2
8	Наибольшая сменная производительность при производстве углеродного материала «Белум», кг	20...25

Литература

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. – М.: Мир, 1988. – 376 с.
2. Zille A., Oliveira F. R., Souto A. P. Plasma treatment in textile industry //Plasma processes and Polymers. – 2015. – Т. 12. – №. 2. – С. 98-131.
3. Шелестова, В.А. Конструкционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и модифицированных углеродных волокон // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Гомель, 2002.
4. Гарифуллин, А. Р. Регулирование комплекса свойств технического текстиля из углеродных волокон для производства композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2017. – Т. 40. – №. 47. – С. 48.
5. Гракович, П. Н. Эффективный антифрикционный материал «Суперфлувис» для использования в компрессоростроении // Технические газы. – 2006. – №. 3. – С. 68-72.
6. Гракович, П. Н., Толстопятов Е. М., Иванов Л. Ф., Шелестова В. А., Макаренко В. М., Стратанович В. А. Установка для плазмохимической обработки углеродных тканей. IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии //XVI Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия): сборник трудов / Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2021. – С. 101.

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СОЗДАНИЮ МОЩНОГО ПОТОКА ПЛАЗМЫ ОТ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

Г.Х. Тазмеев¹, А.Х. Тазмеев¹, Д.А. Вальтеев¹, А.А. Калеева², Х.К. Тазмеев¹

¹Казанский федеральный университет, Набережночелнинский институт

²Казанский национальный исследовательский технический университет

им. А.Н. Туполева

e-mail: GKTazmeev@kpfu.ru

Проведены исследования по получению потока плазмы с мощностью в десятки киловатт. Особенностью является то, что плазменный поток сформирован от газового разряда с жидким электролитным катодом, который горит в направлении, близком к горизонтальному. Разработан катодный узел, с помощью которого меняется пространственная ориентация газового разряда. Исследован процесс формирования потока плазмы в условиях горения газового разряда внутри камеры со стенками из огнеупорного материала.

Ключевые слова: газовый разряд, электролитный катод, поток плазмы.

Введение

Газовые разряды с жидкими электролитными электродами перспективны для многих практических приложений [1-3]. Они используются в технологиях обеззараживания воды, синтезе различных функциональных материалов, плазменной активации жидких реагентов. Область их применения продолжает расширяться. Жидкий электролит, используемый в качестве катода, подвергается интенсивному тепловому воздействию. Электролит испаряется, распыляется, частично поступает в разрядную область и участвует в образовании плазмы. В сильноточных режимах в плазменный столб поступает значительное количество вещества из жидкого катода. Разряд горит в парогазовой среде. Поэтому мощные газовые разряды с жидким электролитным катодом могут быть рассмотрены наряду с дуговыми плазмотронами как источники энергоносителей в плазмохимических процессах, в частности, в плазменной газификации углеродсодержащего сырья. К примеру, в работе [4] показана приемлемость газового разряда с жидким электролитным катодом для переработки отходов полимерных материалов. Однако способы формирования мощных плазменных потоков в газовых разрядах с жидкими электролитными электродами еще далеки от совершенства. Возникают вопросы, связанные с конструктивным исполнением генератора плазмы, вводом реагентов в плазму и т.д.

В классическом варианте разряд зажигается над жидким электродом. Плазменный столб имеет вертикальную ориентацию. Такая конфигурация разряда затрудняет формирование плазменного потока в других направлениях, кроме вертикального. Требуются технические решения, которые позволяют формировать другую геометрию разряда. Оригинальный подход к этой проблеме экспериментально опробован в работе [5]. Авторами разработан катодный узел с использованием пористого огнеупорного материала. Электролит подавался во внутреннюю полость катодного узла и частично поступал через пористую стенку в разрядный промежуток. Такой катодный узел, был назван «пористым электролитным катодом», сокращенно ПЭК. С помощью ПЭК получены разряды

с горизонтальной ориентацией плазменного столба. При такой ориентации газового разряда существенно проще становится ввод жидких и твердых реагентов в поток плазмы. В связи с этим, целью данной работы явилось разработка катодного узла с пористой вставкой для создания потока плазмы с мощностью в десятки киловатт.

Катодный узел с пористой вставкой

На рис. 1а схематично изображен катодный узел. Его конструктивной особенностью является то, что он снабжен пористой вставкой 3, выполненной из огнеупорного материала. Пористость составляет около 60 %. Пористая вставка 3 имеет толщину $b = 5$ мм. Для увеличения пропускной способности она перфорирована. В ней выполнены отверстия 5 с диаметром 0,3 мм. Электролит протекает по зазору, образованному между графитовым токоподводом 2 и пористой вставкой 3. Ширина зазора $\Delta = 1$ мм. Часть электролита вытекает через перфорационные отверстия 5. Частично электролит просачивается через пористое тело вставки 3. Электролит, выступающий на наружную поверхность, становится жидким катодом. На рис. 1б приведено фото разряда, полученного с использованием данного катодного узла.

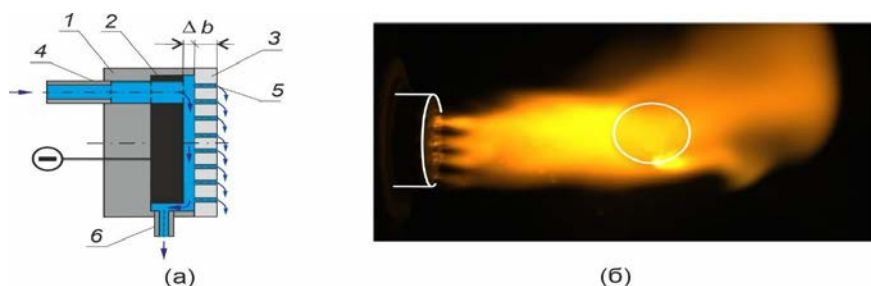


Рисунок 1. Катодный узел (а) и фото газового разряда (б).

1 – корпус; 2 – токоподвод; 3 – пористая вставка; 4 – штуцер подвода электролита; 5 – перфорационное отверстие; 6 – штуцер отвода электролита. На фото белыми линиями обозначены контуры катодного узла и торца цилиндрического анода.

Экспериментальная установка и методы исследований

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки для исследования газового разряда.

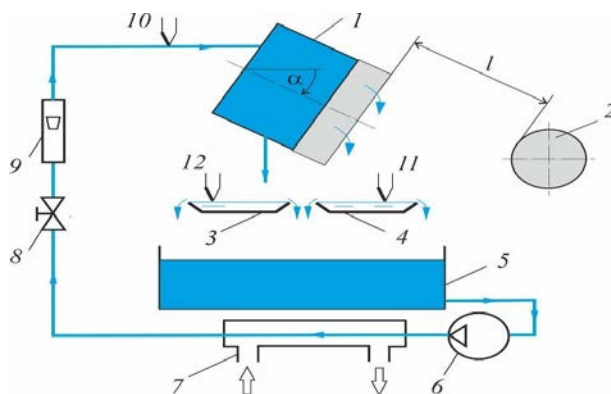


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки.

1 – катодный узел; 2 – анод; 3 и 4 – кюветы; 5 – резервуар; 6 – гидронасос; 7 – теплообменник; 8 – вентиль; 9 – ротаметр; 10, 11 и 12 - термопары.

Катодный узел 1 устанавливался под различными углами α к горизонту. Межэлектродное расстояние l менялось в пределах 3-7 см. Анод 2 был изготовлен из медного стержня с диаметром 25 мм, и он охлаждался водой. Электролит циркулировал с помощью гидронасоса 6 через теплообменник 7 . Расход электролита m через катодный узел устанавливался с помощью вентиля 8 и контролировался поплавковым ротаметром 9 . В катодном узле течение электролита разделялось на два потока: внутренний (по зазору) и наружный (текущий по наружной поверхности пористой вставки). Массовые скорости этих потоков, соответственно m_1 и m_2 , определялись отдельно. Внутренний и наружный потоки электролита стекали в разные мерные емкости. Измерения проводились не менее 5 раз в каждом токовом режиме ($I = const$) горения разряда. Продолжительность горения разряда в режимах $I = const$ составляла 10 минут. Фиксировалась убыль электролита, которая происходила за это время в гидросистеме. Вычислялась массовая скорость убыли электролита G . Она принималась за массовую скорость потока плазмы.

Мощности тепловых потерь на нагрев электролита определялись калориметрическим методом.

$$Q_1 = c \cdot m_1 \cdot \Delta t_1; \quad (1)$$

$$Q_2 = c \cdot m_2 \cdot \Delta t_2. \quad (2)$$

Жидким электролитным катодом служили водные растворы хлорида натрия с удельной электрической проводимостью σ в пределах 10-15 мСм/см. Такие водные растворы наиболее полно удовлетворяют требованиям к электролитному катоду в сильноточных режимах горения разряда.

Источником питания служил трехфазный двухполупериодный выпрямитель с напряжением на выходе 2100 В.

Результаты экспериментов и их анализ

Вольтамперные характеристики газоразрядного устройства получились возрастающими (рис. 3а). Такой результат является положительным фактором, т.к. способствует стабильному горению разряда. При этом в цепи электрического питания можно не использовать балластный резистор. Соответственно, можно снизить потери энергии.

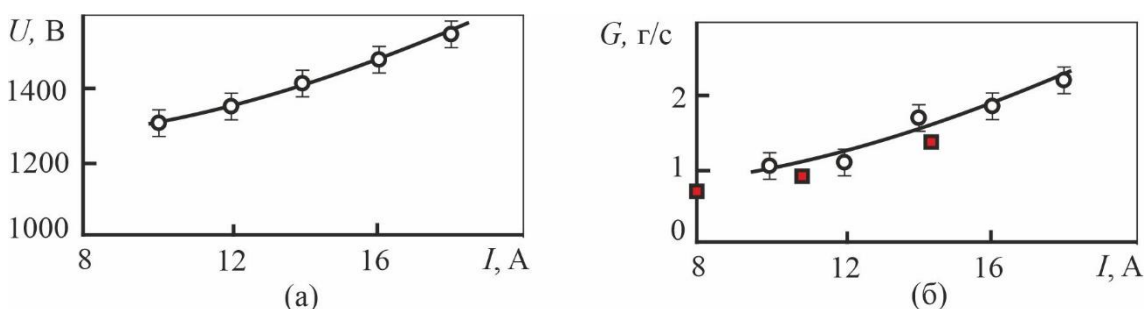


Рисунок 3. Вольтамперная характеристика (а) и зависимость массовой скорости убыли электролита от тока. $m = 15$ г/с; $\alpha = 15^\circ$; $l = 6$ см. Закрашенные квадраты – [6].

Как и ожидалось при повышении тока массовая скорость убыли электролита увеличивалась практически линейно (рис. 3б). Такая закономерность фиксируется в сильноточных режимах горения разряда [6]. Влияние пористой вставки на

убыль электролита незначительно. Это видно из сравнения полученных результатов с экспериментальными данными работы [6].

Несколько неожиданный результат был получен при измерениях расхода электролита через катодный узел во время горения разряда. Оказалось, что разрядный ток влияет на течение электролита внутри катодного узла. Как видно из графиков, представленных на рис. 4а, при повышении тока массовая скорость внутреннего потока уменьшалась, а наружного потока – увеличивалась. Возможно, причиной такого перераспределения потоков электролита является выделение газообразного водорода на поверхности графитового токоподвода.

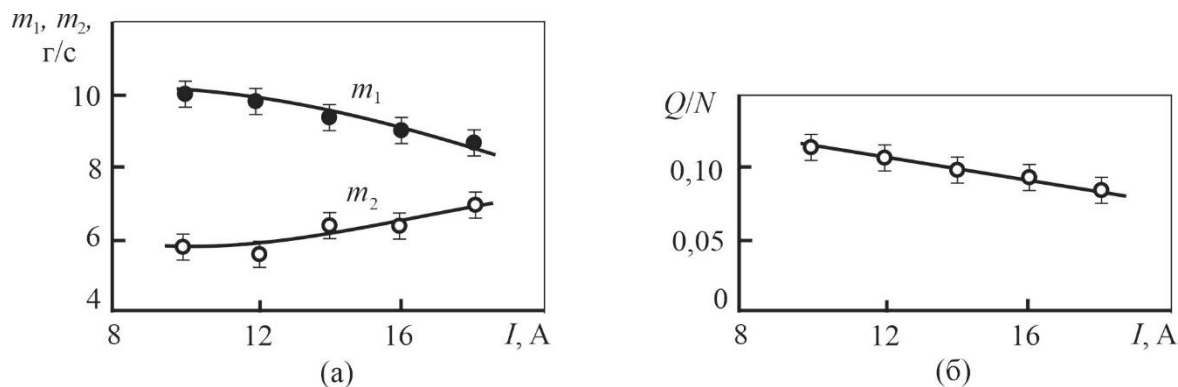


Рисунок 4. Массовые скорости внутреннего (m_1) и наружного (m_2) потоков электролита (а) и отношение тепловых потерь на катоде к полной мощности (б).

Наружный поток электролита нагревался сильнее, чем внутренний. Соответственно, потери тепла на нагрев электролита в наружном потоке получились намного больше, чем во внутреннем. При этом суммарная мощность тепловых потерь Q через катодный узел была сравнительно мала. В исследованном диапазоне токов она составляла небольшую часть мощности, затрачиваемой на создание разряда (рис. 4б). К примеру, при $I = 16$ А потери через катод не превышали десятой доли от общей мощности разряда N . При повышении тока доля потерь тепла через катод уменьшалась в энергетическом балансе.

Выводы

Получен поток плазмы с мощностью в пределах 15-25 кВт. Экспериментально показана возможность изменения ориентации плазменного потока в пространстве с применением пористой вставки на катодном узле. Установлены закономерности нагрева электролита в катодном узле с пористой вставкой.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - МК-111.2022.1.2.

Литература

1. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis. Applied Spectroscopy Reviews. – 2007. – V. 42. – P. 573–604
2. Хлюстова А. В., Сироткин Н. А., Титов В. А., Кузьмичева Л. А. // Прикладная физика. – 2016. – № 6. – С. 25-31.

3. Салеева Л.Р., Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Чернышев Д.В. // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. – 2019. – Т. 1. № 10. – С. 483-486.
4. Фридланд С.В., Тазмеев А.Х., Мифтахов М.Н. // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 6. – С. 10-15.
5. Тазмеев Х.К., Тазмеев Б.Х. // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. № 4. – С.107-114.
6. Tazmееv Kh.K., Arslanov I.M., Tazmееv G.Kh. // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V. 567. – P. 012001.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.И. Тептина, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский, Ю.В. Харапудько

Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: teptinaalyona@gmail.com

Исследовано влияние высокочастотной плазменной модификации на изменение коэффициента поверхностного натяжения полимерных пленок на основе полипропилена и полиэтилентерефталата. Плазменная обработка в плазмообразующих газах аргоне или воздухе приводит к повышению коэффициента поверхностного натяжения исследуемых образцов на 50–87%, что способствует повышению их адгезионных свойств и может быть использовано для получения полимерных материалов с барьерными покрытиями, характеризующихся высокой адгезионной прочностью.

Современные упаковочные материалы должны отвечать ряду требований, среди которых обеспечение защиты упакованной продукции, а также экономичность и технологичность их производства, позволяющие организовать выпуск материалов, конкурентоспособных на внутреннем и внешних рынках. Упаковка на основе полимерных пленок в настоящее время занимает лидирующие позиции, что связано с доступностью сырья и возможностью получать материалы с широким диапазоном свойств. Использование в упаковочных материалах слоев с барьерными свойствами позволяет существенно ограничить проникновение кислорода и паров воды, что приводит к торможению биохимических процессов внутри упаковки и позволяет увеличить срок хранения продуктов и изделий, а также сократить использование различных консервантов [1].

Известны различные подходы для получения барьерных пленок, при этом одним из перспективных методов является использование нанокompозитных покрытий. Использование нанонаполнителей позволяет получать на основе коммерчески доступных видов полимеров пленки и покрытия, которые обладают барьерными свойствами, сопоставимыми с характеристиками высокоплотных и дорогостоящих традиционных барьерных полимеров [2].

Важную роль при производстве материалов, полученных путем нанесения покрытий, играет адгезионное взаимодействие между материалом подложки и функциональным покрытием. Для повышения свободной поверхностной энергии полимерных материалов используются различные методы, среди которых одним из перспективных методов регулирования поверхностных свойств полимерных материалов является обработка в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления [3, 4].

В качестве объектов исследования выбраны полимерные пленки на основе полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТ) производства ООО «Данафлекс-Нано», г. Казань. Плазменная модификация материалов осуществлялась в модульной плазменной установке (ООО «Ферри Ват», г. Казань) [5]. Для установления закономерностей воздействия режимов ВЧ плазменной модификации на поверхностные свойства полимерных пленок варьировали мощность разряда 0,4–2,4 кВт; время обработки 1–10 мин; давление

в рабочей камере 10–30 Па; расход плазмообразующего газа аргона или воздуха 0,01–0,04 сссм.

Для исследования влияния ВЧ плазменной модификации на поверхностные свойства образцов ПП и ПЭТ пленок определяли коэффициент поверхностного натяжения (мН/м), эквивалентный свободной поверхностной энергии, с использованием маркеров со стандартными чернилами с известными значениями поверхностного натяжения от 30 до 60 мН/м с шагом 2 мН/м по ASTM-D-2578.

Результаты влияния ВЧ плазменной модификации на изменение коэффициента поверхностного натяжения полимерных пленок представлены на рисунке 1.

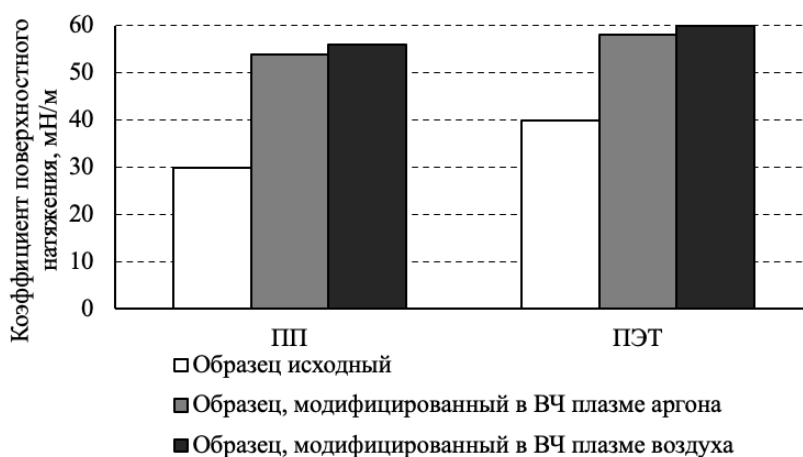


Рисунок 1 – Влияние ВЧ плазменной модификации на изменение коэффициента поверхностного натяжения полимерных пленок

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для образцов после плазменной модификации в плазмообразующих газах аргоне или воздухе наблюдается повышение коэффициента поверхностного натяжения на 50–87 % по сравнению со значениями данного показателя для исходных немодифицированных образцов. При этом необходимо отметить, что из-за ограничения методики по максимальному значению поверхностного натяжения, реальное значение данного параметра для модифицированного образца ПЭТ пленки может находиться за границами 60 мН/м. Повышение коэффициента поверхностного натяжения способствует улучшению адгезионных свойств полимерных пленок, а полученные результаты могут быть использованы для получения материалов с барьерными покрытиями, характеризующихся высокой адгезионной прочностью.

Литература

1. Вольфсон С.И. Барьерные свойства пленок на основе нанокompозитов / С.И. Вольфсон, Р.М. Гарипов, Н.А. Охотина, Л.Ю. Закирова, А.А. Ефремова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 128-132.
2. Маслов В.В. Адгезионные и барьерные свойства пленочных полимерных нанокompозитов / В.В. Маслов, В.П. Юркинский, Н.А. Егоров // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 11. – С. 1664-1671.
3. Тимошина Ю.А. Применение ВЧ плазмы пониженного давления для повышения адгезии синтетических материалов к полимерным связующим и металлическим покрытиям / Ю.А. Тимошина, И.И. Морозова, Ю.В. Харापудько, А.Е. Карноухов и др. // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2021. – №4. – С. 143–149.

4. Харапудько Ю.В. Анализ структурных изменений модифицированных полиэтиленовых пленок методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Ю.В. Харапудько, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский // Технологии и качество. – 2022. – № 1(55). – С. 5–11.
5. ООО Ферри Ват [Электронный ресурс]. URL: <https://ferryvatt.ru/> (дата обращения: 23.10.2021).

ЭЛЕКТРОННЫЙ АНСАМБЛЬ В АРГОНЕ: ДВУХЧЛЕННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА И МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО (СРАВНЕНИЕ)

Д. Терешонок^{1*}, Т. Чернышев¹

¹Объединённый Институт Высоких Температур РАН

e-mail: * tereshonokd@gmail.com

e-mail: thunarux@gmail.com

В работе рассматривается функция распределения энергий (ФРЭ) электронного ансамбля в аргоне субатмосферного давления в условиях пренебрежимой степени ионизации. Цель исследования – сравнение ФРЭ, рассчитанных двумя принципиально разными методами: решением уравнения Больцмана в двухчленном приближении (ТТВ) и методом Монте-Карло (МСС). Сравнились установившиеся стационарные решения. Определена область параметров, где МСС и ТТВ решения совпадают с точностью 5-10%.

Ключевые слова: Уравнение Больцмана, кинетика плазмы, функция распределения, двухчленное приближение, метод Монте-Карло.

Введение

В условиях малой степени ионизации и при наличии электрического поля, частота электрон-электронных кулоновских рассеяний много меньше, чем частота потерь энергии и импульса в результате взаимодействия с тяжёлыми частицами фонового газа. В результате не происходит термализации электронной компоненты, и она приобретает специфическую неравновесную функцию распределения по скоростям (ФРС). Для расчёта такой ФРС используется кинетическое уравнение Больцмана (ВКЕ, [1, 2]).

В общем случае, решение неоднородного, зависящего от времени уравнения Больцмана требует дискретизации ФРС на трёхмерной сетке в пространстве скоростей (в каждой точке пространства). Это вычислительно-сложная задача. В связи с этим, на практике применяют ряд приближений, позволяющих с приемлемой точностью аппроксимировать физические процессы. Можно разбить подходы к решению уравнения Больцмана на два типа: детерминированный и стохастический.

В случае не очень больших электрических полей (когда дрейфовая скорость много меньше теплового разброса) возможно разложение ФРС в ряд полиномов Лежандра, ограничиваясь первыми двумя членами [3, 4]. Это двухчленное приближение (ТТВ), что широко используется на практике. В рамках этого подхода, ФРС разбивается на изотропную (f_0) и анизотропную (f_1) части, для которых выписывается соответствующая система уравнений.

В рамках стохастического подхода, ФРС аппроксимируется конечной суммой случайных величин $f(v, t) \rightarrow 1/N \sum_i \delta(v-v_i(t))$, $i \in 1..N$ [5]. Где каждое слагаемое аппроксимирует большую группу реальных частиц с близкими скоростями (макрочастицу). При условии, что длина свободного пробега много больше характерного радиуса взаимодействия, а время взаимодействия много меньше времени между столкновениями, эволюцию системы макрочастиц можно разбить на два независимых шага: конвективный (ускорение в электрическом поле) и столкновительный (малые поправки к ФРС). Для случая большого отношения масс электронов и частиц фонового газа и малой степени ионизации,

ФРС фонового газа можно пренебречь. Тогда, вероятности на каждом шаге эволюции системы разыгрываются с помощью протока Пуассона. Это метод Монте-Карло-столкновений (МСС).

Постановка задачи

Рассматривается модельная задача о функции распределения электронов в аргоне при давлении 0.1 атм. Степень ионизации считается пренебрежимо малой, т. е. кулоновское рассеяние практически отсутствует. Электрическое поле (статичное или синусоидальное) считается заданным внешне. Пространственные градиенты так же отсутствуют, т. е. рассматривается однородная среда (нуль-мерная задача). Учитывается 11 уровней возбуждения из основного состояния и однократная ионизация.

Результаты

Расчёт стартовал с холодного электронного ансамбля с максвелловским распределением ($T_0=0.5$ eV). Через некоторое время после начала расчёта, электронная температура прекращала расти и стабилизировалась около некоторого значения T_{eq} . Характерная зависимость температуры от времени может быть аппроксимирована следующей формулой $T(t) \approx T_0 + (T_{eq} - T_0) \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$. Характерное время τ зависит от приложенного электрического поля и варьируется от ~ 25 нс (для 62.5 В/см) до ~ 6 пс (для 25 кВ/см).

Результаты расчёта в рамках ТТВ и МСС-приближений сходятся в ограниченном диапазоне приведённых электрических полей: $E/n \in 9.3 \div 465$ Td. В области слабых полей наблюдаются значительные отличия и в изотропной и, особенно, в анизотропной компонентах. МСС-решение характеризуется намного более выраженным высокоэнергетичным «хвостом» изотропной компоненты и демонстрирует меньшую анизотропию.

В больших полях, решения начинают лучше совпадать (температура, частота упругих столкновений, форма изотропной и анизотропной компонент). Однако, пока приложенное поле недостаточно велико, МСС-метод не позволяет адекватно оценить частоты неупругих процессов из-за спорадического характера высокоэнергетичного «хвоста» распределения, связанного с конечным размером ансамбля макрочастиц.

В режиме сильного приведённого поля нарушается условие малости дрейфовой скорости, заложенное в ТТВ. Это проявляется в том, что анизотропная компонента становится сравнима с изотропной. Однако, это происходит только в области высокоэнергетичного «хвоста» распределений, и практически не оказывает эффекта на интегральные характеристики (температуру и частоты). Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-79-30062.

Литература

1. W. P. Allis. Handbuch der Physik. Berlin: Springer, 1956.
2. Byung Chan Eu. Boltzmann kinetic equation. In Kinetic Theory of Nonequilibrium Ensembles, Irreversible Thermodynamics, and Generalized Hydrodynamics, pages 61–136. Springer International Publishing, 2016.
3. L. C. Pitchford, S. V. O'Neil, and J. R. Rumble. Extended Boltzmann analysis of electron swarm experiments. Physical Review A, 23(1):294, 1981, doi:10.1103/PhysRevA.23.294.
4. William P. Allis. Semidivergence of the Legendre expansion of the Boltzmann equation. Physical Review A, 26(3):1704, 1982, doi:10.1103/PhysRevA.26.1704.
5. S. Longo. Monte Carlo simulation of charged species kinetics in weakly ionized gases. Plasma Sources Science and Technology, 4(15):S181–S188, 2006, doi:10.1088/0963-0252/15/4/s04.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕДАХ

Г.И. Трифонов¹, С.Ю. Жачкин²

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»¹,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»²

e-mail:trifonov_gi@mail.ru

В работе представлены результаты работ, посвященных распространению нестационарных волн в процессе плазменного напыления и формирования наносимого при этом покрытия. Проанализированы фундаментальные работы ученых, считающихся основоположниками исследуемой темы. Обозначено одно из главных допущений, введенные при проводимых исследованиях, а именно: габаритные размеры пор среды весьма малы в сравнении с расстоянием, на котором значительному изменению претерпевают физико-механические показатели движения частиц материала напыления. Представлены уравнения распространения продольных и поперечных волн при плазменном напылении в многокомпонентных средах (двухкомпонентной и трехкомпонентной). На основе анализа полученных результатов сделан вывод о перспективном направлении по дальнейшему развитию рассматриваемой темы: математическое моделирование распространения поперечных волн в трехкомпонентной среде, при формировании композитного покрытия на обрабатываемой поверхности детали.

Ключевые слова: плазменное напыление, математическое моделирование, продольные и поперечные волны, многокомпонентные среды.

Введение и актуальность

На сегодняшний день в рамках программы импортозамещения все большую популярность на производственных площадях России набирают методы газотермического нанесения покрытий, в частности технология плазменного напыления. Данная технология относится интенсивно развивающемуся научно-технологическому направлению инженерия поверхности [1] и, согласно данным [2], уже нашла применение на ремонтно-восстановительных предприятиях поскольку являются эффективным методом по повышению физико-механических и эксплуатационных характеристик деталей машин и механизмов путем напыления функциональных покрытий с заданными свойствами. При этом темпы по требованиям к качеству наносимых покрытий, выдвигаемые современными авиастроительными производствами, постоянно растут. Следовательно, необходимо проводить научно-исследовательские изыскания по привлечению новых подходов, совершенствованию существующих и разработки новых методов и технологий по напылению защитных покрытий.

Известно [3], что рациональное назначение технологических процессов с их возможной оптимизацией в зависимости от поставленных задач тесно связано с проведением всесторонних теоретических и экспериментальных исследований, протекающих при напылении физических и химических процессов.

Опубликована серия работ, посвященных теоретическим исследованиям и построению математических моделей на основе распространения нестационарных

волн в многокомпонентных средах в процессе плазменного напыления [4-7]. На текущем этапе исследований возникает интерес по обобщению полученных результатов с целью получения комплексной математической модели процесса плазменного напыления.

Такая модель, с соответствующим набором входных и выходных параметров будет полезна для анализа закономерностей формирования функциональных покрытий.

Обобщение полученных результатов по исследованию нестационарных волн в процессе плазменного напыления, а также рассмотрению особенностей математического моделирования его отдельных этапов и составляет цель данной работы.

Основная часть

Еще с середины прошлого века исследуется природа возникновения и распространения продольных и поперечных волн в многокомпонентных средах, в частности, обсуждается вопрос распространения двух типов продольных акустических волн в средах, содержащих «открытые» поры [8]. Я.И. Френкелем и М.А. Био в работах [9] уделено большое внимание описанию аспектов распространения двух типов волн сжатия в среде, состоящей из скелета и флюида. Детальный анализ различных акустических характеристик Р-волн 1-го и 2-го рода детально исследован авторами В. Н. Николаевским [10], Косачевским Л. Я. [11] и развивается далее рядом специалистов в настоящее время, такими как Поленов В.С. и Кукарских Л.А.

Для исследования распространения нестационарных волн при плазменном напылении при проводимых исследованиях были введено допущения, что габаритные размеры пор среды весьма малы в сравнении с расстоянием, на котором значительному изменению претерпевают физико-механические показатели движения частиц материала напыления.

Также необходимо отметить, что разрабатываемые математические модели распространения упругих волн в пористой среде можно представить, как совокупность уравнений [4, 5]:

1) деформации упруго-вязкопластической фазы представлены в виде суммы упругих и пластических;

2) тензор упругих деформаций связан с тензором напряжений обобщенным законом Гука;

3) тензор скорости пластической деформации связан с тензором напряжений локальным условием пластичности и соотношениями ассоциированного закона течения.

В работе [5] были получены уравнения, определяющие продольные и поперечные скорости нестационарных волн при контакте газовой и твердой фаз.

Скорость распространения продольной волны находится

$$G_l^2 = \frac{1}{2(\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2)} \left(\left(\rho_{11}A_2 - 2\rho_{12}A_1 + \rho_{22} \frac{E(1-\nu_1)}{(1+\nu_1)(1-2\nu_1)} \right) \pm \sqrt{D} \right), \quad (1)$$

$$A_1 = (1-m)R_0, \quad A_2 = mR_0 \quad (2)$$

где ρ_{11} и ρ_{22} – эффективные массы фаз; ρ_{12} – коэффициент динамической связи упруго-вязкопластической фазы и газа; E – модуль Юнга; ν_1 – коэффициент Пуассона;

m – пористость; R_0 – модуль сжимаемости газа.

Скорость распространения поперечной волны находится

$$G_t = \sqrt{\frac{E \rho_{22}}{2(1+\nu_1)(\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2)}} \quad (3)$$

По итогам исследования [5] был сделан вывод о том, что составление математической модели на основе распространения упругих волн в двухкомпонентной среде даст основу для детального исследования влияния скоростей продольных и поперечных волн на такие физико-механические и теплофизические параметры, как модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициенты сжимаемости и плотности наносимого покрытия.

В работе [4] было получено уравнение, определяющее скорость поперечной волны, распространяющейся в трехкомпонентной среде:

$$a_t = \sqrt{\frac{(\gamma_{22}\gamma_{33} - \gamma_{23}^2)E}{2(1+\nu)M'(\gamma_{12}\gamma_{13}\gamma_{23} - \gamma_{13}^2\gamma_{22} - \gamma_{11}\gamma_{23}^2 + \gamma_{12}\gamma_{13}\gamma_{23} + \gamma_{11}\gamma_{22}\gamma_{33} - \gamma_{12}^2\gamma_{33})}} \quad (4)$$

$$\sigma'_{11} = \frac{E}{2(1+\nu)M'}, M' = \mu + 2(1-m)R_0^{(2)} + mR_0^{(2)} + 2(1-m)R_0^{(3)} + mR_0^{(3)} \quad (5)$$

где γ_{ij} – величины, характеризующие скачки первых производных напряжений, сил, действующих на исследуемые фазы, а также на скорости перемещения компонент покрытия; μ – коэффициент Ламе; $R_0(2)$, $R_0(3)$ – коэффициенты сжимаемости компонент, заполненных жидкостью и газом.

По итогу исследования [4] была получена математическая модель, описывающая процесс распространения продольной волны в трехкомпонентной среде. Кроме того, были построены графики зависимости скорости распространения продольных волн в материале покрытия от модуля Юнга и коэффициента Пуассона.

Заключение

Представлены основные результаты работ, посвященных распространению нестационарных волн в процессе плазменного напыления и формирования наносимого при этом покрытия.

Перспективным направлением по дальнейшему развитию рассматриваемой темы может являться математическое моделирование распространения поперечных волн в трехкомпонентной среде. В частности, при формировании композитного покрытия на обрабатываемой поверхности детали.

Литература

1. Jorn Larsen-Basse. Surface engineering and the new millennium // Surface Engineering. – 1998. – Vol. 14, No. 2. – P. 81–83.
2. Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И., Оковитый В.А., Громыко Г.Ф. Процессы формирования газотермических покрытий и их моделирование. – Минск: Беларус. Навука. 2011. – С. 357.
3. Харламов М.Ю. Комплексное математическое моделирование процессов плазменно-дугового проволочного напыления покрытий / М.Ю. Харламов, И.В. Кривцун, В.Н. Коржик, А.И. Демьянов // Вестник ЮГУ. – 2015. – № 2 (37). – С. 33–41. URL: [https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnoe-](https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnoe)

- matematicheskoe-modelirovanie-protseessov-plazmenno-dugovogo-provolochnogo-paryleniya-pokrytiy (дата обращения: 09.08.2022).
4. Трифонов Г.И. Математическое моделирование процессов плазменного напыления покрытий трехкомпонентных сред / Г.И. Трифонов, В.С. Поленов, С.Ю. Жачкин // Современные наукоемкие технологии. – № 10. – 2018. – С. 131–136.
 5. Жачкин С.Ю. К вопросу о математическом моделировании процесса плазменного напыления при восстановлении деталей АПК / С.Ю. Жачкин, Г.И. Трифонов, Н.А. Пеньков, А.В. Бирюков // Журнал «Упрочняющие технологии и покрытия». №4 (196). 2021. – С.162–165.
 6. Трифонов Г.И. Распространение волн ускорения в композитных материалах / Г.И. Трифонов, Кукарских Л.А. // Перспективные направления развития финишных и виброволновых технологий: сборник трудов научного семинара технологов-машиностроителей / под ред. В.А. Лебедева; Донской государственный технический университет. – Текст: электронный. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2021. – С. 167–172.
 7. Sharifullin S.N. Modeling of the influence of non-stationary waves in three-component medium in the formation of a plasma jet / S.N. Sharifullin, G.I. Trifonov, S.Yu. Zhachkin // Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – Т. 1328. (012098). DOI: 10.1088/1742-6596/1328/1/012098.
 8. Френкель Я.И. К теории сейсмических и сейсмoeлектрических явлений во влажной почве. Изв. АН СССР. Сер. географ и геоф. – 1944. – Т. 8, № 4.
 9. Biot M. A. Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. I. Low frequency range. J. Acoust. Soc. Am. 1956, 28, 2. – pp. 168–178.
 10. Nikolaevskij V.N. Mechanics of porous and fractured media. – Singapore: World Scientific, 1990.
 11. Косачевский Л. Я. О распространении упругих волн в двухкомпонентных средах. ПММ. – 1959, 23. – № 6. – С. 1115–1123.

СРАВНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДИНАМИКИ ГАЗОВЗВЕСЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ПЛОТНОСТЯМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ

Д.А. Тукмаков¹

ИММ ФИЦ КазНЦ РАН¹,
e-mail: tukmakovda@imm.knc.ru

Работа посвящена математическому моделированию динамики неоднородных электрически заряженных сред. Исследовалась динамика газовзвесей – взвешенных в газе твердых частиц. Математическая модель реализовывала континуальный подход к моделированию динамики неоднородных сред – модель учитывала межкомпонентный теплообмен, силу аэродинамического сопротивления, силу присоединенных масс и динамическую силу Архимеда. Несущая среда описывалась как вязкий, сжимаемый, теплопроводный газ. Уравнения математической модели дополнены начальными и граничными условиями. Система уравнений математической модели интегрирована явным конечно-разностным методом. Для получения монотонной сеточной функции использовалась нелинейная схема коррекции численного решения. Математическая модель дополнена уравнением Пуассона, описывающим электрическое поле, образованное электрически заряженными дисперсными включениями. Уравнение Пуассона интегрировалось конечно-разностными методами на газодинамической сетке. Численно исследовано течение газовзвеси, вызванное движением дисперсных частиц под действием кулоновской силы. Моделировались течения газовзвесей с поверхностной и массовой плотностями электрического заряда. Для поверхностной модели плотности заряда происходит увеличение силы Кулона, действующей на единицу массы газовзвеси при уменьшении дисперсности частиц. Для массовой плотности заряда дисперсность частиц не влияет на удельную силу Кулона, воздействующую на частицах.

Ключевые слова: численное моделирование, плотность зарядов, многофазные среды, электрогидродинамика, краевая задача Коши

Многие природные явления и промышленные технологии связаны с течениями неоднородных сред [1-8]. В ряде случаев возникает необходимость исследования динамики дисперсных потоков, движущихся как под действием аэродинамических сил, так и под влиянием сил электрической природы [4,5, 7,8]. В данной работе моделируется течение среды, представляющей собой электрически заряженную газовзвесь монодисперсного состава. Для описания движения неоднородной среды в данной работе применяется система уравнений динамики двухскоростной и двухтемпературной газовзвеси 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. Объемное содержание является функцией временной и пространственных переменных. Движение несущей среды описывается системой уравнений Навье-Стокса для сжимаемого теплопроводного газа с учетом межфазного силового взаимодействия и теплообмена:

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

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

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

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

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

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

Тензор вязких напряжений несущей среды вычисляется следующим образом:

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

Межфазное силовое взаимодействие описывалось уравнением:

$$F = \frac{3}{4} \frac{\alpha}{(2r)} C_d \rho_1 |u_1 - u_2| (u_1 - u_2) + \alpha \rho_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \right) + 0.5 \alpha \rho_2 \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} - \frac{\partial u_2}{\partial t} - u_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \right) - q_0 \rho_2 \frac{\partial \phi}{\partial x},$$

Функция межфазного силового взаимодействия включает в себя силу аэродинамического сопротивления, силу Архимеда, силу присоединенных масс [1], а также силу Кулона [9]. 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 из уравнения $T_1 = (\gamma - 1)(e_1 / \rho_1 - 0.5(u_1^2)) / R$, где R - газовая постоянная несущей фазы, γ - постоянная адиабаты. 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: $Q = 6\alpha Nu_{21} \lambda (T_1 - T_2) / (2\gamma)^2$. Относительное число Нуссельта - Nu_{21} определяется с помощью известной аппроксимации в зависимости от относительных чисел Маха, Рейнольдса и от числа Прандтля [2]:

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

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

Составляющие силы Кулона на единицу объема газозвеси определяются через ее удельный заряд, объемную плотность твердой фазы и напряженность электрического поля. В правой части уравнения Пуассона содержится плотность заряда газозвеси, отнесенная к абсолютной диэлектрической проницаемости несущей среды [9]:

$$\text{div} E = \frac{\rho_{эл}}{\epsilon \epsilon_0}, \quad E = -\nabla \phi, \quad \Delta^2 \phi = -\frac{\rho_{эл}}{\epsilon \epsilon_0}, \quad \rho_{эл} = \rho_2 \cdot q, \quad \epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36\pi}$$

где q_0 – удельный заряд единицы массы твердой фракции, ϕ – потенциал

электрического поля. Для уравнения описывающего потенциал внутреннего электрического поля задавались граничные условия Неймана на левой части канала и граничные условия Дирихле на правой части канала:

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

На границах расчетной области задавались граничные условия Дирихле для скоростей несущей и дисперсной компоненты и граничные условия Неймана для остальных функций [2,4-8]:

$$\begin{aligned} u_1(t, 1) &= 0, & u_2(t, 1) &= 0, \\ u_1(t, n) &= 0, & u_2(t, n) &= 0, \\ \rho_1(t, 1) &= \rho_1(t, 2), & \rho_2(t) &= \rho_2(t, 2), \\ \rho_1(t, n) &= \rho_1(t, n-1), & \rho_2(t, n) &= \rho_2(t, n-1), \\ e_1(t, 1) &= e_1(t, 2), & e_2(t, 1) &= e_2(t, 2), \\ e_1(t, n) &= e_1(t, n-1), & e_2(t, n) &= e_2(t, n-1). \end{aligned}$$

Моделируемая физическая область в переменных (x, t) отображается на единичный интервал $[0, 1]$ в обобщенных координатах (ξ, t) . Предполагается, что $\xi = \xi(x)$, $\partial/\partial x = (\partial\xi/\partial x)\partial/\partial\xi$; J - якобиан преобразования координат, $J = \partial\xi/\partial x$. Уравнение Пуассона, записанное в обобщенных координатах, имеет вид:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} = \rho_2 q_0 \quad (6^*)$$

Уравнение (6*) интегрировалось методом прогонки [10]. Разбиение отрезка составляло $N=1000$. Шаг по времени вычислялся из условия типа Куранта-Леви-Фридрихса [12].

Система уравнений динамики многофазной среды (1)-(5) решалась явным конечно-разностным методом Мак-Кормака [12]. Шаг по времени вычислялся, исходя из условия Куранта-Фридрихса-Леви [12]. Монотонность решения достигалась с помощью применения схемы коррекции [11] после перехода с n -го на новый временной слой $t = tn+1$. Алгоритм численного решения системы уравнений математической модели был реализован на языке Fortran.

Литература

1. Нигматулин, Р.И. Динамика многофазных сред. Ч.1 / Р.И. Нигматулин. – М.: Наука, 1987. – С. 464.
2. Кутушев, А.Г. Математическое моделирование волновых процессов в аэродисперсных и порошкообразных средах / А.Г. Кутушев. – СПб.: Недра, 2003. – С. 284.
3. Федоров, А.В., Фомин, В.М., Хмель, Т.А. Волновые процессы в газовзвесьях частиц металлов / А.В. Федоров, В.М. Фомин, Т.А. Хмель. – Новосибирск, 2015. – С. 301.
4. Тукмаков, А.Л., Тукмаков, Д.А. Генерация акустического возмущения движущейся заряженной газовзвесью / А.Л. Тукмаков, Д.А. Тукмаков // Инженерно-физический журнал. – 2018. – №5. – С. 1207-1213.
5. Тукмаков, Д. А. Численное моделирование колебаний электрически заряженной гетерогенной среды, обусловленных межкомпонентным взаимодействием / Д.А. Тукмаков // Известия вузов прикладная нелинейная динамика. – 2019. – № 3. – С. 73-85.

6. Тукмаков, Д.А. Численное моделирование движения и отражения ударных волн высокой интенсивности в неоднородной среде / Д.А. Тукмаков // Физика и техника высоких давлений. – 2019. – №4. – С. 18-26.
7. Тукмаков, Д.А. Численное моделирование ударно-волнового течения в нейтральной и электрически заряженной газовзвесах / Д.А. Тукмаков // Advanced science. – 2019. – №4. – С. 16-22.
8. Тукмаков, Д.А. Численное исследование влияния электрического заряда дисперсной фазы на параметры отражения ударной волны при распространении ударных волн из запыленных сред в однородный газ / Д.А. Тукмаков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2019. – №4. – С. 121-131.
9. Сальянов, Ф.А. Основы физики низкотемпературной плазмы, плазменных аппаратов и технологий. / Ф.А. Сальянов. – М.: Наука, 1997. – 240 с.
10. Вержбицкий, В.М. Основы численных методов. / В.М. Вержбицкий. – Москва: «Высшая школа», 2002. – 840 с.
11. 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.
12. Fletcher, C.A. Computation Techniques for Fluid Dynamics / C.A. Fletcher. – Berlin: Springer-Verlang Berlin, 1988. – P. 502.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ МЕТАЛЛОСодержаЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АНТИСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хайруллов Д.А., Каримов К.Н., Вознесенский Э.Ф.,
Карноухов А.Е., Тимошина Ю.А., Гребенщикова М.М.,
Антонова М.В., Желонкин Я.О., Когогин Е.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68*

** ООО «ФЕРРИ ВАТТ»*

420087, Республика Татарстан, город Казань, ул. Аделя Кутуя, д. 159.

В данной статье рассматриваются перспективы развития методов антистатической обработки материалов и изделий текстильной и легкой промышленности. Рассмотрены методы вакуумно-плазменных покрытий, проведены исследования антистатических свойств полимерных волокнистых материалов.

Ключевые слова: напряженность электростатического поля, антистатические свойства, текстильный материал, натуральная кожа, магнетронное распыление, дуговое испарение, титан, нитрид титана, медь.

This article discusses the prospects for the development of methods for antistatic treatment of materials and products of the textile and light industries. The methods of vacuum-plasma coatings are considered, and the antistatic properties of polymeric fibrous materials are studied.

Key words: electrostatic field strength, antistatic properties, textile material, natural leather, magnetron sputtering, arc evaporation, titanium, titanium nitride, copper.

Актуальность

Для нанесения металлических покрытий на полимерные материалы, в том числе волокнистые актуально применение вакуумно-плазменных методов металлизации. В качестве методов нанесения металлического покрытия на текстильные материалы применяются методы электродугового испарения и магнетронного распыления в вакуумной среде инертных и реакционных газов.

Металлические покрытия широко используются для полимерных пленочных и текстильных материалов. Металлизация текстильных полотен применяется для получения материалов с антистатическими, бактерицидными, электропроводящими, радио отражающими, теплоотражающим и другими специальными свойствами [1, 2].

Нанесение покрытий методами магнетронного распыления и электродугового испарения в текстильной промышленности применяется для придания огнестойкости, радио- и теплоотражения [3].

Целью представленной работы является проведение исследований влияния металлодержащих вакуумно-плазменных покрытий на антистатические свойства полимерных волокнистых материалов.

Проблема статической электризации текстильных материалов связана с высокими диэлектрическими свойствами массовых волокнообразующих полимеров. Электростатическая зарядка текстильных полотен и нитей возникает в технологических процессах перемотки, что вызывает слипание, а в некоторых

случаях, сплавление нитей. Накопление зарядов наблюдается в условиях эксплуатации одежды, обуви, технических текстильных материалов и изделий из них. Статические заряды могут способствовать воспламенению паровоздушных смесей [4].

Таким образом, задача исследования антистатических свойств полимерных волокнистых материалов является актуальной.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны образцы натуральной кожи из шкур овчины по ГОСТ 32077-2013 хромового дубления [5]; ПЭФ ткань и ПЭФ ткань, ламинированная ПЭ пленками [6] (рис. 1.).



Рисунок 1 - Образцы материалов перед нанесением покрытий: а – кожа хромового дубления из шкур овчины; б – ткань полиэфирная.

Металлизация материалов осуществлялась в экспериментальных установках для нанесения тонких металлических покрытий, расположенной на базе ресурсного центра ООО «ФЕРРИ ВАТТ», г. Казань [7]. На образцы натуральной кожи наносились покрытия из титана и нитрида титана путем дугового испарения титановой мишени в атмосфере аргона и азота, соответственно [8]. На ПЭФ ткани и ламинаты с ПЭ пленками наносилось медное покрытие методом магнетронного распыления в атмосфере аргона [9]. Толщина покрытий составляла около 100 нм. Внешний вид обработанных образцов представлен на рис. 2.

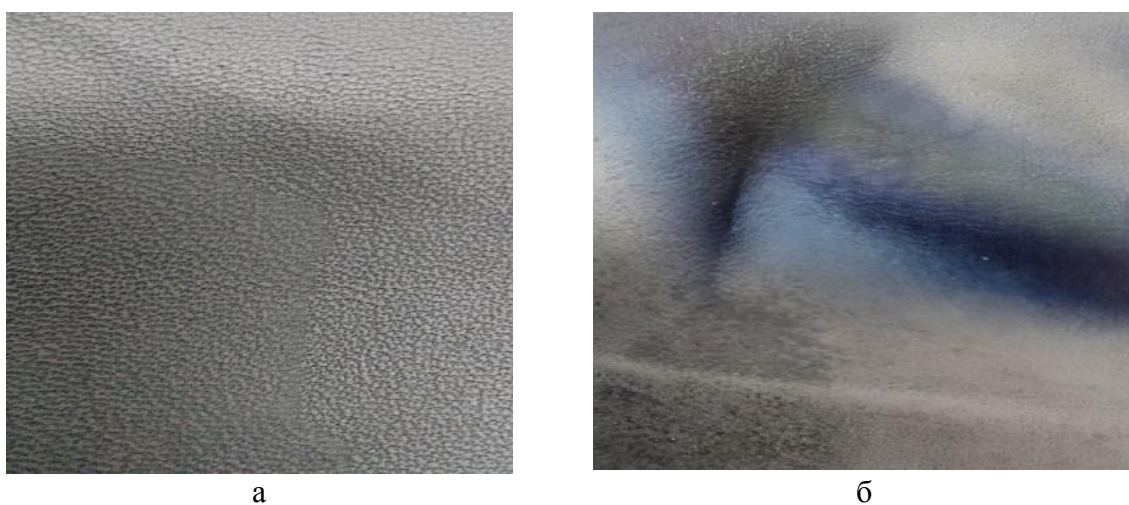


Рисунок 2 - Образцы натуральной кожи с покрытие из: а – титана; б – нитрида титана.

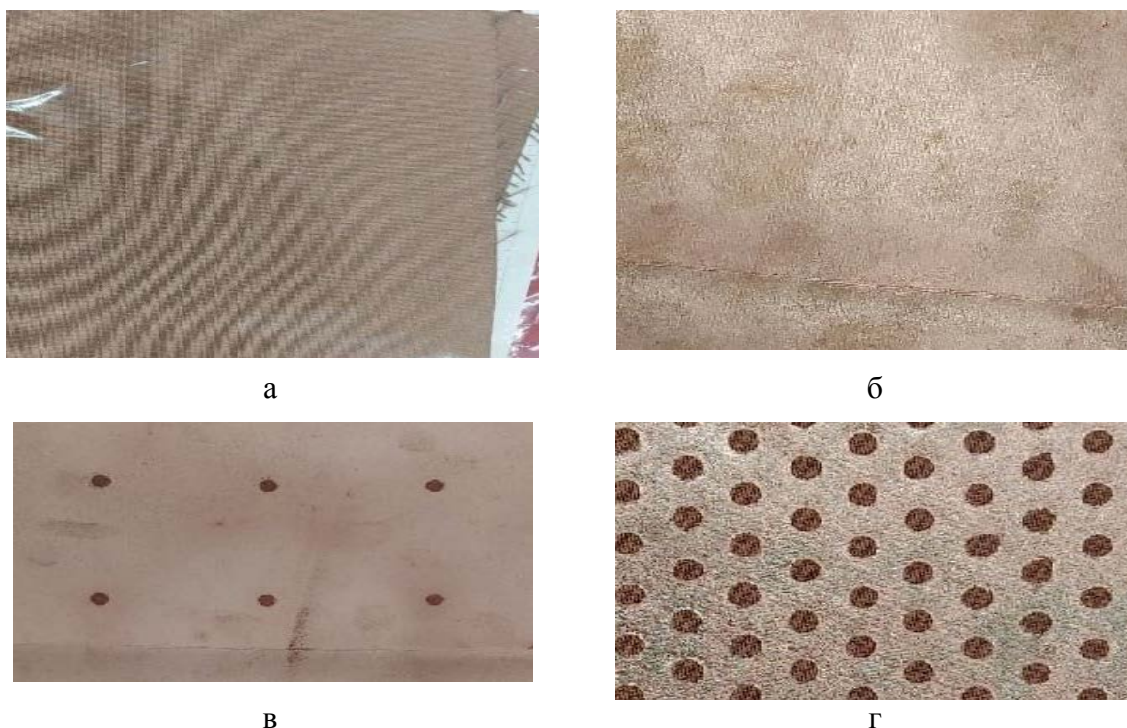


Рисунок 3 - Образцы ПЭФ ткани и ламинатов на ее основе с покрытием из меди:
 а – ПЭФ ткань; ПЭФ ткань, ламинированная сплошной ПЭ пленкой; в – ПЭФ ткань,
 ламинированная ПЭ пленкой с диаметром перфорации 5 мм и регулярностью 50 мм;
 г – ПЭФ ткань, ламинированная ПЭ пленкой с диаметром перфорации 5 мм
 и регулярностью 10 мм

Исследование электростатических свойств материалов проводилось с помощью Универсального измерителя напряженности и потенциала электростатического поля СТ-01 по ГОСТ 32995-2014 «Материалы текстильные. Методика измерения напряженности электростатического поля» [10].

Напряженность электрического поля определялась следующим образом. Все образцы материалов кондиционировались в течение суток в нормальных условиях для контроля влагосодержания. На поверхность плоского металлического электрода помещались поочередно образцы кожи с покрытием из Ti, TiN, ткани и ламинаты с покрытием из Cu. Измерительная пластина устанавливалась по центру образца, при этом стойки-изоляторы упирались в поверхность образца. Проводились измерения напряженности электростатического поля образца (кожа, ткань). Без механического воздействия валиком. Измерительная пластина убиралась с поверхности образца, проводилось механическое воздействие на поверхность прокаткой валика 5 раз вдоль исследуемого образца. Измерительная пластина повторно устанавливалась по центру образца и проводилось повторное измерение напряженности электростатического поля в течение 1 мин после воздействия валиком. Измерение проводилось в 5 точках каждого образца, количество измерений в каждой точке образца – 4. Напряженность электростатического поля на поверхности образца E , кВ/м, вычислялась по формуле:

$$E = E_{\text{в}} - E_{\text{п}},$$

где $E_{\text{в}}$ – максимальное значение напряженности электростатического поля после воздействия на образец валиком, кВ/м; $E_{\text{п}}$ – максимальное значение напряженности электростатического поля в покое, кВ/м [11].

Результаты и их обсуждение

Измеренные значения напряженности электростатического поля образцов натуральной кожи с титансодержащими покрытиями и без представлены на рис. 4.

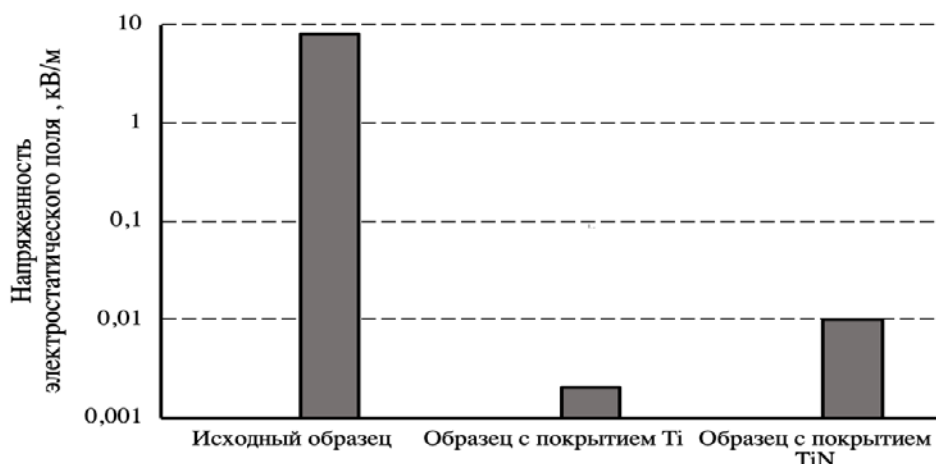


Рисунок 4 - Значения напряженности электростатического поля образцов натуральной кожи.

Значения напряженности электростатического поля образцов ПЭФ тканей и ламинатов с медными покрытиями и без представлены на рис. 5.

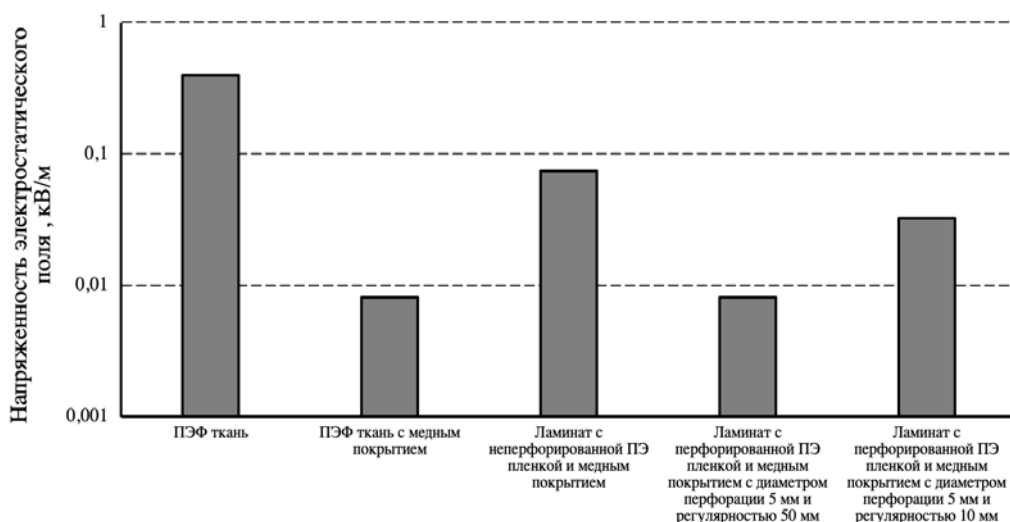


Рисунок 5 - Значения напряженности электростатического поля образцов ПЭФ ткани ламинатов на ее основе.

На основе результатов проведенных исследований (рис. 4) установлено, что натуральная кожа хромового дубления имеет склонность к статической электризации ($E = 7,77$ кВ/м). Нанесение титанового покрытия снижает напряженность электростатического поля примерно в 4000 раз, нанесения покрытия из нитрида титана снижает значения данного показателя примерно в 800 раз. Следовательно, для придания устойчивых электростатических свойств целесообразно применения титановых покрытий. Для комбинирования электростатических и антибактериальных [12] свойств в натуральной коже возможно применение покрытий из нитрида титана.

Результаты, приведенные на рис. 5, показывают, что для придания ПЭФ ткани антистатических свойств целесообразно применение вакуумных покрытий из металлической меди или другого металла с высокой удельной

электропроводимостью, в результате чего напряженность электростатического поля снижается до 50 раз. Эксперименты с ламинацией ПЭФ ткани ПЭ пленками с последующим нанесением медного покрытия не дают однозначного преимущества в достижении электростатических свойств, какое наблюдалось в значениях проводимости и радиоэкранирующей способности подобных материалов [6]. Что может быть связано с особенностями многослойных структур, сочетающих электропроводящие и диэлектрические слои.

Таким образом, экспериментально показано, что для достижения устойчивых электростатических свойств на натуральной коже и синтетических тканях достаточно нанесения покрытий на основе титана, нитрида титана и меди, при этом не требуется формировать на поверхности материала непрерывный электропроводящий слой. Интерес для дальнейших исследований представляет установление влияния толщины и состава металлсодержащих покрытий на электростатические свойства материалов.

Литература

1. Гаппаров, Х.Г. Виды и способы металлизирования текстильных материалов для пошива специальной одежды / Х.Г. Гаппаров, Я.Я. Хомидов, Г.К. Файзиева // Молодой ученый. – 2016. – № 11 (115). – С. 310–313.
2. Харापудько, Ю.В. Полимерные пленочные и текстильные материалы на основе полипропилена и полиэфира с титановым покрытием / Ю.В. Харапудько, А.Е. Карноухов, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский, Н.В. Тихонова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2021. – № 6(396). – С. 161–166.
3. Чебунькина, Т.А. Обоснование технологических параметров получения тканей с металлизированным покрытием специальность 05.19.02 «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Чебунькина Татьяна Алексеевна. – Кострома, 2010. – 137 с.
4. Леб, Л. Статическая электризация. Перевод с английского. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 408 с.
5. ГОСТ 1875-83 Кожа для одежды и головных уборов. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 10 с.
6. Пат. 2763379 РФ. Способ получения электропроводящего металлизированного текстильного материала / Э.Ф. Вознесенский, Ю.А. Тимошина, А.Е. Карноухов, Я.О. Желонкин. Заявл. 18.06.2021; опубл. 28.12.2021.
7. ООО «ФЕРРИ ВАТТ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ferryvatt.ru/> (дата обращения: 23.09.2022).
8. Каримов К.Н. Разработка методики нанесения титановых покрытий на малогабаритные изделия и дисперсные материалы / К.Н. Каримов, Э.Ф. Вознесенский, Ю.А. Тимошина, М.М. Гребенщикова, Н.В. Тихонова, Я.О. Желонкин // Титан. – 2022. – № 2. – С. 33–36.
9. Магнетронная установка ООО «ФЕРРИ ВАТТ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ferryvatt.ru/products/plazmennaya-obrabotka/ionno-plazmennoe-travlenie/plasmamodular-/> (дата обращения: 23.09.2022).
10. ГОСТ 32995-2014 Материалы текстильные. Методика измерения напряженности электростатического поля. – М.: Стандартиформ, 2017. – 5 с.
11. ГОСТ 22261-94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия. – М.: Стандартиформ, 2007. – 35 с.
12. Пат. 2554773 РФ. Материал бактерицидного покрытия / М.М. Миронов, И.Ф. Файзрахманов, И.И. Васильев [и др.] Заявл. 25.02.2014; опубл. 27.06.2015.

ПРИБОРЫ ПЛАЗМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭНЕРГЕТИКИ

Е.В. Штода, А.Ю. Грабовский, И.Ю. Мухараева

Санкт-Петербургский горный университет
e-mail: shtoda.e@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований анизотропной плазмы в рабочих условиях трехэлектродного прибора на базе гелиевого низковольтного пучкового разряда (НПР). Обнаружены новые режимы горения разряда с принципиально различными механизмами токопереноса. В этих режимах измерены энергетические и угловые зависимости функции распределения электронов по скоростям и распределение потенциала в плазме. Показана возможность эффективного управления распределением заряженных частиц с помощью внешнего управляющего электрода. Это позволило реализовать новые режимы горения НПР и в условиях одного прибора совместить функции стабилизатора тока и напряжения в широком диапазоне параметров.

Производство электроэнергии в районах крайнего Севера и Арктики резко отстает от среднего по России и требует существенного увеличения для решения хозяйственных проблем, повышения экспортного потенциала различных отраслей промышленности и качества жизни населения. Важнейшая задача развития Арктического региона и других труднодоступных областей – разработка и создание электронных систем экономичной и экологически чистой энергетики [1].

В настоящее время энергообеспечение промышленных и социальных объектов крайнего Севера осуществляется в основном дизель-генераторными станциями, а теплоснабжение – котельными, работающими на привозном углеводородном топливе. Главный недостаток таких энергосистем – высокая стоимость завозимого топлива, вырабатываемой электроэнергии и тепла [2].

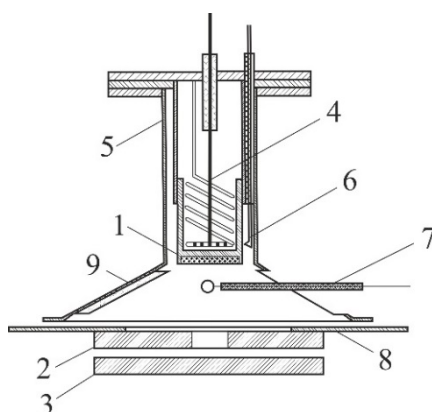


Рис. 1. Конструкция прибора с сужением разрядного канала: 1 – катод; 2 – основной анод; 3 – внешний управляющий электрод; 4 – нагреватель; 5 – тепловой экран; 6 – катодная микротермопара; 7 – зонд; 8 – охранные алундовые изоляторы; 9 – боковой проводящий экран

Один из перспективных путей обеспечения возрастающих потребностей в электроэнергии – разработка ядерных энергетических установок (ЯЭУ), работающих по принципу прямого преобразования тепловой энергии в электрическую [3]. Важное преимущество таких установок – отсутствие промежуточных динамических преобразователей энергии, что позволяет

увеличить КПД, уменьшить номенклатуру комплектующих, упростить демонтаж и рекультивацию территории в конце жизненного цикла ЯЭУ.

Для решения этих задач необходимы эффективные электронные приборы, способные функционировать в условиях высокого уровня радиации и температуры-стабилизаторы тока и напряжения, ключевые элементы, генераторы и т.д. Таким требованиям удовлетворяют только приборы на базе анизотропной плазмы.

Конструкция экспериментального прибора выполнена в виде триода (рис. 1) на базе гелиевого низковольтного пучкового разряда (НПР), включающая: катод с примыкающим к нему конусным экраном, основной анод в виде диафрагмы с отверстием и управляющий электрод (УЭ), расположенный вне зоны разряда.

Исследования выполнены при помощи плоского зонда, теория которого была существенно развита в последние годы [4], что позволило осуществлять прямую диагностику плазмы по второй производной зондового тока в плазме с произвольной степенью анизотропии.

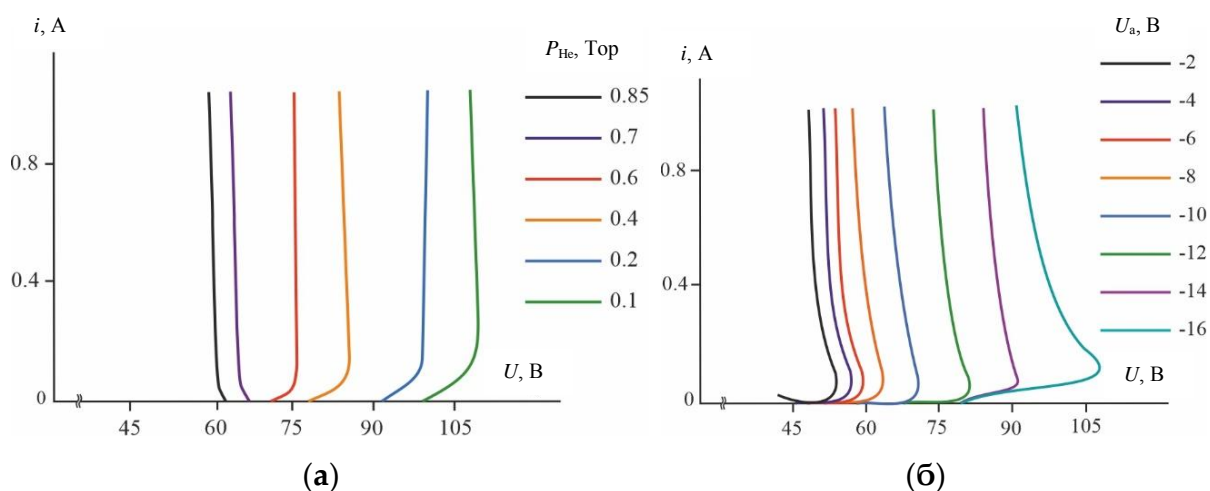


Рис 2. ВАХ промежутка катод-УЭ: (а) при разных давлениях гелия; (б) при разных значениях потенциала на основном аноде; $P_{He}=0,5$ Тор

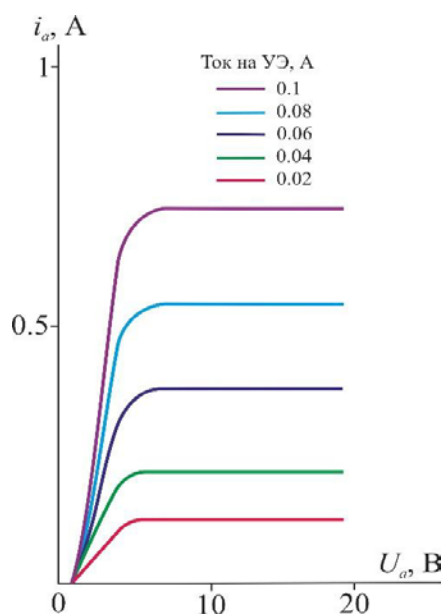


Рис. 3. ВАХ экспериментального прибора в контрагированном режиме; $P_{He}=1$ Тор

Экспериментально обнаружены два режима горения разряда. Если ток на основной анод превышает ток на УЭ, то НПР горит в диффузном режиме, который хорошо изучен экспериментально и теоретически [5, 6]. Известно, что в плазме НПР функция распределения включает две группы электронов – быстрые электроны пучка с энергией порядка 25 эВ и фоновую компоненту в виде тепловых электронов с энергией 1-2 эВ. Распределение потенциала в диффузном режиме формирует потенциальную яму для медленных электронов, тогда как электроны пучка беспрепятственно достигают анода. Помимо этого, потенциалы возбуждения и ионизации гелия велики относительно других инертных газов и паров металлов, что обуславливает доминирующую роль быстрых электронов в процессах возбуждения, ионизации и токопереноса.

ВАХ прибора в этом режиме может быть использована для стабилизации напряжения как в низковольтном, так и в высоковольтном диапазоне. Для этого разряд создают непосредственно между катодом и управляющим электродом через отверстие в основном аноде, на основной анод подают отрицательный потенциал, а регулировку стабилизируемого напряжения в диапазоне от 10 до 100 В осуществляют изменением давления газа-наполнителя либо отрицательного потенциала на основном аноде (рис. 2 а,б).

Если ток на УЭ $i_{yэ}$ превышает ток на основной анод i_a , то картина горения НПР резко изменяется-разряд переходит в контрагированный режим, причем свечение плазмы локализуется вблизи отверстия основного анода. В этом режиме ВАХ прибора приобретают характерный вид (рис. 3), позволяющий использовать трехэлектродный прибор в качестве стабилизатора напряжения. Отметим, что переход из диффузного в контрагированный режим, и соответствующая трансформация вида ВАХ происходят скачкообразно при достижении равенства токов на основной анод и УЭ.

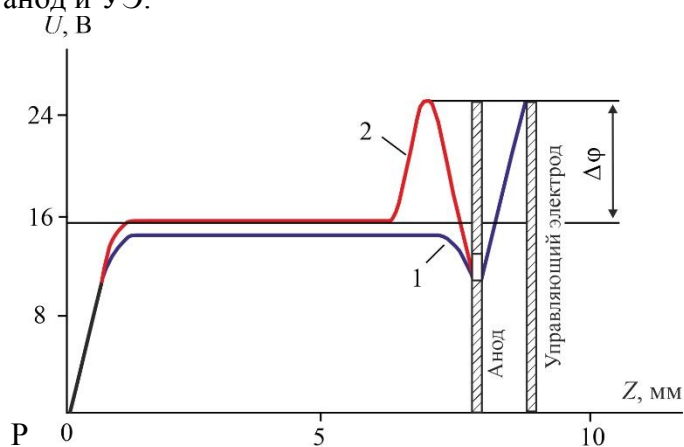


Рис. 4. Распределение по зазору прибора: 1 – вдоль прямой, параллельной оси z вне зоны контракции; 2 – вдоль оси z в зоне контракции; $P_{He} = 2,3$ тор; $i_a = 0,65$ А; $i_{yэ} = 0,04$ А

На основе данных зондовых измерений установлено, что структура функции распределения электронов в контрагированном режиме по сравнению с диффузным существенно не меняется, однако энергия быстрых электронов становится меньше энергии возбуждения гелия, чем объясняется отсутствие свечения в основной части межэлектродного пространства. При этом распределение потенциала существенно изменяется (рис. 4). Видно, что для тепловых электронов по-прежнему существует потенциальная яма, за исключением зоны контракции, где формируется скачок потенциала $\Delta\phi$, связанный с формированием двойного слоя в окрестностях анодного отверстия. Явление возникновения двойных слоев вблизи сужений разрядного канала

известно давно и детально освещено в работах [7, 8]. Тепловые электроны ускоряются на скачке потенциала до энергий, достаточных для локальной ионизации газа вблизи отверстия анода. Образующиеся положительные ионы компенсируют объемный заряд пучковых электронов, коллектируемых анодом. В этих условиях ток перестает зависеть от потенциала анода, и его можно рассматривать как стабилизированный ток насыщения электронов пучка. Примечательно, что ВАХ, регистрируемые в режиме контракции, аналогичны характеристикам кнудсеновского диода.

Таким образом, использование внешних электродов позволяет управлять функцией распределения тепловых электронов в плазме, вовлекая их в процессы ионизации и токопереноса. Это позволяет реализовывать принципиально новые режимы работы газоразрядных приборов, имеющие важное прикладное значение для космической и наземной плазменной энергетики.

Литература

1. Иванов С.В., Кузнецов В.И. Энергетическая стратегия развития Арктики и районов крайнего Севера Российской Федерации до 2030 года // Региональная Энергетика и Энергосбережение. – 2021. – № 1. – С. 58-61.
2. Лазаренко Г.Э., Ярыгин В.И., Пышко А.П. и др. Автономная ядерная энергетическая установка электро- и теплоснабжения прямого преобразования тепловой энергии в электричество // Труды международной научно-практической конференции «Малая энергетика – 2006». – Москва, 2006. – Т. 1. – С. 68.
3. Лазаренко Г.Э., Ярыгин В.И., Пышко А.П. и др. Автономная термоэмиссионная ядерная энергетическая установка для морских газо- и нефтедобывающих платформ // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2011. – № 3. – С. 21-27.
4. Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S. Probe measurements of the electron velocity distribution function in beams: Low-voltage beam discharge in helium // Journal of Applied Physics. – 2018. – № 123. – Pp. 143301 – 143309.
5. Sukhomlinov V., Matveev R., Mustafaev A. and others. Kinetic theory of low-voltage beam discharge instability in rare gases // Physics of plasmas. – 2020. – Vol. 27. – № 6. – P. 062106.
6. Мустафаев А.С. Динамика электронных пучков в плазме. // ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 4. – С. 111 - 121.
7. Wasserab Th. Die Doppelschichtspannung von Niederdruck-Gasentladungen // Z. Angew. Phys. – 1963. – Bd. 16. №6. – S. 454-460.
8. Лавров Б.П., Симонов В.Я. О слоях объемного заряда в прианодной плазме моно- и дуоплазматронов // ЖТФ. – 1978. – Т. 48. – С. 1744-1746.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С АТОМАМИ АРГОНА В НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ

Р.Ф. Юнусов ¹, А.И. Шатунова ¹, Э.Р. Юнусова ²

*Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А.Н.Туполева¹,
ГАУЗ ГКБ №7, Россия²
e-mail: optanir@mail.ru*

Статья посвящена экспериментальному изучению столкновений электронов с атомами аргона в несамостоятельном разряде. Разряд зажигался между катодом и анодом в атмосфере аргона при низком давлении $P = (5 - 300)$ Па. Около анода располагалась сетка, которая создавала задерживающее напряжение для электронов, движущихся к нему. Сила тока разряда I и напряжение U на участке катод - сетка изменялись соответственно в диапазонах: $I = (10 - 100)$ μ А, $U = (10 - 100)$ В. Наблюдались возрастающие вольтамперные характеристики (ВАХ) с тремя характерными провалами силы тока при наличии небольшого запирающего напряжения $U_1 = (0 - 6)$ В. Сила тока разряда I и напряжение U измерялись как отдельными приборами: вольтметром и амперметром, так и так и цифровым осциллографом. Провалы на ВАХ объясняются тем, что электроны начинают испытывать на сетке неупругие столкновения, передают свою энергию атомам аргона и не могут достичь анода. По измеренной ВАХ был определен первый потенциал возбуждения атома аргона $U_B = 11,6$ В с точностью 10%. Также была измерена зависимость тока разряда от величины запирающего напряжения при постоянном значении ускоряющего напряжения, что позволило оценить величину сечения неупругого столкновения электронов с атомами аргона.

Ключевые слова: несамостоятельный разряд, упругие и неупругие столкновения электронов, вольтамперная характеристика, осциллограмма ВАХ, первый потенциал возбуждения атома аргона.

Введение

Деление газовых разрядов на самостоятельные и несамостоятельные несколько условно. Несамостоятельный разряд, который не может существовать без внешнего источника ионизации, можно также считать начальной фазой самостоятельного разряда. Область применения указанных видов разряда простирается от классических радиоэлектронных приборов (индикаторные и рекламные лампы, тиратроны), озонирования в медицине, газовых лазеров до технологий получения новых материалов (плазмохимия, наноматериалы, нанесение тонких пленок методом катодного распыления вещества) [1,2]. Поэтому дальнейшее исследование особенностей несамостоятельной формы разряда является актуальной задачей и поможет осознанно подойти к решению практических задач. Методика измерения ВАХ разряда, температуры нейтральных частиц газовой среды, газодинамических параметров, осциллограмм описана в работах [3-9]. Методика измерения провалов силы тока разряда описана в работе [10].

Метод исследования

Эксперимент осуществлялся на установке, показанной на рис.1.

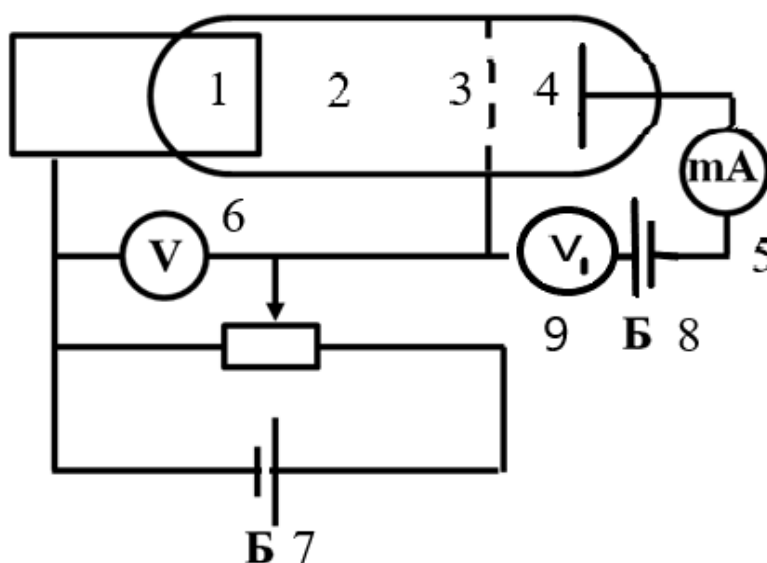


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки: 1 -накаливаемый катод, 2 – вакуумная лампа с аргоном, 3 – сеточный электрод, 4 – анод, 5 – микроамперметр, 6 – вольтметр для измерения ускоряющего напряжения, 7 – регулируемый источник питания для напряжения на участке катод - сетка, 8 – регулируемый источник запирающего напряжения на участке сетка - анод, 9 – вольтметр для измерения запирающего напряжения.

Основой установки является наполненная аргоном вакуумная трехэлектродная лампа 2. Накаливаемый катод 1 обеспечивает термическую эмиссию электронов внутрь лампы. Ускоряющее напряжение U между катодом и сеткой 3 регулируется потенциометром в пределах от 0 до 100 В и измеряется вольтметром 6. Запирающее напряжение U_1 между сеткой 3 и анодом 4 регулируется также регулируется потенциометром и измеряется вольтметром 9. Анодный ток регистрируется амперметром 5. Также вольтамперные характеристики были сняты осциллографическим методом, который является возможно менее точным, но более наглядным. В работе использовался осциллограф ОСУ-10В с генератором. Оба метода дают согласованные результаты с погрешностью 10%. Вольтамперная характеристика задержки позволяет оценить эффективное сечение неупругого столкновения электронов σ с атомами по известной формуле

$$\sigma = \frac{\Delta I k T}{I a p}$$

k – постоянная Больцмана; T , p – температура и давление газа; a – расстояние между катодом и сеткой в лампе. Величину разности анодных токов $\Delta I = I_1 - I_2$, которая пропорциональна концентрации электронов, которые совершили неупругие столкновения с атомами, как раз можно найти из вольтамперной характеристики задержки как показано на рис.2.

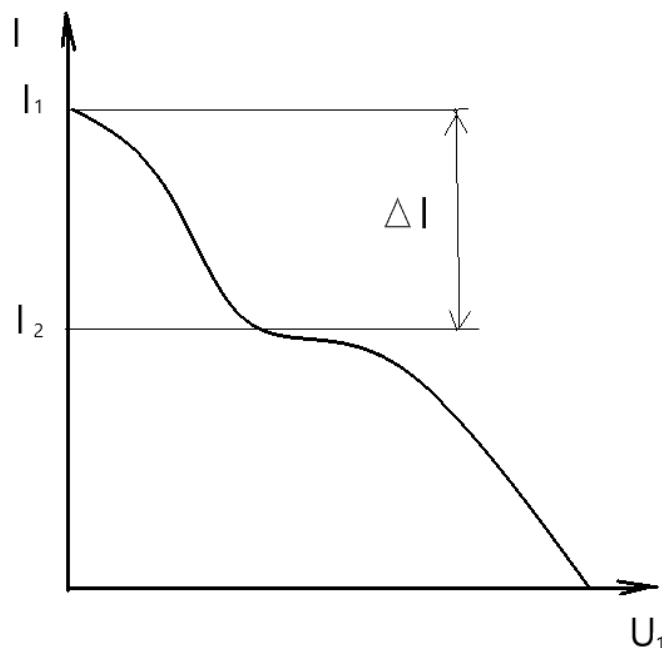


Рисунок 2 - Зависимость силы тока разряда I от напряжения задержки U_1

Здесь ускоряющее напряжение U задано и остается постоянным $U > U_B$.

Экспериментальные результаты

На рис.3. приведена вольтамперная характеристика характеристики в несамостоятельном разряде с аргеном.

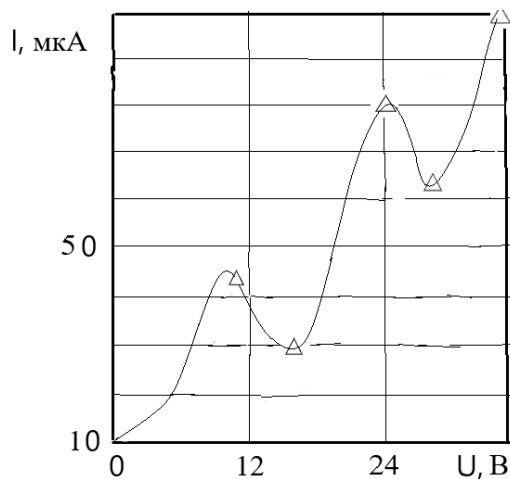


Рисунок 3. ВАХ электрического несамостоятельного разряда в аргоне: расстояние катод – сетка $a = 0,003$ м, $P = 5$ Па.

Вначале с увеличения напряжения U сила тока разряда I возрастает. Большинство электронов в этом случае сталкиваются с атомом аргона упруго, без потерь энергии. Но при определенном напряжении сила тока начинает уменьшаться. Это обусловлено тем, что при определенном напряжении упругие столкновения электронов с атомами аргона сменяются неупругими, электроны при этом теряют энергию и не могут преодолеть тормозное электрическое поле на

пути от сетки 3 к аноду 4. Осциллографическим методом получен также подобный результат.

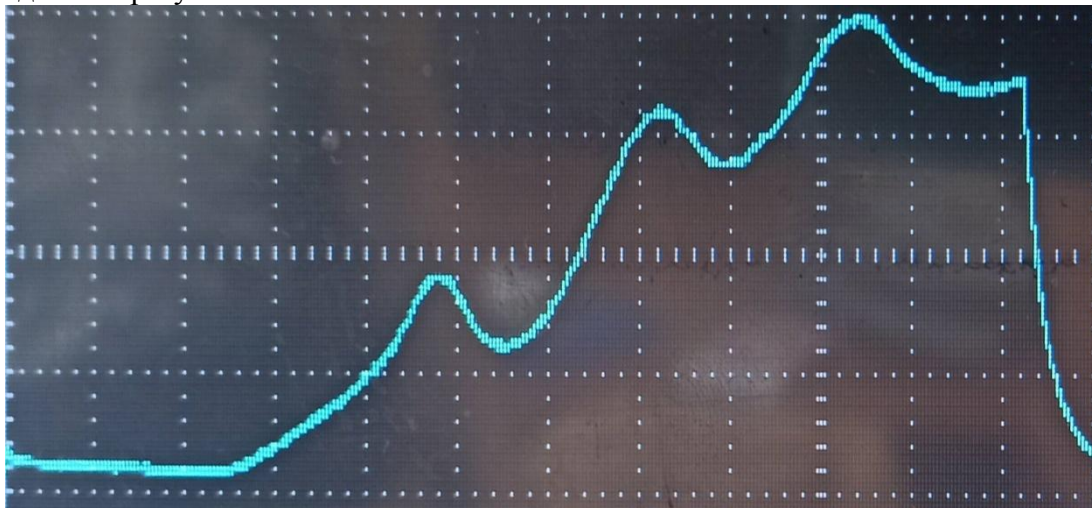


Рисунок 4. Осциллограмма вольтамперной характеристики газонаполненного триода

На рис.5. показана вольтамперная характеристика задержки.

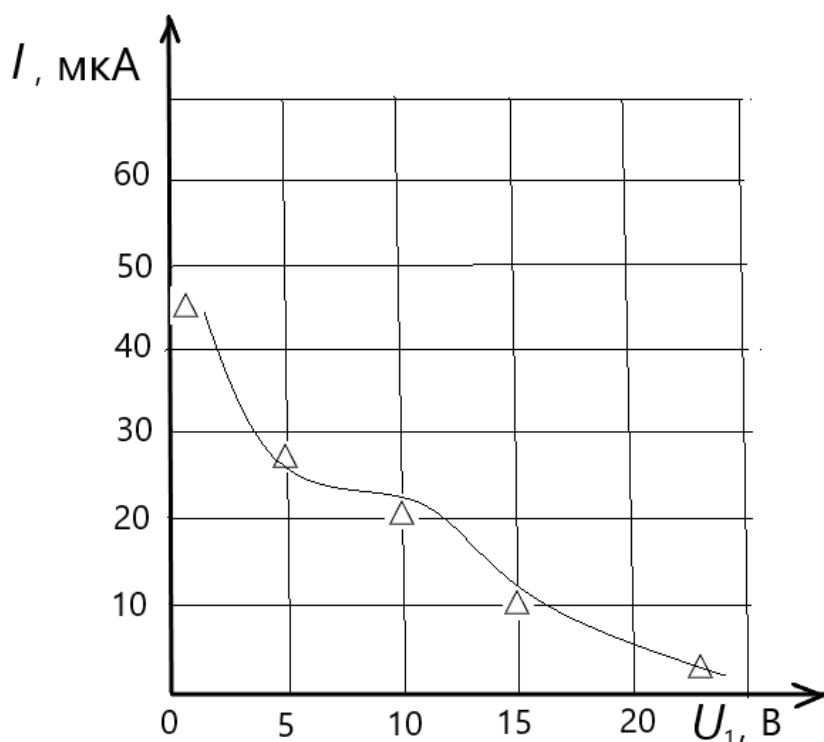


Рисунок 5. ВАХ задержки несамостоятельного разряда в аргоне: $P = 5 \text{ Pa}$, $T = 600 \text{ K}$, $U = 16 \text{ V}$

По данным этого графика и расчетной формуле эффективное сечение неупругого столкновения электрона с атомом аргона составило $\sigma = 0,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$.

Заключение

В данной работе экспериментально получены вольтамперная характеристика несамостоятельного разряда в аргоне, а также вольтамперная характеристика задержки. Выявлены характерные провалы силы тока разряда, что

согласуется с известными данными. По максимумам или минимумам силы тока разряда определен первый потенциал возбуждения атома аргона с точностью 10%. По данным вольтамперной характеристики задержки рассчитано эффективное сечение неупругих столкновений электронов с атомом аргона.

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.
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.
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.
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.
6. Yunusov R.F., Garipov M.M., Yunusova E.R. Transients in the longitudinal glow discharge//Journal of Physics: Conf. Series 1058 (2018) 012050.
7. A.S. Kiselev, D.K. Kostrin, A.A. Lisenkov and E.A. Smirnov. Determination of the plasma parameters of a glow discharge in long tubes// //Journal of Physics: Conf. Series 789 (2017) 012027.
8. B.A. Timerkaev et al. Longitudinal distribution of electrical parameters in normal glow discharge// Journal of Physics: Conf. Series 567 (2014) 012036.
9. K. K. Tazmeev, A.K.Tazmeev and I.G.Dautov. Effect of gas injection on energy characteristics of high-current gas discharge with liquid electrolyte cathode// Journal of Physics: Conf. Series 1588 (2020) 012051.
10. *Csele, Mark. 2.6 The Franck–Hertz Experiment // Fundamentals of Light Sources and Lasers. – John Wiley & Sons, 2011. – P. 31–36.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРОГАЗОВОГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

З.Я. Якупов¹, Р.К. Галимова¹

¹КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ
e-mail: zymat@kai.ru

Рассматриваются некоторые методы диагностики характеристик парогАЗОВОГО разряда с жидкими электродами и предложена возможность использования численного метода, основанного на разностной аппроксимации производных (метод конечных разностей) для оценки распределения потенциала в объеме жидкостного электрода, компонент напряженности электрического поля и плотности электрического тока на поверхности электролита, являющихся основными параметрами технологической области парогАЗОВЫХ разрядов с жидкими электродами. При исследованиях парогАЗОВЫХ разрядов между твердым металлическим и жидким неметаллическим электродами усредненную плотность тока на поверхности жидкого электрода можно определять, как отношение величины тока разряда к площади светящейся области пятна. При этом полагают, что светящаяся область пятна совпадает с областью прохождения тока. Однако, большая подвижность не позволяет точно определить форму и размеры пятна. Наблюдения за поведением пятен показывают, что они могут быть как сплошными, так и распадаться на отдельные, более мелкие пятна всевозможных форм и размеров. Предлагается комбинация экспериментальных измерений технологических характеристик (например, падения потенциала на поверхности жидкостного электрода во время зажигания и горения парогАЗОВОГО разряда) и применение численных методов расчетов, основанных на аппроксимации производных.

Ключевые слова: электропроводность, электрическое поле, парогАЗОВОГО разряда, плотность электрического тока, падения потенциала, метод конечных разностей

Введение

Развитие современных технологий ставят перед физиками задачи исследования вопросов, связанных с накоплением энергии и обеспечением необходимых температур для обработки материалов различной природы. Электрические разряды с жидкостными электродами являются именно одним из таких процессов [1,2]. Особенности подобных разрядов предполагают их широкое использование в процессах обработки материалов с различными физико-механическими свойствами для улучшения их эксплуатационных свойств [3]. В подобных системах значительную роль играет электропроводность жидкости. Она зависит от концентрации примеси, вязкости, температуры, наличия влаги. Поэтому в числе большого количества других характеристик [4] плотность электрического тока на поверхности жидкостного электрода и, связанная с ней, напряженность электрического поля являются показателями для описания процессов в приэлектродной области, которую можно назвать технологической областью.

Методы исследования

Основанием плазменного столба парогАЗОВОГО разряда на поверхности жидкого электрода являются ограниченные области на поверхности жидкости

(катодные или анодные пятна в зависимости от полярности электродов). Из-за малых размеров отдельных частей, высокой подвижности и нестабильности пятен задача измерения плотности тока в этих областях не решается с удовлетворительной точностью. Не найдены достаточно надежные методы исследования отдельных частей пятна на жидком электроде. Подавляющее число экспериментальных данных относится к пятну в целом как в исследованиях катодного пятна электрической дуги между двумя металлическими электродами [5]. Хотя пятно при ближайшем рассмотрении может оказаться распадающимся на составные части. Обычно, при исследованиях дуги между металлическими электродами, для измерения плотности тока пользуются двумя методами: методом эрозионных следов и оптическим методом. Результаты первого метода могут оказаться как завышенными, так и заниженными. Второй метод также не позволяет получать достоверные результаты. Аналогичные проблемы возникают и при изучении явлений на поверхности жидкостного электрода.

При исследованиях парогазовых разрядов между твердым металлическим и жидким неметаллическим электродами усредненную плотность тока на поверхности жидкого электрода можно определять, как отношение величины тока разряда к площади светящейся области пятна. При этом полагают, что светящаяся область пятна совпадает с областью прохождения тока. Однако, большая подвижность не позволяет точно определить форму и размеры пятна. Наблюдения за поведением пятен показывают, что они могут быть как сплошными, так и распадаться на отдельные, более мелкие пятна всевозможных форм и размеров. Размеры светящегося пятна могут не совпадать с размерами проводящего канала. Поэтому применение метода усреднения плотности тока нормированием силы тока площадью светящегося пятна на поверхности жидкого электрода дает достаточно приближенную информацию о плотности тока.

Обсуждение

Описание технологического процесса обработки материалов парогазовым разрядом с жидкими электродами требует более точной оценки размеров технологической (приэлектродной) области, чем в методах, описанных выше. Поэтому предлагается комбинация экспериментальных измерений технологических характеристик (например, падения потенциала на поверхности жидкостного электрода во время зажигания и горения парогазового разряда) и применение численных методов расчетов, основанных на аппроксимации производных, т. к. уравнения, описывающие нелинейные процессы, аналогичные рассматриваемому, не допускают построения точного решения с помощью элементарных функций [6-10].

Выводы

Рассмотрена возможность использования численного метода, основанного на разностной аппроксимации производных (метод конечных разностей) для оценки распределения потенциала в объеме жидкостного электрода, компонент напряженности электрического поля и плотности электрического тока на поверхности электролита, являющихся основными параметрами технологической области парогазовых разрядов с жидкими электродами [11].

Литература

1. Investigation of the effect of a low-temperature plasma of vapor–gas discharges with the use of electrolytic electrodes at lower pressure on products of complex shape / Gaisin, A.F. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – 8(3). – pp. 392–395.
2. Investigation of Physical Processes in the Gas Discharge Region between Liquid Electrodes / Gaisin, A.F., Kashapov, N.F. // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. – 2018. – 59(4). – P. 591–593.
3. Mardanov R. R., Kayumov R. R., Akhatov M. F., Gaisin A. F. A review of use of barrier discharge for modification of surface of polymers // *Journal of Physics: series of conferences 1588 (2020) 012029, LTP Coatings 2019*.
4. Akhatov M. F., Galimova R.K., Mardanov R. R., Nizameev A.A., Loginov N.A. Properties of electric discharge of a jet anode and an electrolytic cathode // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2022. – 2. – P. 012004.
5. Granovsky V.L. Electric current in gas. Steady-state current. Under the editorship of L. A. Sena and V.E. Golant. – M.: Glav. Ed. Fiz. Mat. Lit., publishing house "science", 1971. – 544 p.
6. Galimova R.K., Yakupov Z.Y. Equations of the elliptic type in the modeling of technological processes. Theory of functions, its applications and related issues: Materials of the XII International Kazan Summer Scientific School-Conference (Kazan, 06.27-04.07.2015). Proceedings of the Mathematical Center. N. I. Lobachevsky. Kazan Mathematical Society. V. 51. – Kazan: Kazan publishing house. Math. Society, Publ. house of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, 2015. – 546 p. (PP. 144-146).
7. Galimova R.K., Yakupov Z.Y. The study of solutions of the Laplace equation in technological processes using vapor-gas discharges with liquid electrodes // *Journal of the Middle Volga Mathematical Society*, 2015. V. 17. No. 1. 150 p. PP. 135-139.
8. Takseitov R. R., Galimova R. K., Yakupov Z. Ya. Calculation of portable properties of some real gas mixtures at high temperatures // *Journal of physics: series of conferences 1588 (1), 012065, 2020*.
9. Takseitov R. R., Galimova R. K., Yakupov Z. Y. On the issue of modeling the processing of materials by plasma of a vapor-gas discharge with liquid electrodes // *Journal of physics: series of conferences. 1923(1), 012012, 2021*.
10. Takseitov R. R., Galimova R. K., Yakupov Z. Y. Comparison of the smallest squares and smallest modules methods in modelling processing of materials by plasma // *Journal of Physics: Conference Series. 2. 2022. C. 012064*.
11. Константинова А.А., Галимова Р.К. Оптимизация технологического процесса обработки // XXV Туполевские чтения (школа молодых ученых). Международная научная конференция, посвященная 60-летию со дня осуществления Первого полета человека в космическое пространство и 90-летию Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева-КАИ. Материалы конференции. Сборник докладов. В 6-ти томах. – Казань, 2021. – С. 430-436.

Научное издание

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА
В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

XV Международная
научно-техническая конференция

Казань, 22-24 ноября 2023 г.

Сборник статей

Корректоры:
Калашикова С.С.

Компьютерная верстка
Семиной Т.В.

Подписано в печать 02.11.2024.
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 6,98. Тираж 300 экз. Заказ 02/11.

Издательство Академии наук
Республики Татарстан
420011, г. Казань, ул. Баумана, 20
e-mail: izdat.anrt@yandex.ru