

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
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**

XVII Международная научно-техническая конференция
с элементами Молодежной школы

Казань, 1-4 октября 2025 г.

СБОРНИК СТАТЕЙ

**КАЗАНЬ
2025**

УДК 62+53

ББК 22

H61

Оргкомитет:

Абзалилова Л.Р. – канд. экон. наук,
вице-президент Академии наук Республики Татарстан (**председатель**)
Кашапов Н.Ф. – доктор технических наук, член-корреспондент АН РТ
(**Сопредседатель**);
Кашапов Л.Н. – кандидат технических наук (**ученый секретарь**);

Программный комитет:

Абдуллин И.Ш. – доктор технических наук;
Бухараев А.А. – доктор физико-математических наук, член-корреспондент АН РТ;
Гайсин Ф.М. – доктор физико-математических наук;
Гильмутдинов А.Х. – доктор физико-математических наук, академик АН РТ;
Губайдуллин Д.А. – доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН;
Исрафилов И.М. – доктор технических наук;
Кашапов Н.Ф. – доктор технических наук, член-корреспондент АН РТ
(председатель);
Котиев Г.О. – доктор технических наук, член-корреспондент РАН;
Тимеркаев Б.А. – доктор физико-математических наук, член-корреспондент АН РТ;
Файзрахманов И.А. – доктор физико-математических наук;
Шаехов М.Ф. – доктор технических наук

Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. Сб. статей XVII Международной научно-технической конференции (Казань, 1-4 октября 2025 г.). – Казань: Издательство АН РТ, 2025. – 202 с.

ISSN 2312-2285

ISBN 978-5-9690-1401-5

Сборник содержит материалы XVII 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 53
ББК 22

ISSN 2312-2285

ISBN 978-5-9690-1401-5

© Коллектив авторов, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

<i>И.Ш. Абдуллин, К.Ш. Мастюков, С.В. Миронов.</i> Особенности азотирования нержавеющих сталей в потоке низкоэнергетических ионов.....	6
<i>Б.Б. Балданов, А.П. Семенов, Ц.В. Ранжурев,</i> <i>Д.Н. Цыренжапов, А.В. Бальжанов.</i> Влияние холодно-плазменной обработки на поверхностные свойства семян кукурузы.....	11
<i>Б.Б. Балданов, А.П. Семенов, Ц.В. Ранжурев,</i> <i>Д.Н. Цыренжапов, А.В. Бальжанов.</i> Модификация поверхностных свойств политетрафторэтилена и полипропилена нетермической плазменной струей атмосферного давления.....	16
<i>А.Т. Габдрахманов, А.Т. Галиакбаров, И.Х. Исрафилов.</i> Влияние параметров плазмы на свойства получаемых металлических порошков.....	22
<i>М.Ф. Галиханов, Е.Н. Мочалова, Т.Т. Мусаев.</i> Влияние состава и условий обработки в электрическом поле на структуру эпоксидных композитов для получения покрытий с заданными характеристиками	28
<i>М.Э. Гребнев, А.Г. Иванов, М.И. Юрченков, Д.А. Карпов.</i> Исследование сорбционно-десорбционных характеристик Со-осажденных MgNi пленочных структур.....	34
<i>О.Р. Гребеников, М.М. Гребеникова, В.С. Желтухин.</i> Моделирование низкоэнергетичной ионной бомбардировки нитрид-графниевого покрытия.....	40
<i>М.С. Дмитриев, Л.Н. Карапов, К.В. Кормушин.</i> Моделирование электрофизических процессов при получении пористого покрытия	45
<i>А.А. Есиналин, В.С. Желтухин.</i> Влияние эффекта Гапонова-Миллера на струйный высокочастотный индукционный разряд пониженного давления	50
<i>Н.Ф. Карапов, М.Р. Фазлыев, И.Ф. Тимербаев, Л.Н. Карапов.</i> Повышение функциональных характеристик литых деталей, полученных с применением аддитивных технологий, за счёт снижения шероховатости поверхности методом электрохимической полировки.....	55

<i>P.P. Каюмов, И.И. Гайсин.</i> Некоторые особенности влияния ВЧ - разряда со струйным течением электролита в условиях пониженного давления на шероховатость поверхности.....	60
<i>P.P. Каюмов, Ал.Ф. Гайсин, Аз.Ф. Гайсин, Ф.М. Гайсин.</i> Плазменно-жидкостная обработка изделий из алюминия.....	65
<i>Г.Б. Киселев, А.Ю. Савин, В.С. Желтухин.</i> Плазменная антенна на основе тлеющего разряда: моделирование и эксперимент.....	70
<i>Е.Е. Корякова, А.М. Ефремов, Р.М. Гиниятуллин.</i> Исследование радиальной неравномерности плазмы HBr/Cl ₂ в планарном ICP реакторе.....	75
<i>А.А. Кулакова, Е.С. Чебуков, М.И. Юрченков, А.Г. Иванов, Д.А. Карпов.</i> Исследование влияния толщины индивидуальных слоёв магния на сорбционные и десорбционные характеристики слоистых плёнок магния с никелем	81
<i>Д.А. Майстренко.</i> Разработка улучшенного зонда для диагностики зарядового состава ионов в плазме ЭРД	87
<i>И.В. Моренко.</i> Математическое моделирование движения дисперсных частиц вблизи обтекаемых тел.....	92
<i>И.К. Некрасов, И.Ш. Абдуллин.</i> Регулирование адгезионной способности корундовой керамики с помощью плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления.....	97
<i>Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, М. З. Гараев, Ф.С. Шарифуллин.</i> Ионно-плазменная модификация покрытия волокон аморфной двуокиси кремния	103
<i>И.Н. Садыков, А.В. Герасимов.</i> Моделирование высокочастотного индукционного разряда в плазматроне с использованием OPENFOAM	109
<i>А.П. Семенов, Б.Б. Балданов, Ц.В. Ранжурев.</i> Инициация объемного тлеющего разряда атмосферного давления с помощью слаботочного поверхностного разряда в аргоне	114
<i>М.Н. Семенов, Э.Р. Бельгибаев, Ал.Ф. Гайсин, Аз.Ф. Гайсин.</i> Плазменно-жидкостная сварка медных изделий.....	120
<i>С.А. Смирнов, Т.Г. Шикова, И.А. Зеленов.</i> Фотокаталитическая активность пленок TiO ₂ , нанесенных на различные ткани методом магнетронного распыления	125

<i>Б.А. Снигерев.</i> Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния слоистых композиционных материалов.....	130
<i>Г.Х. Тазмеев, Х.К. Тазмеев.</i> Влияние температуры катода на режимы горения микроразрядов атмосферного давления	135
<i>А.Е. Федорова.</i> Оценка скорости уноса бария из эмиттера полого катода методом оптической эмиссионной спектроскопии	140
<i>В.Л. Федяев, И.В. Моренко, А.В. Беляев.</i> Адгезия полимерных порошковых покрытий.....	146
<i>Ф.К. Хайруллин, Ал.Ф. Гайсин, В.С. Желтухин.</i> Применение пакета OPEN FOAM для моделирования разряда с жидкими струйными электродами.....	153
<i>А.В. Чинилкин, Р.Ф. Ахвердиев, В.С. Желтухин.</i> Моделирование обработки пористых материалов в высокочастотном разряде пониженного давления.....	158
<i>М.И. Юрченков, А.Г. Иванов, А.А. Кулакова, П.А. Никурадзе, Д.А. Карпов.</i> Исследование тонких плёнок меди и алюминия для резистивного нагрева плёночного аккумулятора водорода	163
<i>А.А. Юсупова, С.С. Виноградова.</i> Комплексная модификация поверхностного слоя хромоникелевых сталей	170
<i>Д.К. Минабутдинов, Л.Н. Карапов, М.М. Ямалеев, Е.А. Гребенищиков, Л.Н. Лукашкин, И.Ю. Гилев.</i> Получение мелкодисперсных порошков оксидов железа электрохимическим методом.....	176
<i>Д.К. Минабутдинов, Н.Ф. Карапов, Л.Н. Карапов.</i> Мелкодисперсные порошки оксида железа, полученные методом щелочного осаждения.....	186
<i>А.Ю. Шемахин.</i> Математическая модель струйного ВЧИ-разряда пониженного давления с учётом СПЗ у поверхности твёрдого тела.....	193
<i>И.И. Латфуллин, Г.Р. Рахматуллина, М.З. Гараев</i> Влияние высокочастотных разрядов пониженного давления на характеристики акриловых эмульсий.....	197

УДК 533.9

ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В ПОТОКЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ

И.Ш. Абдуллин^{1,2}, К.Ш. Мастьюков^{1,3}, С.В. Миронов²

¹ООО "Плазма ВСТ"

420081, Казань, ул. Курская 27

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

420111 Казань, ул. Кремлевская 18, корп. 1

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

420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 10

e-mail: olushax231@gmail.com

В статье рассматривается метод повышения износостойкости инструментальных сталей путем упрочнения с использованием высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления. Описывается процесс нанесения диффузионных покрытий в ВЧИ-плазменной установке с применением газовых смесей (argon, азот, пропан-бутан) при параметрах: давление 13,3–133 Па, мощность 0,5–3 кВт, время обработки 1–30 минут. Эксперименты проведены на сталях марок X12M, Р6М5, Р7М2Ф6, Р2МФ2. Твердость и износостойкость увеличиваются в 2–3 раза, а глубина модифицированного слоя достигает 150 мкм.

Ключевые слова: плазма, ВЧ-плазма, ВЧ-разряд, пониженное давление, износостойкость, микротвердость.

1. Введение

В последнее время с целью повышения износостойкости применяются различные способы нанесения покрытий [1]. Это связано с тем, что стойкость инструментов в значительной степени определяется состоянием поверхностных слоев.

Процесс нанесения покрытий осуществляется при повышенных температурах (более 400°C), что позволяет упрочнить только твердосплавы и быстрорежущие стали. Наличие резкого перехода от покрытия к основе, образующегося при использовании этих методов, также ограничивает сферу их распространения.

Актуальным является разработка методов упрочнения инструмента и оснастки методами химико-термической обработки [2].

При этом перспективным методом повышения стойкости инструмента и оснастки является метод упрочнения в ВЧИ-разряде

пониженного давления. Этот метод позволяет в один процесс соединить химико-термическую обработку и нанесение покрытия за достаточно короткий промежуток времени. Процесс получения диффузионных покрытий с помощью струйного ВЧИ разряда пониженного давления реализуется в ВЧИ-плазменной установке (рис.1), описанной в [3].

2. Экспериментальная часть

Установка состоит из высокочастотного генератора 1, системы откачки 5, системы газоснабжения 7, вакуумной камеры 4, в которой находится карусельное устройство с обрабатываемыми изделиями 3. Системы энергоснабжения и водяного охлаждения условно не показаны. Плазмотрон 2 соединен с вакуумной камерой 4. Рабочий газ или смесь газов подается в плазмотрон из системы газоснабжения 7 через измеритель-регулятор расхода газа 6. Нагрев и ионизация рабочего газа в плазмотроне 2 осуществляется высокочастотным электромагнитным полем индуктора 2, подключенного к ламповому генератору 1. Обрабатываемая деталь закреплена в карусельном устройстве 3 так, что плазменная струя, выходящая из плазмотрона 2 в вакуумную камеру 4 омывает поверхность детали. Система откачки 5 удаляет отработанные газы из вакуумной камеры 4 и обеспечивает необходимое давление в вакуумной камере.

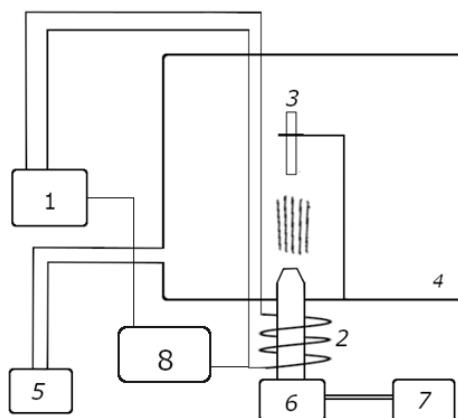


Рис. 1. Функциональная схема ВЧ-плазменной установки: 1 – ВЧ-генератор, 2 – плазмотрон с индуктором, 3 – обрабатываемое изделие, 4 – вакуумная камера, 5 – система откачки, 6 – измеритель-регулятор расхода газа, 7 – система газоснабжения, 8 – система охлаждения.

Эксперименты проводились при варьировании входных параметров установки в следующих пределах: $p = 13,3 - 133$ Па, $G = 0,04-0,12$ г/с, $W_p = 0,5-3$ кВт, в качестве плазмообразующих газов применялись Ar, пропан-бутан, азот и их смесь в соотношении 70:30 %, $f = 1,76$ МГц, длительность обработки $t = 1-30$ минут.

Существенным отличием модификации в ВЧИ-разряде пониженного давления с продувом газа является то, что у поверхности тела образуется слой нескомпенсированного положительного заряда (СПЗ). При этом потенциал тела относительно плазмы достигает 30-50 В, в результате этого поверхность тела бомбардируется потоком низкоэнергетических ионов с энергией 30-50 эВ и плотностью потока 5- 15 А/м².

Для проведения экспериментов использовались образцы инструментальных сталей марок: Х12М, Р6М5, Р7М2Ф6, Р2МФ2. Твердость по Роквеллу определялась в соответствии с ГОСТом на ТП-2 и составляла 60-63ед., а микротвердость определялась на микротвердомере ПМТ-3. Износстойкость образцов исследовалась в условиях абразивного изнашивания на специальном стенде (конструкция СКТБ «Мединструмент»). Стойкость сверл из стали марки Р6М5 диаметром 8мм оценивались по количеству просверленных отверстий. Критерием снятия сверла с испытаний приняли полную потерю сверлом режущих свойств. Наилучшие результаты получены при использовании смеси газов 70% Ar и 30% N₂, W_i = 50 эВ, j_i = 15 А/м², t = 30 мин., G_{смеси} = 0,1 г/с, p = 26,6 Па, расстояние от среза плазмотрона до изделия – 60 мм.

3. Результаты и выводы

Для стали Х12М при исходной твердости 8000 МПа произошло увеличение в 2,5 раза, а износстойкости в 3 раза, а для стали Р6М5 стойкость сверл увеличилась в 2,6 раза. При этом глубина модифицированного слоя достигла 150 мкм (определен на косых шлифах образцов с помощью микроскопа МИИ-4).

Результаты уменьшения шероховатости представлены на рисунке 2.

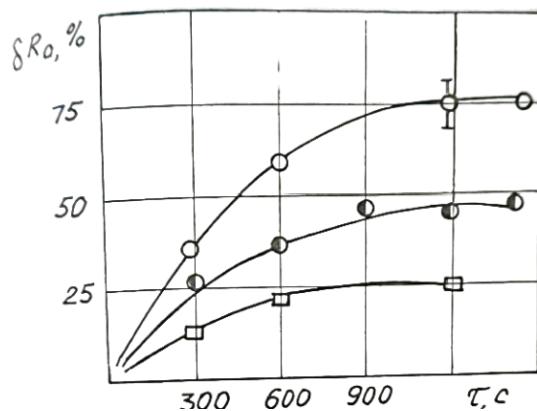


Рис. 2. Зависимость относительного уменьшения параметра шероховатости от продолжительности обработки. ○ - N₂ - 10⁻³ %, ● - N₂ - 1 %, □ - N₂ - 5 % ($\delta Ra = \frac{Ra_0 - Ra_n}{Ra_0}$, где Ra₀, Ra_n шероховатость поверхности до и после обработки соответственно).

При обработке сплавов потоком ВЧИ-плазмы пониженного давления аргона с добавлением азота пленка нитрида на поверхности (золотистого цвета) образуется уже при температурах детали в процессе обработки порядка 500...600 К. С ростом температуры детали в процессе обработки также возрастает скорость образования нитрида. Протекание плазмохимических реакций образования нитридной пленки на поверхности детали при столь низких температурах объясняется тем, что при рекомбинации ионов аргона, выделяющаяся энергия идет на возбуждение и активацию атомов на поверхности. Кроме того, в разряде и струе происходит диссоциация молекул азота и ионизация возбужденных атомов. На рисунке 3 представлено относительное изменение микротвердости в зависимости от содержания N_2 .

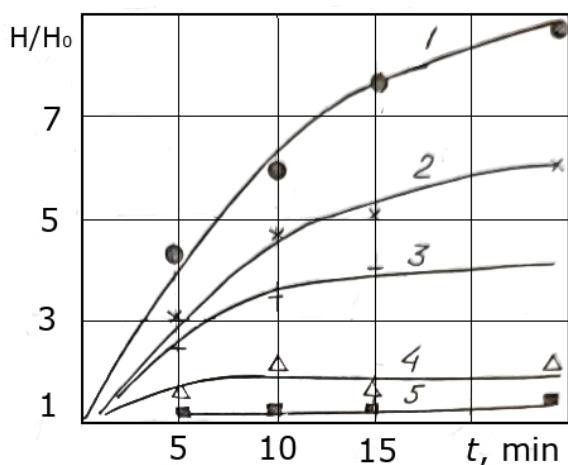


Рис. 3. Относительное изменение микротвердости поверхности в процессе обработки, 1 – содержание N_2 – 30%, Ar – 70%, 2 - N_2 – 5%, 3 - N_2 – 1%, 4 - N_2 – 0,1%, 5 - N_2 – $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Выводы: введение примесей азота при обработке углеродистых конструкционных и коррозионностойких сталей приводит к формированию покрытия на поверхностном слое, что сопровождается интенсивным окрашиванием в желтый цвет. Микротвердость поверхности при этом растет в 2-3 раза. Наблюдается также насыщение поверхностного слоя азотом, приводящее к увеличению твердости материала поверхностного слоя. Данный метод обработки можно применять для повышения твердости и износостойкости стальных деталей.

Таким образом обработка потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазменной струи ВЧИ-разряда пониженного давления, позволяет улучшить физико-механические, технологические и эксплуатационные характеристики, установлены оптимальные режимы плазменной обработки для каждой исследуемой стали.

Литература

1. Полевит С.Ч., Евдокименко В.О. Упрочнение металлов: справочник. Машиностроение, 1986-320с. М.
2. Е.В. Берман, Н.Н. Коваль, А.А. Сейдман Плазменная химико-термическая обработка стальных деталей М.: Техносфера, 2012-464с.
3. И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов. Теория практического применения. Казань, издательство КФУ – 348 с.

FEATURES OF NITRIDING OF STAINLESS STEELS IN A STREAM OF LOW-ENERGY IONS

I.S. Abdullin^{1,2}, K.S. Mastyukov^{1,3}, S.V. Mironov²

¹*ООО "Плазма ВСТ",*

420081, Kazan, Kurskaya st. 27

²*Kazan (Volga region) Federal University, Russia, Kazan*

420111 Kazan, Kremlevskaya str. 18, building 1

³*Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev–KAI,
Russia, Kazan*

10 Karl Marx Street, Kazan, 420111, Republic of Tatarstan

email: olushax231@gmail.com

The article discusses a method for increasing the wear resistance of tool steels by hardening using a low-pressure high-frequency induction (HF) discharge. The process of applying diffusion coatings in an HF plasma installation using gas mixtures (argon, nitrogen, propane-butane) with parameters: pressure 13.3–133 Pa, power 0.5–3 kW, processing time 1-30 minutes is described. The experiments were carried out on steels of grades X12M, P6M5, P7M2Ф6, P2MФ2. Hardness and wear resistance increase 2-3 times, and the depth of the modified layer reaches 150 microns.

Keywords: plasma, HF plasma, HF discharge, reduced pressure, wear resistance, microhardness.

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СЕМЯН КУКУРУЗЫ

**Б.Б. Балданов¹, А.П. Семенов¹, Ц.В. Ранжуров¹, Д.Н. Цыренжапов¹,
А.В. Бальжанов²**

*¹Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6*

*¹Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления
670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в
e-mail: baibat@mail.ru*

Для плазменной обработки семян использовался источник объемной нетермической плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления. Воздействие на семена кукурузы плазмы приводит к модификации поверхности семени. Разрушение гидрофобного слоя на оболочке семян кукурузы под воздействием нетермической плазмы вызывает уменьшение контактного угла, увеличение поверхностной энергии и повышение водопроницаемости. Установлено, что воздействие плазмы оказывает положительный биостимулирующий эффект на начальных этапах онтогенеза кукурузы, значительно увеличивается всхожесть семян и стимулируется рост растений.

Ключевые слова: объемный тлеющий разряд, семена кукурузы, плазменная модификация, смачиваемость, водопитывание, всхожесть семян

Введение

Использование нетермической плазмы в сельском хозяйстве является одним из перспективных направлений исследований, во многих исследованиях показано, что плазменная обработка семян позволяет улучшить всхожесть и ростовые параметры проростков а также стерилизовать поверхность семян, что особенно важно для зерновых культур, так как различные инфекционные болезни наносят существенный ущерб экономике [1,2]. В [3] показано, что повышение всхожести семян связано с плазменной модификацией поверхности семян.

Методика эксперимента

Плазменная обработка семян кукурузы проводилась с помощью тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) в специальной электродной конструкции со штыревыми катодами и плоским металлическим анодом (Рис. 1) [4].

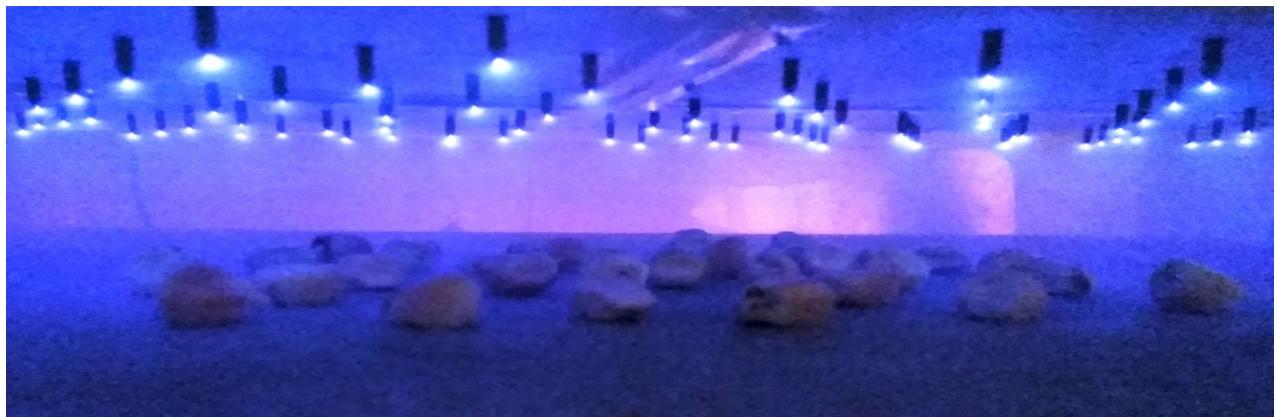


Рис. 1. Плазменная обработка семян кукурузы в ТРАД.
Межэлектродное расстояние $d = 2$ см.

Обработке подвергались семена кукурузы сорта попкорн. Были подготовлены две партии семян, каждая партия содержала 100 семян. Семена из одной партии были подвергнуты воздействию плазмы, в то время как семена из другой партии использовались как контроль. Семена равномерно распределялись по поверхности плоского анода, при этом семена не касались друг друга, и подвергались воздействию плазмы с различной экспозицией.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями контактных углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту).

Результаты и их обсуждение

Для оценки смачиваемости обработанной поверхности после холодно-плазменной обработки, проведены измерения контактного угла на поверхности семян кукурузы при различных условиях эксперимента. На рис. 2(а) представлена зависимость контактного угла смачивания семян и кукурузы от времени воздействия и мощности разряда после плазменной обработки в нетермической плазме ТРАД.

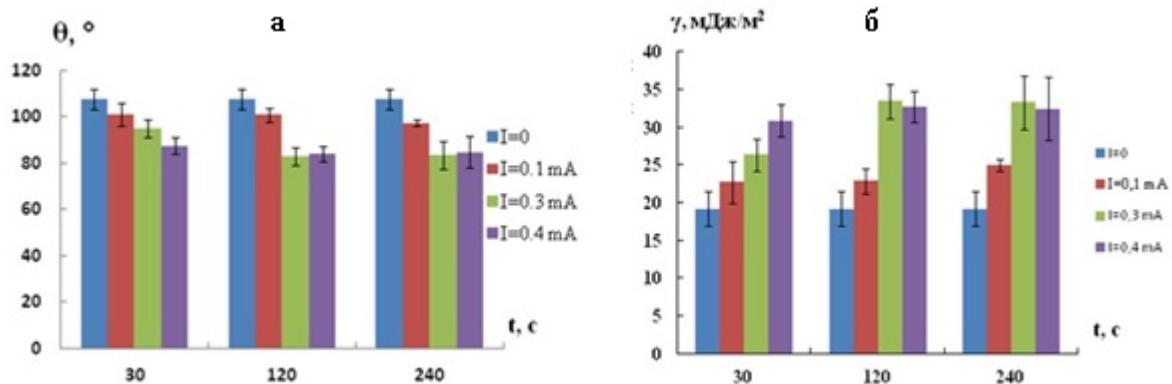


Рис. 2. Зависимость контактного угла (а) и свободной поверхностной энергии γ кукурузы от времени воздействия и мощности разряда.
Межэлектродное расстояние $d = 2$ см.

Исходная поверхность семян характеризуется сравнительно высокими значениями угла смачивания семян кукурузы $\theta = 104^\circ$ (по воде), и низкой поверхностной энергией γ (рис. 2(б)). Как видно из рис. 2(а), при кратковременном воздействии ($t = 40$ с) нетермической плазмы ТРАД на семена, их поверхность становится гидрофильной, и характеризуется существенным снижением контактного угла смачивания θ (рис. 2(а)), при этом значительно возрастает поверхностная энергия γ (рис. 2(б)).

Изменения в морфологии семян кукурузы до и после плазменной обработки представлены на рис. 3. Как видно, исходная поверхность (рис. 3(а)) имеет вид неоднородной неровной поверхности с резкими выступающими частями, после плазменной обработки оболочка семени представляет собой ровную с выраженной текстурой поверхность. Морфологические изменения поверхности выраженно наблюдаются при кратковременном воздействии (40 с), которые усиливаются при увеличении времени воздействия плазмы (Рис. 3(б)).

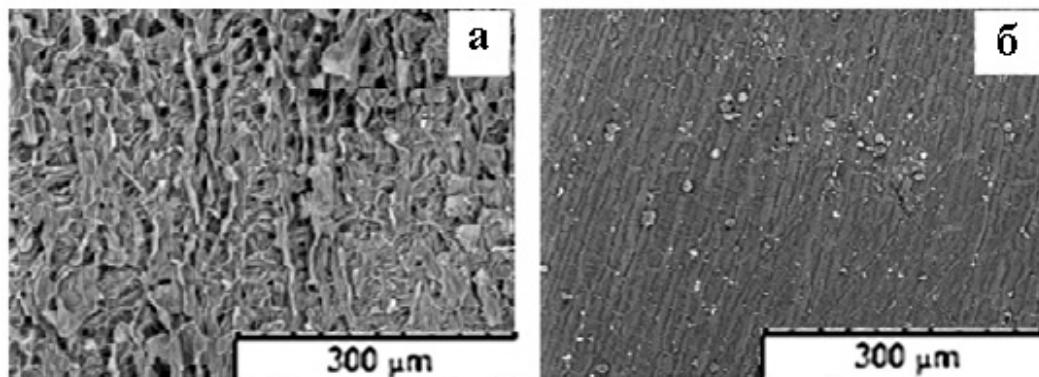


Рис. 3. Микрофотография поверхности семян кукурузы. Увеличение ($\times 300$).
а) – контроль (необработанная поверхность); б) – после плазменной обработки в ТРАД: ток разряда $I = 0,3$ мА; время экспозиции $t = 30$ с.

Исследование толщины оболочки семян после плазменной обработки показало, что обработка эффективно удаляет очень тонкий липидный слой, который делает семена водоотталкивающими, и, вероятно, уменьшает длину (средний молекулярный вес) цепей биополимеров, составляющих оболочку семян, тем самым обеспечивая лучший транспорт воды через оболочку семян, улучшая прорастание.

Как показали результаты экспериментальных исследований, разрушение гидрофобного слоя на оболочке семян кукурузы под воздействием нетермической плазмы вызывает изменение водопроницаемости.

Экспериментальные результаты подтверждают, что семена кукурузы после плазменной обработки впитывают больше воды, чем необработанные семена (рис. 4).

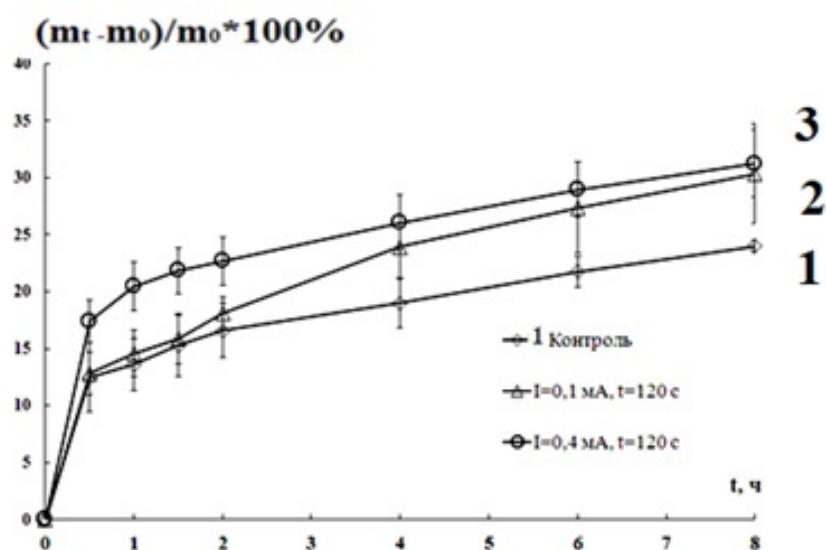


Рис. 4. Зависимость поглощения воды в контрольной группе семян (1) и в семенах кукурузы после плазменной обработки (2,3).

Как видно, наиболее заметная разница, связанная с поглощением воды между обработанными в плазме семенами и необработанными семенами, заметна после первого часа. Увеличение тока разряда коррелирует с более интенсивным поглощением воды в семенах.

Воздействие неравновесной аргоновой плазмы атмосферного давления оказывает положительный биостимулирующий эффект на начальных этапах онтогенеза кукурузы, значительно увеличивается всхожесть семян и стимулируется рост растений. Под воздействием низкотемпературной (холодной) неравновесной аргоновой плазмы, стимулируется не только скорость прорастания семян, но и достигается

значительное увеличение биомассы по сравнению с контрольными проростками.

Литература

1. Dhayal M., Lee S. Y., Park S.U. // Vacuum. – 2006. – Vol. 80, No. 5. – P. 499-506.
2. Zahoranová A., Kováčik D., Medvecká V. [et al.] // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2016. – Vol. 36, No. 2. – P. 397-414. doi:10.1007/s11090-015-9684-z.
3. Bormashenko E., Grynyov R., Bormashenko Y., Drori E. // Scientific Reports. – 2012. – Vol. 2. – P. 741.
4. Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 2. – С. 149-152.

EFFECT OF COLD PLASMA TREATMENT ON SURFACE PROPERTIES OF CORN SEEDS

**B.B. Baldanov¹, A.P. Semenov¹, Ts.V. Ranzhurov¹,
D.N. Tsyrenzhapov¹, A.V. Balzhanov²**

¹*Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6*

²*East-Siberia State University of Technology and Management
670013, Ulan-Ude, Klyuchevskaya st., 40v
e-mail: baibat@mail.ru*

For plasma treatment of seeds, a source of volumetric non-thermal plasma based on atmospheric pressure glow discharge was used. The effect of plasma on corn seeds leads to modification of the seed surface. Destruction of the hydrophobic layer on the shell of corn seeds under the influence of non-thermal plasma causes a decrease in the contact angle, an increase in surface energy and an increase in water permeability. It was found that the effect of plasma has a positive biostimulating effect at the initial stages of corn ontogenesis, significantly increases seed germination and stimulates plant growth.

Keywords: volume glow discharge, corn seeds, plasma modification, wettability, water absorption, seed germination

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Б.Б. Балданов¹, А.П. Семенов¹, Ц.В. Ранжуров¹,
Д.Н. Цыренжапов¹, А.В. Бальжанов²

¹Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

¹Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления
670013, город Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в
e-mail: baibat@mail.ru

Исследовано изменение смачиваемости пленок политетрафторэтилена и полипропилена при воздействии на них нетермической аргоновой плазмой на основе плазменных струй атмосферного давления. Плазменная обработка политетрафторэтилена и полипропилена приводит к уменьшению контактного угла смачивания в течение первых секунд, затем изменяется слабо и достигает почти постоянного значения $\theta = 63^\circ$ для политетрафторэтилена и $\theta = 38^\circ$ для полипропилена. Также установлено, что область модификации пленок значительно превышает размер сопла установки.

Ключевые слова: плазменная струя, плазменная модификация, смачиваемость поверхности, политетрафторэтилен, полипропилен

Введение

Одним из эффективных и технологичных методов улучшения контактных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной неравновесной плазмы. При этом важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, является то, что изменениям подвергается только поверхность полимера и тонкий поверхностный слой толщиной $\sim 10\text{--}1000$ нм [1]. Структурно-химические превращения в поверхностном слое, вызванные воздействием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств поверхности полимера [2,3].

Методика эксперимента

Схема источника нетермической аргоновой плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления фотография комбинированного типа разряда – тлеющего разряда на который накладываются слаботочные стримерные разряды и фотография обработки пленок полимеров нетермической аргоновой плазмой на основе плазменных струй представлены на рис. 1 [4]. Разрядная камера содержит острый катод 1 с радиусом закругления острия 30 мкм. Катод установлен на оси изолятора в диэлектрическом корпусе, имеющем форму цилиндра диаметром 2 см. Анод 2 представляет собой металлический цилиндр длиной 1,5 см и внутренним диаметром 2,5 см, коаксиально охватывающий острый катод. Для стабилизации разряда острый катод нагружался балластным сопротивлением 3 равным 63 МОм. Изолятор снабжен продольными проходными отверстиями для подачи аргона. От регулируемого высоковольтного источника 4 подается постоянное напряжение до 10 кВ. Расход аргона G измеряется с помощью ротаметров до 28×10^{-3} кг/с (рис. 1(а)).

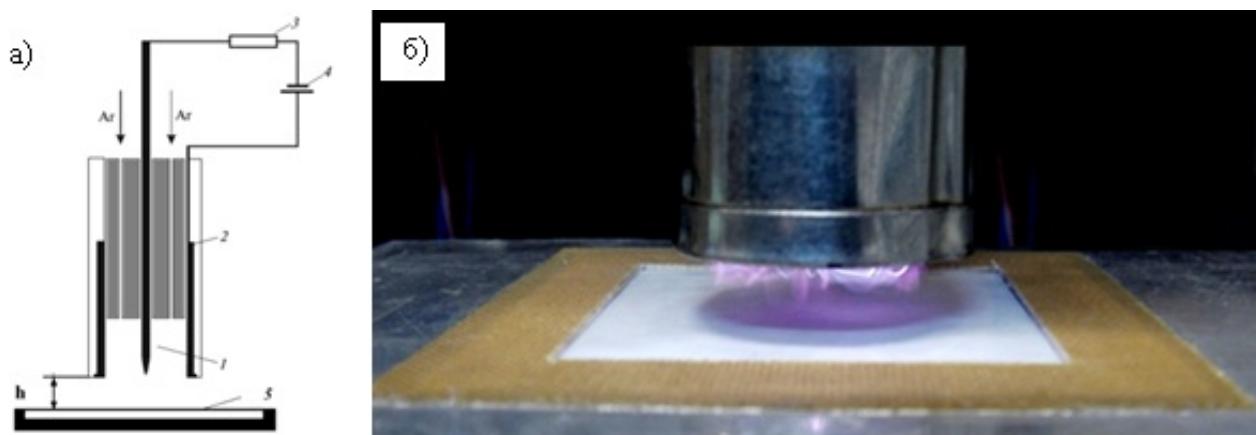


Рис. 1. Схема источника плазмы: 1 – острый катод, 2 – цилиндрический анод, 3 – балластное сопротивление, 4 – источник питания, 5 – полимерная пленка (а);
Обработка пленок полимеров нетермической аргоновой плазмой на основе
плазменных струй (б).

Пространственная структура разряда представляет собой слабосветящуюся область диффузного тлеющего разряда с микроразрядами, направленными от центрального высоковольтного электрода к периферийному кольцевому электроду, равномерно распределенных по всей площади разрядного промежутка. При увеличении напряжения U наблюдается более плотное заполнение разрядного промежутка микроразрядами. Сформированная нетермическая

неравновесная плазма потоком аргона в виде плазменной струи (диаметр сформированной плазменной струи составляет 2,5 см, длина струи 1-2 см), при небольших расходах газа $< 15 \cdot 10^{-3}$ кг/с выносится из разрядного промежутка на поверхность пленки полимера (рис. 1(б)). Температура плазменной струи на расстоянии 0,5 см от сопла генератора 18-20°C.

Смачиваемость пленок изучается по контактному углу, определяемому методом лежачей капли. В качестве жидкости использовался бидистиллят воды. Контактный угол определялся по фотографии профиля капли с помощью программы LB-ADSA [5]

Результаты и их обсуждение

При воздействии плазменной струи на поверхность полимерных пленок, расположенных на расстоянии 0,5 см от торцевого среза источника плазмы, наблюдается значительное снижение контактного угла смачивания. Зависимость контактного угла смачивания θ пленки политетрафторэтилена и полипропилена от времени обработки представлена на рис. 2.

Плазменная обработка политетрафторэтилена и полипропилена приводит к уменьшению контактного угла смачивания в течение первых секунд, за которым следует фаза почти постоянного значения $\theta = 63^\circ$ для политетрафторэтилена и $\theta = 38^\circ$ для полипропилена. Учитывая, что контактные углы смачивания для первичных образцов различаются $\theta = 102^\circ$ для политетрафторэтилена и $\theta = 93^\circ$ для полипропилена, эффект заметно сильнее проявляется для поверхности полипропилена. Это объясняется различным химическим составом этих полимеров. Уменьшение контактного угла для политетрафторэтилена происходит медленнее, чем в случае пленок полипропилена.

При стационарном расположении плазменной струи относительно поверхности пленок, обработанная поверхность представляет собой часть плоскости, которая лежит в окружности, расположенной под источником плазмы, рис. 3. Для оценки степени модификации поверхности полимера, а также пространственного распределения размеров модифицированной поверхности проведено исследование зависимости контактного угла от радиуса обработанной пленки политетрафторэтилена и полипропилена, рис. 3(а,б).

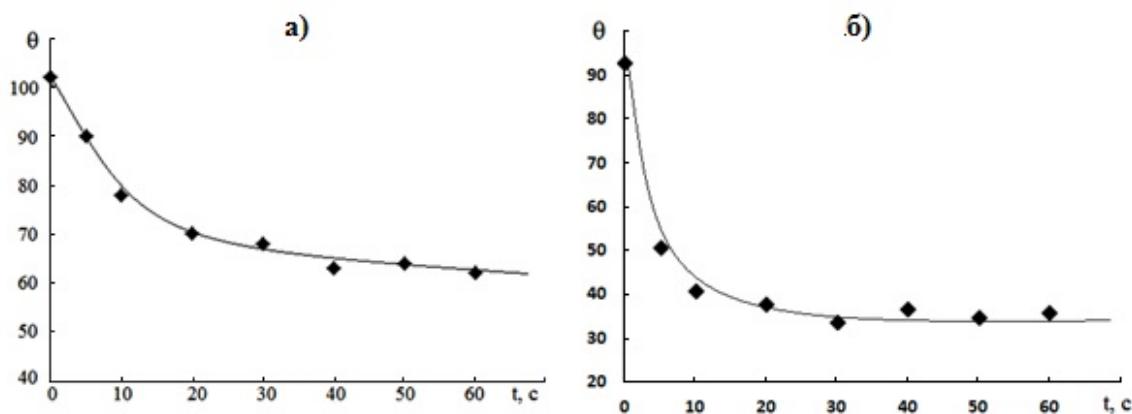


Рис. 2. Зависимость контактного угла смачивания θ пленки политетрафторэтилена (а) и полипропилена (б) от времени обработки.

Как видно, смачиваемость полимеров увеличивается в центральной области диаметром порядка 3 см, где располагается выход плазменной струи, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности, где контактный угол увеличивается. На расстоянии $h = 1$ см между подложкой и соплом источника, модификация поверхности политетрафторэтилена незначительна, по сравнению с модифицированной поверхностью полипропилена, поскольку активные частицы рекомбинируют до достижения поверхности. Значения контактного угла снижаются при уменьшении расстояния h между подложкой и соплом источника. Кроме того, на расстояниях $h = 0,5$ см изменение поверхности охватывает гораздо большую площадь (Рис. 3(а),(б)). При данных условиях плазменные струи фактически касаются поверхности полимеров, образуя широкое пятно (Рис. 3). В этом случае поток газа отражается от поверхности и рассеивается радиально наружу, тем самым распространяя плазму и активные частицы по большей площади образца.

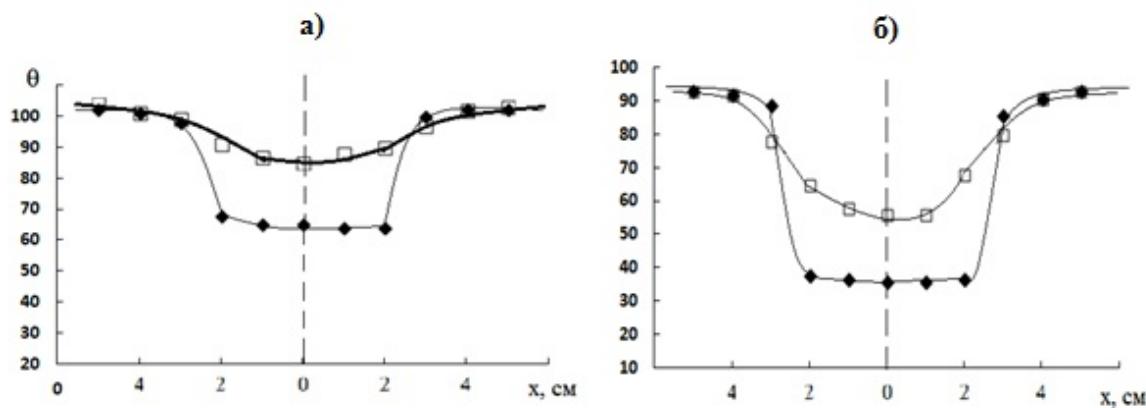


Рис. 3. Радиальное распределение контактного угла смачивания θ по поверхности политетрафторэтилена (а) и полипропилена (б) при воздействии стационарной плазменной струи: расстояние $h = 0,5$ см, время экспозиции 40 с.

В области воздействия плазменной струи атмосферного давления, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микроструктуры, которые свидетельствуют о росте шероховатости поверхности, что согласуется с результатами. Увеличение времени воздействия приводит к нарастанию плотности и размеров неоднородных поверхностных микроструктур, а также к дискретности областей, в которых формируются микроструктуры.

Литература

1. Gao, Y. Bright single-active layer small-molecular organic light-emitting diodes with a polytetrafluoroethylene barrier / Y. Gao, L. Wang, D. Zhang, L. Duan, G. Dong, Y. Qiu // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82. – P. 155.
2. Pappas, D.D. Chemical and morphological modification of polymers under a helium–oxygen dielectric barrier discharge / D. D. Pappas, A. A. Bujanda, J. A. Orlicki, R. E. Jensen // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V. 203. – P. 830-834. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.029.
3. Zhang, H.-J. Effects of air plasma treatment on tribological properties of hybrid PTFE/Kevlar fabric composite / H.-J. Zhang, Z.-Z. Zhang, F. Guo // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – V. 114(6). – P. 3980-3986. doi:10.1002/app.30994.
4. Семенов, А. П. Источник низкотемпературной неравновесной аргоновой плазмы / А. П. Семенов, Б. Б. Балданов, Ц. В. Ранжуров // Приборы и техника эксперимента. – 2019. – № 3. – С. 130-133. doi:10.1134/S0032816219020319.
5. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., et al. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 2010. – V. 364. № 1. – P. 72.

MODIFICATION OF SURFACE PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND POLYPROPYLENE BY NON-THERMAL ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET

**B.B. Baldanov¹, A.P. Semenov¹, Ts.V. Ranzhurov¹,
D.N. Tsyrenzhapov¹, A.V. Balzhanov²**

¹*Institute of Physical Materials Science SB RAS*

670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

²*East-Siberia State University of Technology and Management*

670013, Ulan-Ude, Klyuchevskaya st., 40v

e-mail: baibat@mail.ru

The change in the wettability of polytetrafluoroethylene and polypropylene films under the action of non-thermal argon plasma based on atmospheric pressure plasma jets was studied. Plasma treatment of polytetrafluoroethylene and polypropylene leads to a decrease in the contact wetting angle during the

first seconds, then changes slightly and reaches an almost constant value of $\theta = 63^\circ$ for polytetrafluoroethylene and $\theta = 38^\circ$ for polypropylene. It was also found that the modification area of the films significantly exceeds the size of the installation nozzle.

Keywords: plasma jet, plasma modification, surface wettability, polytetrafluoroethylene, polypropylene

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

А.Т. Габдрахманов¹, А.Т. Галиакбаров¹, И.Х. Исрафилов¹

¹ Набережночелнинский институт (филиал) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"
423810, Россия, Республика Татарстан,
г. Набережные Челны, просп. Мира, д. 68/19
e-mail: veuron000@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния параметров плазмы на свойства получаемых металлических порошков. Представлены вольтамперные характеристики электрической дуги при распылении металлической проволоки. Определено, что параметры плазменного потока - температура, скорость и теплосодержание – напрямую определяют ключевые характеристики получаемых металлических порошков: гранулометрический состав, сферичность и внутреннюю структуру.

Ключевые слова: плазменно-дуговое распыление, металлический порошок, аддитивные технологии.

1. Введение

Печать металлом обуславливает ключевой ролью в технологическом суверенитете и импортозамещении нашей страны, позволяя напрямую из цифровой модели создавать сложнейшие, легкие и прочные детали для аэрокосмической, автомобильной и медицинской отраслей, минуя дорогостоящие и длительные процессы традиционного производства (литей, механическая обработка). Эта технология не только ускоряет разработку и выпуск продукции, но и открывает путь к принципиально новым конструктивным решениям – таким как топологическая оптимизация и изготовление изделий с функциональной градацией свойств, что критически важно для повышения конкурентоспособности отечественной высокотехнологичной промышленности [1-2].

Актуальность исследования процессов плазменного распыления проволоки для получения порошков обусловлена растущим спросом со стороны аддитивных технологий (3D-печати) и передового машиностроения (нанесение защитных покрытий, восстановление

деталей) в высококачественные металлические порошки с заданными свойствами. Ключевая задача – не просто расплавить проволоку, а обеспечить управляемое дробление расплава на капли с последующим их охлаждением для получения сферических, монодисперсных частиц с минимальным содержанием оксидов и внутренних дефектов. Углубленное изучение взаимосвязи параметров плазмотрона (мощность, состав плазмообразующего газа), свойств проволоки и гидродинамики расплава позволяет целенаправленно влиять на гранулометрический состав и морфологию порошка, что критически важно для повышения эффективности и воспроизводимости процессов порошковой металлургии и аддитивного производства [3-4].

2. Экспериментальные исследования

Процесс плазменного распыления проволоки плазмотроном прямого действия заключается в том, что проволока, подаваемая коаксиально вдоль оси плазменной струи, последовательно плавится в анодной области (является анодом) высокотемпературного плазменного потока, дробится на мелкие капли под действием газодинамических сил, а затем увлекается сверхзвуковым потоком плазмы, где происходит их дополнительный нагрев, формирование сферической формы и ускорение с последующим и превращением в порошок при газовом охлаждении.

Можно выделить 3 основные стадии:

1. Нагрев и плавление: Проволока непрерывно подается в самую горячую область плазмы (столб дуги), где металл мгновенно расплывается.
2. Распыление: Мощный газодинамический напор плазменной струи "сдувает" и дробит расплавленный металл на конце проволоки на мелкие капли.
3. Ускорение и формообразование: Капли увлекаются потоком, ускоряются, за счет сил поверхностного натяжения принимают сферическую форму охлаждаются в специальной камере для получения порошка.

Для исследования этих процессов были проведены экспериментальные исследования на разработанной лабораторной установке [5-6]. Данная установка состоит из источника питания постоянного тока ПУРМ-180МА, основные характеристики представлены в таблице 1 и плазмотрона прямого действия с водяным охлаждением ПВР180. На рисунке 1 представлен узел распыления с плазмотроном

Таблица 1. Характеристики ПУРМ-180МА

Характеристика	Значение
Напряжение питающей сети	380В, 3-х фазное, 50Гц
Максимальная мощность	30кВт
Напряжение холостого хода	300В
Минимальный ток резки	70А
Максимальный ток резки	180А
Расход воздуха	500л/мин

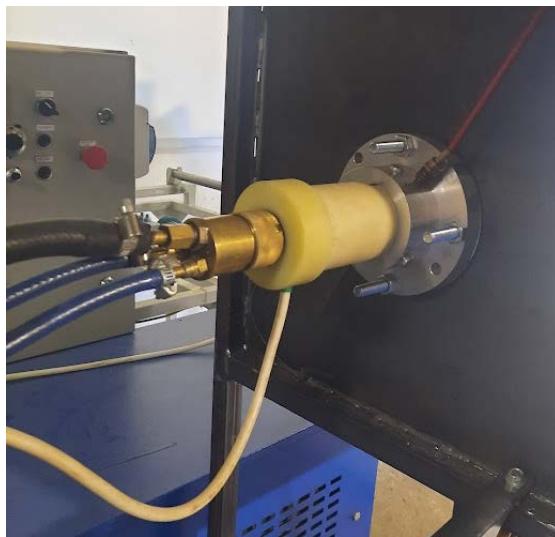


Рис. 1. Распылительный узел с плазмотроном

Одной из главных характеристик плазмотрона является его вольтамперная характеристика (ВАХ), которая описывает зависимость напряжения на дуге от силы тока при заданных расходе и виде плазмообразующего газа. В отличие от многих устройств, ВАХ плазмотрона чаще всего является падающей или жесткой: с ростом тока проводимость плазмы увеличивается, что приводит к снижению напряжения (или его слабому изменению) из-за более интенсивной ионизации и роста сечения плазменного столба. Эта характеристика критически важна для выбора и настройки источника питания, который должен обеспечивать стабильное горение дуги и иметь схему защиты от колебаний, поскольку падающая ВАХ может приводить к термической неустойчивости, когда случайное увеличение тока вызывает рост мощности и дальнейшее падение напряжения, потенциально выводящее систему из равновесия. Характерные вольтамперные характеристики установки представлены на рисунке 2.

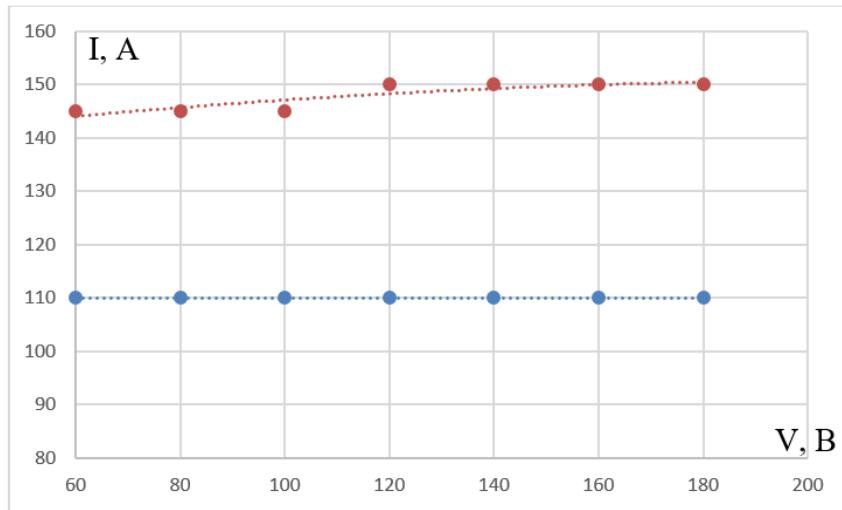


Рис. 2. Вольтамперные характеристики электрической дуги: ● – газ аргон, $p=6,5$ атм, $v=20$ м/мин, $d_p=0,8$ мм, материал ER308LSI; ● – газ азот, $p=6,5$ атм, $v=25$ м/мин, $d_p=0,8$ мм, материал ER308LSI (где p – давление рабочего газа, v – скорость подачи проволоки, d_p – диаметр проволоки)

Для определения влияния параметров плазменного потока и плазмообразующего газа на процесс распыления проволоки проведены экспериментальные исследования при различных режимах (рисунок 3).



Рис. 3. Фотографии процесса распыления в воздухе:

- а) Газ аргон, $p=6,5$ атм, $I=80$ А, $U=110$ В, $v=20$ м/мин, $d_p=0,8$ мм, материал ER308LSI;
- б) Газ аргон, $p=6,5$ атм, $I=120$ А, $U=110$ В, $v=20$ м/мин, $d_p=0,8$ мм, материал ER308LSI;
- в) Газ азот, $p=6,5$ атм, $I=80$ А, $U=145$ В, $v=25$ м/мин, $d_p=0,8$ мм, материал ER308LSI;
- г) Газ азот, $p=6,5$ атм, $I=120$ А, $U=150$ В, $v=25$ м/мин, $d_p=0,8$ мм, материал ER308LSI.

На данной установке получены образцы порошка из проволоки марки ER308LSI представленные на рисунке 4.



Рис. 4. Порошок из проволоки марки ER308LSI

2. Выводы

Параметры плазменного потока – температура, скорость и теплосодержание – напрямую определяют ключевые характеристики получаемых металлических порошков: гранулометрический состав, сферичность и внутреннюю структуру. Высокая температура потока обеспечивает полное плавление частиц, приводящее к формированию идеальной сфероидальной формы под действием сил поверхностного натяжения, тогда как скорость потока дробит расплав на капли и определяет их конечный размер – чем выше скорость, тем мельче фракция порошка. Кроме того, теплосодержание и химический состав плазмообразующего газа (инертный или восстановительный) влияют на степень окисления и химическую чистоту частиц, а динамика охлаждения капель задает их микроструктуру (степень ликвации, наличие внутренних напряжений или аморфной фазы), что в совокупности позволяет целенаправленно управлять свойствами порошка для конкретных задач аддитивных технологий или напыления покрытий.

Работа выполнена при поддержке гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение № 06/2024-ПД от 16.12.2024 г.).

Литература

1. Сацкая З.М. О развитии аддитивных технологий в России // Аддитивные технологии. – 2021. – № 3. – С. 16–20.
2. Максимов Н.М. Стратегия развития аддитивных технологий // Аддитивные технологии. – 2021. – № 4. – С. 10.
3. Струков Н.Н. Разработка технологии плазменного распыления прутковых материалов в камере с противотоком. – Пермь, 2021. – 127 с.
4. Ермаков С.Б., Ларионова С.Ю. Новое оборудование производства порошков для 3d-принтеров // Материалы VIII Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» – 2017. – С. 81-85.
5. Gabdrakhmanov A T., Shafigullin L. N., Gabdrakhmanova T. F. Study of the properties of metal powder received by plasma // MATEC Web of Conferences. – 2019. – Article number 00050.
6. Gabdrakhmanov A.T., Gabdrakhmanova T. F., Israphilov I.H., Galiakbarov A.T. Powder production of from low-alloy steel by flame atomization // В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. 12. Cep. "Scientific Technical Conference on Low Temperature Plasma During the Deposition of Functional Coatings", LTP Coatings 2020"– 2021. –Article number 012019.

THE INFLUENCE OF PLASMA PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF THE RESULTING METAL POWDERS

A.T. Gabdrakhmanov¹, A.T. Galiakbarov¹, I.Kh. Israfilov¹

¹ *Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Kazan (Volga Region) Federal University"*
Address of Organization 423810, Russia, Republic of Tatarstan,
Naberezhnye Chelny, Mira Avenue, 68/19
e-mail: veyron000@mail.ru

This paper presents the results of experimental studies examining the influence of plasma parameters on the properties of the resulting metal powders. The current-voltage characteristics of an electric arc during metal wire spraying are presented. It is determined that plasma flow parameters—temperature, velocity, and heat content—directly determine key characteristics of the resulting metal powders: particle size distribution, sphericity, and internal structure.

УДК 621.795

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ НА СТРУКТУРУ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

М.Ф. Галиханов¹, Е.Н. Мочалова^{2,1}, Т.Т. Мусаев^{1,2}

*¹Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан,
420111, Россия, г. Казань, ул. Лево-Булачная, д. 36А*

*²Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
e-mail: mgalikhanov@yandex.ru*

Рассматривается влияние состава (соотношение эпоксидной смолы, отвердителей и модификаторов), условий отверждения (температура, время) и физической модификации (наложение постоянного электрического поля) на значение гель-фракции, зная которое можно предсказать, как будет вести себя материал в процессе эксплуатации в качестве электретного покрытия. Взаимосвязь структуры и механических свойств эпоксидных полимеров показана на примере систем, включающих эпоксидную смолу DER-331, отвердителей различной природы (ангидридный отвердитель, отвердители на основе аминов различного строения), отверженных с наложением внешнего постоянного электрического поля или без него.

Ключевые слова: композит, эпоксидная смола, отвердитель, модификатор, гель-фракция, прочность, твердость, композиционный материал, электретные покрытия.

1. Введение

К современным полимерным композитам, выступающим в качестве покрытий, предъявляют все большие требования – работоспособность в экстремальных условиях (повышенные или пониженные температуры, высокие давления, контакт с агрессивными средами, абразивная устойчивость и т.д.). Как правило, в качестве матрицы в композиционных материалах выступают эпоксидные полимеры, которые обладают высокой прочностью, отличной адгезией, химической устойчивостью и термостойкостью [1, 2].

Модификация структуры, происходящая при изменении состава эпоксидных композитов и их электрической поляризации, может

приводить к изменениям прочностных, адгезионных, электрических и других свойств, влияющих на работоспособность полимерных покрытий [3]. Возможность электретных материалов создавать в окружающем пространстве электрическое поле служит средством повышения ресурса многих деталей и узлов современной техники, оказывая антитрибологический и антикоррозионный эффект [4]. Поэтому, учитывая различные требования к покрытиям по комплексу их свойств (в частности, жесткости или гибкости, твердости), необходимы эпоксидные материалы с отличающимися друг от друга структурой и свойствами, а при нанесении полимерных покрытий целесообразно создавать в них электретное состояние.

Целью данной работы явилось изучение гель-фракции и механических свойств композиций на основе эпоксидной смолы и отвердителей различной природы от условий отверждения (температуры, времени, наложение постоянного электрического поля).

2. Объекты и методы исследования

Для изготовления образцов были использованы олигомер – эпоксидная смола DER-331 (производитель The Dow Chemical Company), отвердители различной природы – ангидридный отвердитель (на основе модифицированных изомеров метилтетрагидрофталевого ангидрида (ХТ-152Б)), отвердители на основе аминов различного строения (низковязкая смесь ароматических аминов (ХТ-450/1)), модифицированный аминный отвердитель (олигоамид (Л-20)), отвердитель на основе третичного амина (фенольные основания Манниха (ХТ-104Б)) и модификатор ПЭФ-ЗА.

Олигомер и отвердитель (в стехиометрическом соотношении) смешивали в течение нескольких минут и выливали в металлическую форму с тефлоновым покрытием. После чего, форму закрывали и помещали в термошкаф с заданной температурой (T), на заданное время (τ). Часть композиций отверждали во внешнем постоянном электрическом поле, для чего форму помещали в специальную установку (рис. 1).

Для образцов стандартных размеров определяли следующие характеристики:

- содержание гель-фракции g (определяли в аппарате Сокслета методом экстракции кипящим ацетоном; экстракцию осуществляли в течение 24 часов);
- разрушающее напряжение при растяжении σ_p (на универсальной разрывной машине Test P108);
- твердость по Шору D H_D (на твердомере (диорометре) HGIB).

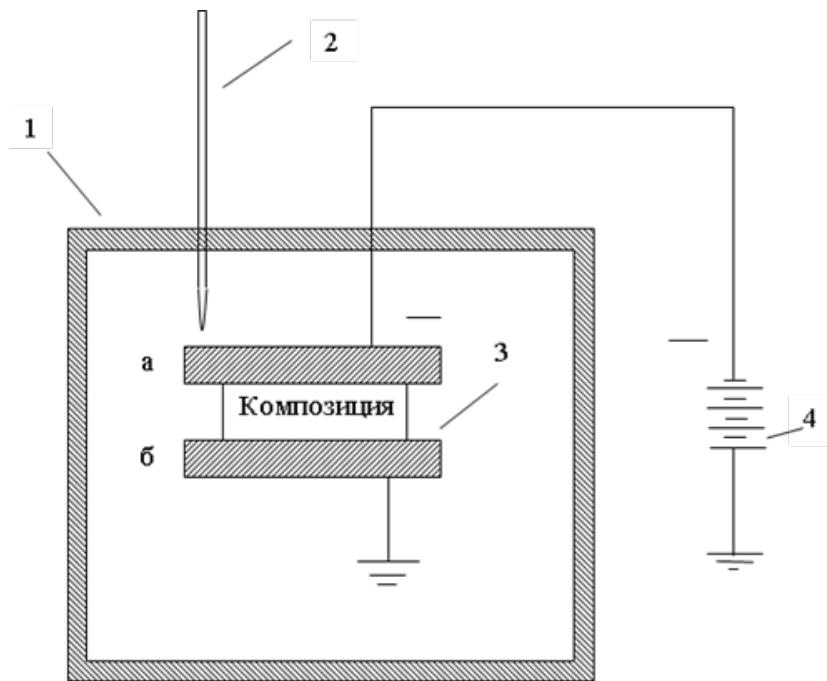


Рисунок 1. Установка для наложения внешнего постоянного электрического поля:
 1 – термошкаф; 2 – термометр; 3 – металлическая форма, состоящая из двух плоских электродов (а – верхний электрод, б – нижний электрод);
 4 – источник высокого напряжения

3. Результаты и их обсуждение

Свойства эпоксидных материалов главным образом определяются их структурой. Показателем того, насколько эффективно процесс отверждения эпоксидной смолы завершился, является значение гель-фракции. Более высокое значение гель-фракции указывает на большую степень полимеризации и полноту протекания реакции отверждения. Это важно для проверки качества и надежности полимерных покрытий, поскольку неполное отверждение может привести к слабым физико-механическим свойствам. Зная значение гель-фракции, можно лучше предсказать, как будет вести себя материал в процессе эксплуатации.

В свою очередь, значение гель-фракции эпоксидных полимеров зависит от условий их отверждения – времени, температуры. В ряде работ показано, что на свойства отверженных эпоксидных композиций может оказывать и наложение внешнего постоянного электрического поля [5-9].

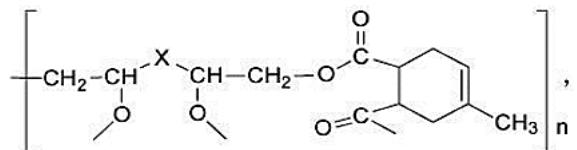
Данные по значениям гель-фракции для эпоксидных композиций различного состава, полученных при отличающихся условиях отверждения, приведены в таблице.

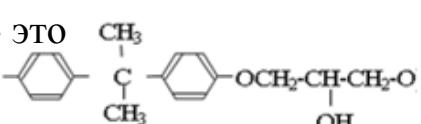
Табл. 1. Значения гель-фракции и свойства эпоксидных композиций

№	Композиция	Условия отверждения			g, %	σ_p , МПа	H_D
		T, °C	τ, мин	внешнее эл. поле			
1	DER-331 + Л-20	120	180	-	98,5	45,8	79
2	DER-331 + Л-20	120	180	+	98,7	48,1	83
3	DER-331 + Л-20 + ПЭФ-3А	90	60	-	98,0	39,4	75
4	DER-331 + Л-20 + ПЭФ-3А	90	60	+	98,3	44,3	79
5	DER-331 + Л-20 + ПЭФ-3А	110	120	-	98,9	45,1	79
6	DER-331 + Л-20 + ПЭФ-3А	110	120	+	99,0	46,8	80
7	DER-331 + XT-152Б	120	120	-	96,8	45,0	80
8	DER-331 + XT-152Б	120	120	+	95,0	47,4	84
9	DER-331 + XT-450/1	100	150	-	93,2	41,1	81
10	DER-331 + XT-450/1	100	150	+	95,0	45,5	82
11	DER-331 + XT-104Б	90	120	-	96,7	39,5	76
12	DER-331 + XT-104Б	90	120	+	96,6	45,1	81

Анализируя данные таблицы 1 можно сделать следующие выводы. Во-первых, лучшими значениями гель-фракции обладают эпоксидные композиции на основе DER-331 и Л-20, а оптимальными условиями отверждения являются $T = 120$ °C, $\tau = 180$ мин, наложение внешнего электрического поля. Во-вторых, наложение внешнего постоянного электрического поля изменяет значения гель-фракции эпоксидных полимеров. В-третьих, повышение значение гель-фракции приводит к увеличению механических свойств композитов.

Максимальные значения прочности и твердости по Шору D наблюдаются для композиций эпоксидной смолы с ангидридным отвердителем на основе модифицированного изо-МТГФА XT-152Б, схематическое изображение фрагмента полимерной матрицы которых можно представить в следующем виде:



где X - это 

Разные условия использования материалов требуют разных характеристик: некоторые покрытия могут требовать высокой термостойкости, другие – гибкости и прочности. И зная значения гель-фракции, можно адаптировать рецептуру и технологию производства для обеспечения определенных свойств – например, увеличить гель-фракцию для улучшения прочности или уменьшить для снижения твердости полимерных покрытий. Немаловажно отметить, что знание значения гель-фракции позволяет дать рекомендации по правильному хранению и использованию эпоксидных материалов, чтобы избежать проблем, связанных с неполным отверждением.

4. Заключение

Таким образом, при изменении состава и условий отверждения эпоксидных композиций изменяется структура и свойства материалов. Данные работы могут быть использованы для получения композиционных материалов с заданными структурой и свойствами, которые могут быть применены для создания различных покрытий, работающих, в том числе, в экстремальных условиях (повышенные или пониженные температуры, высокие давления, контакт с агрессивными средами, абразивная устойчивость и т.д.).

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

1. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокомпозиты. – Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН», 2021. – 319 с.
2. Xiang Q., Xiao F. Applications of epoxy materials in pavement engineering. // Constr. Build. Mater. – 2020. – V. 235. – 117529.
3. Мирзахмедов Б.Х., Гулямов Г., Маликов Б., Турков Д. Эпоксидные электретные композиционные полимерные материалы // Академический журнал Западной Сибири. – 2011. – № 2. – С. 63-64.
4. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. – Гомель: Инфотрибо, 1998. – 288 с.
5. Liu Y.-C., Aoyagi Y., Chung D. Development of epoxy-based electrets // J Mater Sci. – 2008. – 43:1650–1663.

6. Черемухина И. В., Студенцов В. Н., Ибаев М. О., Гильман А. А. Применение различных физических обработок в технологии наполненных реактопластов // Вестник СГТУ. – 2012. – №1 (68). – С. 113-116.
7. Мочалова, Е.Н., Лимаренко Н.А., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Влияние содержания отвердителя и поляризации на твердость композитов на основе эпоксиолигомера DER-331// Известия Волгоградского государственного технического университета, сер. "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". – 2015. – № 7 (164). – С. 95-99.
8. Мочалова Е.Н., Лимаренко Н.А., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Влияние количества отвердителя, температуры отверждения и поляризации на физико-механические характеристики эпоксиаминных клеевых композиций на основе олигомера DER-331 // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 6. – С. 20-25.
9. Микрюкова Я.К., Мочалова Е.Н., Галиханов М.Ф. и др. Влияние содержания модификатора на электретные характеристики и твердость эпоксидных материалов // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 2. – С. 79-82.

INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND TREATMENT CONDITIONS IN AN ELECTRIC FIELD ON THE STRUCTURE OF EPOXY COMPOSITES FOR OBTAINING COATINGS WITH SPECIFIED CHARACTERISTICS

M.F. Galikhanov¹, E.N. Mochalova^{2,1}, T.T. Musaev^{1,2}

*¹Institute of Applied Research of the Tatarstan Academy of Sciences,
420111, Russia, Kazan, 36A, Levo-Bulachnaya Street*

*²Kazan National Research Technological University
420015, Russia, Kazan, 68, K. Marks Street
e-mail: mgalikhanov@yandex.ru*

The article considers the effect of composition (the ratio of epoxy resin, hardeners, and modifiers), curing conditions (temperature, time), and physical modification (application of a constant electric field) on the gel fraction value, which can be used to predict how the material will behave during operation as an electret coating. The relationship between the structure and mechanical properties of epoxy polymers is shown on the example of systems including DER-331 epoxy resin, hardeners of different nature (anhydride hardener, amine-based hardeners of different structure), hardened with or without imposing an external constant electric field.

Key words: composite, epoxy resin, hardener, modifier, gel fraction, strength, hardness, composite material, electret coatings.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СО-ОСАЖДЕННЫХ MgNi ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

М.Э. Гребнев, А.Г. Иванов, М.И. Юрченков, Д.А. Карпов

АО “НИИЭФА”

196641, Санкт-Петербург, Дорога на Металлострой 3б

e-mail: MEGrebnev@rosatom.ru

Статья посвящена исследованию ключевых параметров для металлогидридных пленок, использование которых является крайне перспективным для хранения водорода. В работе исследована зависимость сорбционной ёмкости по водороду от атомарного состава со-осажденных MgNi плёнок. Найдено оптимальное содержание никеля 20 масс.% при котором магний в плёнке насыщается до 7,2 масс.% при теоретическом максимуме 7,6 масс.%. Проведен рентгенофазовый анализ плёнок после многократных циклов сорбции/десорбции водорода. Полученные результаты в дальнейшем будут использоваться при создании пленочного металлогидридного аккумулятора водорода.

Ключевые слова: Пленочные металлогидриды, сорбционно-десорбционные характеристики, магний, никель.

Введение

В последние годы наблюдается значительный рост интереса к исследованию материалов, способных эффективно накапливать и высвобождать водород, что обусловлено необходимостью поиска устойчивых и экологически чистых источников энергии. Металлы и сплавы образующие гидриды являются одними из наиболее перспективных способов хранения водорода в химически связанном виде.

Магний является очень перспективным материалом для накопления водорода (способен сорбировать до 7,6% водорода) при относительной дешевизне. Однако его применение ограничивают: относительно высокая температура десорбции водорода (порядка 300 - 400 °C), низкая кинетика процессов сорбции/десорбции и низкий коэффициент диффузии водорода через гидрид магния [1]. Использование никеля ускоряет диссоциацию молекул водорода и ускоряет процессы сорбции/десорбции повышая коэффициент диффузии, что способствует снижению температуры

десорбции водорода, а также увеличивает процент сорбируемого водорода. [2,3].

Среди металлогидридных аккумуляторов выделяют порошковый и пленочный вариант исполнения. В связи с тем, что порошкообразные материалы обладают низкой теплопроводностью и механической нестабильностью, эффективным аналогом является использование пленочных металлогидридов [4]. Для них характерна высокая кинетика процесса и большая площадь поверхности. Практически подтверждается, что использования никеля с магнием позволяет сорбировать до 5,4% водорода [5], помимо этого, ряд исследований подтверждает, что это значение можно повысить до 6,4%, если чередовать их нанесение и образовывать многослойную структуру [6]. В данной работе исследуется способ со-осаждения магния с никелем, который является альтернативой послойного нанесения. Нанесение плёнок таким способом позволяет контролировать морфологию и состав получаемых плёнок, что, в свою очередь, влияет на их свойства.

1. Материалы и методы исследования

В данной работе плёнки наносились методом магнетронного осаждения. Для распыления использовались: мишень диаметром 100 мм и толщиной 8 мм из магния 99,5% и мишень диаметром 100 мм и толщиной 2 мм из никеля 99,5%.

В экспериментах в качестве подложки использовалась полиимидная пленка марки ПМ-1ЭУ, измеренная плотность $\rho \sim 1,1\text{г}/\text{см}^3$, длительная температура эксплуатации от -60°C до + 220 °C, кратковременная – до 300 °C. Толщина ленты 12,5 мкм, а ширина составляла 20 мм.

Порядок эксперимента: загрузка подложки из полииамида длиной 3,3 м и откачка камеры до давления 10^{-5} Торр и напуск аргона в камеру до давления 10^{-3} Торр и запуск вращения барабана. После этого проводилась чистка в плазме тлеющего разряда в течение 30 минут и нанесение подслоя никеля. Далее происходило одновременное осаждения никеля и магния, после чего структура закрывалась слоем никеля.

Атомарное соотношение элементов определялось на сканирующем электронном микроскопе, оборудованном приставкой энергодисперсионного анализа Phenom 3G Pro.

Для исследования сорбционно-десорбционных характеристик использовался автоматизированный комплекс по наводораживанию и десорбции материалов (установка Сивертса). Установка позволяет проводить сорбцию/десорбцию при давлениях от вакуума до 50 атм, при температуре до 950 С. Определение количества

сорбированного/десорбированного волюметрическим способом.

водорода

определяется

Сорбция проводилась в течении 2 часов при температуре 220 °C и давлении 21 бар. Десорбция проводилась при температуре 280 °C и давлении от 10 до 10^4 Па, а показания давления снимались в ходе эксперимента для определения количества водорода. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-8Н.

2. Исследование сорбционно-десорбционных характеристик образцов

Получены покрытия Mg/Ni толщиной 10 мкм с различными атомарными соотношениями, а именно, 70%/30%, 75%/25%, 80%/20%, 90%/10%, 95%/5%.

После того, как все образцы были получены в соответствии с порядком эксперимента, они были подвержены циклическим экспериментам на сорбцию/десорбцию. Зависимость массовой доли десорбированного водорода от времени приведена на рисунке 1.

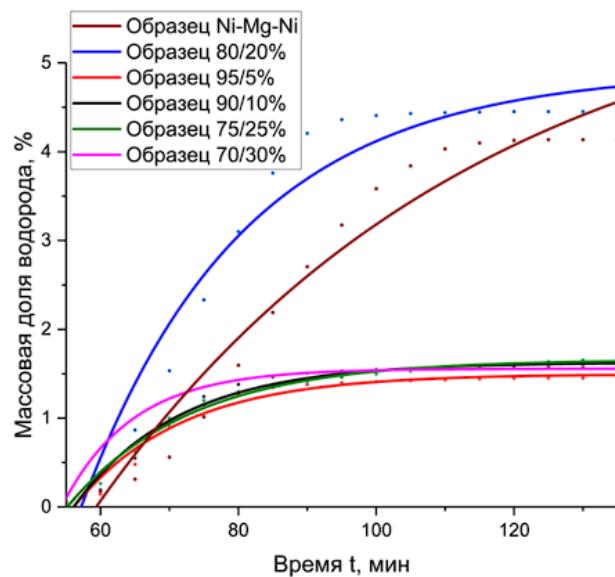


Рисунок 1 – Зависимость массовой доли десорбированного водорода от времени в результате 5 десорбций

В результате исследования было установлено, что сорбционные характеристики магния меняются в зависимости от содержания никеля. На рисунке 2 приведена зависимость массовой доли десорбированного водорода от доли никеля в образце.

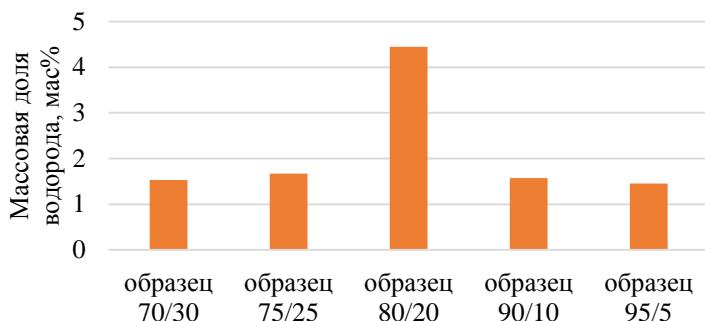


Рисунок 2 – Зависимость массовой доли десорбированного водорода от доли никеля

Для оценки полученных результатов, проведем пересчет полученных долей десорбированного водорода на аналогичный образец, который состоял бы из чистого магния толщиной 10 мкм, но плотностью, схожей с полученными образцами (плотность пленок каждого образца разная из-за наличия никеля в разном количестве, сам никель в процессе накопления не участвует, но влияет на сорбционные свойства магния). В таблице 1 приведены значения, полученные в ходе расчетов.

Таблица 1. Расчетные данные

Образец	Доля H ₂ , %	Доля H ₂ в пересчете на Mg, %
1 (ПОЛ Ni-Mg/Ni-Ni 90/10%)	1,59	2,04
2 (ПОЛ Ni-Mg/Ni-Ni 95/5%)	1,45	1,63
3 (ПОЛ Ni-Mg/Ni-Ni 80/20%)	4,45	7,18
4 (ПОЛ Ni-Mg/Ni-Ni 75/25%)	1,66	3,02
5 (ПОЛ Ni-Mg/Ni-Ni 70/30%)	1,53	2,35
6 (ПОЛ Ni-Mg-Ni)	4,14	4,31

Исходя из полученных данных, можно отметить, что образец номер 3 показал наилучшие результаты, так как чистый магний способен сорбировать в себе до 7,6% водорода, а в полученном нами образце накапливается 7,18% в пересчете на чистый магний, что является очень высоким результатом.

3. Рентгенофазовый анализ образцов

В таблице 2 приведены результаты РФА для всех образцов. Где индекс «г» означает гидрид магния MgH₂ и гидрид интерметаллида H₄Mg₂Ni, а индекс «и» – интерметаллид Mg₂Ni.

Таблица 2. Результаты РФА для всех образцов

Образец	До цикла сорбций-десорбций			После 6 циклов сорбций-десорбций и последующей сорбции		
	m%(Mg), %	m%(Г), %	m%(и), %	m%(Mg), %	m%(Г), %	m%(и), %
1	90,13	0	0	62,56	18,69	18,75
2	99,20	0	0	16,95	57,48	25,58
3	91,13	0	0	0	60,30	39,7
4	99	0	0	0	98,71	0
5	93,84	0	0	0	100	0
6	93,84	0	0	23,32	76,68	0

В ходе рентгенофазового анализа было выявлено, что для всех образцов характерно образования гидридов после цикла сорбций-десорбций, значит выбранные условия для сорбирования подобраны верно. Для всех образцов показатели преобразования магния в гидрид или интерметаллид различны, однако, можно сопоставить эти данные с результатами тепловых испытания. Так, для образца 3, который показал наилучшие результаты при анализе характерно отсутствие магния в чистом виде. Весь магний преобразовался в интерметаллид либо гидрид. Помимо этого, для остальных образцов, в которых также весь магний преобразовался в интерметаллид и гидрид, характерны повышенные проценты по накопленному водороду. (Образец со слоем из чистого магния, накапливает меньше водорода и содержит фазу металлического магния. Это можно объяснить низким коэффициентом диффузии через гидрид магния, который, образовываясь по краям слоя, у границ с никелевыми слоями, препятствует прохождению водорода через центральную его часть.

Заключение

В результате исследования было установлено, что добавка никеля к магнию оказывает нелинейное влияние на количество сорбируемого водорода в покрытии. Таким образом, наилучшие результаты показывает пропорция 80/20% при содержании водорода до 4,45 масс.%. Проводя сравнение с послойной методикой осаждения можно отметить, что получаемые методом со-осаждения покрытия уступают по сорбционно-десорбционным характеристикам, однако обладают более простой методикой нанесения с сопоставимыми результатами.

Литература

1. Paris Agreement within Kyouto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris, 2015. – 42 c.
2. Kyouto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations, 1998. – 16 c.
3. Züttel A. Hydrogen storage methods // Springer-Verlag. – 2003. – P. 16.
4. Billur Sakintunaa, Farida Lamari-Darkrimb, Michael Hirscher / Hydrogen storage in metal hydrides // International Journal of Hydrogen Energy – 2007. – № 32 – P. 1121–1140.
5. Ivanov, A.G.; Karpov, D.A.; Chebukov, E.S.; Yurchenkov, M.I. Research of hydrogen saturation of magnesium and magnesium-aluminum films and the influence of a protective nickel coating on it. J. Phys. Conf. Ser. 2021, 1954, 012014.
6. Ivanov, A.G.; Karpov, D.A.; Chebukov, E.S.; Yurchenkov, M.I. Investigation of multilayer Ni-Mg-Ni-Mg film structures and development of a prototype of film metal-hydride hydrogen accumulator. Clean Energy Science and Technology 2025, 3(3), 374.

INVESTIGATION OF THE SORPTION-DESORPTION CHARACTERISTIC OF CO-DEPOSITED MgNi FILM STRUCTURES

M.E. Grebnev, A.G. Ivanov, M.I. Yurchenkov, D.A. Karpov

*JSC “NIEFA”
196641, Saint-Petersburg, Doroga na Metallostroy 3b
e-mail: MEGrebnev@rosatom.ru*

The article is devoted to the study of key parameters for metal hydride films, the use of which is extremely promising for hydrogen storage. The paper studies the dependence of the hydrogen sorption capacity on the atomic composition of co-deposited MgNi films. The optimal nickel content of 20 wt.% was found, at which the magnesium in the film is saturated to 7.2 wt.% at a theoretical maximum of 7.6 wt.%. X-ray phase analysis of the films was performed after multiple cycles of hydrogen sorption/desorption. The obtained results will be further used in the development of a film-based hydrogen metal hydride battery.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНОЙ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НИТРИД-ГАФНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ

О.Р. Гребенщиков, М.М. Гребенщикова, В.С. Желтухин

Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015, Казань, ул. К.Маркса, 68

e-mail: grebenschchikovwork@gmail.com

Представлен механизм формирования столбчатых кристаллов титано-гафниевого нитридного (HfTiN_2) ионно-плазменного покрытия с последующей обработкой потоком низкоэнергетических ионов аргона, генерируемых в высокочастотном емкостном разряде пониженного давления, разработана молекулярно-динамическая модель низкоэнергетической ионной бомбардировки покрытия.

Ключевые слова: покрытие TiHfN_2 , ВЧ-плазма пониженного давления, метод КИБ, низкоэнергетичная ионная бомбардировка, молекулярная динамика, нитрид гафния, кристаллическая структура, миграция нанокристаллитов, ионно-кластерный бактерицидный механизм, биоактивные имплантатные покрытия.

1. Введение

Биомедицинские материалы для травматологии являются продукцией медицинского назначения, получаемой из материалов различной физической и химической природы. Они определяют качество оказания медицинской помощи с точки зрения эффективности процесса заживления, количества осложнений и сроков реабилитации пациентов с травмами.

Перспективно использование покрытий из нитридов гафния и титана при установке эндопротезов суставов для снижения количества осложнений [1]. Покрытие обладает бактерицидными свойствами и совместимо с тканями живого организма.

2. Экспериментальные результаты

Процесс нанесения покрытия основан на конденсации соединений из металлической плазмы электродугового разряда в реакционном газе. Конденсированные покрытия и их поверхности содержат металлические кластеры и нанокапельную фазу совместного нитрида титана и гафния TiHfN_2 . Механизм воздействия покрытия на бактерии связан с миграцией

нитридных наночастиц с поверхности покрытия и их токсическим действием на микрофлору [2].

Для увеличения выхода наночастиц из покрытия поверхность обрабатывалась потоком низкоэнергетических ионов из высокочастотного емкостного разряда при давлении 15–30 Па. При этом плотность ионного тока составляла $0,6\text{--}0,8 \text{ A/m}^2$ и энергия ионов 50–100 эВ в диапазоне вкладываемой в разряд мощности 750–1000 Вт [3]. Эту энергию ионы приобретают в слое положительного заряда вблизи поверхности образца толщиной 1,0–3,0 мм. При столкновении с поверхностью кинетическая энергия иона трансформируется в колебательную энергию атомов поверхности.

Установлено, что в начале формирования покрытия HfN строится столбчатый кубический кристалл Hf. Он образует в плоскости решеточной конфигурацию. Кристалл растёт в направлении нормали к подложке от плоскости 110, что характерно для тонких пленок, толщиной менее 1 мкм, за счет молекулярных кластеров Hf_2 и Hf_3 , а также низкоэнергетических ионов гафния.

В присутствии азота происходит образование нитрида гафния с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой типа NaCl. Многослойное покрытие TiN+HfN имеет столбчатую слоистую структуру с чередованием слоев TiN и HfN и переходного слоя между ними смешанного состава из кристаллов замещения $(\text{TiHf})\text{N}_2$. Могут образовываться нитриды нестехиометрического состава. Поперечные размеры столбчатых элементов составляют 20–50 нм, толщина нанослоя HfN в них составляет от 14 до 25 нм, а переходного слоя около 1 нм (рис. 1).

На поверхности слоя HfN толщиной до 40 нм и в объеме покрытия HfN присутствуют включения нанокристаллитов из HfN размером 6–20 нм (рис. 1, 2). Биоактивное действие многослойного покрытия связано с нанокристаллитами, которые интенсивно переходят из покрытия в жидкие среды после обработки низкоэнергетическими ионами аргона с энергией 50–100 эВ, генерируемыми в ВЧЕ-разряде пониженного давления.

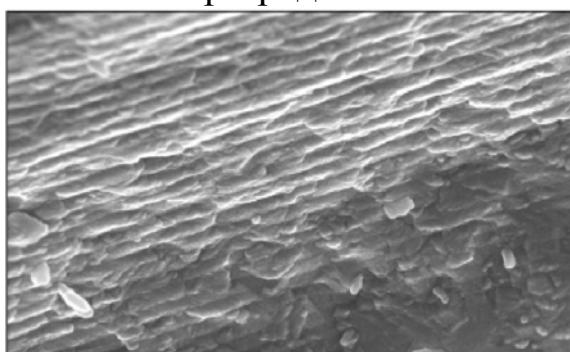


Рис. 1: Слои в многослойном покрытии HfN+TiN толщиной 14–25 нм при увеличении 50000×. На границах слоев видны нанокристаллиты.

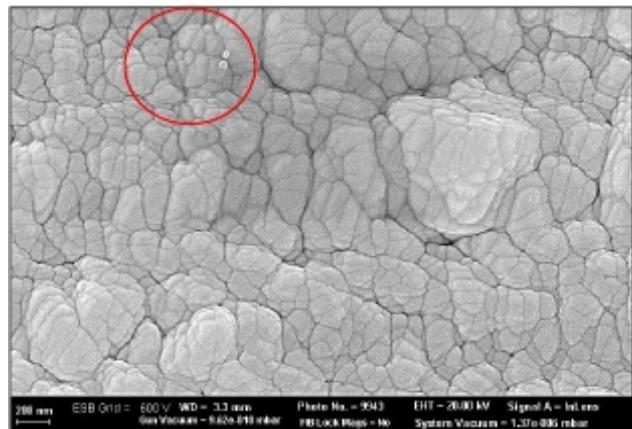


Рис. 2. Наноразмерная частица размером ≈ 6 нм среди выходов кристаллов нитрида гафния, визуализация с помощью сканирующего электронного микроскопа, $\times 50\,000$

2. Физический механизм и математическая модель модификации покрытия потоком низкоэнергетичных ионов

Механизм воздействия на покрытие низкоэнергетических ионов, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления, заключается в следующем. В высокочастотной плазме пониженного давления тело становится дополнительным электродом, а у поверхности тела образуется слой положительного заряда толщиной 2–5 мм. Положительно заряженные ионы плазмообразующего газа приобретают в этом слое энергию от 50 до 100 эВ и бомбардируют поверхность покрытия, приводя к изменениям в структурных элементах материала поверхности.

Изменения касаются межатомных связей, энергия которых меньше или сравнима с энергией низкоэнергетических ионов. Ковалентные связи в кристалле HfN прочные и больше энергии ионов в ВЧЕ-разряде пониженного давления. Связи нанокристаллитов с поверхностью покрытия много слабее, так как они удерживаются силами адсорбции. Эти связи нанокристаллитов ослабляются низкоэнергетическими ионами.

Кроме того, низкоэнергетические ионы аргона проникают в поверхностный слой гафниевого нитридного покрытия в его глубину, что деформирует кристаллическую структуру покрытия и создает дополнительные условия диффузии захороненных между слоями нанокристаллитов. Типичные времена релаксации атомных состояний составляют порядка 10^{-13} с. Время между попаданиями одного иона аргона в одну точку на поверхности составляет 0,06–0,2 с. Поэтому для подтверждения механизма высвобождения нанокристаллитов с покрытия HfN проведено моделирование ионной бомбардировки покрытия HfN методом молекулярной динамики.

При построении математической модели приняты следующие предположения. Атомы Hf и N располагаются в узлах решетки в соответствии с решеточной структурой HfN. В силу симметрии для уменьшения объема вычислений выбрана 1/4 часть из середины столбчатой структуры. Общий объем модельной структуры составляет $\approx 40\ 000$ атомов (рис. 3).

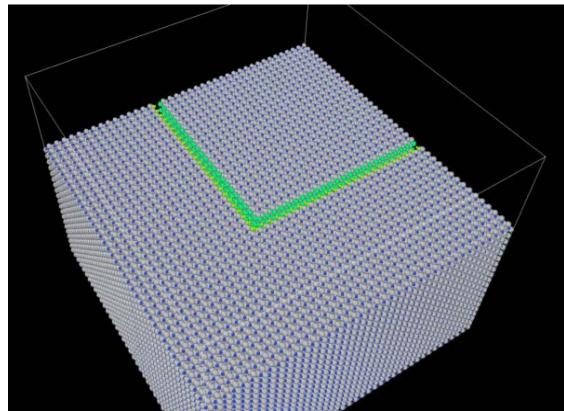


Рис. 3. Модель верхнего HfN-слоя многослойного (TiHf)N₂ покрытия с нанокристаллитом.

Модель описывается системой уравнений классической молекулярной динамики на основе полноатомной модели с потенциалом Леннарда-Джонса (LJ) для бомбардирующего иона и потенциалом многочастичного заряда (COMB3) для сконденсированной системы TiN и HfN:

$$\frac{d\boldsymbol{v}_i}{dt} = -\frac{1}{m_i} \sum_{i \neq j} F_{ij}, \quad \boldsymbol{v}_i(0) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \boldsymbol{v}_i, \quad \boldsymbol{r}_i(0) = \boldsymbol{r}_{i0}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2)$$

Результаты расчетов показали, что в результате ионной бомбардировки сила связи между нанокристаллитами и основной структурой покрытия уменьшается в 3-10 раз. Воздействие низкоэнергетическими ионами, генерируемыми в ВЧЕ-разряде пониженного давления и локально передаваемыми энергию нанокристаллитам и столбчатым кристаллам, деформирует их и в процессе обработки происходит ослабление связи нанокристаллитов с поверхностью покрытия. Обработка повышает скорость выхода нанокристаллитов в жидкие среды в 10 раз, за первые трое суток с дальнейшим уменьшением скорости выхода нанокристаллитов на три

порядка, что позволяет сократить период реабилитации пациента с имплантатом из биоактивного материала.

4. Заключение

Полученные результаты позволяют выдвинуть гипотезу о решающей роли воздействия наночастиц покрытия-конденсата нитрида титана-гафния на контактное угнетение жизнедеятельности патогенной микрофлоры по ионно-кластерному механизму

Литература

1. Гребенщикова М.М., Миронов М.М., Стародумова Е.В. Исследование миграции ионов металлов с защитныхnanoструктурированных покрытий для имплантатов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.16, № 17. – С. 49–50.
2. Мамонова И. А. Влияние наночастиц переходной группы металлов на антибиотико-резистентные штаммы микроорганизмов: 03.02.03 “Микробиология”: автореф. дисс. ... канд. биол. наук / Мамонова Ирина Александровна. – Москва, 2013. – 24 с.
3. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов. Теория и практические приложения / И.Ш. Абдуллин [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.

MODELING OF LOW-ENERGY ION BOMBARDMENT OF HAFNIUM NITRIDE COATING

M.M. Grebenschikova, O.R. Grebenschikov, V.S. Zheltukhin

*Kazan National Research Technological University
420015, Kazan, 68 Karl Marx St.
grebenschikovwork@gmail.com*

Abstract. This work presents the mechanism of formation of columnar hafnium nitride-titanium nitride (HfTiN_2) coating crystals by cathodic arc deposition (CAD), followed by treatment with a flux of low-energy argon ions generated in a low-pressure radio-frequency capacitive discharge. A model of low-energy ion bombardment of the coating was developed using the molecular dynamics method.

Key words: TiHfN₂ coating, low-pressure RF plasma, cathodic arc deposition, low-energy argon ion bombardment, molecular dynamics, hafnium nitride, columnar crystal structure, nanocrystallite migration, ion-cluster antibacterial mechanism, bioactive implant coatings, translation from Russian.

УДК 544.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТОГО ПОКРЫТИЯ

М.С. Дмитриев¹, Л.Н. Кашапов², К.В. Кормушин³

¹*ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, корп.1

²*Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан,
420111, Россия, г. Казань, ул. Баумана, 20*

³*Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева – КАИ,
420111 г. Казань, ул. К. Маркса, 10
e-mail: dmitmax2002@yandex.ru*

В данной работе проведено моделирование поверхностных процессов при получении пористого покрытия. Предложенный метод моделирования позволяет прогнозировать и исследовать поверхностные процессы на границе раздела: погруженный металлический электрод и жидкий электролит.

Ключевые слова: электроосаждение, поверхностные процессы, пористое покрытие

1. Введение

Электрическое цинкование применяется для получения покрытий, обладающих антикоррозионными свойствами, в автомобилестроении и авторемонтном производстве [1,2]. Однако, кроме защитных свойств, данные покрытия обладают достаточной твердостью и износостойкостью, что позволяет использовать электрическое цинкование для восстановления изношенных поверхностей деталей машин. Так, в [3] отмечено следующее преимущество электрического цинкования перед горячим: отсутствие термического воздействия на детали, приводящего к изменению структуры и физико-механических свойств, осаждение покрытия с заданной толщиной, что позволяет минимизировать последующую механическую обработку. Также следует отметить, что гальванические не содержат интерметаллических соединений (фаз) и держатся на защищаемом материале только за счет адгезии, т.е. налипания, тогда как получаемые методом горячего цинкования представляют из себя систему железо-цинковых сплавов с постепенно

уменьшающимся содержанием железа по мере приближения к внешней стороне покрытия [4]. В работе [5] предлагаются усовершенствования процесса осаждения цинка на восстанавливаемые детали в авторемонтном производстве, позволяющие повысить надежность и прочность сцепления цинка с основой. От состава и типа электролита зависит качество получаемого осадка, его структура, физико-механические свойства, адгезия с подложкой, виды и скорость протекания электрохимических процессов. Так, в работе [6] обозначено более 20 факторов, влияющих на выбор электролита. Таким образом, подбор электролита, параметров и времени обработки является нетривиальной задачей, требующей большого количества экспериментов, а математическое моделирование процесса электровыделения цинка может существенно уменьшить их количество.

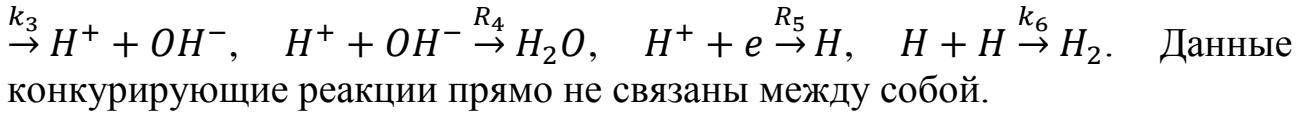
В данной работе авторами предложен метод, позволяющий находить константы скоростей стадийных процессов, а также прогнозировать выход вещества по имеющемуся небольшому количеству экспериментальных данных выхода.

2. Постановка задачи

При выщелачивании руды, содержащей цинк в зависимости от концентрации оксида натрия в растворе, цинк в электролите может содержаться как в качестве оксида цинка ZnO , так и соединение $[Zn(OH)_4]^{2-}$. В работе [7] показано, что, 20% концентрации раствора гидроксида натрия $NaOH$ хватало, чтобы молярное отношения ионов гидроксильной группы OH^- к содержащемуся цинку Zn было достаточным для существования $[Zn(OH)_4]^{2-}$, при этом если концентрация ионов гидроксильной группы OH^- мала, то соединение $[Zn(OH)_4]^{2-}$ переходит в оксид цинка ZnO . Таким образом, процесс выщелачивания цинкосодержащей руды в 20% растворе $NaOH$ можно описать общей реакцией растворения вида: $2NaOH + Zn + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$.

Непосредственно, по поводу протекания приэлектродных реакций выделения цинка существует различные мнения. Так в обзоре [7] опираясь на работу [8] приведено, что в процессе электроосаждения цинка соединение $[Zn(OH)_4]^{2-}$ подвержено модификации в гидрированный $Zn(OH)_2$, при этом гидроксид цинка является нерастворимым основанием и, как следствие этого, его присутствие должно отмечаться в полученном осадке, однако, в большинстве работ это не наблюдается.

На катоде происходит одновременное выделение водорода $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$, и цинка $[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4OH^-$, в следующих стадийных реакциях $[Zn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{R_1} Zn^{2+} + 4OH^-$, $Zn^{2+} + 2e \xrightarrow{k_2} Zn$, H_2O



При этом ионы калия, а также натрия на электродах не окисляются, их концентрация накапливается в катодном пространстве с течением времени, таким образом, они не включены в интересующие нас стадийные катодные реакции. Система задач Коши, состоящая из кинетических уравнений и начальных условий и моделирующая стадийные катонные электрохимические реакции.

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

где $G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} \geq 0$, $G_{Zn^{2+}} \geq 0$, $G_{Zn} \geq 0$, – концентрация ионов тетрагидроксоцинката, 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 и L – коэффициент пропорциональности диффузионного потока $[Zn(OH)_4]^{2-}$ через пористый слой. Для расчета массы осажденного цинкового осадка используем следующее соотношение: $M_{Zn} = G_{Zn} S \sqrt{2KT} * 65,38$, где – T конечное время расчетов.

Функционал будем строить по известной массе осажденного цинка:

$$M(K, k_1, \dots, k_7) = \sum_{l=1}^n (M_{Zn,l}^{\text{эксперименты}} - M_{Zn,l}^{\text{расчетные}})^2$$

3. Алгоритм

Общий метод решения представлен в работах [9-11]. 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-Кутта для решения прямой задачи расчета системы кинетических уравнений при расчете значения функционала. В этих работах для расчета прямой задачи использовался явный метод Рунге-Кутта.

Метод Хука Дживса относится к методу прямого поиска и строится на непосредственном вычислении построенного функционала, в нашем

случае это сумма квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных, в выбранных для построения временных точках. Перебор идет итерационно по каждой из констант системы с наложением проверки неотрицательности констант и концентраций [9].

В данной работе для расчета прямой задачи использовался неявный метод Рунге-Кутта, в связи с тем, что параметры системы могут приводить к нарушению линейности процесса.

4. Заключение

Предложенный нами метод позволяет рассматривать электрохимические процессы на каждом из электродов отдельно. В качестве примера, взято электроосаждение цинка. Результаты вычислений показали необходимость учета процессов выделения водорода. А также установление линейности процесса с течением времени.

В начальной стадии при образовании зародышей цинка на стальном электроде наблюдается нарушение линейности процесса, так как скоростей выделения водорода и нарастание цинка проходит с разной скоростью

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан»

Литература

1. Манаков Д.А., Немыкина О.В. Актуальные вопросы защиты от коррозии// Молодежный вестник ИрГТУ. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 88–91.
2. Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н., Петров И.В., Ярема И.П., Сухомлин Д.А Цинковые покрытия – основные современные системы защиты труб от коррозии // Сталь. – 2018. – № 6. – С. 32–37.
3. Юдин В.М., Вихарев М.Н. Исследование электролитического цинкования при высоких плотностях тока // Труды ГОСНИТИ. – 2008. – Т. 102. – С. 162–164.
4. Полькин В. И. Цинк для защиты от коррозии // Гидротехника. – 2019. – № 1 (54). – С. 86–89.
5. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Совершенствование технологического процесса гальванического цинкования деталей

- транспортно-технологических машин и комплексов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2014. – № 4 (12). – С. 105–111.
6. Захаров Ю.А., Мусатов Г.А. Выбор, контроль и корректировка электролита цинкования восстановляемых поверхностей деталей автомобилей // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 2. – URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2861 (дата обращения: 08.08.2021).
 7. Крайнов А.Ю., Моисеева К.М., Палеев Д.Ю. Численное исследование сгорания полидисперсной газовзвеси угольной пыли в сферическом объеме // Компьютерные исследования и моделирование. 2016. Т. 8. № 3. С. 531-539.
 8. Белов А.А., Калиткин Н.Н., Булатов П.Е., Жолковский Е.К. Явные методы расчёта жёстких задач Коши // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 485. № 5. – С. 553-557.
 9. Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чебакова В.Ю. Кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59. № 6. – С. 869-876.
 10. Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чебакова В.Ю. Математическое моделирование катодных процессов при получении водорода // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26. № 1. – С. 99-105.
 11. Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чебакова В.Ю. Один из методов численной оптимизации в задачах химической кинетики// Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2021). Сборник трудов по материалам VII Международной конференции и молодежной школы. Самара – 2021 – арт. 32352.

MODELING ELECTROPHYSICAL PROCESSES IN THE FORMATION OF A POROUS COATING.

M. S. Dmitriev¹, L.N. Kashapov², K.V. Kormushin³

¹*Kazan Federal University,*

420008, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, st. Kremlevskaya, 18, building 1

²*Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research of Tatarstan Academy of Sciences, Bauman str, 20, Kazan, Russia, 420111*

³*Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, K.Marx St. 10, Kazan, Tatarstan 420111, Russia*

e-mail: dmitmax2002@yandex.ru

This work presents a simulation of surface processes involved in producing a porous coating. The proposed modeling approach makes it possible to predict and study surface phenomena at the interface between an immersed metallic electrode and a liquid electrolyte.

Key words: electrodeposition; surface processes; porous coating

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ГАПОНОВА-МИЛЛЕРА НА СТРУЙНЫЙ ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ИНДУКЦИОННЫЙ РАЗРЯД ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

А.А. Есиалин, В.С. Желтухин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
e-mail: esalibek453@gmail.com*

Рассмотрен механизм контракции плазменной струи высокочастотного индукционного разряда пониженного давления. Установлено, что наибольшее влияние на сжатие плазменного потока оказывает эффект Гапонова-Миллера. Приведена модифицированная форма уравнений математической модели струйного высокочастотного индукционного разряда пониженного давления.

Ключевые слова: Высокочастотный индукционный разряд, пониженное давление, плазменная струя, сила Кулона, сила Лоренца, эффект Гапонова-Миллера.

1. Введение

Одним из эффективных способов улучшения характеристик материалов является их обработка с помощью струйного высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда при пониженном давлении ($p=13,3\text{--}133$ Па), которые применяются для модификации показателей свойств материалов широкого класса - от термостойких сплавов и сталей до нетермостойких полимеров, таких как натуральная кожа и мех [1].

Струйный высокочастотный индукционный (ВЧИ) разряд при давлении 13,3–133 Па, расхода газа до 8000 sccm, мощности разряда 0,5–5 кВт, частоте электромагнитного поля 1,76 МГц отличается от других видов ВЧИ разрядов наличием плазменной струи, длина которой достигает 0,5–1,5 м. (рис. 1). Видимое излучение плазмы формируется за счет гашения возбужденного состояния атомов зависит от концентрации метастабильных частиц. Их распределение в газовых разрядах коррелирует с распределением концентрации электронов. На черно-белой фотографии явно выделяется неоднородность структуры плазменной, которая состоит из ярко светящейся центральной области и менее ярких областей свечения вокруг неё (рис. 2).

Газодинамические силы не могут обеспечить сжатие потока в струю. Результаты расчетов [2] также показывают, что отсутствует эффект сжатия струи.

Целью настоящей работы является выяснение механизма контракции потока плазмы ВЧИ разряда пониженного давления.

2. Анализ электродинамических сил в плазменной струе

В плазме на заряженные частицы действуют различные электродинамические силы. Наибольшей обычно считается кулоновская сила, которая препятствует разделению частиц и способствует поддержанию квазинейтральности, либо ограничивает размер нарушения квазинейтральности. Однако, помимо кулоновской силы в замагниченной плазме действуют и другие силы. Действие силы Лоренца, проявляется эффектом Холла. Градиент электронного давления приводит к диффузии плазмы поперек магнитного поля, а также способствует к возникновению магнитного поля.

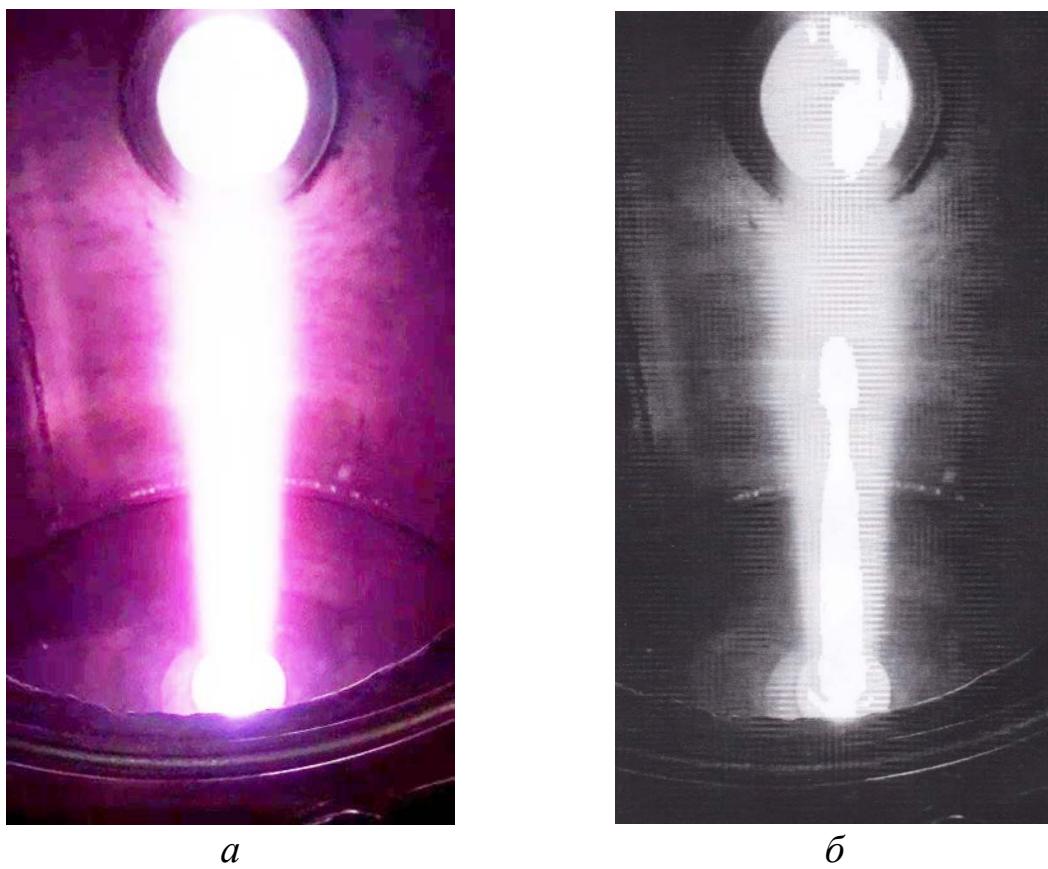


Рисунок 1 – Внешний вид струи ВЧИ-разряда пониженного давления (а) и ее внутренняя структура (б)

При моделировании незамагнеченной плазмы газового разряда часто пренебрегают эффектом Холла, градиентом электронного давления, проскальзыванием ионов и рядом других параметров, которые оказывают незначительный эффект на баланс частиц и энергий в плазме. К таким часто пренебрегаемым эффектам относится эффект Гапонова-Миллера, который оказывает влияние на траекторию заряженных частиц при наличии градиента высокочастотного электрического поля.

В высокочастотном индукционном разряде на заряженные частицы (электроны и однократно заряженные ионы) действуют несколько электродинамических сил: кулоновская сила $\mathbf{F}_C^s = z_s e \mathbf{E}$, сила Лоренца $\mathbf{F}_L^s = z_s e [\mathbf{v}_s, \mathbf{B}]$, и пондеромоторная сила (сила Гапонова-Миллера) $\mathbf{F}_p^s = -(e^2/4m_s \omega^2) \nabla(E^2)$. Здесь e – элементарный заряд, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_A e^{i\omega t}$ – напряженность электрического поля, \mathbf{B} – магнитная индукция, \mathbf{v}_s – скорость частицы вида s ($s = e$ для электрона и $s = i$ для иона), z_s – знак заряда частицы ($z_e = -1, z_i = +1$), m_s – масса частицы, ω – круговая частота электромагнитного поля, $E^2 = |\mathbf{E}|^2$. Таким образом сила, действующая на электроны и ионы, выражается формулами:

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} - e[\mathbf{v}_e \times \mathbf{B}] - \frac{e^2}{4m_e \omega^2} \nabla(E^2), \quad (1)$$

$$\mathbf{F}^i = e\mathbf{E} + e[\mathbf{v}_i \times \mathbf{B}] - \frac{e^2}{4m_i \omega^2} \nabla(E^2). \quad (2)$$

Скорость заряженных частиц в потоке столкновительной ВЧ-плазмы определяется по формулам:

$$\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_a - \frac{D_e}{n_e} \nabla n_e - b_e E - \left(D_e^T \frac{\nabla T_i}{T_i} \right), \quad (3)$$

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_a - \frac{D_i}{n_i} \nabla n_i + b_i E - \left(D_i^T \frac{\nabla T_i}{T_i} \right), \quad (4)$$

где \mathbf{v}_a – скорость плазменной струи, D_i, D_e – коэффициент диффузии ионов и электронов, b_i, b_e – подвижность, D_e^T, D_i^T – коэффициент термодиффузии.

Для оценки действия электродинамических сил пренебрежем влиянием диффузии, дрейфа и термодиффузии на скорость заряженных частиц, принимая, в первом приближении, что их скорость равна \mathbf{v}_a . Такое приближение справедливо из-за незначительной степени ионизации плазмы, равной $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$.

Так как электромагнитное поле в плазменной струе неоднородно, проведем качественную оценку сил, действующих на заряженные частицы. Радиальные компоненты этих сил равны:

$$F_{C,r}^{(e)} = -eE_r, \quad F_{C,r}^{(i)} = eE_r, \quad (5)$$

$$F_{L,r}^{(e)} = -ev_{e,z}B_\varphi, \quad F_{L,r}^{(i)} = ev_{i,z}B_\varphi, \quad (6)$$

$$F_{p,r}^{(e)} = -\frac{e^2}{m_e\omega}\frac{\partial}{\partial r}(E_r^2 + E_z^2 + E_\varphi^2), \quad (7)$$

$$F_{p,r}^{(i)} = -\frac{e^2}{m_i\omega}\frac{\partial}{\partial r}(E_r^2 + E_z^2 + E_\varphi^2), \quad (8)$$

где индексы r, φ, z означают, соответственно, радиальные, азимутальные и аксиальные компоненты векторов. Аксиальная компонента напряженности электрического поля E_z в области струи изменяется слабо, примем в первом приближении, что $E_z = \text{const}$. Азимутальные и радиальные компоненты электрического и магнитного полей в центре струи равны нулю: $B_\varphi|_{r=0} = E_\varphi|_{r=0} = E_r|_{r=0} = 0$. Азимутальная компонента напряженности электрического поля E_φ достигает максимального значения на границе плазменной струи и спадает до нуля у стенки вакуумной камеры. Вакуумная камера заземлена, потенциал плазменной струи $\varphi(r)$ относительно стенок положителен. Следовательно, $\varphi(r)$ является невозрастающей функцией.

Тогда $E_r = -\partial\varphi/\partial r \geq 0$. При этом в силу закона Гаусса,

$$\nabla \cdot E = \frac{e}{\varepsilon_0}(n_i - n_e), \quad (9)$$

Аппроксимируем зависимость $E_r(r)$ составной функцией

$$E_r(r) = \begin{cases} C_1 \frac{r}{r_c}, & r \leq r_c, \\ C_1, & r > r_c, \end{cases} \quad (10)$$

где r_c – радиус струи. Тогда

$$\frac{\partial E_r^2}{\partial r} = 2C_1^2 \frac{r}{r_c^2}. \quad (11)$$

Согласно результатам экспериментальных исследований [1] и численных расчетов [2] в струе ВЧИ разряда пониженного давления $v_{e,z} \sim 10^2 - 10^3$ м/с, $E_\varphi \sim 10^2 - 10^3$ В/м.

Тогда в соответствии с формулами (5)-(7)

$$|F_{C,r}^{(e)}| \sim 10^{-17} - 10^{-16} \text{ Н}, |F_{C,r}^{(i)}| \sim 10^{-15} - 10^{-14} \text{ Н}, \quad (12)$$

$$|F_{L,r}^{(e)}| \sim 10^{-20} - 10^{-19} \text{ Н}, |F_{L,r}^{(i)}| \sim 10^{-22} - 10^{-21} \text{ Н}, \quad (13)$$

$$|F_{p,r}^{(e)}| \sim 10^{-14} - 10^{-13} \text{ Н}, |F_{p,r}^{(i)}| \sim 10^{-16} - 10^{-15} \text{ Н}. \quad (14)$$

Сравнение величин и направления действия сил электродинамических сил показывает, что сила Гапонова-Миллера на 3 порядка превышает кулоновскую силу и на 6 порядков больше силы Лоренца.

Учтём, что знаки напряженности электрического поля и магнитной индукции изменяются с частотой поля, а кулоновская и лоренцевская сила зависят от знака частиц, тогда как пондеромоторная сила зависит только от знака градиента электрического поля и не зависит от знака заряда частицы, получаем, что сжатие струи ВЧИ разряда пониженного давления может быть обусловлено действием пондеромоторной силы.

Литература

1. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов. Теория и практические приложения / И.Ш. Абдуллин [и др.]. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 2000. 348 с.
2. Shemakhin A. Y., Zheltukhin V. S. Mathematical modelling of RF plasma flow at low pressures with 3D electromagnetic field // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – Т. 2019. – №. 1. – Art. ID. 7120217.
3. Askhatov R. M., Chebakova V. Y., Zheltukhin V. S. Capacitive coupled RF discharge: modelling at the local and not local statement of the problem // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 158. – №. 1. – C. 012009.

INFLUENCE OF THE GAPONOV-MILLER EFFECT ON A HIGH-FREQUENCY INDUCTIVE JET DISCHARGE AT LOW PRESSURE

A.A. Esinalin, V.S. Zheltukhin

*Kazan (Volga Region) Federal University
420008, Kazan, Kremlevskaya St., 18
e-mail: esalibek453@gmail.com*

The mechanism of plasma jet contraction in a low-pressure high-frequency inductive discharge is examined. It is established that the Gaponov-Miller effect has the greatest influence on plasma flow compression. A modified form of the equations for a mathematical model of a low-pressure high-frequency inductive discharge is presented.

Key words: Radio-frequency inductive discharge, low pressure, plasma jet, Coulomb force, Lorentz force, Gaponov-Miller effect

**ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЛИТЫХ ДЕТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ЗА СЧЁТ СНИЖЕНИЯ
ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ**

Н.Ф. Кашапов¹, М.Р. Фазлыев¹, И.Ф. Тимербаев², Л.Н. Кашапов²

¹*ФИЦ КазНЦ РАН*
420111, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31

²*АН РТ ИПИ*
420111, Казань, ул. Баумана, 20
e-mail: kashnail@gmail.com

Цель – снижение параметров шероховатости (R_a , R_z) литых лопаток из никелевого сплава, полученных инвестиционным литьём по печатному полистироловому паттерну, до требований документации методом электрохимической полировки (ЭП). Исходные и итоговые значения шероховатости измерены контактным профилометром «модель 130 (версия 7)» по ГОСТ 278973; обозначения – по ГОСТ ISO 1302. Показано, что ЭП обеспечивает существенное уменьшение R_a и R_z на корытной и спинной поверхностях, включая варианты с предварительным бластингом. Обработка проводилась локально, без полного погружения: полировались только требуемые участки поверхностей. Обсуждается влияние полученной шероховатости на аэрогидродинамическую эффективность проточной части и применимость ЭП как этапа подготовки поверхности под функциональные покрытия.

Ключевые слова: инвестиционное литьё; полистироловая 3D модель; никелевые сплавы; электрохимическая полировка; локальная полировка; R_a ; R_z ; аэродинамика; гидродинамика; ГОСТ 2789; ISO 1302.

1. Введение

Повышенная шероховатость литых лопаток турбомашин увеличивает потери и смешает переход в пограничном слое, что ухудшает теплопередачу и аэродинамическую эффективность. Отмечено: «Data show that as the roughness height progressively increases, turbine vane transition moves forward...» [1]. Для каскадов показано: «the total pressure

loss coefficient of cascade can reach a top increase of 129% for rougher blades...» [2]. Следовательно, снижение Ra/Rz – важный этап повышения функциональных характеристик.

Электрохимическая полировка рассматривается как перспективный бесконтактный метод предфинишной обработки сложных профилей никелевых сплавов. В современной литературе подчёркнуто: «special attention is increasingly directed toward the identification of green electrolytes, based on deep eutectic or acid-free solvents» [4]. Показана практическая применимость ионных/глубокоэвтектических электролитов для никелевых суперсплавов: «This work presents the first practical application of ionic electrolytes for electropolishing of nickel-based superalloys» [5]. Для IN718 сообщено: «Electro-chemical polishing (ECP) was utilized to produce sub-micron surface finish on Inconel 718...» [7]. Цель работы – экспериментально подтвердить применимость ЭП для снижения параметров Ra, Rz литых никелевых лопаток после инвестиционного литья до уровня требований документации и обсудить аэрогидродинамический эффект.

2. Материалы и методы

Объект. Лопатки турбомашины, изготовленные инвестиционным литьём по печатному на 3D принтере полистироловому паттерну; после нанесения керамической оболочки выполнена заливка расплавом на основе никеля (марка не раскрывается). Полученные детали имели повышенную шероховатость относительно требований.

Электрохимическая полировка. Применена ЭП в конфиденциальном электролите; режимы (напряжение/плотность тока/температура/время) не раскрываются. Обработка выполнялась локально, без полного погружения в электролит: полировались только те участки поверхностей, которые требовалось довести до удовлетворяемых значений. Сопоставление ведётся по метрикам поверхности (Ra, Rz) с опорой на открытые данные по ЭП никелевых сплавов [4–7].

Измерения. Контактный профилометр «модель 130 (версия 7)». Параметры Ra и Rz – по ГОСТ 2789-73; обозначения – по ГОСТ ISO 1302. «Настоящий стандарт распространяется на шероховатость поверхности изделий независимо от их материала и способа изготовления...» [9]. Зоны контроля: корыта лопасти и спинная поверхности; подварианты «с бластингом/без бластинга». Адресная обработка проводилась именно на указанных зонах по технологической необходимости.

3. Результаты

До ЭП: для корыт с бластингом $R_a = 19.6; 19.6; 28.1$ мкм; для корыт без бластинга $R_a = 23.3; 26.0; 22.8$ мкм. После ЭП (корыто, без бластинга): $R_a = 0.688; 0.952; 1.38$ мкм; $R_z = 4.53; 5.92; 7.71$ мкм. После ЭП (спинка): $R_a = 1.38; 1.42$ мкм; $R_z = 6.89; 8.67$ мкм. Снижение средней R_a по корыту составило $\approx -95.7\%$, $R_z - \approx -93.6\%$ (сравнение средних значений «до» и «после»).

Таблица 1. Параметры шероховатости R_a/R_z по зонам до и после ЭП (мкм)

Зона / условие	R_a , мкм	R_z , мкм
Корыто до ЭП (без бластинга, 1–3)	22.8–26.0	93.6–105
Корыто до ЭП (с бластингом, 1–3)	19.6–28.1	84.3–94.0
Корыто после ЭП (без бластинга, 1)	0.688	4.53
Корыто после ЭП (без бластинга, 2)	0.952	5.92
Корыто после ЭП (без бластинга, 3)	1.38	7.71
Спинка после ЭП (без бластинга)	1.42	8.67
Спинка после ЭП (с бластингом)	1.38	6.89

4. Обсуждение

Локальная ЭП позволяет доводить только функционально значимые участки, не затрагивая поверхности вне зоны интереса, что важно для сохранения исходной фактуры там, где это требуется по технологии. Снижение R_a/R_z до ~ 1 мкм на корытных/ спинных поверхностях уменьшает риск раннего перехода и связанных потерь [1–3]. В рецензируемых работах демонстрируется результативность ЭП для никелевых сперсплавов и возможность реализации «зелёных» электролитов [4–7]. Ограничения: состав электролита и режимы ЭП не раскрываются; статистика приведена агрегировано. В перспективе – фиксировать базовые длины, радиус иглы и число повторов, а также при необходимости использовать эквивалентную пескозернистую шероховатость k_s для сопоставления с расчётом потерь [1].

5. Заключение

1. Электрохимическая полировка выполнялась локально, без полного погружения, что позволило снизить Ra и Rz именно на требуемых участках поверхностей.
2. Достигнутые уровни шероховатости релевантны задачам аэрогидродинамики и служат качественной подготовкой под функциональные покрытия.
3. Целесообразно внедрение ЭП как стандартного этапа доводки поверхности; перспективно развитие экологичных электролитов и (по задаче) изучение электролитно-плазменной полировки [10].

Литература

1. Boyle R.J. Simplified Approach to Predicting Rough Surface Transition. NASA/TM–2009-215662, 2009. URL: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20090029914/downloads/20090029914.pdf>
2. Bai T., Liu J., Zhang W., Zou Z. Effect of surface roughness on the aerodynamic performance of turbine blade cascade. Propulsion and Power Research, 2014, 3(2):82–89. OA PDF.
3. Alqallaf J., Kouroussis G., et al. Blade Roughness Effects on Compressor and Engine Performance: A Review. Aerospace, 2021, 8(11):330. OA.
4. Acuesta A., et al. Green Approach for Electropolishing Surface Treatments of Additive Manufactured Parts: A Comprehensive Review. Metals, 2023, 13(5):874. OA.
5. Mohammadian N., Turenne S., Brailovski V. Electropolishing of Laser Powder Bed-Fused IN625 Components in an Ionic Electrolyte. J. Manuf. Mater. Process., 2019, 3(4):86. OA.
6. Jain S., Corliss M., Tai B., Hung W.N. Electrochemical Polishing of Extruded and Laser Powder-Bed-Fused Inconel 718. Int. J. Eng. Mater. Manuf., 2021. OA.
7. Jain S., Corliss M., Tai B., Hung W.N. Electrochemical polishing of selective laser melted Inconel 718. Procedia Manufacturing, 2019, 34:239–246. OA.
8. Хайрулин В.Т., Самохвалов Н.Ю., Тихонов А.С., Сендюров С.И. Оценка влияния шероховатости поверхности лопаток на параметры турбины высокого давления. CyberLeninka, 2014. OA.

9. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. OA PDF.
10. Danilov I., et al. Process Understanding of Plasma Electrolytic Polishing (PeP): A Review. Coatings, 2019, 9(4):251. (PMC OA).

ENHANCING THE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF CAST PARTS PRODUCED BY ADDITIVE TECHNOLOGIES THROUGH SURFACE ROUGHNESS REDUCTION USING ELECTROCHEMICAL POLISHING

N.F. Kashapov¹, M.R. Fazlyev¹, I.F. Timerbaev², L.N. Kashapov²

¹FIC KazSC RAS, Kazan

²Institute of Applied Research, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan,
Kazan

e-mail: kashnail@gmail.com

The objective of this work is to reduce the surface roughness parameters (R_a , R_z) of nickel-based alloy turbine blades, manufactured by investment casting using a 3D-printed polystyrene pattern, to the levels required by technical documentation through electrochemical polishing (ECP). Initial and final roughness values were measured with a contact profilometer "Model 130 (Version 7)" in accordance with GOST 2789-73; notations follow GOST ISO 1302. It is demonstrated that ECP ensures a significant reduction of R_a and R_z on both the concave and convex blade surfaces, including cases with preliminary blasting. The treatment was performed locally, without full immersion: only the required surface areas were polished. The influence of the obtained roughness values on the aerohydrodynamic efficiency of the flow section is discussed, as well as the applicability of ECP as a preparatory stage for functional coatings.

Keywords: Investment casting; polystyrene 3D pattern; nickel alloys; electrochemical polishing; local polishing; R_a ; R_z ; aerodynamics; hydrodynamics; GOST 2789; ISO1302.

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ВЧ-РАЗРЯДА
СО СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТА В УСЛОВИЯХ
ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ
ПОВЕРХНОСТИ**

Р.Р. Каюмов¹, И.И. Гайсин¹

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»
420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 10
e-mail: ilsyr.gaysin@gmail.com*

В данной работе исследовано влияние воздействия высокочастотного разряда (ВЧ-разряда) со струйным течением электролита при пониженном давлении на шероховатость материала.

Ключевые слова: высокочастотный разряд, пониженное давление, шероховатость, плазменная обработка, плазма, модификация поверхности.

На сегодняшний день, Современные тенденции в материаловедении и промышленном производстве характеризуются растущими требованиями к функциональным свойствам материалов. В этих условиях традиционные методы обработки зачастую достигают своих физико-химических пределов. Это обуславливает повышенный научный и практический интерес к плазменным технологиям, которые предлагают уникальные возможности для прецизионного управления свойствами поверхности без изменения объемных характеристик материала.

Низкотемпературная плазма (НТП), генерируемая в газовых разрядах при пониженном и атмосферном давлении, представляет собой частично ионизированный газ, содержащий реакционноспособные частицы: электроны, ионы, радикалы, возбужденные атомы и молекулы.

Оптимизация шероховатости поверхности – ключевое условие для повышения надежности и эффективности механических систем. Чрезмерная шероховатость, характеризующаяся острыми микронеровностями, инициирует абразивный износ и очаги хрупкого разрушения, ускоряя деградацию сопрягаемых деталей. И наоборот, снижение шероховатости минимизирует трение и энергопотребление. Следовательно, современная технология обработки направлена не на абсолютное сглаживание, а на создание целевого микрорельефа, который

гарантирует максимальный срок службы и производительность изделия в конкретных условиях эксплуатации [2].

Ключевые функции и цели создания определённой шероховатости: обеспечение износостойкости и управление трением, улучшение адгезии и прочности соединений, герметизация соединений, влияние на усталостную прочность, улучшение смачиваемости и гидрофобности и т.д.

Целенаправленное увеличение шероховатости поверхности – это важная технологическая задача, которая решается для улучшения функциональных характеристик деталей и материалов в различных областях. Вопреки интуитивному представлению о том, что идеальная поверхность должна быть максимально гладкой, во многих случаях именно контролируемая шероховатость обеспечивает наилучшие эксплуатационные свойства [3].

Экспериментальные исследования были выполнены на специализированной лабораторной установке, где высокочастотный разряд взаимодействовал со струей электролита в камере с пониженным давлением. В качестве рабочей жидкости использовался 6% водный раствор сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, приготовленный на технической воде. Детальные условия и параметры проведения эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры эксперимента

Напряжение на аноде, U_a , кВ	Действующее напряжение разряда, U , кВ	Действующий ток разряда, I, А	Давление, Па	Длина струи, h, мм	Состав электролита	Диаметр струи, d, мм	Деталь материала
0,2-0,25	0,48 - 0,56	0,5	$3 \times 10^3 - 30 \times 10^3$	30	6% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1	Ст-20

Эксперимент проводился при двух разных значениях напряжения.

При первом значении напряжения разряд горит стablyно, фиолетовым свечением вдоль всей струи (рис.1).



Рис. 1. Форма ВЧ разряда со струйным течением электролита в процессе обработки

При провидении опыта с другим параметром напряжения разряд горит стабильно, без объёма как в первом параметре.

Образец из стали Ст-20, предназначенный для обработки, был установлен в зоне взаимодействия струи электролита и высокочастотного разряда. Обработка поверхности проходила в объемной среде и совмещалась с процессом её очистки.

Измерение шероховатости поверхности проводилось с помощью контактного профилометра модели 130. В процессе измерений алмазная игла прибора сканировала поверхность, преобразуя вертикальные неровности в электрический сигнал. Полученные данные профиля обрабатывались специализированным ПО с применением стандартных алгоритмов фильтрации для выделения компоненты шероховатости. На основе отфильтрованного профиля рассчитывались следующие параметры: среднее арифметическое отклонение профиля (R_a), высота неровностей по десяти точкам (R_z) и класс шероховатости в соответствии с ГОСТ 25142-82 [3].

В результате обработки стали Ст-20 ВЧ-разрядом со струйным течением электролита при пониженном давлении было достигнуто значительное снижение шероховатости поверхности. Параметры шероховатости уменьшились со следующих значений: среднее арифметическое отклонение профиля R_a : с 0,874 мкм до 0,867 и 0,779 мкм, высота неровностей по десяти точкам R_z увеличилась: с 1,72 мкм до 2,41 и 2 мкм [4].

Результаты измерений представлены в таблице 2. Для визуального сравнения на рисунке 2 показано изменение шероховатости и класса шероховатости. Все данные получены путем усреднения пяти измерений. Изменение морфологии поверхности наглядно демонстрируется на фотографиях с использованием электронного микроскопа с длинной

масштабной линейки 100 микрон: рисунок 3а - до обработки, рисунок 3б - после обработки по первому режиму, рисунок 3в - после обработки по второму режиму [5].

Таблица 2. Данные Профилометра модели 130

Ст-20	Ra	Rz	Класс шероховатости
До обработки	0,874	1,72	7в
После обработки 1 режим	0,867	2,41	7в
После обработки 2 режим	0,779	2	8а

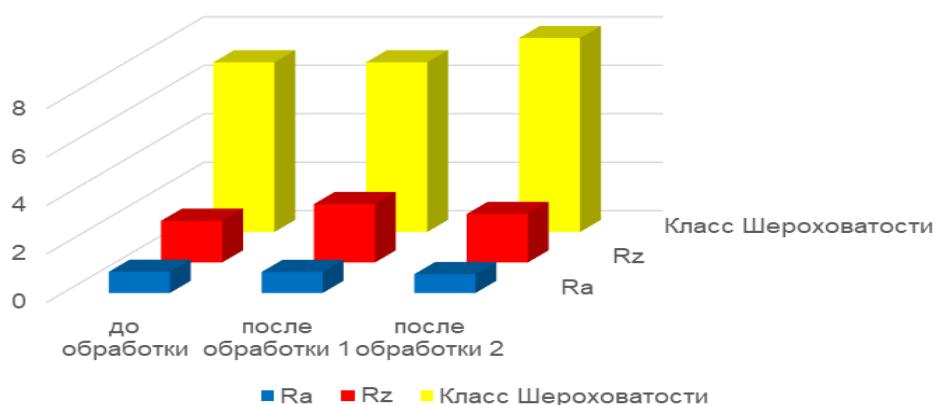


Рис. 2. Наглядная визуализация изменения параметров

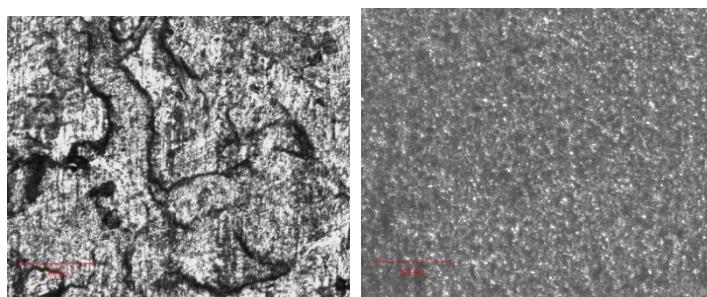


Рис. 3. Микроструктура образца марки Ст-20: до обработки (а), после обработки(б).

Таким образом, обработка поверхности образца из стали Ст-20 низкотемпературной ВЧ-плазмой со струйным течением электролита в условиях пониженного давления обеспечила повышение класса шероховатости с 7в до 8а по ГОСТ 25142-82 [6].

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций

в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан.

Литература

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Научное издание / Ю.П. Райзер – 3-е изд. перераб. и доп. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009.
2. Plasma-Liquid Welding of Plates from Electrical Steel / E. R. Belgibaev, M. N. Semenov, R. R. Kayumov [et al.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2024. – Vol. 66, No. 7-8. – P. 452-457. – DOI 10.1007/s11041-024-01070-w.
3. Электрический разряд между металлическим катодом и жидким неметаллическим анодом / Р. Р. Каюмов, А. И. Купутдинова, Д. Н. Мирханов, А. Ф. Гайсин // Физика плазмы. – 2024. – Т. 50, № 1. – С. 102-109.
4. Исследование ВЧ разряда со струйным течением электролита / Р. Р. Каюмов, И. Ш. Абдуллин, А. Ф. Гайсин // Физическая электроника : Материалы XIII Всероссийской конференции, Махачкала, 25–29 сентября 2024 года. – Махачкала: Дагестанский государственный университет, 2024. – С. 168-171.
5. Influence of composition of electrolyte on electric discharge in liquid / M. F. Akhatov, F. M. Gaisin, F.R. Iskhakov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, Kazan, 05–09 июня 2017 года. Vol. 927. – Kazan: Institute of Physics Publishing, 2017. – P.012002.
6. Electrophysical and heat properties of the discharge with liquid anode / D. N. Mirkhanov, A. F. Gaisin, A. I. Kuputdinova, R. A. Mukhametov // Journal of Physics: Conference Series, Kazan, 05–09 июня 2017 года. Vol. 927. – Kazan: Institute of Physics Publishing, 2017. – P. 012017

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF HF DISCHARGE UNDER LOW-PRESSURE CONDITIONS ON SURFACE RADIUS

I.I. Gaisin¹, R.R. Kayumov¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI»
420111, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, st. K. Marx, 10
e-mail: ilsyr.gaysin@gmail.com

In this work, the effect of a high-frequency discharge (HF discharge) with a jet flow of electrolyte at reduced pressure on the material roughness is investigated.

Key words: high-frequency discharge, low pressure, roughness, plasma treatment, plasma, surface modification.

ПЛАЗМЕННО-ЖИДКОСТНАЯ ОБРАБОТКА ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ

Р.Р. Каюмов¹, Ал.Ф. Гайсин¹, Аз.Ф. Гайсин², Ф.М. Гайсин¹

¹ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ»

420111 г. Казань, ул. К. Маркса, 10

²ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51

e-mail: almaz87@mail.ru

Приведены результаты исследований сварки алюминиевых пластин АД0М методом плазменно-жидкостной сварки с использованием электролитического анода на основе 7%-ного раствора NaCl. Изучены микроструктура, твердость и элементный состав сварных соединений.

Ключевые слова: плазменно-жидкостные системы, сварка, алюминий, диагностика поверхности, микротвердость

1. Введение

Алюминий и его сплавы относятся к ключевым конструкционным материалам современного машиностроения благодаря сочетанию малой плотности, достаточной прочности, коррозионной стойкости и хорошей технологичности. Это определяет их широкое применение в авиационной, автомобильной, энергетической и строительной промышленности. Однако расширение сфер использования алюминия ставит задачу совершенствования технологий сварки, обеспечивающих высокое качество и надежность соединений.

Свариваемость алюминиевых материалов затруднена рядом факторов: высокой теплопроводностью, затрудняющей поддержание стабильного теплового режима; низкой температурой плавления, осложняющей контроль тепловложений; и наличием тугоплавкой оксидной пленки, препятствующей формированию прочного соединения. В результате возникают поры, трещины и другие дефекты, снижающие долговечность изделий. Применяемые на практике методы – дуговая сварка в инертных газах, электронно-лучевая, лазерная, фрикционная – обладают определенными ограничениями, особенно при соединении тонкостенных заготовок и деталей сложной конфигурации.

В этих условиях интерес представляет плазменно-жидкостная сварка, в которой жидкость одновременно выполняет функции рабочего тела, охлаждающей среды и активного элемента, участвующего в формировании плазмы. Такой процесс обеспечивает локализованный подвод энергии, способствует разрушению оксидной пленки и формированию мелкозернистой структуры шва. Интенсивный теплоотвод в жидкость уменьшает риск перегрева и деформации тонкостенных изделий, что особенно важно при сварке алюминиевых материалов.

Развитие данного метода открывает перспективы повышения качества соединений, снижения дефектности и расширения технологических возможностей сварки алюминия. Вместе с тем механизмы взаимодействия плазмы с жидкостью и закономерности формирования структуры шва в таких условиях изучены недостаточно.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование микроструктуры и свойств сварных соединений алюминиевых пластин, полученных методом плазменно-жидкостной сварки в условиях атмосферного давления. Результаты представляют интерес для разработки эффективных технологий сварки, проектирования оборудования и совершенствования методов контроля качества.

2. Объект и методы исследования

Объектом исследования выбраны алюминиевые пластины марки АД0М, относящиеся к деформируемым сплавам высокой чистоты (содержание Al ~99,7%). Материал отличается пластичностью и низкой прочностью, что делает его удобным для изучения процессов плавления, кристаллизации и формирования сварных соединений.

Эксперименты по плазменно-жидкостной сварке проводились в условиях атмосферного давления на специально разработанной установке (рис. 1). В схему входили источник питания постоянного тока, свариваемые алюминиевые пластины (катод), ячейка с 10%-ным раствором NaCl (анод) и нержавеющая пластина для замыкания цепи.

Перед сваркой образцы проходили механическую подготовку: шлифование, зачистку, удаление оксидной пленки и обезжиривание. Сварка осуществлялась при фиксированном нахлесточном соединении, с подачей тока от источника мощностью до 10 кВт. Параметры разряда регулировались переменными резисторами, обеспечивая контроль напряжения и силы тока в режиме реального времени. Продолжительность каждого опыта фиксировалась секундомером.

Формирование разряда в системе «металл–электролит» обеспечивало локализованный подвод энергии, разрушение оксидной пленки и

равномерное формирование шва. Интенсивный теплоотвод в электролит снижал риск перегрева и деформации тонкостенных образцов.

Для решения поставленных задач применялся комплекс методов:

- видеорегистрация процесса для анализа динамики горения разряда и мониторинга электрических параметров;
- пробоподготовка (изготовление металлографических шлифов, шлифовка и полировка, травление в реактиве Келлера);
- оптическая микроскопия для изучения микроструктуры соединений;
- измерение твердости основного металла и зоны шва;
- анализ элементного состава поперечного сечения соединения с целью выявления распределения легирующих элементов и примесей.

Применённая методика позволила обеспечить воспроизводимость результатов и провести комплексное исследование влияния плазменно-жидкостной сварки на структуру и свойства алюминиевых соединений.

3. Обсуждение результатов

Элементный состав сварных соединений исследовался методом ЭДС-анализа на СЭМ Carl Zeiss Auriga Crossbeam с использованием спектрометра INCA X-Max. Анализ в точечном режиме позволил получить данные о локальном распределении элементов в зоне шва и термического влияния. В десяти точках поперечного сечения определено, что содержание алюминия составляет в среднем 99,85 %, железа – 0,15 %. Незначительные флюктуации Fe (0,05–0,25 %) объясняются контактным взаимодействием с элементами установки и примесями электролита. В целом химический состав шва соответствует исходному металлу, что подтверждает минимальное внедрение посторонних элементов при плазменно-жидкостной сварке.

Микротвердость соединений измерялась методом Виккерса (HV0.1) на автоматизированном твердомере Tukon 1102. По траектории, проходящей через шов, ЗТВ и основной металл, выявлено снижение твердости в зоне сварки (28–33 HV) по сравнению с исходным материалом (37–40 HV). Данное явление связано с рекристаллизацией и формированием крупнозернистой структуры в шве. В направлении к основному металлу значения возрастают, что указывает на сохранение мелкозернистой структуры вне зоны плавления.

Микроструктурный анализ (оптическая микроскопия, увеличение 5×–50×) показал наличие микропористости различного диаметра, преимущественно в центральной части шва, что связано с газовыделением при взаимодействии алюминия с электролитом и последующей кристаллизацией. После травления реактивом Келлера выявлены границы

зерен и зоны термического влияния. В шве зафиксирована крупнозернистая структура и локальные фазовые включения, в то время как основной металл сохраняет более однородное строение.

Таким образом, плазменно-жидкостная сварка алюминия марки АД0М обеспечивает сохранение химического состава соединения и формирование однородного шва с минимальным содержанием посторонних элементов. Однако наблюдаются структурные особенности – микропористость и снижение твердости в зоне сварки, что связано с особенностями тепломассообмена и динамикой кристаллизации. Эти результаты позволяют определить направления оптимизации режима процесса для повышения качества и эксплуатационной надежности сварных соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-20147, [https://rscf.ru/project/25-29-20147/»](https://rscf.ru/project/25-29-20147/)

Литература

1. Брилев В.В. Особенности сварки алюминия //Вестник магистратуры. – 2019. – №. 1-2 (88). – С. 76.
2. Гуреева М., Овчинников В., Учеваткина Н. Металловедение сварки титановых сплавов. 2-е издание. – ЛитРес, 2025.
3. Лихачев В., Чеботарев М., Тарасенко Б. Сварочное дело: дуговая сварка. 2-е издание. – ЛитРес, 2025.
4. Исаев С.Л., Баранов Д.А., Муратов В.С. Механические свойства и структура сварного шва сплава эп-718, полученного электронно-лучевой сваркой // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2025. – №. 1. – С. 51-62.
5. Залесский В.Г., Поболь А.И. Использование электронно-лучевой сварки для изготовления полуволновых сверхпроводящих резонаторов ускорителей частиц //Вестник Белорусско-Российского университета. – 2025. – №. 1 (86). – С. 14-22.
6. Кузьменков С. С. Лазерные технологии в современном производстве. – 2025
7. Горунов А.И., Нюхляев О.А., Гильмутдинов А.Х. Лазерная сварка труб из стали 09Г2С //Вестник Югорского государственного университета. – 2024. – Т. 20. – №. 1. – С. 35-45.
8. Ханин В. В., Круглов П. В. Оценка технологических возможностей сварки патрубков в днища изделий ракетно-космической техники фрикционной сваркой //Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2012. – №. 7. – С. 67-71.
9. Людмирский Ю. Г., Котлышев Р. Р. Сварка трением с перемешиванием алюминиевых сплавов в строительстве //Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2010. – №. 3. – С. 15-22.

10. Электрический разряд между металлическим катодом и жидким неметаллическим анодом / Р. Р. Каюмов, А. И. Купутдинова, Д. Н. Мирханов, А. Ф. Гайсин // Физика плазмы. – 2024. – Т. 50, № 1. – С. 102-109.
11. Высокочастотный разряд между металлическим и жидким (неметаллическим) электродами / Д. Н. Мирханов, А. Ф. Гайсин, Р. Ш. Басыров, С. Ю. Петряков // Журнал технической физики. – 2023. – Т. 93, № 3. – С. 356-364.
12. Разряд постоянного тока между металлическим анодом и жидким неметаллическим катодом / С. Ю. Петряков, Д. Н. Мирханов, А. Ф. Гайсин [и др.] // Прикладная механика и техническая физика. – 2022. – Т. 63, № 5(375). – С. 20-32.
13. Желтухин, В. С. Механизм пробоя высокочастотного разряда со струйными электролитическими электродами / В. С. Желтухин, А. Ф. Гайсин, С. Ю. Петряков // Письма в Журнал технической физики. – 2022. – Т. 48, № 17. – С. 24-27.
14. Плазменно-жидкостная сварка пластин из электротехнической стали / Э. Р. Бельгибаев, М. Н. Семенов, Р. Р. Каюмов [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2024. – № 7(829). – С. 62-68.
15. Кашапов, Р. Н., Кашапов, Л. Н., Кашапов, Н. Ф., & Чебакова, В. Ю. (2021). Кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза. Термофизика высоких температур, 59(6), 869-876.
16. Кашапов, Р. Н., Кашапов, Н. Ф., Кашапов, Л. Н., & Денисов, Д. Г. (2017). Исследование плазменно-электролитного разряда в процессах получения металлических порошков. Вестник технологического университета, 20(24), 50-53.

PLASMA-LIQUID PROCESSING OF ALUMINUM PRODUCTS

R.R. Kayumov¹, Al.F. Gaisin¹, Az.F. Gaisin², F.M. Gaysin¹

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev - KAI”
420111 Kazan, K. Marx St., 10*

²*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Kazan State Power Engineering University”
420066, Kazan, Krasnoselskaya St., 51
e-mail: almaz87@mail.ru*

The results of studies of welding of aluminum plates AD0M by the method of plasma-liquid welding using an electrolytic anode based on a 7% solution of NaCl are presented. The microstructure, hardness and elemental composition of welded joints are studied.

Keywords: plasma-liquid systems, welding, aluminum, surface diagnostics, microhardness

ПЛАЗМЕННАЯ АНТЕННА НА ОСНОВЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Г.Б. Киселев, А.Ю. Савин, В.С. Желтухин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
e-mail: aysavin01@gmail.com*

Представлены результаты комплексного исследования неинвазивного метода измерения электронной плотности в приповерхностном слое тлеющего разряда на основе резонанса поверхностных стоячих электромагнитных волн. Для валидации метода использована оптическая эмиссионная спектроскопия и разработана упрощенная двумерная гидродинамическая модель плазмы в COMSOL Multiphysics. Показано, что измеренная электронная плотность на поверхности плазменного столба имеет порядок 10^{13} м^{-3} и демонстрирует рост с увеличением мощности.

Ключевые слова: плазменная диагностика, тлеющий разряд, диагностика стоячими волнами, измерение электронной плотности, COMSOL Multiphysics, плазменная антenna, оптическая эмиссионная спектроскопия.

1. Введение

Развитие плазменных технологий, включая плазменные антенны, требует точной диагностики параметров плазмы. Поверхностная электронная плотность является определяющим параметром для резонансной частоты плазменной антены. Целью работы является разработка и верификация неинвазивного VSWR-метода для измерения электронной плотности в приповерхностном слое тлеющего разряда в парах ртути. Валидация метода проводится путем сопоставления с данными ОЭС и результатами численного моделирования.

2. Методика эксперимента

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из плазменной трубки (ртутная лампа) с давлением паров ртути 60 Па, длиной 36 см и диаметром 24 мм. Разряд инициировался от источника постоянного тока через балластный резистор 3.52 кОм. Максимальная мощность разряда составляла около 10 Вт.

К трубке подключались ВЧ-генератор и анализатор стоячих волн SARK-110 (30-300 МГц). Метод VSWR основан на явлении резонанса поверхностных электромагнитных волн. Резонансная частота ω_{res} связана с плазменной частотой ω_p и электронной плотностью n_e [1, 2]:

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_r}}, \quad (1)$$

где $\epsilon_r \approx 1$ - диэлектрическая проницаемость воздуха. Плазменная частота определяется как:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{(\epsilon_0 m_e)}}, \quad (2)$$

что позволяет выразить электронную плотность:

$$n_e = \frac{8\pi^2 \epsilon_0 m_e}{e^2} f_{res}^2. \quad (3)$$

Анализатор фиксирует резонанс в точке, где КСВ ≈ 1 (согласование импедансов).

Для независимой проверки использовалась оптическая эмиссионная спектроскопия. Средняя энергия электронов T_e определялась из соотношения интенсивностей спектральных линий ртути по формуле Больцмана [3] с использованием данных NIST [4].

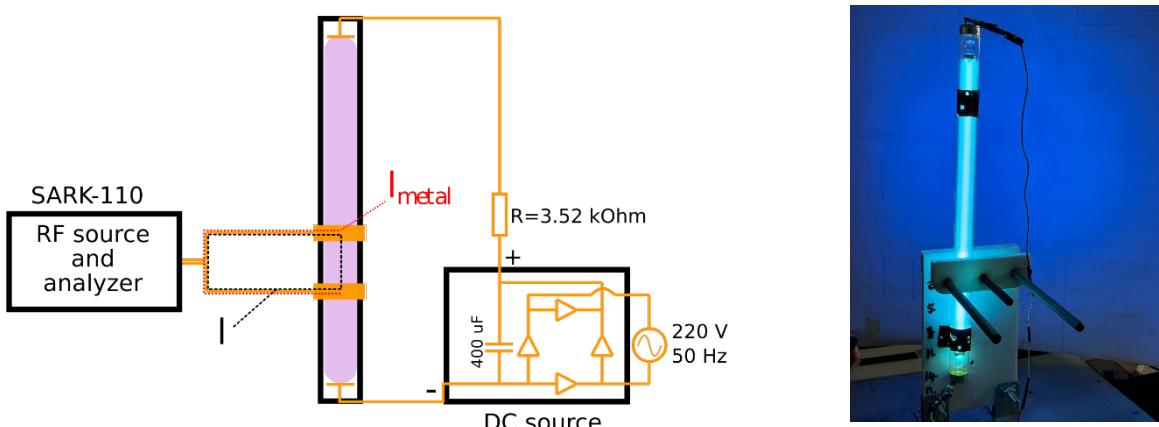


Рис. 1. Схема измерения электронной плотности методом резонанса поверхностных волн и фотография разряда. SARK-110 и источник постоянного тока находятся за установкой.

3. Численная модель тлеющего разряда

Разработана упрощенная двумерная осесимметричная гидродинамическая модель в COMSOL Multiphysics с использованием модуля «Plasma Module» [5, 6]. Модель включала уравнения переноса для

концентраций электронов (4), ионов (5), возбужденных атомов (6) и энергии электронов (7):

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_e = r_{c2} N_n n_e + r_{c3} n_m n_e, \quad (4)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i = r_{c2} N_n n_e + r_{c3} n_m n_e, \quad (5)$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_m = r_{c1} N_n n_e - r_{c4} n_m n_e, \quad (6)$$

$$\frac{\partial n_\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_\varepsilon + (\mathbf{E} \cdot \Gamma_e) = S_{en} + \sigma \frac{E^2}{e}, \quad (7)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_r \mathbf{E}) = \frac{e}{\varepsilon_0} (n_i - n_e). \quad (8)$$

Потоки частиц и энергии $\Gamma_s = -D_s \nabla n_s + Z_s \mu_s \mathbf{E} n_s$, где D_s – коэффициент диффузии s , n_s – концентрация, Z_s – заряд, μ_s – подвижность, \mathbf{E} – напряженность электрического поля, остальные обозначения и граничные условия в соответствии с [5, 6]. Коэффициенты переноса вычислялись интегрированием по максвелловской ФРЭЭ. Учитывались основные элементарные процессы: упругие столкновения, возбуждение, ионизация прямым ударом, ступенчатая ионизация и сверхупругие столкновения.

4. Результаты и обсуждение

Результаты моделирования (рис. 2) показали классическую структуру тлеющего разряда с однородным распределением параметров в положительном столбе. Электронная плотность в приповерхностном слое достигала значений порядка 10^{13} м^{-3} .

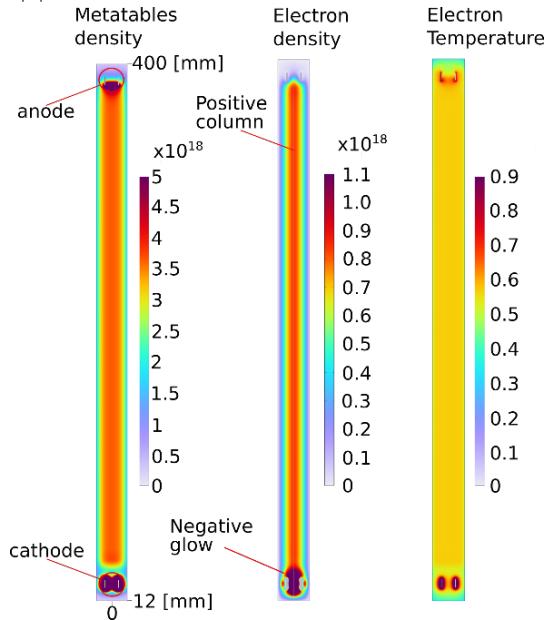


Рис. 2. Пространственное распределение имитированного разряда.

Средняя энергия электронов, рассчитанная по модели, хорошо согласовалась с данными OES-измерений (0.794-0.913 эВ). Оба метода показали ожидаемый рост T_e с увеличением мощности разряда.

Измерения VSWR-методом показали четкий резонансный пик на зависимостях КСВ от частоты (рис. 3 а). Рассчитанная электронная плотность (рис. 3 б) демонстрировала рост с увеличением мощности, качественно согласуясь с результатами моделирования. Наблюданное количественное расхождение могло быть вызвано неидеальностью экспериментальной установки (потери в антенне и соединительных элементах).

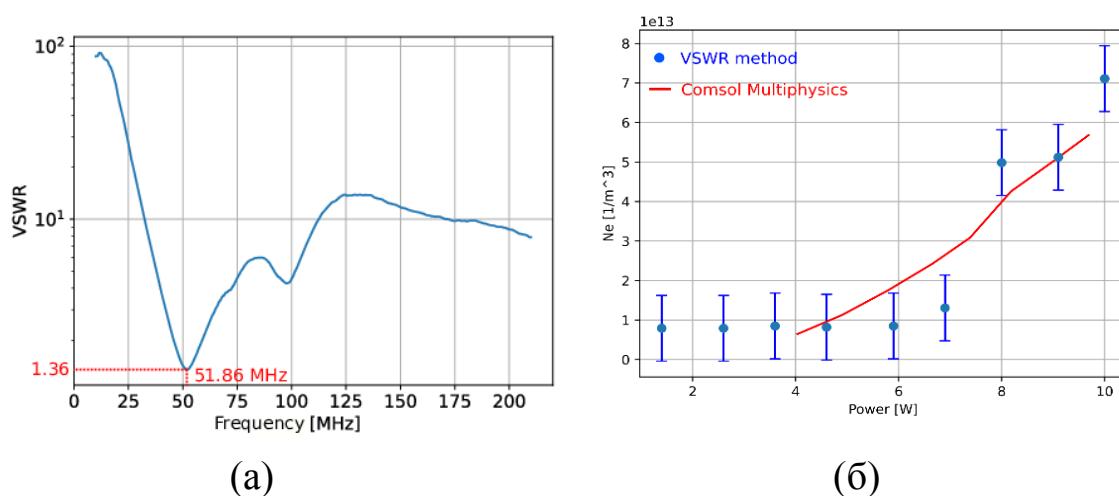


Рис. 3 Коэффициент стоячей волны по напряжению тлеющего разряда (а) и зависимость плотности электронов от мощности источника (б).

5. Заключение

Продемонстрирована возможность применения неинвазивного VSWR-метода для измерения поверхностной электронной плотности в тлеющем разряде. Достоверность метода подтверждена оптической эмиссионной спектроскопией и численным моделированием. Несмотря на количественные расхождения, наблюдается хорошее качественное согласие по характеру зависимостей от мощности разряда.

Исследование подтверждает перспективность использования VSWR-метода для диагностики поверхностной электронной плотности в плазменных антенах. Для повышения точности метода требуются работы по оптимизации экспериментальной методики и уточнению численной модели.

Литература

1. Konjević, N., Ivković M., Sakan N. Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2012. – V. 76. – P. 16-26.
2. Kim, S., Lee S., You Y. [et al.] Development of the measurement of lateral electron density (MOLE) probe applicable to low-pressure plasma diagnostics // Sensors. – 2022. – V. 22. – №. 15. – P. 5487.
3. Lapke, M., Mussenbrock T., Brinkmann R. P. The multipole resonance probe: A concept for simultaneous determination of plasma density, electron temperature, and collision rate in low-pressure plasmas // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. – №. 5. – P. 1-22.
4. Atomic Spectra Database [Electronic resource] // NIST. - Access mode: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
5. COMSOL Multiphysics® v. 5.4. Plasma Module User's Guide / Sweden, Stockholm: COMSOL AB, 2018. – 374 p.
6. SIGLO database [Electronic resource] // LXCat. – Access mode: www.lxcat.net.

GLOW DISCHARGE PLASMA ANTENNA: SIMULATION AND EXPERIMENT

G.B. Kiselev, A.Yu. Savin, V.S. Zheltukhin

*Kazan (Volga Region) Federal University
420008, Kazan, Kremlevskaya St., 18
e-mail: aysavin01@gmail.com*

The article presents the results of a comprehensive study of a noninvasive method for measuring electron density in the near-surface layer of a glow discharge based on the resonance of surface standing electromagnetic waves. To validate the method, optical emission spectroscopy was used, and a simplified two-dimensional hydrodynamic plasma model was developed in COMSOL Multiphysics. The measured electron density on the plasma column surface is shown to be on the order of 10^{13} m^{-3} and increases with increasing power.

Key-words: plasma diagnostics, glow discharge, standing wave diagnostics, electron density measurement, COMSOL Multiphysics, plasma antenna, optical emission spectroscopy.

УДК 537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЛЬНОЙ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМЫ HBr/Cl₂ В ПЛАНАРНОМ ICP РЕАКТОРЕ

Е. Е. Корякова, А. М. Ефремов, Р. М. Гиниятуллин

*АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», ул.
Академика Валиева, 6/1, Зеленоград, Москва, 124460, Российской Федерации
e-mail: ekoryakova@niime.ru*

Проведено комплексное исследование радиальной неоднородности плазмы смеси 75% HBr + 25% Cl₂ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в диапазоне давлений 0.8–2.8 Па и мощности 800–1600 Вт. Методами зондовой диагностики и моделирования установлены профили радиального распределения концентраций заряженных и нейтральных активных частиц. Показано, что: а) наилучшая изотропность плазмы по концентрации электронов и потоку ионов достигается у верхней границы исследованного диапазона давлений; и б) неодинаковые профили концентраций атомов хлора и брома обуславливают существенное (особенно при низких давлениях) изменение отношения [Cl]/[Br] от центра к периферии.

Ключевые слова: плазменное травление, микроэлектроника, индуктивно-связанная плазма, плазма HBr/Cl₂, радиальная неоднородность, концентрация электронов.

1. Введение

Плазмохимическое травление – критически важный процесс в микроэлектронике для достижения субнанометровых топологических норм [1, 2]. Смеси HBr/Cl₂ применяются для высокоселективного травления кремниевых структур благодаря возможности тонкого регулирования состава плазмы и профиля травления [3]. Однако сложная многокомпонентная природа таких плазм обусловливает возникновение пространственных неоднородностей, негативно влияющих на равномерность обработки подложек большого диаметра [4]. Радиальная неравномерность параметров плазмы представляет особую проблему для пластин диаметром 300 мм и более, приводя к вариациям скорости травления и снижению выхода годных изделий [5]. Задача комплексного исследования радиальной неоднородности плазмы HBr/Cl₂ и выявления

механизмов ее формирования приобретает особую актуальность. В настоящей работе представлены результаты систематического исследования влияния давления и мощности ВЧ-разряда на радиальное распределение параметров плазмы HBr/Cl₂ в планарном ICP реакторе.

2. Методика экспериментов

Исследования проводились в планарном плазмохимическом реакторе с ВЧ (13.56 МГц) возбуждением. Рабочая камера из анодированного алюминия имела форму цилиндра (диаметр 52 см, высота 12 см), типичную для обработки пластин 300 мм. Постоянные параметры: объемный расход газа (32 л/час), состав смеси (75% HBr + 25% Cl₂), мощность смещения (300 Вт). Варьируемые параметры: давление (0.8–2.8 Па) и мощность (800–1600 Вт).

Диагностика плазмы проводилась одиночным подвижным зондом Ленгмюра и неподвижным СВЧ зондом для нормировки измерений и корректного определения плотности плазмы (Рис. 1). Измерения зондовых ВАХ проводились при радиальных координатах: 0 (ось), 0.25R, 0.5R, 0.75R и R (край пластины). Обработка ВАХ [4] обеспечивала данные по локальным значениям и профилям радиальных распределений температуры электронов, концентраций электронов, положительных и отрицательных ионов (последняя определялась из условия квазинейтральности).

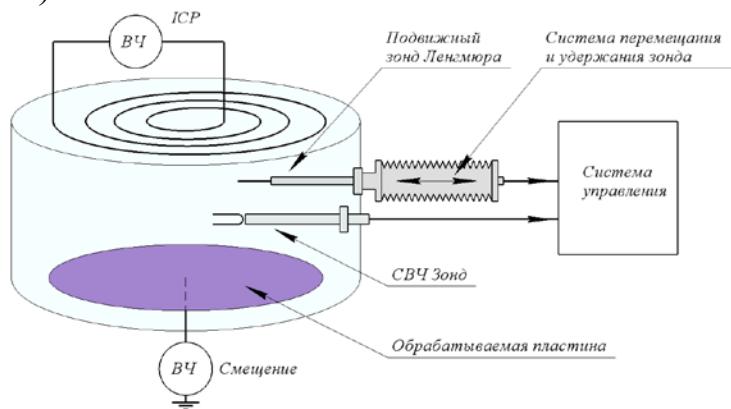


Рис. 1. Схема зондовых измерений

3. Методика моделирования плазмы

Для получения данных по стационарному составу плазмы использовалась модель, основанная на совместном решении уравнений химической кинетики и транспорта нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении, в предположении локального

химического равновесия. Последнее предполагает, что стационарная концентрация каждого сорта частиц в данной точке плазмы слабо зависит от диффузионных процессов, но определяется балансом скоростей их образования и гибели в плазмохимических реакциях. Кинетические схемы (наборы реакций и констант скоростей) были сформированы по результатам предшествующих исследований [4, 5]. Подобно упомянутым работам, модель базировалась на системе типовых допущений, используемых при описании индукционных ВЧ-разрядов в при $r < 50$ мтор.

В качестве выходных параметров выступали стационарные концентрации нейтральных и заряженных частиц, а также их потоки на подвергаемую травлению поверхность. Верификацию модели проводили по согласию расчетных и экспериментальных данных по концентрации отрицательных ионов, концентрации электронов (при использовании измеренной плотности ионного тока в качестве входного параметра) и суммарной концентрации положительных ионов (при использовании измеренной концентрации электронов в качестве входного параметра). Для характеристики радиальной неоднородности плазмы, как источника активных частиц, использовали величину $|\Delta| = (x_{r=0} - x_{r=R}) / x_{r=0} \times 100\%$, где $x_{r=0}$ и $x_{r=R}$ – значения данного параметра плазмы на оси реактора и в точке, соответствующей краю пластины.

4. Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что радиальная неравномерность плазмы по измеренной концентрации положительных ионов для исследуемого диапазона условий варьируется в пределах 8–21% (в среднем – более 10%), что означает аналогичную неравномерность скоростей гетерогенных (протекающих на подвергаемой травлению поверхности) процессов, инициируемых или активируемых ионной бомбардировкой. К наиболее критичным процессам, определяющим неравномерность скорости травления, относятся физическое распыление, а также активация химических реакций за счет разрыва связей между атомами поверхности (создание активных центров, способных хемосорбировать атомы хлора и брома) и/или ионно-стимулированной десорбции труднолетучих продуктов. Отметим также, что расчётные (полученные с помощью математической модели) концентрации положительных ионов удовлетворительно согласуются с результатами зондовых измерений (рис. 2(а)). Так как модельные значения однозначно связаны составом нейтральной компоненты плазмы через кинетику ионизации, достоверными можно считать и расчетные концентрации нейтральных

частиц. Худшее согласие расчета с экспериментом по концентрации отрицательных ионов (рис. 2(б)) объективно обусловлено отсутствием надежных данных по сечениям диссоциативного прилипания для значимых продуктов плазмохимических реакций – молекул Br_2 и BrCl .

По результатам математического моделирования плазмы было найдено, что радиальная неравномерность по расчетным концентрациям химически активных атомов хлора и брома в исследованном диапазоне условий варьируется диапазоне 7–40% (в среднем – более 15%), что означает аналогичную неравномерность скоростей гетерогенных химических процессов с участием этих частиц. К наиболее критичным процессам, определяющим неравномерность скорости травления, относятся реакции галогенирования атомов поверхности, протекающие как по ионно-стимулированному, так и по спонтанному механизмам. Кроме этого, радиально неоднородными являются и относительные величины, определяющие форму профиля травления: отношение суммарного потока атомов к потоку ионов ($\Gamma_{\text{Cl}} + \Gamma_{\text{Br}})/\Gamma_+$ (т.е. фактически баланс между хаотической и направленной составляющей скорости травления) (14–60%, в среднем – более 25%), а также соотношение парциальных потоков атомов хлора и брома $\Gamma_{\text{Cl}}/\Gamma_{\text{Br}}$ в составе общего потока (14–100%, в среднем – более 40%) (Табл. 1).

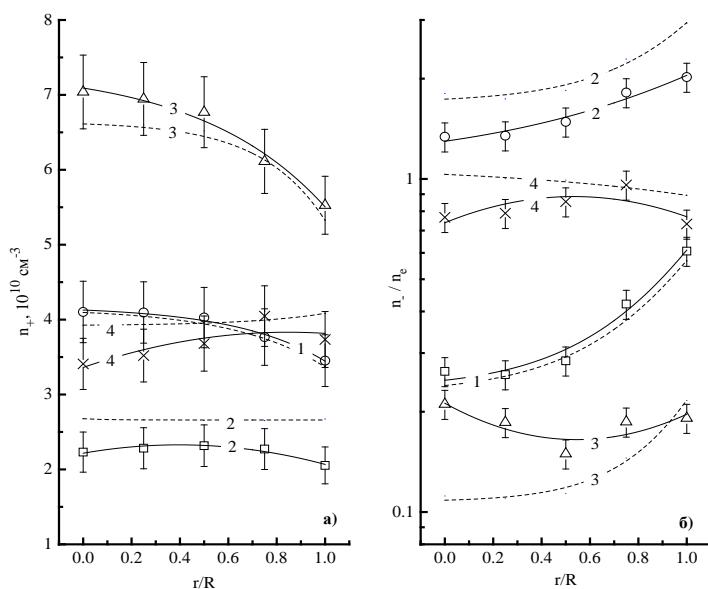


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (сплошная линия + символы) и расчетных (пунктир) значений суммарной концентрации положительных ионов (а) и относительной концентрации отрицательных ионов (б): 1 – 0.8 Па, 800 Вт; 2 – 2.8 Па, 800 Вт; 3 – 0.8 Па, 1600 Вт; 4 – 2.8 Па, 1600 Вт.

Таблица 1. Потоки активных частиц в плазме HBr/Cl₂

r/R	0	0.25	0.5	0.75	1
0.8 Па, 800 Вт					
$(\Gamma_{Cl} + \Gamma_{Br})/\Gamma_+$	260	258	272	335	417
Γ_{Cl}/Γ_{Br}	4.9	4.9	5.3	7.1	10.1
2.8 Па, 800 Вт					
$(\Gamma_{Cl} + \Gamma_{Br})/\Gamma_+$	1220	1230	1230	1310	1510
Γ_{Cl}/Γ_{Br}	31.1	30.0	31.9	39.8	51.4
0.8 Па, 1600 Вт					
$(\Gamma_{Cl} + \Gamma_{Br})/\Gamma_+$	151	146	143	170	217
Γ_{Cl}/Γ_{Br}	2.9	2.9	3.0	3.5	4.7
2.8 Па, 1600 Вт					
$(\Gamma_{Cl} + \Gamma_{Br})/\Gamma_+$	999	970	945	880	862
Γ_{Cl}/Γ_{Br}	20.3	19.6	19.5	18.2	17.5

Проведенное исследование демонстрирует сложный характер радиальной неоднородности плазмы HBr/Cl₂, отличающийся тем, что а) степень неоднородности зависит от давления и мощности ВЧ-разряда; и б) максимальная изотропность плазмы достигается у верхней границы исследованного диапазона этих параметров. Выявленные закономерности позволяют предложить практические рекомендации для оптимизации технологических процессов, проводимых с использованием пластин большого диаметра. По нашему мнению, для минимизации неоднородности плазмы целесообразно:

- 1) Проводить процесс травления при максимально допустимых (с точки зрения других выходных параметров процесса травления – скорости, селективности и анизотропии) значениях давления и вкладываемой мощности;
- 2) Обеспечивать контроль отношения [Br]/[Cl] по объему плазмы (фактически – потоков этих частиц по площади пластины);
- 3) Оптимизировать геометрию и конструктив реактора для увеличения изотропности электромагнитного поля, возбуждающего плазму. Одним из вариантов здесь может быть использование секционного коаксиального индуктора, обеспечивающего более высокий уровень вкладываемой мощности на периферии рабочей камеры реактора за счет второго независимого источника питания.

Литература

1. Красников Г. Я., Возможности микроэлектронных технологий с топологическими размерами менее 5 нм, Наноиндустрия Т. 13. No. S5-1(102) (2020), 13-19.
2. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Wiley, 2005.
3. Malyshev M.V., Donnelly V.M. Diagnostic Studies of Cl₂, HBr, and Cl₂/HBr Plasmas // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 6217.
4. Kim H.S., Lee H.C. Radial Uniformity Control in HBr/Cl₂ Plasma for Etch Applications // Jap. J. Appl. Phys. 2017. Vol. 56. P. 06HB05.
5. Efremov A.M., et al. On the Plasma Characteristics of HBr/Cl₂ Mixtures in Inductively Coupled Plasma // Thin Solid Films. 2015. Vol. 587. P. 77-83.

RESEARCH OF RADIAL INEQUALITY OF HBr/Cl₂ PLASMA IN PLANAR ICP REACTOR

E. E. Koryakova, A. M. Efremov, R. M. Giniyatullin

*Molecular Electronics Research Institute, 6/1 Akademika Valieva Street, Zelenograd,
Moscow, 124460, Russian Federation
e-mail: ekoryakova@niime.ru*

A comprehensive study of the radial inhomogeneity of the plasma of a mixture of 75% HBr + 25% Cl₂ under conditions of induction HF (13.56 MHz) discharge in the pressure range of 0.8-2.8 Pa and power of 800-1600 W has been carried out. The profiles of radial distribution of concentrations of charged and neutral active particles have been established by methods of probe diagnostics and modeling. It is shown that a) the best isotropy of the plasma in terms of electron concentration and ion flux is achieved at the upper boundary of the pressure range studied; and b) the unequal concentration profiles of chlorine and bromine atoms cause a significant (especially at low pressures) change in the [Cl]/[Br] ratio from the center to the periphery.

Keywords: plasma etching, microelectronics, inductively coupled plasma, plasma HBr/Cl₂, radial heterogeneity, electron concentration.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СЛОЁВ МАГНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ
И ДЕСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТЫХ
ПЛЁНОК МАГНИЯ С НИКЕЛЕМ**

А.А. Кулакова, Е.С. Чебуков, М.И. Юрченков, А.Г. Иванов, Д.А. Карпов

*АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова»
196641, Санкт-Петербург, дор. На Металлострой, 3
e-mail: abc_skilll@mail.ru*

Целью данного исследования являлось изучение зависимости сорбционных свойств слоистых металлических пленок с различными толщинами индивидуальных слоев на основе Mg/Ni, полученные методом магнетронного распыления. Получены слоистые Mg/Ni структуры с различными толщинами индивидуальных слоев Mg: 0,25, 0,5, 1 и 2 мкм; а также исследованы сорбционные/десорбционные свойства полученных образцов для определения оптимальных параметров. Наилучшими показателями по сорбционной емкости обладает пленка с толщиной отдельного слоя магния, равной 0,5 мкм.

Ключевые слова: магнетронное распыление, послойное напыление, металлогидриды, сорбция

Введение

Одним из наиболее перспективных методов хранения и использования водорода можно назвать водородные аккумуляторы на основе металлогидридов, представляющих собой гидриды металлов, интерметаллидов или твердые растворы. При определенных параметрах температуры и давления металлогидриды способны абсорбировать и десорбировать водород, при этом не выделяя его в нормальных условиях. Металлогидриды разделяют на две группы, а именно низкотемпературные и высокотемпературные. В данном случае ведется работа с высокотемпературным металлогидридом Mg, сорбционная емкость которого достигает 7,6% по массе. При этом, следует отметить, что Mg обладает недостатками, а именно вступает в реакцию с водородом при высоких давлениях и температурах (~ 30 атм. и $\sim 400 - 450$ °C) и имеет низкую кинетику процессов сорбции/десорбции (С/Д) [1]. Скорость протекания этих процессов ограничивается скоростью диссоциации молекул водорода на поверхности магния, а также коэффициентом

диффузии через гидрид магния. Коэффициент диффузии водорода через гидрид магния крайне низок (порядка $1 \cdot 10^{-18} \dots 1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$) по сравнению с коэффициентом диффузии в магнии ($1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$), [2]. Этим обусловлена низкая эффективность насыщения водородом относительно толстых магниевых образцов. Создание слоистой структуры может позволить достигнуть максимальной сорбционной ёмкости путем увеличения площади соприкосновения магния с водородом с помощью проникновения через никель, который оказывает положительное влияние на кинетику сорбции [3, 4]. При этом, наличие массы никеля, не образующего гидрида, отрицательно сказывается на массовом содержании водорода в образце. Определение оптимальной толщины магниевого слоя, при максимальной массовой доле водорода является актуальной задачей.

В данной статье приведены результаты экспериментов определению скорости роста покрытий из магния и никеля, по нанесению слоистых металлических пленок на основе Mg/Ni и экспериментов по циклической С/Д полученных образцов.

1. Материалы и методы исследования

В качестве подложки использовалась полиимида лента марки ПМ-1ЭУ толщиной 12,5 мкм. Для нанесения покрытий использовалась напылительная установка НУДРОВИС с двумя магнетронными распылительными системами (МРС). Перед нанесением покрытий в течение 30 минут проводилась очистка образцов в тлеющем разряде в среде аргона (~ 0,9 Па). Далее давление аргона устанавливалось на уровне ~ 0,4 Па и начинался процесс нанесения покрытий поочередно МРС с никелевым и магниевым катодами. Мощность МРС Ni катодом 400 Вт, с Mg катодом 750 Вт.

После напыления образец направлялся для проведения экспериментов по С/Д на установку по наводораживанию и десорбции (установка Сивертса). Данная установка позволяет проводить процессы С/Д при давлении до 50 атм и температуре до 950 °C, при определении количества сорбированного/десорбированного водорода волюметрическим способом. Процесс сорбции проводился при давлении водорода ~ 21 бар и температуре 220 – 280 °C в течение 2-4 часов. Процесс десорбции проводился в вакууме при нагреве до 280 °C при периодическом сбросе десорбированного газа в буферный объём. Полученные значения давления выделяемого газа конвертируются в процентное соотношение массы водорода к массе образца, а после окончания эксперимента суммируются. Толщина покрытий определялась на СЭМ Phenom 3G ProX, оборудованным приставкой

энергодисперсионного анализа для определения атомарного (и массового) состава образцов.

2. Исследование образцов на СЭМ Phenom 3G ProX

Для определения скорости роста покрытий получен образец ПОЛ Mg/Ni-1 с одним слоем никеля и одним слоем магния. Оба слоя наносились в течение часа. Мощность MPC Ni катодом 400 Вт, с Mg катодом 750 Вт. При помощи СЭМ была определена толщина никеля $\sim 0,78$ мкм и магния $\sim 3,9$ мкм. Скорость напыления магния составила $3,9$ мкм / $0,75$ кВт·ч = $5,2$ мкм/(кВт·ч), скорость напыления никеля $1,95$ мкм/(кВт·ч).

На рисунке 1 приведена микрофотография, а также энергодисперсионный рентгеновский спектр (ЭДС) образца ПОЛ Mg/Ni-4, который представляет собой слоистую структуру, состоящую из 13 слоев магния и 15 слоев никеля.

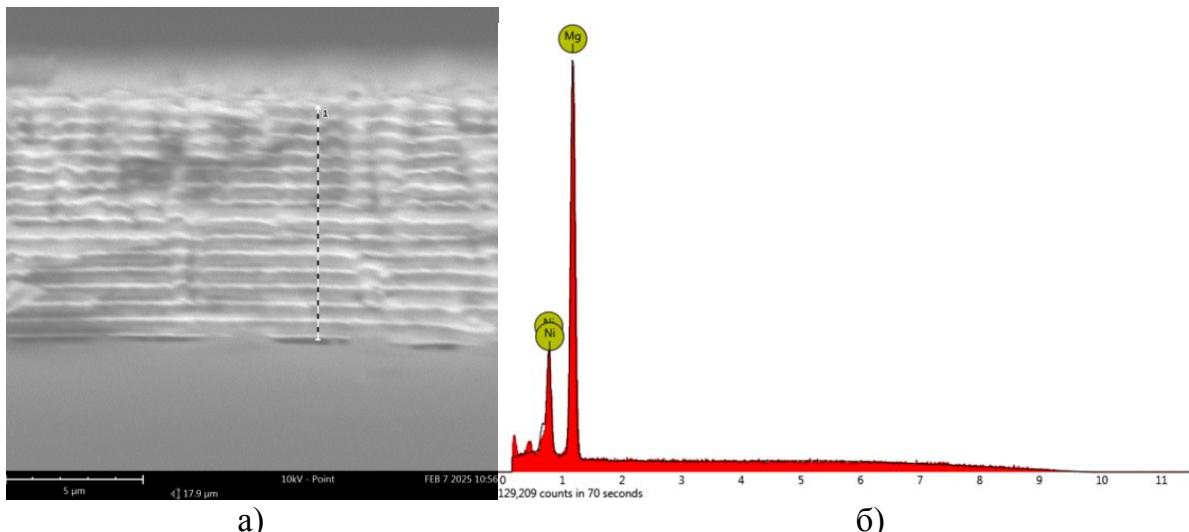


Рисунок 1 – а) Образец ПОЛ Mg/Ni-4, полученный на СЭМ; б) ЭДС образца ПОЛ Mg/Ni-4

На рисунке 1 (а) отчетливо видна полученная слоистая структура. Темные участки представляют собой слои магния с толщиной 500 нм, а светлые – слои никеля, соответственно, с толщиной 50 нм. Также, ЭДС образца, изображенный на рисунке 1 (б), отображает, что в данном образце атомарное соотношение никеля к магнию равняется примерно 1:3.

3. Напыление образцов с заданными толщинами

Оптимизация толщины магния в слоистой Mg/Ni структуре опирается на конечную толщину плёнки, равную ~ 8 мкм. Поэтому для каждого из образцов подбиралось отдельное количество слоёв для

равномерности структуры. На каждый образец наносился финишный слой никеля, выступающий в качестве защитного, предотвращающего окисление магния и каталитического, ускоряющего диссоциацию водорода на поверхности, слоя. Данные для каждого из образцов сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Данные по напылению для образцов ПОЛ Mg/Ni-(2 – 5)

Образец	ПОЛ	ПОЛ	ПОЛ	ПОЛ
Длина образца, см	90	90	90	90
Масса образца, мг	291,3	301	345,9	411,6
Первый слой Ni	мин	4	4	4
	нм	50	50	50
Средние слои Ni	кол-во × мин	6 × 4	3 × 4	13 × 4
	нм	300	150	650
Последний слой Ni	мин	4	4	4
	нм	50	50	50
Общая толщина слоёв Ni, нм	400	250	750	1450
Слои Mg	кол-во × мин	7 × 15	4 × 30	14 × 7,5
	кол-во × мкм	7 × 1	4 × 2	14 × 0,5
Общая толщина слоёв Mg, мкм	7	8	7	7
Массовое отношение Mg/ Ni	75/25	85/15	65/35	50/50

4. Сорбция/десорбция образцов для оптимизации толщины магния

Анализ сорбционных свойств образцов проводился на установке Сиверста. По каждому образцу было проведено по пять циклов С/Д. В таблице 2 приведены результаты экспериментов.

Таблица 2. Зависимость массовой доли водорода в образце от количества циклов десорбции

Образец	Массовая доля водорода, %				
	1	2	3	4	5
Десорбция					
ПОЛ Mg/Ni-	1,7	2,4	3,0	3,6	3,64
ПОЛ Mg/Ni-	1,1	2,3	2,5	2,5	2,62
ПОЛ Mg/Ni-	2,1	3,6	4,1	4,5	4,53
ПОЛ Mg/Ni-	1,9	2,1	2,4	2,5	2,54

По данным из таблицы 2 была построена зависимость массовой доли водорода от толщины слоёв магния, изображённая на рисунке 2.

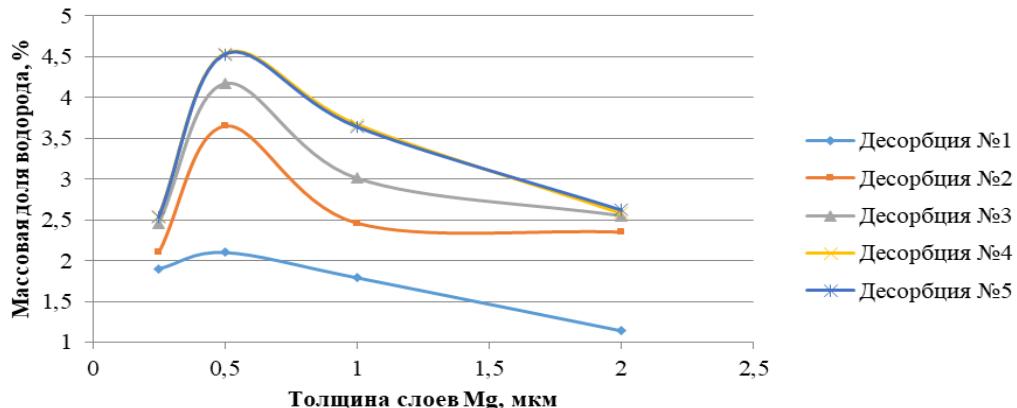


Рисунок 2 – Зависимость массовой доли водорода от толщины слоёв магния

Заключение

После всех проведённых экспериментов с различными толщинами магния в образцах можно отметить, что в образце ПОЛ Mg/Ni-5, в котором толщина отдельного слоя магния составляла 0,25 мкм, оказалось наименьшее массовое содержание водорода после пяти циклов десорбции, в то время как максимальные результаты по массовому содержанию водорода оказались в образце ПОЛ Mg/Ni-4 с толщиной отдельного слоя магния 0,5 мкм. Это можно объяснить тем, что взаимодействие и последующее «хранение» водорода происходит непосредственно с магнием, а никель является лишь катализатором реакции. Тем не менее, при оценке массовой доли водорода мы учтываем общую массу образца, а не массу непосредственно металлогидрида. В то же время, атомы водорода при протекании процесса перестают проникать вглубь материала из-за образующегося гидрида, а никель, являющийся

катализатором [5], способствует увеличению скорости диффузии атомов водорода, тем самым позволяя им проникать более глубоко в магний, увеличивая сорбционную ёмкость.

Список литературы

1. Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M., Lototsky and co Materials for hydrogen-based energy storage e past, recent progress and future outlook, Journal of Alloys and Compounds, 827 (2020)
2. T. Uchida , et al. , Absorption kinetics and hydride formation in magnesium films: Effect of driving force revisited, Acta Mater 85 (2015) 279–289
3. Richardson Switchable mirrors based on nickel–magnesium films Appl. Phys. Lett. 78, 3047 (2001)
4. Ivanov, A.G.; Karpov, D.A.; Chebukov, E.S.; Yurchenkov, M.I. Investigation of multilayer Ni-Mg-Ni-Mg film structures and development of a prototype of film metal-hydride hydrogen accumulator. Clean Energy Science and Technology 2025, 3(3), 374
5. Stillesjö F. et al. Hydride formation in Mg/Ni-sandwiches studied by hydrogen profiling and volumetric measurements // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1993. – V. 181. – No. 1-2. – P. 353–358.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE THICKNESS OF INDIVIDUAL MAGNESIUM LAYERS ON THE SORPTION AND DESORPTION CHARACTERISTICS OF LAYERED MAGNESIUM FILMS WITH NICKEL

A.A. Kulakova, E.S. Chebukov, M.I. Yurchenkov, A.G. Ivanov, D.A. Karpov

*JSC «NIEFA named after D.V. Efremov»
196641, St. Petersburg, dor. On Metallostroy, 3
e-mail: abc_skilll@mail.ru*

The purpose of this study was to study the dependence of the sorption properties of layered metal films with different thicknesses of individual Mg/Ni-based layers obtained by magnetron sputtering. Layered Mg/Ni structures with different thicknesses of individual Mg layers were obtained: 0.25, 0.5, 1 and 2 microns; and the sorption/desorption properties of the obtained samples were studied to determine the optimal parameters. The film with a magnesium layer thickness of 0.5 microns has the best performance in terms of sorption capacity.

Key words: magnetron sputtering, layer-by-layer sputtering, metal hydrides, sorption

УДК 533.9

РАЗРАБОТКА УЛУЧШЕННОГО ЗОНДА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ИОНОВ В ПЛАЗМЕ ЭРД

Д.А. Майстренко^{1,2}

¹АО ГНЦ «Центр Келдыша»

125438, г. Москва, ул. Онежская, д. 8

*²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.
e-mail: maystrenko.da@phystech.edu*

Электроракетные двигатели (ЭРД) находят широкое применение на борту современных космических аппаратов. Для обеспечения эффективного использования таких двигателей особую важность имеют задачи, связанные с диагностикой струи плазмы двигателя. Измерение параметров плазмы струи позволяет как диагностировать работу самого двигателя, определить эффективность его работы, так и рассчитать влияние струи плазмы двигателя на бортовые устройства космических аппаратов. Одной из наиболее важных задач является исследование зарядового состава ионов в плазме струи ЭРД. В данной работе представлено исследование методики измерения зарядового состава плазмы струи электроракетных двигателей холловского типа. Также с помощью моделирования предложена новая методика улучшения характеристик зонда и проведена верификация предложенной методики. В заключении приведены результаты экспериментального тестирования разработанного ExB зонда и сделан вывод о применимости предложенной методики.

Ключевые слова: диагностика плазмы, электроракетные двигатели, холловский двигатель, ExB зонд, фильтр Вина, ионный пучок, струя плазмы

1. Введение

Для измерения зарядового состава ионов чаще всего используется так называемый Е×В зонд или фильтр Вина, который обеспечивает пространственное разделение заряженных частиц, имеющих различную скорость в скрещенных электрическом и магнитном полях. В струе плазмы ЭРД ионы, имеющие разную величину заряда, имеют кратно разную скорость, если они были ускорены одинаковой разностью потенциалов. В зонде используются ортогональные электрическое и

магнитное поля, перпендикулярные потоку влетающих в зонд частиц. Изменение траектории частиц происходит под действием силы Лоренца, при этом осуществляется разделение ионов разных скоростей и, соответственно, разных зарядов. [1]

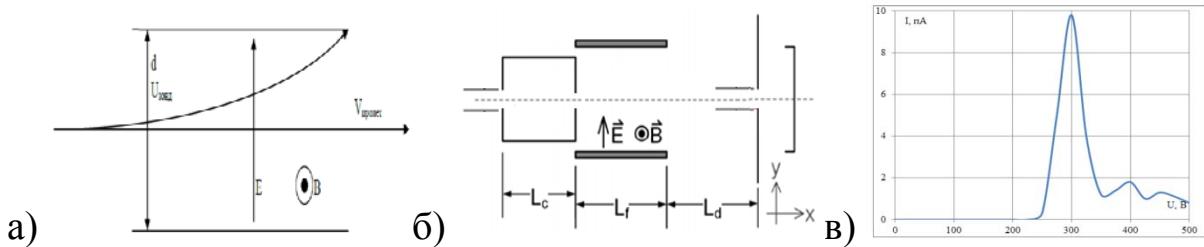


Рис. 1. Траектория ионов зонде (а), типичная схема зонда (б).

L_c – длина входной трубки, L_f – длина зоны фильтрации,

L_d – расстояние от зоны фильтрации до коллектора

Типичная конструкция зонда включает в себя входную и выходную трубы и расположенную между ними зону скрещенных полей, рисунок 1б. Между электродами создаются электрическое поле E и перпендикулярное ему магнитное поле B . На рисунке 1а представлена траектория ионов в отсеке скрещенных полей (так называемая зона фильтрации) зонда. Обычно магнитное поле создается постоянными магнитами, а электрическое варьируется. В результате измерений получается зависимость тока частиц, собранного коллектором, от напряжения U между пластинами. В этой вольт-амперной характеристике (ВАХ) группы частиц с разными зарядами проявляются как максимумы тока. Пример получаемой характеристики, приведен на рисунке 1в.

Самый высокий экстремум соответствует однозарядным ионам, следующий по высоте – двухзарядным. Анализ полученных спектров является непростой задачей, так как в ХД поток ионов каждой кратности имеет довольно широкое энергетическое распределение, в результате чего наряду с уширением происходит наложение и частичное перекрытие пиков, определяющих каждый вид ионов. Обычно положение пиков однозарядных и двухзарядных ионов отличается на несколько десятков Вольт [2]. Основной недостаток такой конструкции это крайне слабый сигнал на коллекторе ионов (до 100 нА в случае относительно плотной плазмы на расстоянии в паре десятков сантиметров от двигателя и порядка 1 нА в случае измерений в более отдаленной области). При попытке улучшения сигнала критически падает спектральное разрешение зонда, и увеличивается погрешность определения долей многозарядных ионов в плазме ЭРД. Еще одним недостатком являются крайне высокие требования к юстировке зонда, что создает существенные сложности при работе, особенно учитывая то, что юстировка должна проводиться

относительно оси струи плазмы двигателя, которая не всегда совпадает с осью двигателя. Более того, нами обнаружена и теоретически обоснована зависимость спектрального разрешения зонда от энергии ионов, что не позволяет использовать один и тот же зонд для измерения параметров плазменных струй двигателей с относительно низким и высоким напряжением разряда.

2. Методы исследования

Для подробного исследования возможностей ExB методики измерения зарядового состава ионов в плазме ЭРД было выполнено моделирование потока ионов внутри зонда и проведена оптимизация его конструкции, обеспечивающая максимальную точность работы зонда в плазме холловских двигателей с напряжением разряда от 100 до 2000 В.

Численное моделирование зонда проводилось при помощи программного обеспечения IOS-3D [3]. Этот софт предназначен для решения самосогласованных задач расчёта стационарных электрических полей и потоков заряженных и нейтральных частиц в трёхмерных областях произвольной формы и был апробирован при разработке и исследовании различных типов ионно-оптических систем ионных двигателей [4]. Также стоит отметить, что данное программное обеспечение уже успешно использовалось для моделирования работы зондов[5].

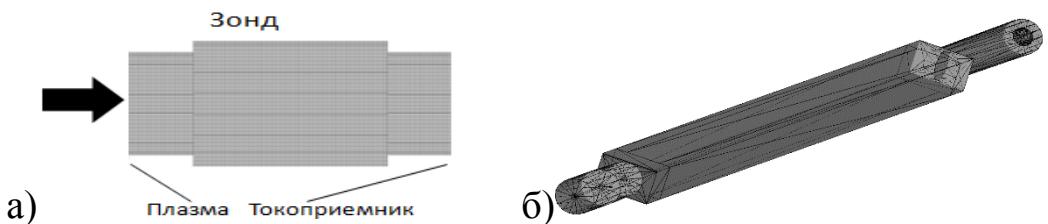


Рис. 2. Методика моделирования

Модель зонда показана на рисунке 2. В ходе моделирования на входном отверстии зонда задаются параметры плазменной струи ХД. Задается плотность ионного тока, температура электронов, распределение ионов по энергии, угол наклона ионного пучка по отношению к оси зонда и доля двухзарядных ионов. Внутри зонда задаются магнитное и электрические поля, моделируются траектории ионов с учётом их объёмного заряда, рассчитывается ток на коллекторе зонда при различных напряжениях между пластинами, и таким образом восстанавливается ВАХ зонда. При этом моделирование экспериментально верифицировано с помощью стандартного фильтра Вина разработанного на базе конструкции автора Kim[6] и максимальная погрешность расчетов находится в пределах 5%.

3. Результаты

С помощью моделирования была подтверждена зависимость спектрального разрешения и уровня сигнала на коллекторе зонда от энергии ионов исследуемой плазмы.

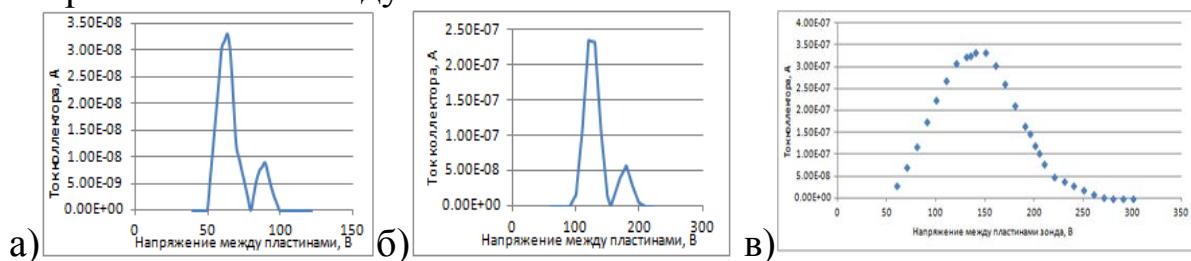


Рис. 3. Расчетная ВАХ мм ExB зонда при энергии однозарядных ионов (а) 200 эВ, (б) 800 эВ и (в) 1600 эВ

На рисунке 3 видно, что при увеличении энергии ионов, которые поступают в ExB зонд фиксированной геометрии падает спектральное разрешение зонда. Это происходит из-за расфокусировки ионного пучка в зоне фильтрации. Для улучшения спектрального разрешения зонда длину зонда увеличивают и тогда происходит более качественное разделение ионных пучков разных зарядов. Однако в этом случае падает ток собираемый коллектором. В данной работе мы предлагаем решить эту проблему с помощью установки ионно-оптической системы (ИОС) во входной трубке зонда, которая предотвратит расфокусировку ионного пучка и направит больший ток ионов в зону фильтрации. Использование ИОС во входной трубке позволит направить в зону фильтрации больше ионного тока и позволит использовать более длинный зонд для лучшего разделения ионных пучков разных зарядов.

На рисунке 4 можно видеть как работает предложенная нами ионно-оптическая система.

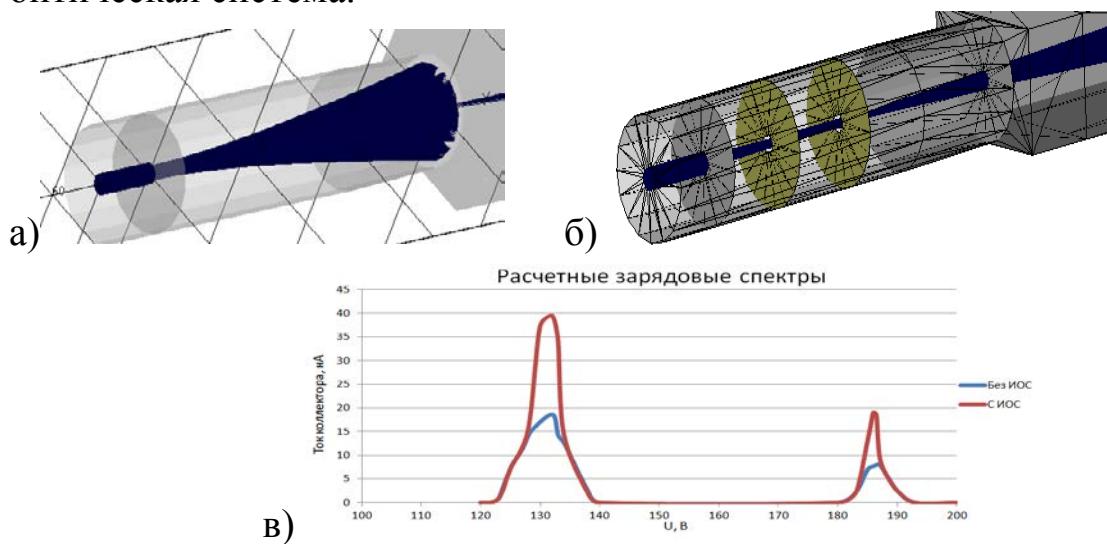


Рис 4. Использование ИОС для решения проблем расфокусировки ионного пучка.

На рисунке 4а видна расфокусировка ионного пучка во входной трубке стандартного зонда. При этом, при установке ИОС, включающую в себя ускоряющий и заземленный электрод (рис 4б) можно сфокусировать ионный пучок. Моделирование показало, что использование ИОС позволяет более чем в два раза увеличить ток на коллекторе зонда без ухудшения спектрального разрешения (рис 4в).

Таким образом, с помощью экспериментально верифицированной методики моделирования разработана двухэлектродная ионно-оптическая система, позволяющая расширить рабочий диапазон зонда типа фильтра Вина и позволяющая использовать один и тот же зонд для измерения зарядового состава ионов в плазме с энергией однозарядных ионов от 100 до 2000 эВ с плотностью ионного тока до 10 A/m^2 и электронной температурой порядка нескольких эВ.

Литература

1. L. B. King “Transport-property and mass spectral measurements in the plasma exhaust plume of a hall-effect space propulsion system” Ph.D. thesis (1998)
2. R. R. Hofer and A. D. Gallimore, “Ion species fractions in the far-field plume of a high-specific impulse Hall thruster”, AIAA-2003-5001 (2003)
3. A. Shagayda, V. Nikitin, and D. Tomilin, “Three-dimensional analysis of ion optics with misalignments of apertures”, Vacuum, 2016
4. A. Shagayda, and S. Madeev, Rev. Sci. Instrum., 2016, doi: 10.1063/1.49455651.
5. D. Maystrenko, A. Shagayda, D. Kravchenko, D. Tomilin and M. Yu. Selivanov, 2024, doi: 8.1134/S1063780X24601135
6. Sang-Wook Kim “Experimental investigations of plasma parameters and species-dependent ion energy distribution in the plasma exhaust plume of a hall thruster” (1999).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ВБЛИЗИ ОБТЕКАЕМЫХ ТЕЛ

И.В. Моренко

*Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН
1420111, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31
e-mail: morenko@imm.knc.ru*

Математическое описание движения двухфазной среды базируется на эйлерово-лагранжевом подходе. Уравнения неразрывности, Навье-Стокса, энергии решаются методом конечных объемов. Оценивается влияние частиц дисперсной фазы на картину течения, гидродинамическое сопротивление тел, теплоотдачу поверхности.

Ключевые слова: математическое моделирование, эйлерово-лагранжев подход, движение частиц, обтекание тел, взаимодействие частиц с поверхностью, гидродинамическое сопротивление, теплоотдача поверхности.

1. Введение

Движение дисперсных смесей имеет место во многих современных технологических процессах и устройствах. Так, для создания различных функциональных покрытий широко применяются установки плазменного напыления. Они позволяют наносить покрытия, которые не могут быть получены другими способами. Высокая температура плазмы дает возможность проводить напыление тугоплавких материалов, создавать износостойкие, антифрикционные, стойкие к коррозии, теплозащитные, уплотнительные покрытия.

Наличие твердых частиц в потоке вязкой жидкости или газа существенно влияет на картину течения среды вблизи тел, в следе за телом. Степень влияния примеси на гидродинамическое сопротивление тел в потоке зависит от многих факторов, в том числе, от концентрации примеси, теплофизических свойств несущей среды и материала частиц, распределения частиц по размерам. При создании новых технологий, повышении эффективности внедренных технологических процессов возникает необходимость прогнозирования режимов движения многофазных сред, получения критериальных зависимостей. Применение современных методов вычислительной гидродинамики для исследования процессов, протекающих в многофазных средах, по сравнению с

экспериментальными подходами позволяет существенно сократить временные затраты на разработку новых технологий, проверку гипотез и поиск рациональных режимов работы установок.

2. Математическая модель

В настоящее время для описания движения смеси наибольшее распространение получили эйлерово-лагранжев и эйлерово-эйлеров подходы [1-3], которые обладают своими преимуществами и недостатками. В случаях, когда требуется подробная информация о движении отдельных частиц, необходимо отслеживание траекторий, важен учет взаимодействия частиц со стенкой, наиболее предпочтительным является использование эйлерово-лагранжева подхода. Он позволяет рассчитывать движение смеси, когда объемная доля дисперсной фазы не превышает 10%. Классификация, особенности моделирования двухфазных потоков представлены в обзорной работе [4].

Отметим, что обтекаемые тела в рабочих полостях технологического оборудования могут иметь различную форму. В данной работе рассмотрим влияние частиц дисперсной фазы при обтекании трубы (цилиндрического тела) на основные гидродинамические характеристики. Расчетная область показана на рис. 1. Поток двухфазной смеси движется со скоростью u слева на право. На достаточном удалении от границ расчетной области находится круговой цилиндр диаметром D . Прямоугольная декартова система координат $x_1x_2x_3$ расположена в пространстве так, что ось ox_1 совпадает с направлением потока, а ось ox_3 лежит на оси цилиндра.

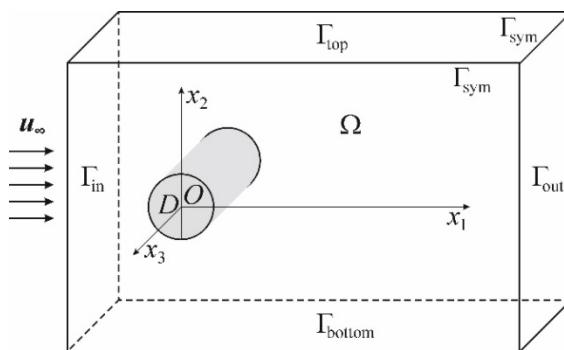


Рис. 1. Схема расчетной области

Нестационарное движение вязкой несжимаемой жидкости в условиях неизотермичности описывается уравнениями неразрывности, Навье-Стокса, энергии:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F}_p, \quad (2)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p (\mathbf{u} \cdot \nabla) T = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q_p, \quad (3)$$

здесь t – время, ρ – плотность жидкости, p – давление, \mathbf{g} – ускорение свободного падения, $\boldsymbol{\tau}$ – тензор вязких напряжений, \mathbf{F}_p – сумма осредненных по объему сил, действующих со стороны дисперсных частиц на несущую фазу, T – температура, c_p – теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности, Q_p – осредненный по объему тепловой поток к частицам примеси.

При моделировании движения частиц дисперсной фазы формулируется ряд допущений [5]: диаметр частиц во много раз больше расстояния между молекулами несущей среды, частицы имеют сферическую форму, возможные деформации, вращение, слипание, дробление, фазовые переходы не учитываются. Для расчета траектории частиц в локальной декартовой системе координат xuz используются выражения:

$$\frac{dx}{d\tau} = u_{p,x}, \quad \frac{dy}{d\tau} = u_{p,y}, \quad \frac{dz}{d\tau} = u_{p,z}, \quad (4)$$

где τ – время; $u_{p,x}$, $u_{p,y}$, $u_{p,z}$ – проекции вектора скорости частицы \mathbf{u}_p на оси координат. Согласно второму закону Ньютона уравнение движения центра масс частицы с учетом силы сопротивления \mathbf{F}_D и силы тяжести \mathbf{F}_g имеет вид:

$$m_p \frac{d\mathbf{u}_p}{d\tau} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_g. \quad (5)$$

Уравнение теплового баланса частицы записывается в форме

$$m_p c_{p,p} \frac{dT_p}{d\tau} = \pi d_p \lambda \text{Nu}_p (T - T_p), \quad (6)$$

где d_p , m_p , T_p – диаметр, масса и температура частицы, $c_{p,p}$ – теплоемкость материала частиц. Даная зависимость позволяет найти тепловой поток к частицам примеси Q_p в контрольном объеме с учетом концентрации. Интенсивность теплообмена между поверхностью частицы дисперсной фазы с несущей фазой определяется числом Нуссельта, с использованием известной корреляции $\text{Nu}_p = 2 + 0.6 \text{Re}_p^{1/2} \text{Pr}^{1/3}$, Re – число Рейнольдса, Pr – число Прандтля.

На входной границе Γ_{in} расчетной области Ω задаются вектор скорости несущей среды и частиц, а также координаты положения источников частиц и их расход, температура. На границе обтекаемого тела

задаются условия прилипания и постоянства температуры, на выходе – мягкие граничные условия, на Γ_{sym} – условия симметрии. В начальный момент времени среда начинает движение.

Уравнения (1)-(6) с начальными и граничными условиями решаются методом конечных объемов с использованием библиотек программного комплекса OpenFOAM. Валидация математической модели и верификация численных методов выполнены ранее в [6,7]. Для ряда частных случаев получено хорошее согласие результатов расчетов с опубликованными данными других авторов.

2. Результаты расчетов

Показано, что в зависимости от условий подачи частиц в поток, их концентрации, размеров, ширины струи в следе за телом могут наблюдаться характерные особенности картин течения. Когда размеры частиц относительно малы и частицы можно считать малоинерционными, они группируются в вихревых структурах гидродинамического следа. Достаточно крупные частицы двигаются вне областей пониженного давления. Кроме того, при достижении некоторого критического значения массовой концентрации частиц в потоке наблюдается подавление периодического отрыва вихревых структур с поверхности плохообтекаемого тела [6,7].

Установлено, что при достижении частиц поверхности обтекаемого тела скачком возрастает коэффициент гидродинамического сопротивления (рис. 2).

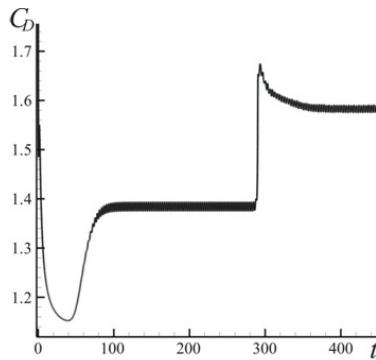


Рис. 2. Изменение коэффициента сопротивления тела со временем

При условии, что коэффициент теплопроводности материала частиц больше коэффициента теплопроводности несущей среды, наличие частиц в потоке способствует интенсификации теплоотдачи поверхности обтекаемого тела. Причем теплоотдача поверхности увеличивается с ростом концентрации частиц. Данный эффект объясняется двумя

факторами. Во-первых, при контакте частиц с поверхностью увеличивается теплоотдача за счет теплопроводности, во-вторых, при взаимодействии частиц с поверхности нарушается структура теплового пограничного слоя, обладающего высоким термическим сопротивлением.

В результате анализа результатов вычислительных экспериментов выявлены особенности картины течения двухфазной смеси вблизи обтекаемого цилиндрического тела и интегральных параметров.

Литература

1. Андерсон Д., Таннхилл Дж., Плетчер Р. Вычислительная гидромеханика и теплообмен. Т. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 384 с.
2. Yeoh G.H., Tu J. Handbook of multiphase science and technology. Springer nature Singapore Pte Ltd. 2016. 444 р.
3. Crowe C.T. Multiphase Flows Handbook. CRC Press. 2005. 1128 р.
4. Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения (Обзор) // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 421–455.
5. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. I. М.: Наука, 1987. 464 с.
6. Моренко И.В., Федяев В.Л. Гидродинамика и теплообмен кругового цилиндра в ограниченном ламинарном потоке вязкой жидкости с частицами примеси // Теоретические основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 6. С. 708–716.
7. Моренко И.В., Федяев В.Л. Ламинарное неизотермическое обтекание вращающегося кругового цилиндра вязкой жидкостью с твердыми частицами // ИФЖ. 2014. Т.87. № 3. С.549–555.

MATHEMATICAL MODELING OF THE MOTION OF DISPERSED PARTICLES NEAR STREAMLINED BODIES

I. V. Morenko

*Institute of Mechanics and Engineering, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences
2/31, Lobachevsky str., Kazan 420111 Russia
e-mail: morenko@imm.knc.ru*

The mathematical modeling of the motion of a two-phase medium is based on the Euler-Lagrangian approach. The continuity equation, Navier-Stokes equation, and energy equation are solved using the finite volume method. The influence of dispersed phase particles on the flow pattern, the drag of bodies, and surface heat transfer is assessed.

Key words: mathematical modeling, Eulerian-Lagrangian approach, particle motion, flow around bodies, particle-surface interaction, drag, surface heat

transfer.

РЕГУЛИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЫ ВЧЕ РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

И.К. Некрасов, И.Ш. Абдуллин

ООО «Плазма-ВСТ», г. Казань, РФ
420081, Казань, ул. Курская д.27 офис 1000
e-mail: info-plazmavst@mail.ru

Проведено комплексное исследование влияния плазменной обработки в условиях высокочастотного разряда пониженного давления на физико-механические характеристики технической корундовой керамики. Основной целью исследования являлась модификация поверхностных и прочностных свойств материала. Экспериментально установлено, что плазменная обработка приводит к существенному улучшению ключевых параметров материала. В частности, зафиксировано значительное снижение краевого угла смачивания водой с 83° до 21° , что свидетельствует об увеличении поверхностной энергии материала.

Ключевые слова: корундовая керамика, плазменная обработка, ВЧЕ разряд.

Введение

Корундовая керамика (модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) занимает значимое место в современной промышленности благодаря комплексу выдающихся эксплуатационных характеристик. Материал характеризуется исключительной износостойкостью, высокой твёрдостью (9 единиц по шкале Мооса), устойчивостью к коррозии, термической стабильностью и относительно низкой плотностью в сравнении со стальными сплавами.

Области применения корундовой керамики охватывают широкий спектр промышленного оборудования: системы термо- и электроизоляции, компоненты перегрузочных комплексов, элементы транспортного оборудования, установки для обогащения полезных ископаемых, горно-шахтное оборудование (включая камеры сушки, конвейерные системы, вибрационные желобы, сепараторы, промывочные барабаны, трубопроводные элементы и комплектующие самосвалов) [1,2].

Специфические свойства материала, в частности низкая поверхностная адгезия, обеспечивают эффективное транспортирование материалов без образования налипших масс и облегчают очистку поверхностей технологического оборудования. Тем не менее данный параметр создаёт определённые ограничения, повышая вероятность отслоения керамических элементов от несущей основы при динамических нагрузках.

В связи с этим особую актуальность приобретает разработка технологий контролируемой модификации поверхностных свойств корундовой керамики, предусматривающих дифференцированное формирование гидрофобных характеристик лицевой поверхности и гидрофильных свойств тыльной стороны материала.

Существующие методы модификации корундовой керамики включают радиационные технологии, лазерную обработку, ионо-плазменные процессы и внедрение специализированных добавок на этапе спекания [3-8]. Данные технологии способствуют существенному улучшению механических показателей материала, однако характеризуются либо значительной стоимостью обработки, либо ограниченной производительностью.

Перспективным направлением является обработка поверхности корундовой керамики плазмой высокочастотного разряда пониженного давления, обеспечивающая оптимальное сочетание высокой производительности процесса и экономической эффективности технологического решения [9-13]. В связи с этим является актуальным применение обработки плазмой ВЧ разряда пониженного давления поверхности корундовой керамики с целью регулируемого увеличения адгезионной прочности подложки к керамике, а также ее прочностных свойств, таких как предел прочности на изгиб и модуль упругости при изгибе.

Материалы, модели, эксперименты и методы

В качестве корундовых керамических материалов использовалась футеровочные корундовые плоские плитки (22*39*4,5 мм) производства АО «НЭВЗ-керамикс».

Плазменная модификация производилась в установках ВЧ индукционного (ВЧИ) и ВЧ емкостного (ВЧЕ) разрядов пониженного давления. Основными характеристиками разряда являлись плотность ионного тока на образец – до 1,5 А/м² [11], энергия ионов 50-100 эВ [11], температура нагрева керамических изделий не превышала 40 °C

для ВЧЕ разряда и 600 °C для ВЧИ разряда. Зв входные параметры разряда принимались расход газа от 0,08 до 0,18 г/с, подаваемая в разряд мощность от 1,5 до 2,0 кВт, длительность обработки от 20 до 60 минут, в качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Выбор экспериментальных режимов плазменной модификации для проведения исследований осуществляли на основе результатов собственных исследований взаимодействия керамических материалов с плазмой ВЧЕ и ВЧИ разрядов пониженного давления.

Атомно-силовая микроскопия (ACM) проводилась на сканирующем зондовом микроскопе Bruker Dimension FastScan в режиме численного наномеханического картирования, в качестве зондов использовались кантилеверы Bruker scanAssyst air с радиусом закругления 5нм.

Исследование предела прочности на статический изгиб проводились на основе ГОСТ 24409 на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AGS-50 кН, расстояние между опорами составляло 30 мм, скорость нагружения – 2 мм/мин.

Для определения статического краевого угла смачивания исходной и плазмообработанной керамики набиралась доза воды объёмом 2 мкл предварительно подготовленным шприцом-дозатором и помещалась на поверхность керамики при температуре окружающей среды в 23 °C. Величина угла определялась программой Autocad.

Результаты

Для исследования влияния плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления на адгезионные характеристики корундовой керамики проведены эксперименты по определению силы взаимодействия зонда с поверхностью с помощью ACM-исследования (рис.3), а также по определению краевого угла смачивания.

Зонд представлял собой острую иглу с радиусом наконечника в 5 нм, расположенную на упругой консоли (кантилевер). По мере приближения к поверхности керамики возникали силы притяжения или отталкивания за счет межмолекулярных сил,

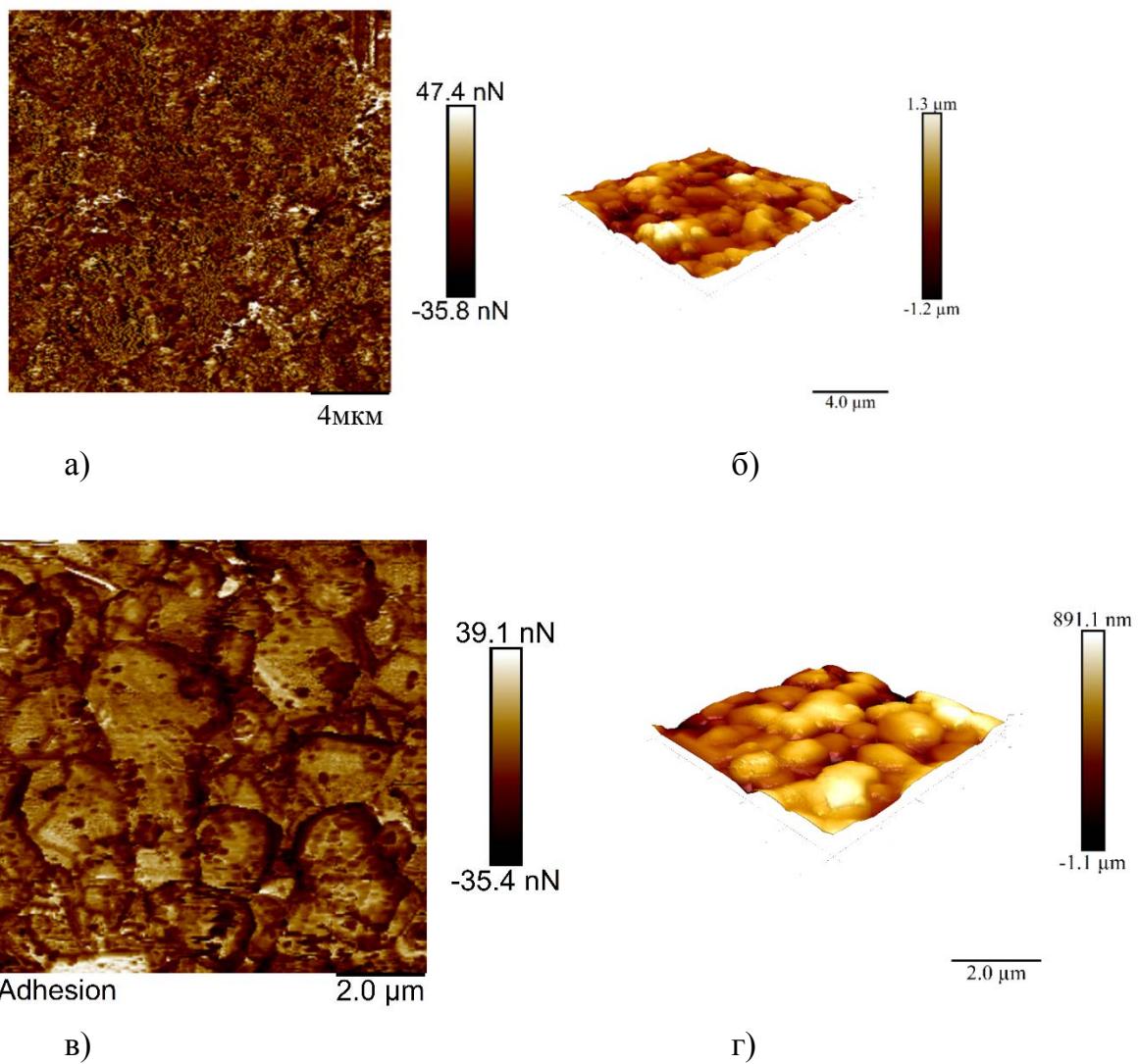


Рис. 3. ACM-фотографии поверхности керамики: а,б – плазмообработанные образцы, в,г – исходные образцы.

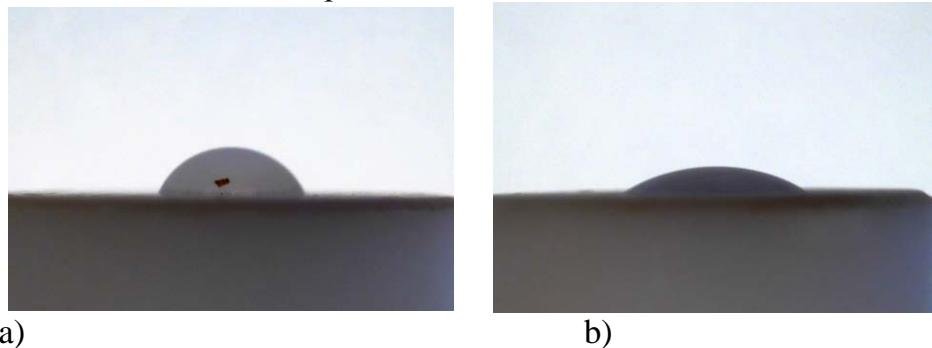


Рис. 2. Определение угла смачиваемости у необработанного образца (а) и обработанного образца (б) (режим №4 табл. №2). Увеличение х2,5.
которые заставляли кантилевер изгибаться. Силы притяжения возникали в случае наличия адгезионной связи поверхности керамики к зонду.

На рис.1а-г изображены карты сил адгезии до и после плазменной обработки ВЧ плазмой пониженного давления. Для плазменной модификации наблюдалось повышение адгезии. Для плазменной

обработки наблюдалась области с низкой адгезионной прочностью. Однако, эти области в большинстве случаев расположены в межзеренном пространстве, являвшихся аморфными. Следующим этапом в исследовании изменения адгезионных сил поверхности корундовой керамики после плазменной модификации являлось измерение краевого угла смачивания. На рис.2 представлено сравнение растекание капли воды для исходной керамики (а) и обработанной (б) в режиме №1 табл.2.

Заключение

АСМ-исследования, а также измерение угла смачиваемости показали возможность повышения адгезионной прочности поверхности корундовой керамики. Наибольший эффект увеличения адгезионных сил от модификации плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления проявлен в первые сутки после проведения обработки.

Таким образом, модификация поверхности технической корундовой керамики плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления позволяет расширить спектр ее применений в различных отраслях промышленности за счет увеличения адгезионной прочности к подложкам из различных материалов, а также за счет увеличения механических характеристик керамики.

Литература

1. Абызов, А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 // Новые огнеупоры. – 2019. – №. 1. – С. 16-23.
2. Федотов А.В., Дорохов А.С., Ковалев Д.А. Перспективы применения керамических материалов для потребностей АПК // Технический сервис машин. – 2021. – №. 2. – С. 91-102.
3. Масляев, С. А. Повреждаемость оксида алюминия мощными импульсными потоками ионов, плазмы и лазерного излучения //Физика и химия обработки материалов. – 2015. – №. 3. – С. 5-17.
4. Костенко, В. А. Исследование микро-и нанотвердости алюмооксидной керамики после обработки мощными импульсными ионными пучками // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР; под общ. ред. В.Г. Лихачева. – Томск, 2018. – Т. 1. – №. 2. – С. 102-105
5. Romanov I. G., Tsareva I.N. High-power pulsed ion beam modification of the surface properties of alumina ceramics // Technical Physics Letters. – 2001. – Т. 27. – С. 695-697
6. Гынгазов, С. А. Поверхностная модификация корундовой керамики ионным пучком аргона // Перспективные материалы. – 2018. – №. 8. – С. 61-71

7. Степанов Е.И., Григорьев М.В., Кирко В.И. Влияние добавок ультрадисперсного Al_2O_3 на физико-механические свойства корундовой керамики // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2008. – Т. 1. – №. 2. – С. 162-167.
8. Маликова Е.В. Влияние добавок оксидов иттрия и магния на характеристики корундовой бронекерамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №. 4-5. – С. 35-39.
9. Особенности формирования слоя положительного заряда при модификации изделий в струе высокочастотного ёмкостного разряда в условиях динамического вакуума / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, И. К. Некрасов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2024. – № 1. – С. 30-40.
10. Гришанова И.А., Сергеева Е.А., Илюшина С.В., Шаехов М.Ф. Влияние природы и состава плазмообразующей среды на физико-механические свойства высокомодульных полиэтиленовых волокон // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №. 10. – С. 231-236.
11. Abdullin I.S., Zheltuhin V. S., Nekrasov I.K., Sagitova F.R. Modification of the surface of high-modulus polyethylene with low-energy low-intensity ion streams: theory and experiment// PPOR. – 2022. – Т. 23. № 4. – Рр. 525-543
12. Abdullin I.S., Zheltuhin V. S., Nekrasov I.K., Sagitova F.R. Experimental and Theoretical Study of the Interaction of a Low-Energy Ion Flow with Chemical Fibers // High Energy Chemistry. – 2023. – Т. 57. №1. – pp.132-136.
13. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.

ADHESIVE CAPACITY OF CORUNDUM CERAMICS REGULATED BY LOW-PRESSURE CCP PLASMA

I. K. Nekrasov, I. Sh. Abdullin

OPlasma-VST LTD
Russia, Kazan, Kurskaya str. 27
e-mail: info-plazmavst@mail.ru

A comprehensive study was conducted on the effect of plasma treatment under conditions of a high-frequency low-pressure discharge on the physical and mechanical characteristics of technical corundum ceramics. The main goal of the study was to modify the surface and strength properties of the material. It was experimentally determined that plasma treatment significantly improves the key parameters of the material. In particular, there was a significant decrease in the contact angle of water wetting from 83° to 21° , indicating an increase in the surface energy of the material.

Key words: corundum ceramics, plasma processing, CCP discharge.

УДК: 691.618.92

ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЯ ВОЛОКОН АМОРФНОЙ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

Ф.Р. Сагитова¹, И.Ш. Абдуллин², М.З. Гараев², Ф.С. Шарифуллин¹

¹ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

420015, город Казань, ул. Карла Маркса, 68

² ООО «Плазма-ВСТ», 420080, Казань, ул. Курская, 27, офис 1000

e-mail: farida_sagitova@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния потока низкоэнергетичных ионов, генерируемых в условиях высокочастотного разряда пониженного давления, на поверхность аморфной двуокиси кремния в виде волокон и ткани. Показано, что традиционный замасливатель, присутствующий на поверхности армирующих материалов, под действием плазмы трансформируется в функциональное покрытие с регулируемыми свойствами. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности плазменной обработки как метода целенаправленной модификации покрытий и расширяют возможности применения композиционных материалов в медицинских инструментах многократного использования.

Ключевые слова: плазменная обработка, поток низкоэнергетичных ионов, аморфная двуокись кремния, поверхностное покрытие, адгезия, гидрофильность, композиционные материалы

Введение

Современное развитие технологий покрытия и модификации поверхностей требует поиска методов, позволяющих целенаправленно управлять свойствами материалов без ухудшения их объёмных характеристик [1-4]. Одним из перспективных подходов является использование потоков низкоэнергетических ионов (ПНЭИ), формируемых в условиях высокочастотного разряда пониженного давления [5]. Такой метод позволяет изменять структуру и свойства поверхностных слоёв наnano-уровне при сохранении исходной прочности и морфологии материала [6].

Особый интерес представляет применение плазменной обработки для технического текстиля на основе аморфной двуокиси кремния в виде волокон (АДКВ) и тканей (АДКТ), широко используемого в качестве

армирующего наполнителя в композиционных материалах. Традиционно на поверхности АДКВ присутствует замасливатель, рассматриваемый как технологический остаток. Однако в условиях плазменной обработки замасливатель приобретает функцию покрытия, свойства которого могут быть целенаправленно модифицированы [7].

Модификация поверхностного слоя АДКВ и АДКТ с использованием ПНЭИ позволяет повысить их гидрофильность, адгезионную способность [8-10] и технологические свойства, что напрямую отражается на качестве композиционных материалов. Особенно важно это для изделий медицинского назначения, где требуется сочетание высокой прочности и термостабильности.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовались аморфная двуокись кремния в виде волокон и ткани, а также экспериментальные образцы композиционных материалов (КМ) с полиамидной и эпоксидной матрицей.

Обработка проводилась потоком низкоэнергетичных ионов (ПНЭИ), формируемых в плазме высокочастотного индукционного (ВЧИ) и ёмкостного (ВЧЕ) разрядов при пониженном давлении. Варьировались мощность разряда ($W_p = 1,05\text{--}2,2 \text{ кВт}$), давление ($P = 26,6 \text{ Па}$), расход газа ($G = 0,04 \text{ г/с}$) и длительность воздействия ($t = 1\text{--}9 \text{ мин}$). В качестве плазмообразующих сред использовались Ar, воздух, смеси Ar+N₂ и Ar+пропан-бутан.

Для оценки изменений поверхности применялись методы оптической и сканирующей микроскопии, рентгеновской томографии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также оценка механических характеристик (растяжение, ударная вязкость, адгезия по методу wet-pull-out [11] и расслаивания).

Обсуждение результатов

Исследование влияния потока низкоэнергетичных ионов (ПНЭИ), генерируемых в условиях высокочастотного разряда пониженного давления, на поверхность АДКВ и АДКТ и композиционных материалов на их основе показало, что замасливатель можно рассматривать не как технологический остаток, а как функциональное покрытие, свойства которого управляемо изменяются в плазме.

После воздействия ПНЭИ фиксируется частичное удаление замасливателя и формирование гидрофильных групп, что сопровождается ростом удельной поверхности волокон. Плазменная обработка приводит к активации покрытия и облегчает проникновение полимерной матрицы в поры и капилляры армирующего наполнителя.

Выбор плазмообразующего газа определяет направление модификации покрытия: в аргоновой и воздушной плазме формируются гидрофильные слои, усиливающие адгезию, тогда как углеродсодержащие газы образуют гидрофобные покрытия. Особенно эффективна смесь Ar + воздух, где к ионной бомбардировке добавляются окислительные плазмохимические реакции.

Обработка ПНЭИ обеспечивает значительный рост смачиваемости и межфазного взаимодействия: угол смачивания снижается более чем в два раза, а адгезионные параметры увеличиваются на 40–50% (рис.1). Важным является накопительный эффект: максимальные значения смачиваемости достигаются спустя 12–15 суток после модификации, что связано с перестройкой остаточного замасливателя.



Рис. 1. Фотографии капли воды на поверхности АДКТ до а) и после б) воздействия ПНЭИ ($W_p = 1,45 \text{ кВт}$, $t = 6 \text{ минут}$, $P = 26,6 \text{ Па}$, $G = 0,04 \text{ г/с}$, плазмообразующая смесь - 70 % Ar и 30 % воздуха)

ИК-спектроскопия (рис. 2) и термоанализ подтвердили снижение органических фрагментов замасливателя, появление гидроксильных групп и рост полярности покрытия. Одновременно возрастает термостабильность: экзотермические эффекты смещаются в область более высоких температур, формируется более упорядоченная структура.

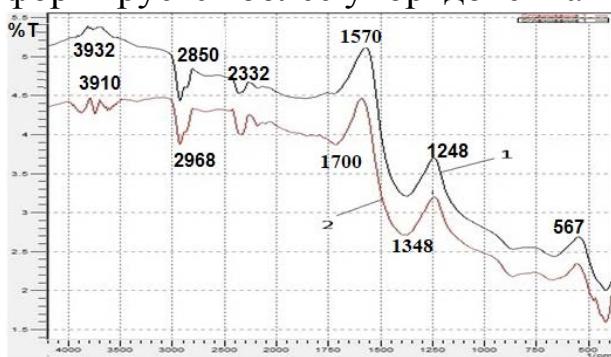


Рис. 2. ИК-спектры АДКТ до воздействия ПНЭИ (а) и после воздействия ПНЭИ (б):
 $W_p = 1,45 \text{ кВт}$, $t = 6 \text{ мин.}$, $P = 26,6 \text{ Па}$,
 $G \text{ Ar} + \text{воздух} = 0,04 \text{ г/с}$ (70% – Ar; 30% – воздух)

Испытания композиционных материалов с полиамидной матрицей и армирующим из АДКВ показали, что плазменная модификация покрытия обеспечивает рост прочности при растяжении и ударной вязкости до 25–75% по сравнению с контрольными образцами. Оптимальное соотношение «матрица–наполнитель» 20/80 в сочетании с ПНЭИ повышает критическую температуру разрушения более чем на 100 °С, что делает материалы конкурентоспособными в применении для медицинских инструментов [12].

Таким образом, воздействие ПНЭИ на поверхность АДКВ и АДКТ позволяет превратить замасливатель из технологического остатка в функциональное покрытие, свойства которого можно регулировать в широком диапазоне. Модификация покрытия обеспечивает рост гидрофильности, адгезионной способности и термостабильности, а также улучшает механические характеристики композиционных материалов. Это подтверждает высокую эффективность плазменной обработки как метода создания покрытий нового поколения для изделий медицинского назначения.

Выводы

Воздействие потока низкоэнергетичных ионов, генерируемых из плазмы высокочастотного разряда при пониженном давлении на аморфную двуокись кремния в виде волокон и ткани приводит к трансформации замасливателя в функциональное покрытие с регулируемыми свойствами. Плазменная модификация покрытия обеспечивает рост гидрофильности, улучшение смачиваемости и повышение адгезионных параметров армирующего материала к полимерной матрице.

Установлено, что выбор плазмообразующей среды позволяет направленно формировать либо гидрофильные, либо гидрофобные покрытия, что открывает возможности для адаптации свойств композиционных материалов. Комплексные исследования подтвердили повышение термостабильности, прочности при растяжении и ударной вязкости композиционных материалов, что делает их перспективными для применения в медицинских инструментах многократного использования.

Полученные результаты подтверждают, что ионно-плазменная обработка позволяет целенаправленно модифицировать технологическое покрытие поверхностного слоя (замасливатель) АДКВ и АДКТ, превращая его в функциональное покрытие с улучшенными характеристиками, что обеспечивает повышение технологических

характеристик волокон при их использовании в производстве композиционных материалов.

Литература

1. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №5. – С. 349-367.
2. Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A. Polymer-based composites: an indispensable material for present and future applications // International Journal of Polymer Science. – 2020; (1):8834518.
3. Brigante D. New composite materials // Nature. – 2014; 442:282–286.
4. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // Progress in Materials Science. – 2015; 73:1–43.
5. Сергеева Е.А., Гришанова И.А., Абдуллин И.Ш. Влияние плазмы ВЧЕ разряда на физико-механические свойства волокон и композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 7. – С.109-112.
6. Ершов И.П., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. №. 18. – С. 136-143.
7. Ершов И.П., Зенитова Л.А., Сергеева Е.А., Абдуллин И.Ш. Избирательное удаление составных компонентов замасливателя с поверхности стекловолокна // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18, № 7. – С. 179-180.
8. Бородулин А.С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых при изготовлении стеклопластиков // Материаловедение. – 2012. – №7. – С. 34-37.
9. Вавилова М.И., Кавун Н.С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №. 3 (32). – С. 33-37.
10. Кузнецов В.П., Баумгартэн М.И., Невзоров Б.П., Фадеев Ю.А. Адгезия в композиционных материалах: термины и физическая сущность // Вестник КемГУ. – 2014. – №2 (58). – С. 173-177.
11. Kudinov V.V., Korneeva N.V. Using plasma-activated high performance fibers with nanocrystalline structure in producing new reinforced composite materials // Macromolecular Symposia. – 2009; 286(1):187–194.
12. Abdullin I.Sh., Zheltuhin V.S., Sagitova F.R., Nekrasov I.K. Experimental and theoretical study of the interaction of a low-energy ion flow with chemical fibers // High Energy Chemistry. – 2023; 57:132–136.

ION-PLASMA MODIFICATION OF THE SURFACE COATING OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE FIBERS

F.R. Sagitova¹, I. Sh. Abdullin², M. Z. Garaev², F. S. Sharifullin¹

¹ Kazan National Research Technological University

420015, Kazan, Karl Marx St., 68

²Plasma-VST LLC,

420073, Kazan, 27 Kurskaya st., office 1000

e-mail: farida_sagitova@mail.ru

The study presents the results of investigating the effect of low-energy ion flux generated in a high-frequency low-pressure discharge on the surface of amorphous silicon dioxide in the form of fibers and fabrics. It is shown that the traditional sizing agent present on the surface of reinforcing materials transforms under plasma treatment into a functional coating with tunable properties. The results obtained highlight the high efficiency of plasma treatment as a method of targeted modification of surface coatings and expand the possibilities for the application of composite materials in reusable medical instruments.

Keywords: plasma treatment, low-energy ion flux, amorphous silicon dioxide, surface coating, adhesion, hydrophilicity, composite materials

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКАЧАСТОТНОГО
ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДА В ПЛАЗМАТРОНЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ OPENFOAM**

И.Н. Садыков, А.В. Герасимов

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань
e-mail: il.3120@yandex.ru, aleks_gerasimov@mail.ru

В работе представлено численное моделирование стационарных полей скорости и температуры в высокочастотном индукционном плазмотроне Tekna-PL50. Моделирование выполнено в программной среде OpenFOAM с использованием решателей rhoSimpleFoam и emHeatFoam для гидродинамики и энергии соответственно. Построена двумерная осесимметрическая модель, учитывающая нелинейную зависимость термодинамических и электропроводных свойств аргона от температуры. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями, что подтверждает адекватность примененной математической модели и вычислительного подхода.

Ключевые слова: плазмотрон, аргон, температура, скорость, электродинамика, индукционный нагрев, OpenFOAM.

Целью работы: Определение скорости и температуры ВЧИ-плазмы в плазмотроне Tekna-PL50 с использованием OpenFOAM

Для достижения поставленной цели решаются задачи:

- Разработка двумерной осесимметрической модели плазмотрона с учетом нелинейных зависимостей термодинамических свойств аргона.
- Реализация гидродинамической модели (rhoSimpleFoam) для расчета поля скорости.

Математическая модель

Уравнения Навье-Стокса для стационарного течения:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\rho u) &= 0, \\ \rho(u \cdot \nabla) u &= -\nabla p + \nabla \cdot \tau + F, \\ \nabla \cdot (\rho u) &= 0, \rho(u \cdot \nabla) u = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + F,\end{aligned}$$

где F – сила Лоренца.

Уравнение энергии:

$$\nabla \cdot (\rho c_p u T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q_{\text{joule}}$$

$Q_{\text{joule}} = \sigma |E|$ – джоулев нагрев.

Скорость:

На входе: ламинарный поток аргона ($v_{\text{in}} = 10$ м/с).

На стенках: условие прилипания ($u=0$).

Температура:

На входе: $T=300$ К.

На стенках: теплоизоляция ($\frac{\partial T}{\partial n} = 0$).

Электропроводность:

Зависит от температуры: $\sigma(T) = 5 \times 10^4 \cdot e^{-12000/T}$ См/м

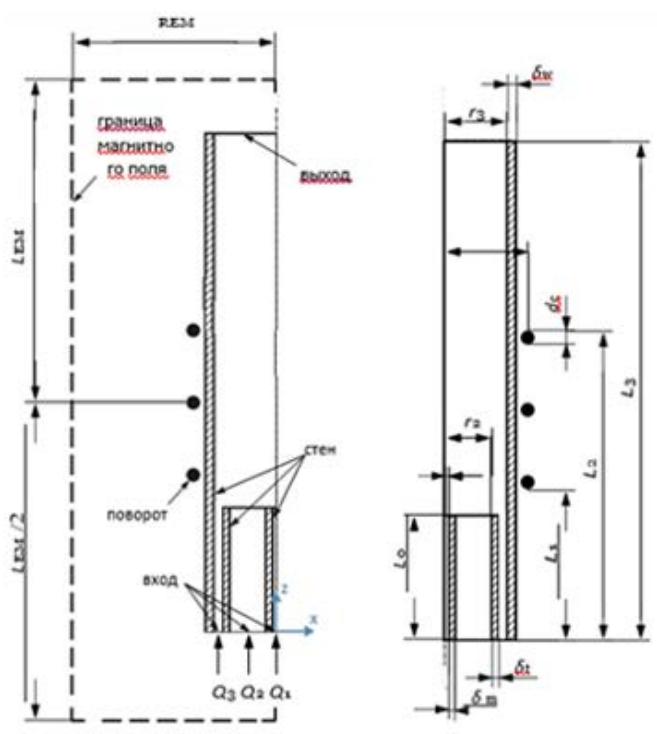


Рисунок 1 – Схема плазмотрона Tekna-PL50

Модель плазмотрона Tekna-PL50 (Рис. 1) включает кварцевый цилиндр с тремя газовыми входами и индукционной катушкой. Для упрощения катушка заменена тремя параллельными контурами тока. На рисунке 1 показана схема плазмотрона.

Сетка построена в blockMesh. Области жидкости и электромагнитного поля разделены, размер ячеек: 0.5 мм в зоне плазмы, 2 мм на периферии. [1].

В качестве эталонной модели выбран плазмотрон Tekna-PL50, размеры и условия эксплуатации которой приведены в таблице 1.

Таблица 1. Размеры плазмотрона Tekna-PL50

Геометрические параметры	Значение	Единица	Рабочие параметры	Значение	Единица
r_1	1,7	мм	Q_1	1	slpm
r_2	18,8	мм	Q_2	3	slpm
r_3	25	мм	Q_3	31	slpm
δ_{in}	2	мм	P_{diss}	5	кВт
δ_{t}	2,2	мм	f	3	МГц
δ_{ex}	3,5	мм			
L_0	50	мм			
L_1	60	мм			
L_2	124	мм			
L_3	200	мм			
d_c	6	мм			
R_c	33	мм			
REM	200	мм			
LEM	300	мм			

Катушка приводится в действие переменным током с частотой 3 МГц и номинальной мощностью 5 кВт. Кроме того, рабочим газом считается чистый аргон. Следовательно, массовая плотность $\rho(T)$, теплопроводность $k(T)$, удельная теплоемкость $c_p(T)$, динамическая вязкость $\mu(T)$ и электропроводность $\sigma(T)$ рассматриваются как нелинейные функции температуры.

В терминале набираем команду `blockMesh`, которая генерирует расчетную сетку согласно конфигурационному файлу `blockMeshDict`. Поскольку OpenFOAM основан на методе конечного объема, для расчета используется геометрия клина двумерной осесимметричной модели [2].

После создания сетки в задаче `cavity` задаем граничные и начальные условия для давления и скорости.

Визуализацию полученных результатов проводим в программе `ParaView`, которая устанавливается вместе с пакетом OpenFOAM.

На рисунке 2 показаны стационарные решения для вычисленных полей скорости и температуры используя `rhoSimpleFoam` и `emHeatFoam` соответственно. Максимальная температура плазмы приблизилась к значению 9802К.

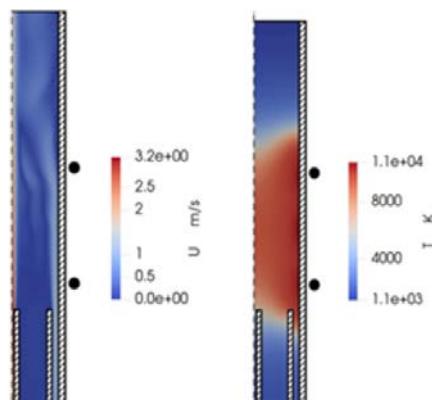


Рис. 2. поле скорости и температуры

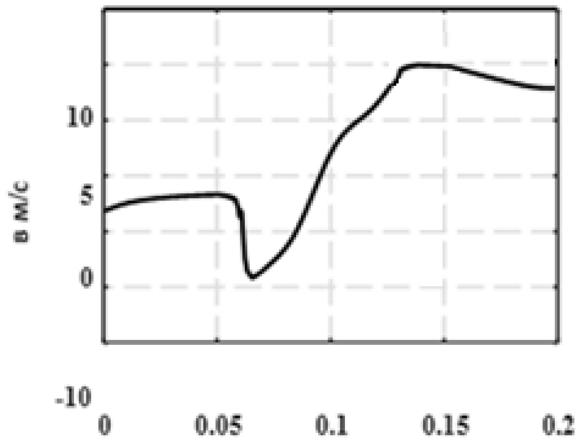


Рис.3. Осевая составляющая скорости вдоль центральной оси $x = 0$ м

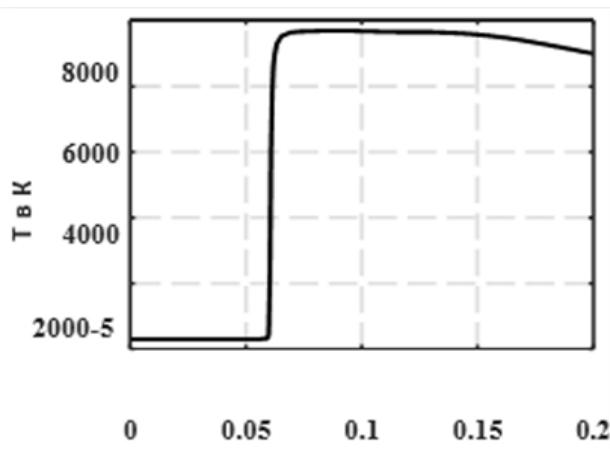


Рис. 4. Профиль температуры вдоль центральной оси $x = 0$ м

Результаты моделирования

1. Поле скорости (Рис. 2): Максимальная скорость (45 м/с) наблюдается в центральном канале. Вихревые зоны формируются у внешних стенок.
2. Температурное поле (Рис. 2): Температура плазмы достигает 9802 К в зоне индукционного нагрева. Градиент температуры вдоль оси: 2500 К/см
3. Профили вдоль центральной оси (Рис. 3–4).
 - Осевая скорость снижается с 45 м/с до 10 м/с на выходе.
 - Температура падает до 4000 К на расстоянии 0.1 м от центра.
4. Максимальная температура модели (9802 К) близка к экспериментальным данным (9500–10000 К) для аргоновой плазмы.
5. Погрешность скорости: 12% (обусловлена пренебрежением турбулентностью).

Заключение

1. Реализована модель ВЧИ-разряда в OpenFOAM, учитывающая нелинейные свойства плазмы.
2. Установлено, что максимальный нагрев локализован вблизи катушки, а скорость газа критически влияет на стабильность разряда.
3. Платформа OpenFOAM демонстрирует потенциал для мультифизического моделирования, включая сопряжение гидродинамики и электродинамики.

Литература

1. Нуриев А.Н. Введение в компьютерное моделирование гидродинамических процессов в программном комплексе OpenFOAM: учебное пособие / А.Н. Нуриев, О.Н. Зайцева, А.М. Камалутдинов, О.С. Жучкова. – Казань: Издательство Казанского университета, 2022. – 84 с.
2. Численное моделирование факела индуктивно-связанной плазмы с использованием OpenFOAM / Б. Кристиан, И.В. Цивильский, Ж. Хильдебранг, Ж.П. Бергман // Computer and fluids. – 2020.

SIMULATION OF A HIGH-FREQUENCY INDUCTION DISCHARGE IN A PLASMATRON USING OPENFOAM

I.N. Sadykov, A.V. Gerasimov

*FSBEIHE «Kazan National Research Technological University», Kazan
e-mail: il.3120@yandex.ru, aleks_gerasimov@mail.ru*

The paper presents a numerical simulation of stationary velocity and temperature fields in a high-frequency induction plasma torch Tekpa-PL50. The simulation was performed in the OpenFOAM software environment using rhoSimpleFoam and emHeatFoam solvers for hydrodynamics and energy, respectively. A two-dimensional axisymmetric model is constructed that takes into account the nonlinear dependence of thermodynamic and electrically conductive properties of argon on temperature. The data obtained are in good agreement with the experimental values, which confirms the adequacy of the applied mathematical model and computational approach.

Keywords: plasma torch, argon, temperature, velocity, energy, gas, OpenFOAM.

**ИНИЦИАЦИЯ ОБЪЕМНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ
СЛАБОТОЧНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РАЗРЯДА В АРГОНЕ**

А.П. Семенов, Б.Б. Балданов, Ц.В. Ранжуров

*Институт физического материаловедения СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: baibat@mail.ru*

Экспериментально реализован самостоятельный объемный тлеющий разряд при атмосферном давлении в атмосфере аргона. Объемный тлеющий разряд реализуется в электродной системе тонкая металлическая проволока – металлическая сетка с диэлектрическим барьером, и зажигается с помощью вспомогательного разряда – слаботочного поверхностного разряда – инициируемого на торце стеклянной трубки по поверхности диэлектрика между острийным катодом и цилиндрическим металлическим анодом. Экспериментально продемонстрирована модификация свойств поверхности термопластичных полимеров, путем их обработки в плазменной трехэлектродной трубке низкотемпературной аргоновой плазмой объемного самостоятельного тлеющего разряда с диэлектрическим барьером при атмосферном давлении.

Ключевые слова: объемный тлеющий разряд, поверхностный разряд, пластиковая нить, плазменная модификация, смачиваемость поверхности

Введение

Для улучшения контактных свойств поверхности полимеров [1] применяют различные виды разрядов. Известен ряд газоразрядных методик, используемых в плазменной технологии обработки поверхности полимеров: коронный, барьерный, тлеющий низкочастотный, высокочастотный, микроволновый разряды [2–5]. Одним из перспективных способов модификации поверхности полимерных материалов является использование объемного самостоятельного тлеющего разряда атмосферного давления. В [6, 7] экспериментально показана возможность создания объемного самостоятельного тлеющего разряда в аргоне атмосферного давления с помощью слаботочного поверхностного разряда в трехэлектродной конфигурации. Поверхностный разряд зажигается по поверхности диэлектрика и служит

инициирующим разрядом для основного самостоятельного тлеющего разряда.

Методика эксперимента

Модификацию свойств поверхности пластиковых нитей PLA, проводили обработкой плазмой объемного самостоятельного тлеющего разряда в аргоне атмосферного давления [6, 7], в новой конструкции плазменной трехэлектродной трубки, рис. 1.

Устройство содержит стеклянную трубку 1 длиной 125 мм, внутренним диаметром 12 мм и толщиной стенки 4 мм. С одного торца стеклянная трубка 1 имеет цилиндрическое ступенчатое сужение внутренним диаметром 7 мм и толщиной стенки 3 мм. Снаружи стеклянная трубка 1 на длине без сужения охватывается заземленной металлической сеткой 2. На оси и по всей длине протяженной стеклянной трубки 1 установлен острый стержневой катод 3 с диаметром 1 мм и радиусом закругления острия 25 мкм. Острый стержневой катод 3 удерживается на оси изолятора 4 из политетрафторэтилена, имеющего форму цилиндра диаметром 7 мм.

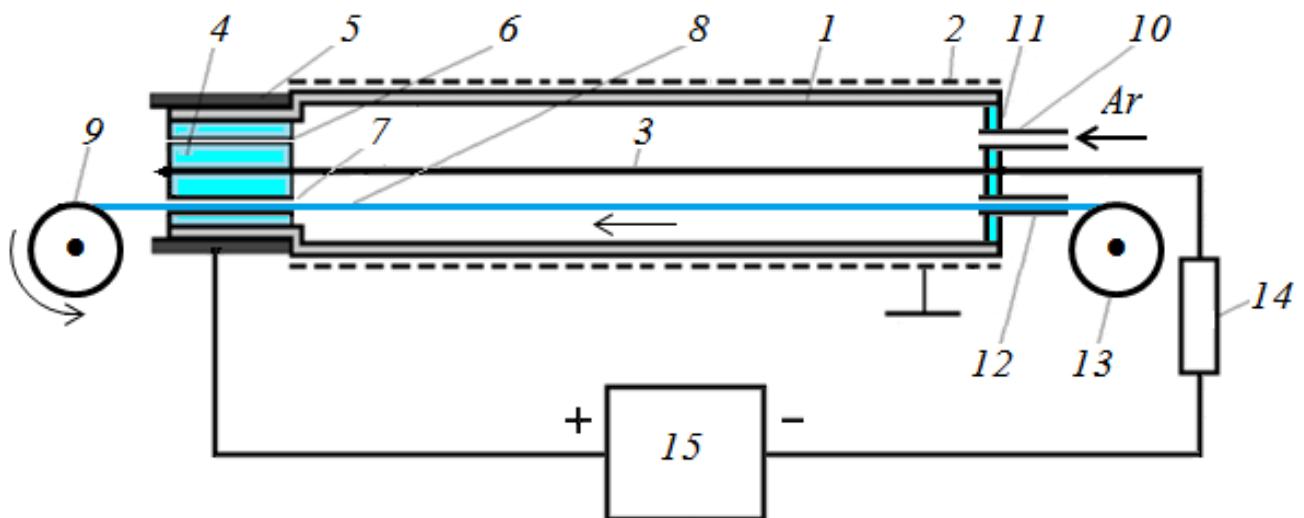


Рис. 1. Функциональная схема плазменной трехэлектродной трубки: 1 – стеклянная трубка, 2 – металлическая сетка, 3 – острый стержневой катод, 4 – изолятор, 5 – анод, 6, 7, 10, 12 – отверстия, 8 – пластиковая нить PLA, 9, 13 – катушки, 11 – заглушка, 14 – балластное сопротивление, 15 – высоковольтный источник питания.

Анод 5 представляет собой полый цилиндр длиной 10 мм и внутренним диаметром 13 мм и коаксиально охватывает изолятор 4 и ступеньку сужения стеклянной трубы. Изолятор 4 снабжен отверстием 6 для подачи плазмообразующего газа аргона в область слаботочного

вспомогательного разряда по поверхности изолятора 4. Разряд инициируется между острийным стержневым катодом 3 и анодом 5. В изоляторе 4 выполнено продольное проходное отверстие 7 для непрерывного протягивания пластиковой нити PLA 8 диаметром 1.75 мм через плазму объемного самостоятельного тлеющего разряда и намотки модифицированной пластиковой нити на катушку 9. С противоположного торца стеклянной трубы 1 через отверстие 10 в заглушке 11 из политетрафторэтилена, напускают плазмообразующий газ аргон, и через отверстие 12 в заглушке 11 непрерывно вводят, сматывая с катушки 13 в плазму объемного самостоятельного тлеющего разряда пластиковую нить PLA 8. Для стабилизации разряда острийный стержневой катод 3 нагружается регулируемым от 10 до 63 МОм балластным сопротивлением 14. От регулируемого высоковольтного источника 15 подается постоянное напряжение до 15 кВ плюсом на анод 5, минусом на острийный стержневой катод 3. Расход аргона $< 2.8 \times 10^{-2}$ кг/с.

Результаты и их обсуждение

При подаче высокого постоянного напряжения ~ 11.2 кВ между острийным стержневым катодом 3 и анодом 5 по поверхности изолятора 4 инициируется вспомогательный слаботочный разряд, ток разряда 0.45 мА (рис. 2а).

Визуально разряд по поверхности изолятора 4 представляет собой слаботочные стримерные разряды [6], в форме тонких токовых нитей, радиально расходящиеся от острийного стержневого катода 3 в направлении анода 5. Первичные стримеры, зарождающиеся от острийного стержневого катода 3, имеют контрагированную форму разряда, которые при дальнейшем распространении по поверхности изолятора 4 начинают сильно ветвится.

Дальнейшее повышение высокого напряжения приводит к увеличению частоты следования поверхностных стримеров, при этом усиливается свечение и расширяется площадь, занимаемая плазменной областью (рис. 2б). В данном режиме формирования вспомогательного слаботочного разряда, стримеры характеризуются сложной пространственной структурой [7] и при этом имеют выраженную периодичность формирования и частоту следования. Отметим, что слаботочные поверхностные разряды характеризуются малой плотностью тока < 10 мкА/см² на поверхности и невысокой плотностью энергии < 10 Вт/см².

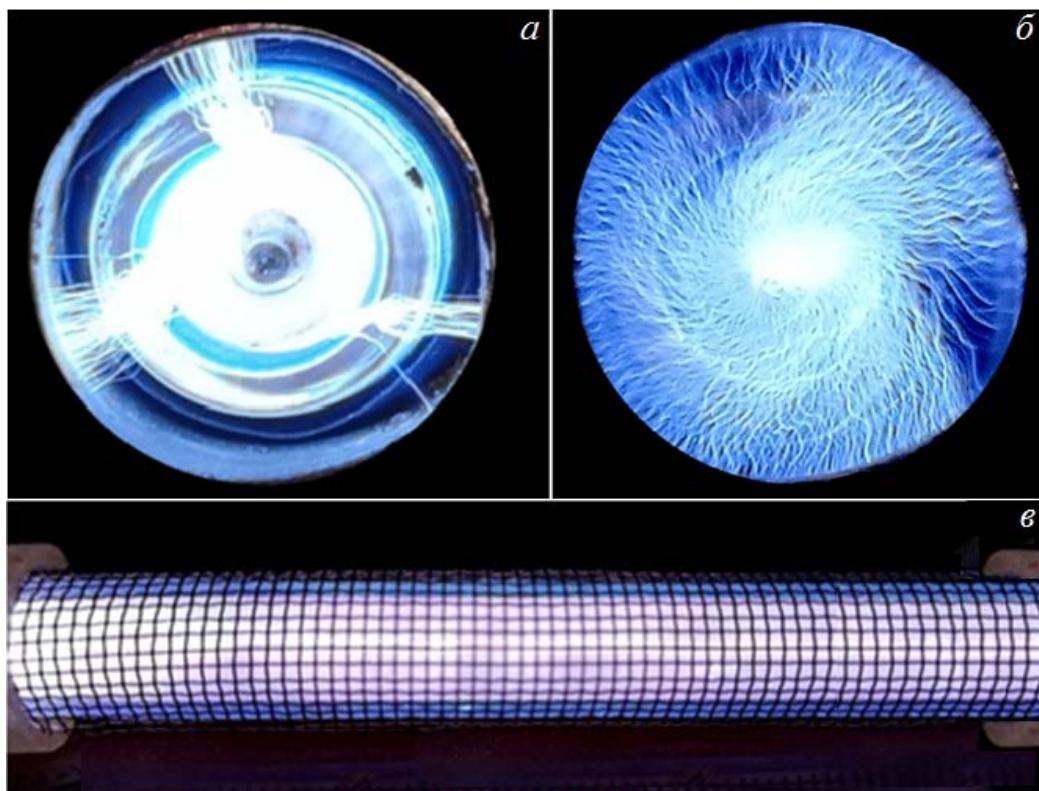


Рис. 2. Вспомогательный слаботочный разряд (а и б), объемный самостоятельный тлеющий разряд (в).

При инициировании вспомогательного слаботочного разряда мгновенно в стеклянной трубке 1 зажигается объемный самостоятельный тлеющий разряд в электродной системе острый стержневой катод 3 – металлическая сетка 2 с диэлектрическим барьером, в качестве которого используются стенки стеклянной трубы 1, ток разряда 0.7–3 мА (рис. 2в). Плазма объемного самостоятельного тлеющего разряда однородно заполняет внутреннее пространство стеклянной трубы 1. Включение ионизации в дрейфовой области разрядного промежутка приводит к более однородному горению объемного самостоятельного тлеющего разряда атмосферного давления. Одновременно с зажиганием объемного самостоятельного тлеющего разряда пластиковую нить PLA 8 приводят в движение с постоянной скоростью 4 мм/с, сматывая с катушки 13 исходную нить и наматывая уже модифицированную нить на катушку 9 (рис. 1).

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ и полной поверхностной энергией γ_l . Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA по методу лежащей капли по воде (бидистиллят). Полную поверхностную энергию и ее дисперсионную и

полярные составляющие рассчитывали по методу Owens–Wendt–Rabel–Kaelble, по формуле:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p},$$

где $\gamma_l, \gamma_l^d, \gamma_l^p$ – полная поверхностная энергия жидкости, ее дисперсионная и полярная составляющие соответственно; θ – контактный угол смачивания; γ_s^d, γ_s^p – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии твердого тела. В качестве тестовых жидкостей использовали воду (бидистиллят) и глицерин.

После обработки плазмой при токе разряда до 0.7–3 мА контактный угол смачивания θ уменьшается с 85° до 44° , полная поверхностная энергия γ_l увеличивается с 32.28 до 56.84 мДж/м² [8].

Литература

1. Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров. – М.: Московский государственный университет печати, 2008. – 474 с.
2. Napartovich A.P. // Plasmas and Polymers. – 2001 – Vol. 6. № 1/2 – P. 1-14.
3. Akishev Yu., Grushin M., Napartovich A., Trushkin N. // Plasmas and Polymers. – 2002. – Vol. 7. – № 3. – P. 261-289.
4. Brandenburg R. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2017. – Vol. 26. – P. 053001.
5. Baldanov B.B., Semenov A.P., Ranzhurov Ts.V. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2019. – Vol. 83. № 11 –. P. 1366-1368.
6. Baldanov B.B. // Instrum. Exp. Tech. – 2023. – Vol. 66. № 6. – P. 945-947.
7. Baldanov B.B., Semenov A.P., Ranzhurov Ts.V. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2024. – Vol. 88. № 4. – P. 597-600.
8. Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // Химия высоких энергий. – 2025. – Т. 59. № 5. – С. 356.

INITIATION OF ATMOSPHERIC PRESSURE VOLUME GLOW DISCHARGE USING LOW-CURRENT SURFACE DISCHARGE IN ARGON

A.P. Semenov, B.B. Baldanov, Ts.V. Ranzhurov

*Institute of Physical Materials Science SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova St., 6
E-mail: baibat@mail.ru*

A self-sustained volume glow discharge at atmospheric pressure in an argon atmosphere has been experimentally implemented. The volume glow discharge is

implemented in the electrode system of a thin metal wire - a metal grid with a dielectric barrier, and is ignited by an auxiliary discharge - a low-current surface discharge - initiated at the end of a glass tube along the surface of the dielectric between a pointed cathode and a cylindrical metal anode. The modification of the surface properties of thermoplastic polymers has been experimentally demonstrated by treating them in a plasma three-electrode tube with low-temperature argon plasma of a volume self-sustained glow discharge with a dielectric barrier at atmospheric pressure.

Keywords: volume glow discharge, surface discharge, plastic thread, plasma modification, surface wettability

УДК 621.921.1

ПЛАЗМЕННО-ЖИДКОСТНАЯ СВАРКА МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

М.Н. Семенов¹, Э.Р. Бельгибаев², Ал.Ф. Гайсин², Аз.Ф. Гайсин¹

*¹Казанский государственный энергетический университет
420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51*

*²Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева
420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10
e-mail: maxim.snt@imbox.ru*

В статье приведены результаты исследований плазменно-жидкостной сварки медных пластин. Произведена сварка изделий из медных пластин в электролитическом растворе с применением плазменно-жидкостных систем. Для сварки применялась технологическая установка, которая выдавала постоянное напряжение необходимых величин. В качестве положительного электрода использовался жидкий электролит, отрицательного – свариваемые детали. Полученный сварной шов проверялся на наличие нежелательных включений и пор, определялся химический состав сварного шва. Во время процесса плазменно-жидкостной сварки были измерены значения тока и напряжения, по которым были составлены характеристики тока и напряжения от времени.

Ключевые слова: плазменно-жидкостные системы, медь, электролит, сварка, химический состав.

Введение

Сварка представляет собой сложный технологический процесс, в результате которого металлические детали соединяются между собой путем нагрева до температуры плавления свариваемых деталей, создает прочное сварное соединение. Для сварки меди могут использоваться различные методы: дуговая, газовая, точечная сварка, лазерная и др.

Медь является мягким и деформируемым металлом, обладающим уникальными химическими и физическими свойствами, благодаря которым нашла широкое применение в ряде сфер промышленности: архитектура, строительство, машиностроении, электронике, электротехнике и так далее [1-5].

Процесс сварки меди имеет особенности из-за уникальных физических свойств и химической реакции меди: высокая

теплопроводность меди, которая может привести к быстрому отводу тепла от сварочной зоны. Эта особенность требует более высоких нагревательных параметров и более интенсивного процесса сварки [6]. Сварка тонколистных медных пластин затрудняется из-за высокой теплопроводности меди, что приводит к растеканию сварочной ванны по всей ширине свариваемых деталей, что может создать сложности в создании качественных сварных швов и потребует специальных навыков и опыта сварщика [7].

Плазменно-жидкостные системы нашли свое применение в разных сферах: изучение процессов плазмохимического осаждения полимеризации гексаметилдисилоксана [8], изучения посевных качеств семян после обработки плазмой диэлектрического барьера разряда [9], изучение электрического разряда постоянного тока в газожидкостной среде электролита с пузырьками [10].

1. Объекты и методы исследования, результаты

Объектами исследования стали медные пластины марки М1, которые обладают высокой прочностью и устойчивы к деформации и имеют высокую электропроводность, хорошую устойчивость к коррозии. Сварка проводилась в газоразрядной камере, где анодом являлся жидкий электролит, катод – свариваемые детали. Плазменно-жидкостная сварка проводилась при следующих параметрах напряжения $U = 0,1\text{--}0,5$ кВ, медные пластины погружались в электролит на глубины 1,5 мм. В качестве электролита использовался раствор 1,5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водопроводной воде при комнатной температуре. Медные пластины имели размеры 150x100 мм при толщине 0,5 мм.

Для построения характеристики тока и напряжения от времени применялся вольтметр Э47500В классом точности 1,5 и амперметр М1001 0-200 А классом точности 1,5. Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микро-зондовый элементный анализ образцов были выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа «AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss)» с энерго-дисперсионным спектрометром Inca X-Max. Построение вольтамперной характеристики и анализ графиков были проведены на программном комплексе MS Excel.

При проведении плазменно-жидкостной сварки медных пластин максимальное значение напряжение составило 410 В, ток – до 135 А. Вокруг места протекания сварочного процесса образуется парогазовое пространство с ярко выраженным горением разряда. Время сварки составило 5 с. Визуальный осмотр сварного шва показал следующее:

неравномерное образование сварного шва медных пластин, присутствие полых участков и пор.

По результатам измерения напряжения и тока источника питания построена математическая модель в программном обеспечении MS Excel для максимального положения резистора (Рис.1). График можно разделить на три части: в первой происходит скачок тока и напряжения, соответствующий началу переходного процесса; во втором участке значения тока и напряжения имеют колебательный характер с максимальной амплитудой 90 В и 45 А соответственно, максимум напряжения соответствует минимума тока, кривая тока отстает от напряжения на 90° ; третий участок можно описать как уравновешенную систему с минимальными отклонениями тока и напряжения, происходит стабильное горение дуги, что наблюдается визуально.

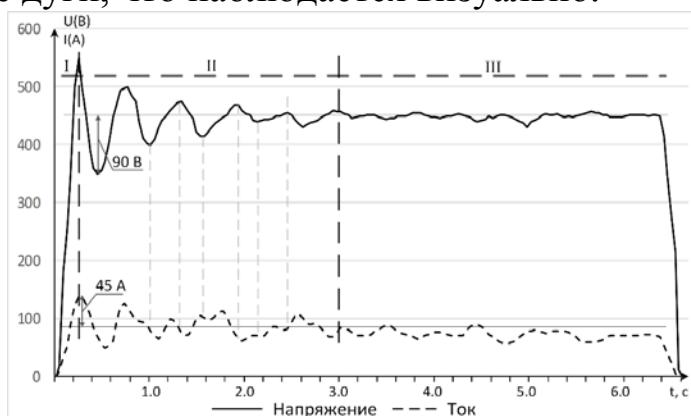


Рисунок 1 – Зависимость напряжения и тока от времени

На рис. 2 представлено изображение сварного соединения, полученного на оптическом микроскопе, с масштабом 500 мкм. По изображению видимых пор и неровностей не наблюдается, структура шва и свариваемых деталей не отличается. Видны границы между свариваемыми деталями и сварном швом между ними.

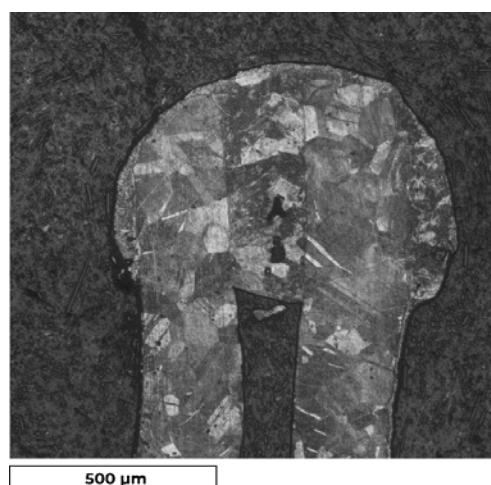


Рисунок 2 – Изображение сварного соединения на оптическом микроскопе

Сварное соединение является швом округлой формы с шириной шва 1412 мкм и высотой 450 мкм. Областьстыка не отличается от исходных образцов по структуре зёрен. Дефектов и пустот не наблюдается, контур шва имеет плавную форму.

3. Выводы

1. Определены пределы и перспективы плазменно-жидкостной сварки изделий из меди марки М1 в трёх предусмотренных режимах переменного резистора. Установлены оптимальные физические и временные параметры сварки: третье (максимальное) положение, время 4,5 с.

2. На графике вольтамперной характеристики приведена зависимость тока и напряжения от времени. Напряжение и ток имеют синхронный колебательный характер с уменьшением периода колебаний с увеличением времени.

3. Длина сварного шва полностью соответствует ширине свариваемых образцов, имеет круглую равномерную форму с тыльной и лицевой стороны. Размер максимальной поры равен 72,40 мкм. Структура шва и изделий сопоставима.

4. Определён состав сварного соединения путём спектрального анализа. Содержание весового и атомного Cu составляет 100%. Нежелательные включения отсутствуют.

Литература

1. Towards an Understanding of the Challenges in Laser Beam Welding of Copper – Observation of the Laser-Matter Interaction Zone in Laser Beam Welding of Copper and Steel Using in Situ Synchrotron X-Ray Imaging / F. Kaufmann, Ju. Schrauder, M. Hummel [et al.] // Lasers in Manufacturing and Materials Processing. – 2023.
2. Methodological comparison of laser stripping solutions with contemporary pulsed lasers for e-drive copper hairpins / S. D'arcangelo, L. Caprio, D. Chesi [et al.] // Production Engineering. – 2023.
3. Bead-on-plate welding of pure copper with a 1.5-kW high-power blue diode laser / K. Takenaka, Yu. Sato, Sh. Fujio [et al.] // Welding in the World. – 2023. – Vol. 67, No. 1. – P. 99-107.
4. Micro-spot-welding of copper sheets with an IR vortex beam / Ch. Wang, F. Wang, Y. Qin [et al.] // Chinese Optics Letters. – 2022. – Vol. 20, No. 4. – P. 041404.

5. Influence of Electron Beam Welding Parameters on the Properties of Dissimilar Copper–Stainless Steel Overlapped Joints / M. Pavlík, M. Sahul, M. Sahul [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2023. – Vol. 32, No. 15. – P. 6974-6994.
6. Laser pressure welding of copper / J. Zhang, T. Huang, S. Mironov [et al.] // Optics & Laser Technology. – 2021. – Vol. 134. – P. 106645.
7. Gilman, A. B. Organosilicon-Based Hybrid Materials Produced Using Low Temperature Plasma / A. B. Gilman, A. V. Zinoviev, A. A. Kuznetsov // High Energy Chemistry. – 2022. – Vol. 56, No. 6. – P. 468-476.
8. Влияние обработки семян базилика душистого плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона на их посевные качества, морфогенез и продуктивность растений / А. С. Минич, С. В. Кудряшов, И. Б. Минич [и др.] // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 5. – С. 401-406.
9. Analysis of the characteristics of the direct current discharge in the electrolyte medium at low pressure / R. I. Valiev, A. A. Khafizov, L. N. Bagautdinova [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2379, No. 1. – P. 012014.

PLASMA-LIQUID WELDING OF COPPER PRODUCTS

M.N. Semenov¹, E.R. Belgibaev², Al.F. Gaysin², Az.F. Gaysin¹

¹*Kazan State Power Engineering University
420066, Kazan, Krasnoselskaya str., 51*

²*Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev
420111, Kazan, Karla Marks str., 10
e-mail: maxim.snt@inbox.ru*

The article presents the results of studies of plasma-liquid welding of copper plates. Copper plate products were welded in an electrolytic solution using plasma-liquid systems. A technological installation was used for welding, which produced a constant voltage of the required values. A liquid electrolyte was used as the positive electrode, and welded parts were used as the negative electrode. The resulting weld was checked for unwanted inclusions and pores, the chemical composition of the weld and the Vickers hardness were determined. During the plasma-liquid welding process, the values of current and voltage were measured, according to which the characteristics of current and voltage from time were compiled.

Key words: plasma-liquid systems, copper, electrolyte, welding, chemical composition.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК TiO₂,
НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТКАНИ МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

С.А. Смирнов, Т.Г. Шикова, И.А. Зеленов

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
e-mail: sas@isuct.ru*

Исследована фотокаталитическая активность пленок оксида титана, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления на углеродную и стеклоткань. Показано, что эффективность разложения красителя метиленового синего под действием УФ излучения в большой степени зависит от структуры пленки катализатора и вида подложки, на которую он нанесен.

Ключевые слова: TiO₂, оксид титана, фотокатализатор, магнетронное распыление, фотокаталитическая активность, метиленовый синий

1. Введение

В последние годы наблюдается растущий интерес к применению фотокатализаторов на основе диоксида титана (TiO₂). Одним из перспективных направлений является использование таких материалов для очистки сточных вод от органических загрязнений. TiO₂ проявляет фотоактивность при облучении светом с энергией выше 3,2 эВ (длина волны излучения менее 385 нм). При этом образуются активные формы кислорода, которые разрушают органические загрязнения до CO₂ и H₂O. Наибольшей фотокаталитической активностью обладают пленки TiO₂, имеющие кристаллическую структуру анатаза, наноразмерные зерна (20-30 нм) и развитую морфологию поверхности [1]. Одним из наиболее распространенных способов получения пленок оксида титана для фотокатализа является золь-гель технология. Этот метод позволяет получать покрытия нужного гранулометрического и химического состава с развитой поверхностью [2]. Для использования в качестве катализатора пленку TiO₂ необходимо нанести на какую-либо подложку. При этом должна быть обеспечена механическая прочность этого покрытия и его высокая адгезия к носителю. Золь-гель метод не позволяет достичь этого. Магнетронное распыление позволяет наносить покрытия на подложки большой площади, обеспечивает высокую равномерность и адгезию.

Целью работы было исследование фотокаталитической активности пленок TiO₂, нанесенных на ткани из углеродных и стеклянных волокон методом реактивного магнетронного распыления.

2. Методика эксперимента

В эксперименте использовали 3 вида ткани: 2 вида изготовлены из углеродного волокна и один – из стекловолокна (рис.1). Выбор материала ткани определялся его устойчивостью к высокотемпературному нагреву.

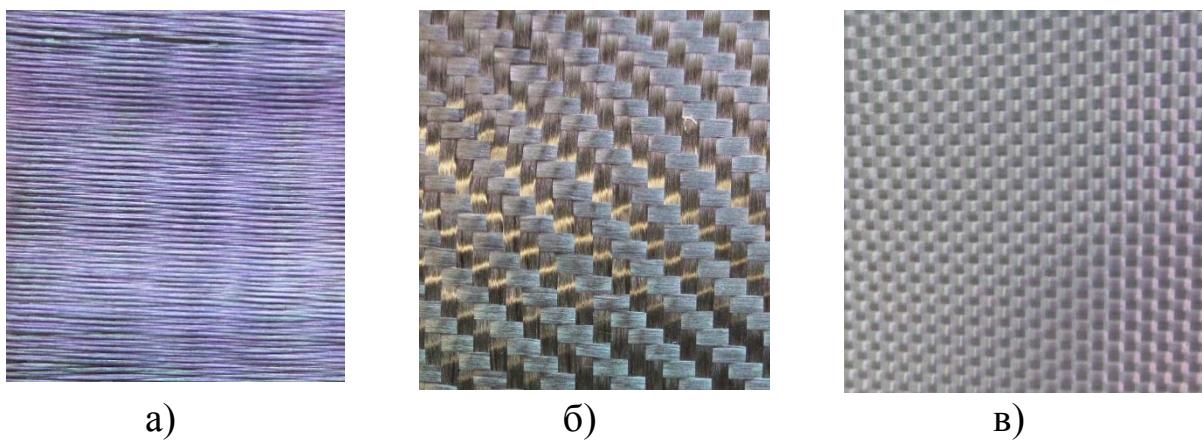


Рис.1. Образцы тканей с пленкой TiO₂

а – углеродная ткань 1, б – углеродная ткань 2, в – стеклоткань

Пленки TiO₂ наносили на ткань с использованием лабораторной магнетронной установки планарного типа. Процесс осуществляли при следующих параметрах обработки: расстояние от ткани до мишени 240 мм; давление кислорода $0,4 \times 10^{-3}$ тор, общее давление (Ar + O₂) $2,0 \times 10^{-3}$ тор; ток разряда 3 А; время напыления 15 мин. При этих условиях толщина слоя из TiO₂ составляла порядка 200 нм. В процессе нанесения покрытия не использовали системы охлаждения или подогрева подложки. Для получения пленки с заданной кристаллической структурой ткань с нанесенным слоем TiO₂ отжигали на воздухе при температуре 450 - 510°C в течение 60 минут.

Структуру пленки до и после отжига исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре POWDIX 600. Условия регистрации: линия Cu Ка с длиной волны 1,541 Å, диапазон углов от 10 до 60°, скорость сканирования 0,04 °/с, время экспозиции в каждой точке 0,07 с, интервал 0,01°, напряжение 30 кВ, ток 10 мА. Для поведения исследования слой TiO₂ наносили на кварцевое стекло при тех же параметрах разряда.

Фотокаталитическую активность TiO₂ определяли по эффективности разложения красителя метиленового синего. Образец ткани размером 6×6

см помещали в чашку Петри, наливали 15 мл 0,005% водного раствора красителя и облучали УФ лампой с максимумом излучения на длине волны 317 нм мощностью 5 Вт. Расстояние от источника излучения до раствора составляло 5 см. Время облучения изменяли от 30 до 240 мин с интервалом 30 мин. После каждого этапа брали пробу раствора и измеряли его оптическую плотность на длине волны 665 нм на спектрофотометре СФ-56.

3. Экспериментальные результаты

Перед основным этапом исследований была проверена устойчивость раствора метиленового синего к действию УФ излучения. Раствор без ткани с TiO_2 объемом 15 мл облучали УФ светом и измеряли оптическую плотность после каждого этапа экспозиции. Воздействие излучения приводит к небольшому уменьшению поглощения (рис. 2), что говорит о незначительном разрушении красителя в отсутствии катализатора.

Облучение раствора красителя в присутствии ткани с пленкой оксида титана приводит к более значительному уменьшению оптической плотности, с увеличением времени обработки раствор обесцвечивается (рис. 2, 3). Эти результаты подтверждают, что пленка TiO_2 , нанесенная на ткань работает как фотокатализатор. Фотокаталитическая активность такого катализатора зависит от вида ткани, используемой в качестве носителя для пленки оксида титана. Наименьшая эффективность наблюдается в случае стеклоткани, наибольшая – для углеродной ткани 2. Сравнение структуры тканей, приведенной на рис. 1, показывает, что из используемых образцов стеклоткань является наиболее плотной. Углеродные ткани более рыхлые, что обеспечивает после нанесения более высокую площадь рабочей поверхности катализатора.

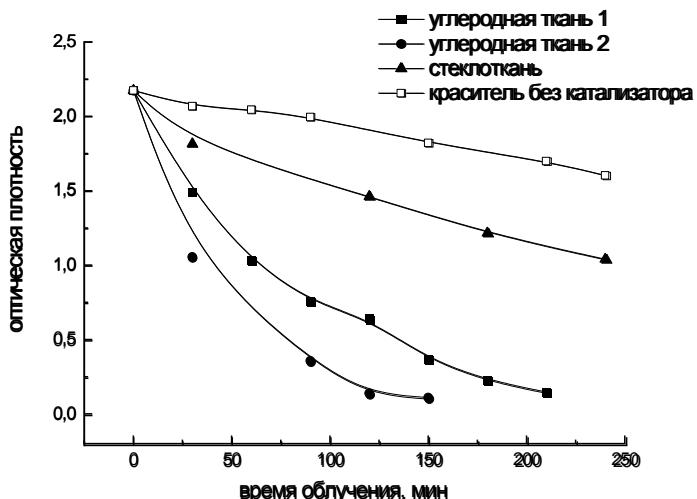


Рис.2 Изменение оптической плотности раствора метиленового синего в зависимости от времени облучения УФ светом

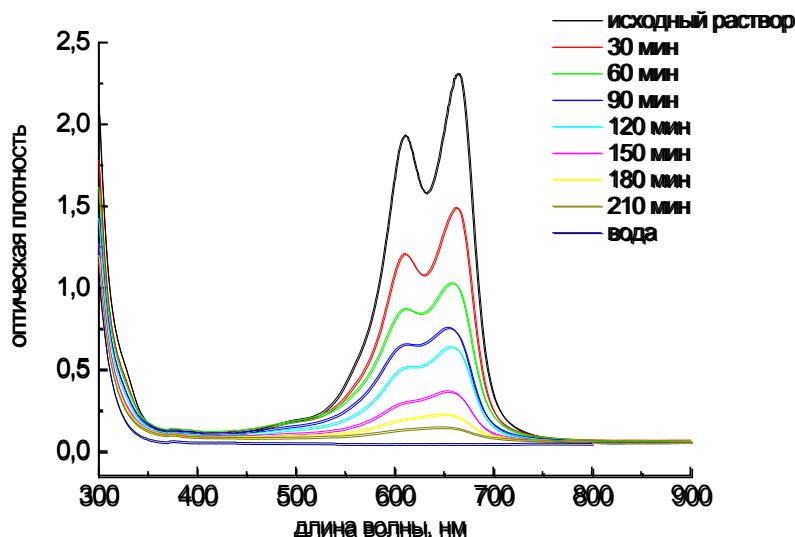


Рис.3 Спектры поглощения растворов красителя до и после облучения УФ в присутствии катализатора – пленка TiO_2 на поверхности углеродной ткани 1

Для исследования влияния структуры оксида титана на его фотокаталитические свойства был проведен эксперимент с отожженной после нанесения на ткань и неотожженной пленкой TiO_2 . При облучении раствора с образцом углеродной ткани 2 в течение 30 мин оптическая плотность раствора красителя на длине волны 665 нм составила 1,62 для неотожженной пленки и 1,06 – для отожженной. Исследование пленок TiO_2 с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что после нанесения пленка имеет аморфную структуру (рис. 4), а после высокотемпературного отжига приобретает кристаллическую структуру с фазой анатаза. Такая упорядоченная структура обеспечивает более высокую каталитическую активность.

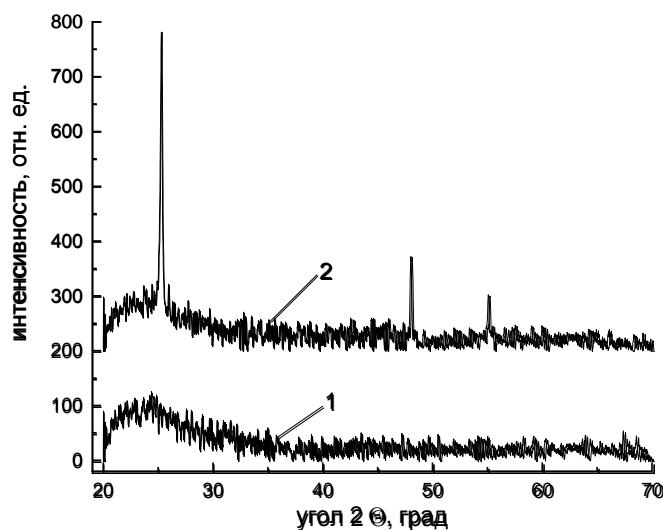


Рис.4 Дифрактограммы пленок TiO_2 , нанесенных на кварцевое стекло до (1) и после отжига (2)

Таким образом, пленки оксида титана, нанесенные на углеродную ткань, проявляют высокую каталитическую активность при деструкции органического красителя метиленового синего под действием УФ излучения. Эффективность разложения в большой степени зависит от структуры пленки TiO₂ и вида носителя катализатора. Подложка (ткань) с развитой поверхностью обеспечивает большую рабочую площадь катализатора, и, соответственно, более высокую его эффективность.

Литература

1. V. I. Shapovalov Nanopowders and Films of Titanium Oxide for Photocatalysis: A Review // Glass Physics and Chemistry, 2010, Vol. 36, No. 2, pp. 121–157.
2. А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров, Д. В. Дягилев, Т. А. Ларичев, В. М. Пугачев, Ф. В. Титов Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO₂ // Вестник КемГУ 2013 № 2 (54) Т. 1, с. 249-255

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ FILMS DEPOSITED ON VARIOUS FABRICS BY MAGNETRON SPUTTERING

S. A. Smirnov, T. G. Shikova, I. A. Zelenov

Ivanovo State University of Chemical Technology
Sheremetyevo Avenue, 7, Ivanovo, 153000
e-mail: sas@isuct.ru

Photocatalytic activity of TiO₂ films deposited on various fabrics by magnetron sputtering / Photocatalytic activity of TiO₂ films deposited on various fabrics by magnetron sputtering.

Key words: TiO₂, titanium oxide, photocatalyst, magnetron sputtering, photocatalytic activity, methylene blue.

УДК 539.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Б.А. Снигерев

*Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН
420111, Казань, ул. Лобачевского 2/31
e-mail:snigerev@imm.knc.ru*

Разработана математическая модель для расчета напряженно-деформированного состояния изделия, состоящего из слоистых композиционных материалов. При построении математической модели применяются трехмерные уравнения теории упругости. С помощью вариационного принципа Лагранжа получена система дифференциальных уравнений равновесия и соответствующие граничные условия. Решение сформулированной краевой задачи проводится последовательным применением метода конечных элементов. Проведено сравнение результатов, полученных по предлагаемой теории с данными, приведенными в публикациях других авторов.

Ключевые слова: слоистый композитный материал, нормальное напряжение, численное моделирование.

Композиционные материалы (композиты), которыми активно начали заниматься еще в 60-х годах прошлого столетия, в настоящее время продолжают оставаться одним из лидирующих классов конструкционных материалов благодаря их выдающихся свойствам. Одним из важнейших путей совершенствования современных строительных конструкций является рациональное использование слоистых композиционных материалов, состоящих из сравнительно мягкой полимерной матрицы и армирующего жесткого субстрата. Композиционные материалы, имеющие слоистую структуру, включающую в себя полимерную матрицу, являются очень востребованными, поскольку отличаются от традиционных материалов коррозионной стойкостью, легкостью без потери прочностных характеристик. Также при оптимальном регулировании анизотропии структуры и свойств, составляющих слоистую структуру материалов, можно добиться совершенно необыкновенных характеристик, которые не присущи классическим материалам. Однако для прогнозирования прочностных характеристик сложно найти оптимальный метод математического моделирования физико-механического поведения

слоистых структур в процессе нагружения. Одной из основных преград, не позволяющей запустить повсеместное использование композиционных материалов является сложность математического описания их физического поведения, которое проявляется в процессе нагружения. Расчет напряженно-деформированного состояния (НДС) однородных изотропных конструкций в трехмерной постановке чаще всего осуществляется методом конечных элементов, однако использование данного подхода при анализе поведения неоднородных анизотропных конструкций крайне затруднительно. Понижение размерности и переход к решению двумерных задач при использовании метода гипотез приводят к появлению большого числа уточненных теорий, различающихся между собой по широте охвата учитываемых факторов, к проблеме выбора адекватной теории из этого многообразия и к необходимости разработки эффективных численных методов решения краевых задач для жестких систем дифференциальных уравнений. Еще в 70-х годах прошлого столетия были созданы основные математические модели композитов, позволяющие прогнозировать их свойства по свойствам составляющих компонентов. В литературе используются различные гипотезы для упрощения моделирования слоистых композиционных пластин, среди которых можно выделить следующие: классическая гипотеза о неизменной нормали [1], гипотеза прямой линии [2], гипотеза о повороте нормали, описываемой функцией, с коэффициентами, зависящими от механических характеристик каждого слоя [3], гипотеза ломаной линии [4]. Для гарантирования долговечности и надежности конструкций из слоистых материалов, необходимо произвести адекватные численные расчеты, которые по возможности должны быть верифицированы физическим экспериментом. Целью работы является разработка математической модели и метода расчета напряженно-деформированного состояния многослойных пластин и конструкций из волокнистых композиционных материалов с асимметричным по толщине строением пакета и несимметричными граничными условиями с учетом способа укладки волокон и других факторов.

На сегодняшний день было предложено множество теорий ламинации для описания кинематики и напряженного состояния композитных ламинатов. Большинство из этих теорий являются продолжением традиционных теорий однослойных пластин, которые основаны на предположении об изменении напряжений или перемещений по толщине пластины:

$$\phi_i(x, y, z, t) = \phi_i^0(x, y, t) + z\phi_i^1(x, y, t) + \dots = \sum_1^N (z)^j \phi_i^j(x, y, t), \quad (1)$$

где $\phi_i(x,y,z,t)$ обозначает либо напряжение, либо перемещение в пластине, (x,y) координаты на плоскости, (z) координата по толщине пластины, t обозначает время, $\varphi_i^j (j=0,1,2..N)$ функции от x , y и t . Значение N зависит от порядка аппроксимации, $N=1$ в случае линейной зависимости переменных по толщине. Согласно гипотезе Кирхгофа-Лява для компонент вектора перемещений k -го слоя можно записать зависимости в виде

$$\begin{aligned} u^{(k)}(x,y,z) &= u_0(x,y) - \frac{\partial w}{\partial x}(x,y)z^{(k)}, \\ v^{(k)}(x,y,z) &= v_0(x,y) - \frac{\partial w}{\partial y}(x,y)z^{(k)}, \\ w^{(k)}(x,y,z) &= w_0(x,y), \end{aligned} \quad (2)$$

где $u_0(x,y), v_0(x,y)$ перемещения u и v при $z=0$.

Конечно-элементная модель, соответствующая полю перемещений согласно уравнениям уравнениям (2), получена путем применения принципа виртуальных перемещений к контрольному конечно-элементу пластины [5]:

$$\int_{V_e} (\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}) dV = \int_{V_e} (B_i \delta u_i) dV + \int_{S_e} (T_i \delta u_i) dS - \int_{V_e} (\rho u_i^\square \delta u_i^\square) dV \quad (3)$$

В уравнении (3) приняты обозначения: σ_{ij} - компоненты тензора напряжений, ε_{ij} - компоненты тензора деформаций, T_i - компоненты вектора поверхностного натяжения, B_i - компоненты вектора силы тела. (на единицу объема), u_i^\square - компоненты вектора скорости, ρ - плотность, V_e и S_e представляют объем и площадь поверхности конечного элемента, а для повторяющихся индексов используется соглашение Эйнштейна о суммировании. Здесь предполагается, что компоненты напряжений известны в терминах функций перемещения, через соотношения связывающие деформации с перемещениями, а также напряжение с деформацией тела. Используется соотношение, связывающее напряжения с деформациями в виде обобщенного закона Гука для линейно-упругих материалов

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{k,l},$$

где C_{ijkl} - тензор модуля упругости. Суммируя матрицы жесткости для каждого конечного элемента по всей области получаем матричные соотношения для определения перемещений

$$\mathbf{K} \mathbf{U} = \mathbf{F},$$

где \mathbf{K} матрица жесткости для всей области расчета, \mathbf{F} - вектор поверхностных сил.

В работе рассматриваются задачи изгиба плоской прямоугольной многослойной панели, изготовленной из полимерных волокнистых композиционных материалов с несимметричной по толщине структурой пакета. Панели находятся под действием произвольным образом распределенной поперечной нагрузки $q(x, y)$. Условия закрепления контура предполагаются достаточно общими. Рассматриваются все возможные варианты закрепления граничных кромок в отношении связанных плоской задачи и задачи изгиба. Выполнено исследование влияния технологических параметров (толщины монослоя и пакета в целом, структура пакета, углы укладки и ориентации волокон) на формирование остаточных технологических напряжений в многослойных композитных пластинах и установлены их зависимости от этих параметров.

Разработана математическая модель для моделирования многомасштабного деформирования слоистых композиционных конструкций, учитывающая неоднородные механические свойства слоев армирующего наполнителя и связующей матрицы. Разработанная на данной математической модели численная методика может быть применена для расчета деформирования, повреждаемости и разрушения многослойных пластин из полимерных композитных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности: судостроении, авиастроении и ракетостроении.

Литература

1. Новожилов В.В. Теория тонких оболочек. – М.: Наука, 1962. – 512 с.
2. Григоренко Я. М., Васilenко А. Т. Задачи статики анизотропных неоднородных оболочек. – М.: Наука, 1992. – 367 с.
3. Андреев А.Н., Немировский Ю.В. Многослойные анизотропные оболочки и пластины: изгиб, устойчивость, колебания. – Новосибирск, 2001. – 178 с
4. Григолюк Э. И., Чулков П. П. К общей теории трехслойных оболочек большого прогиба // Доклады АН СССР. – 1963. – Т.150, №5. – С. 34-38.

5. Голованов А.И., Тюленева О.Н., Шигабутдинов А.Ф. Метод конечных элементов в статике и динамике тонкостенных конструкций. М.: Физматлит, 2006. 392 с.

MATHEMATICAL MODELING OF THE STRESS-STRAIN STATE OF LAYERED COMPOSITE MATERIALS

B. A. Snigerev

*Institute of Mechanics and Engineering, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences
420111, Kazan, Lobachevsky str. 2/31
e-mail: snigerev@imm.knc.ru*

A mathematical model for calculating the stress-strain state of a product consisting of layered composite materials has been developed. When constructing a mathematical model of a product, three-dimensional equations of the theory of elasticity are used. The components of the desired displacements are approximated by linear polynomials along the coordinate normal to the median surface of the body according to the classical Kirchhoff-Love theory. Using the Lagrange variational principle, a system of differential equations of equilibrium and the corresponding boundary conditions are obtained. The solution of the formulated boundary value problem is carried out by consistent application of the finite element method. The results obtained by the proposed theory are compared with the data presented in publications by other authors.

Key words: layered composite material, normal stress, numerical simulation

УДК 537.523.9

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАТОДА НА РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ МИКРОРАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Г.Х. Тазмеев, Х.К. Тазмеев

*Казанский федеральный университет, Набережночелнинский институт
423812, Набережные Челны, проспект Мира, 68/19
e-mail: GHTazmeev@kpfu.ru*

Экспериментально исследованы микроразряды постоянного тока в открытой атмосфере в диапазоне токов 100-700 мА. Выявлено существенное влияние температуры катода на быстроту чередования тлеющего и дугового режимов горения. Предложены и реализованы условия для увеличения продолжительности горения в режиме тлеющего разряда.

Ключевые слова: микроразряд, тлеющий разряд атмосферного давления, газовый разряд, катодное пятно.

Введение

Микроразряды постоянного тока в открытой атмосфере могут быть получены в режимах горения тлеющего разряда или электрической дуги [1, 2]. Они обладают обширными возможностями для практических применений [3, 4]. Такие разряды привлекательны также с точки зрения фундаментальных исследований атмосферных источников неравновесной плазмы [5 - 7]. При атмосферном давлении разрядные процессы подвержены различным неустойчивостям. В настоящее время нет полной ясности в механизмах возникновения и развития таких явлений. В связи с этим, целью данной работы явилось поиск и изучение причин, влияющих на стабильность горения микроразрядов.

Эксперимент

В качестве катодов были использованы тонкие стержни и тонкостенные трубки, а также тонкие пластинки из меди. В ряде опытов температура катода регулировалась с помощью воздушного охлаждения. На рис. 1 схематично изображен охлаждаемый катод. Его корпус 1 был выполнен в виде тонкостенного стакана с утолщенным дном. В опытах были использованы катоды с различными размерами D и L.

Анодом служили массивные медные цилиндры, а также водные растворы хлорида натрия. Во всех опытах межэлектродное расстояние составляло 5 мм.

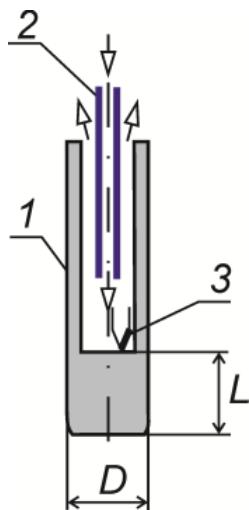


Рис. 1. Катод с воздушным охлаждением.

1 – корпус; 2 – трубка для подвода воздуха; 3 – термопара. Стрелками указаны направления воздушного потока.

Электрическое питание подавалось от трехфазного двухполупериодного выпрямителя. Пульсации напряжения сглаживались С-Л-С фильтром.

Осциллограммы токов и напряжений регистрировались двухлучевым запоминающим осциллографом АКИП-4115/1, у которого полоса пропускания составляет 25 МГц. Расход воздуха измерялся поплавковым ротаметром РМ-6,3 в паре с образцовым манометром класса точности 0.4. Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевые термопары. ЭДС термопары измерялась стрелочным прибором М2016 класса точности 0.2. Показания прибора записывались на скоростную видеокамеру ВИДЕОСКАН 401, а затем из видеокадров выписывались числовые значения термо-ЭДС и по ним определялась температура катода.

Результаты экспериментов и их анализ

На рис. 2 представлен график изменения температуры катода во время горения микроразряда в одном из экспериментов при отсутствии воздушного охлаждения катода.

Как видно, температура катода непрерывно меняется. Она хаотично колеблется. Визуальное наблюдение позволило определить, что повышение температуры происходит в тех режимах, в которых катодное пятно является диффузным, распределенным по торцу катода. Такие режимы соответствуют тлеющему разряду. При появлении контрагированного катодного пятна происходило снижение температуры катода. Разряд переходил в режим электрической дуги. При этом разрядный столб был полностью окрашен в зеленый цвет. Такая окраска

свидетельствует об интенсивной эрозии медного катода. Следовательно, в режимах дуги энергия, поступающая на катод, частично отводится продуктами эрозии. Видимо поэтому температура катода падает.

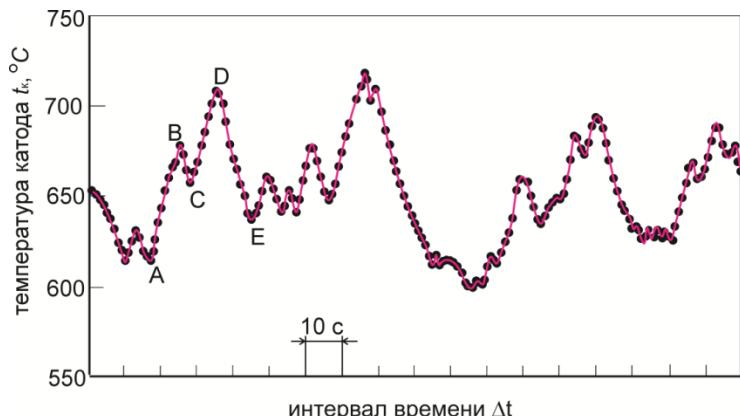


Рис. 2. Изменение температуры катода во время горения микроразряда.
Катод: D = 8 мм. L = 6 мм. Анод – водный раствор хлорида натрия
с концентрацией 0,1 моль/л.

Физическая картина процессов, происходящих на некотором произвольно выбранном участке А-В-С-Д-Е (рис. 2) может быть охарактеризована следующим образом. В промежуток времени, соответствующем отрезку А-В, разряд горит в тлеющем режиме. Катод бомбардируется положительными ионами и нагревается за счет энергии ионов. Температура катода повышается. В момент времени, соответствующем точке В, происходит нарушение стабильности разряда, и он переходит в режим электрической дуги. Катодное пятно уменьшается в размерах и становится контрагированным. При этом, вероятно, вторичная электронная эмиссия заменяется на термоэлектронную. За счет тепла, выделяемого в точечном катодном пятне, начинается локальное оплавление и разрушение (эрозия) материала катода. Часть энергии уносится продуктами эрозии, и в связи с этим температура катода начинает падать. В момент времени, соответствующем точке С, восстанавливается режим тлеющего разряда. Далее температура опять продолжает повышаться (отрезок С-Д) и тлеющий разряд опять переходит в дугу (точка Д). Таким образом получается, что переходный процесс возникает из-за нагрева катода до высоких температур.

На рис. 3 представлены осциллограммы тока и напряжения, зарегистрированные в том же эксперименте, результаты измерений температуры в котором были описаны выше.

Осциллограммы не были синхронизированы во времени с измерениями температуры. Поэтому участки осциллограмм, соответствующие горению в режимах тлеющего разряда и дуги, не совпадают с аналогичными участками на графике температуры. Тем не

менее, можно выделить участки, подобные участкам на графике температуры. Здесь на рис. 3 буквенные обозначения такие же как на рис. 2. Участки А-В и С-Д на осциллограмме тока (а-б и с-д на осциллограмме напряжения) соответствуют тлеющему режиму, а участки В'-С' и Д'-Е' (б'-с' и д'-е') относятся электрической дуге. Переход от тлеющего разряда к дуге сопровождается повышением тока и понижением напряжения. При обратном переходе, наоборот, ток уменьшается, а напряжение возрастает.

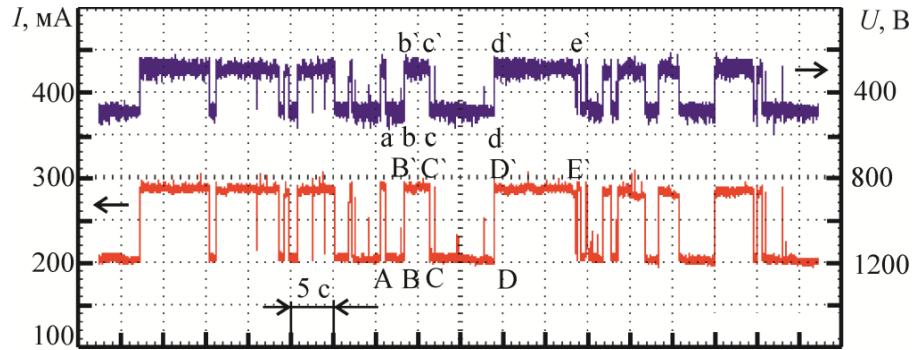


Рис. 3. Осциллограммы тока и напряжения.

На рис.4 представлены осциллограммы тока и напряжения, зарегистрированные при воздушном охлаждении катода.

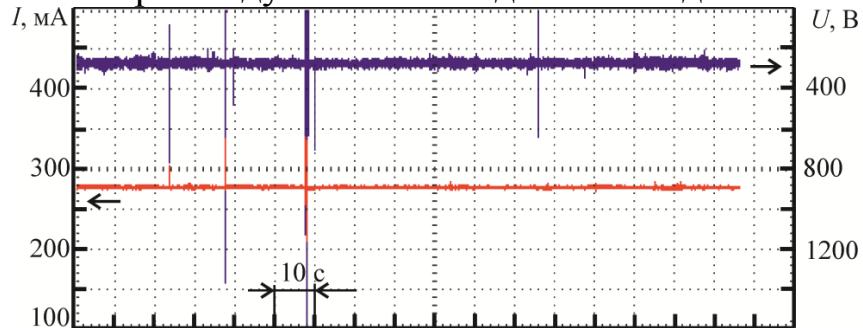


Рис. 4. Ток и напряжение при воздушном охлаждении катода. Расход воздуха 0,3 г/с.

Катод и анод, которые были в данном эксперименте, указаны в записи под рис. 1. Как следует из представленных осциллограмм, разряд стablyно горит в тлеющем режиме длительное время, измеряемое минутами.

Заключение

В микроразрядах между неохлаждаемыми электродами происходит спонтанное чередование тлеющего и дугового режимов горения. Воздушное охлаждение катода позволяет стабилизировать тлеющий разряд атмосферного давления, предотвращая его переход в электрическую дугу.

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения

научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан», соглашение № 42/2024-ПД от 16.12.2024.

Литература

1. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. – М.: Интеллект, 2009. – 736 с.
2. Кудрявцев А. А., Смирнов А. С., Цендин Л. Д. Физика тлеющего разряда. – СПб.: Изд-во Лань, 2010. – 512 с.
3. Bruggeman P. J. et al. Plasma-Liquid Interactions: A Review and Roadmap // Plasma sources science and technology. – 2016. – Vol. 25 (5). – P. 053002.
4. Reuter S., Hamdan A. Special Issue: Plasma and Liquids – Fundamentals and Applications // Plasma Processes and Polymers. – 2025. – Vol. 22 (1). – P. 2400278.
5. Сайфутдинов А. И., Тимеркаев Б. А., Сайфутдинова А. А. Особенности переходных процессов в микроразрядах постоянного тока в молекулярных газах: от тлеющего разряда в дугу с несвободным или свободным режимом катода // Письма в ЖЭТФ. – Т. 112, вып. 7. – С. 443-450.
6. Астафьев А. М., Кудрявцев А. А. Стабильный однородный микроразряд атмосферного давления между плоским катодом и игольчатым анодом // Письма в ЖЭТФ. – Т. 112, вып. 7. – С. 443-450.
7. Сайфутдинов А. И., Файрушин И. И., Кашапов Н. Ф. Исследование различных сценариев поведения вольтамперных характеристик микроразрядов постоянного тока атмосферного давления // Письма в ЖЭТФ. – Т. 104, вып. 3. – С. 178-183

INFLUENCE OF CATHODE TEMPERATURE ON COMBUSTION MODES OF ATMOSPHERIC PRESSURE MICRODISCHARGES

G. K. Tazmeev, K. K. Tazmeev

Kazan Federal University, Naberezhnye Chelny Institute
423812, Naberezhnye Chelny, prospekt Mira, 68/19
GHTazmeev@kpfu.ru

Microdischarges of direct current in the open atmosphere in the current range of 100-700 mA were experimentally studied. A significant influence of the cathode temperature on the rate of alternation of glow and arc combustion modes was revealed. Conditions for increasing the duration of combustion in the glow discharge mode were proposed and implemented.

Key words: microdischarge, atmospheric pressure glow discharge, gas discharge, cathode spot.

УДК 533.9

ОЦЕНКА СКОРОСТИ УНОСА БАРИЯ ИЗ ЭМИТТЕРА ПОЛОГО КАТОДА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.Е. Федорова

*АО ГНЦ «Центр Келдыша»
125438, г. Москва. ул. Онежская, д. 8
e-mail: fedorova.ae@phystech.edu*

Целью работы является разработка метода оценки скорости уноса бария с вольфрам-бариевого эмиттера методом оптической эмиссионной спектроскопии. Подобрана модель зависимости концентрации бария в плазме катода от интенсивности свечения его спектральной линии. Исследованы скорости уноса бария в зависимости от тока разряда катода и расхода газа. Дополнительно выполнена оценка скорости уноса бария пирометрическим методом. Сравнение двух методов показало, что зависимости скорости уноса от указанных параметров качественно совпадают.

Ключевые слова: полые вольфрам-бариевые катоды, оптическая эмиссионная спектроскопия.

Введение

В электроракетных двигателях (ионных и холловских) катоды являются источником электронов, служат для замыкания цепи разряда и нейтрализации заряда пучка. Чаще всего применяются полые катоды в силу небольшого размера, способности работать на больших токах и длительного срока службы [1]. В таких катодах источником электронов служит разогретый до высокой температуры эмиттер, изготовленный из специального материала. Одним из используемых материалов является пористый вольфрам, пропитанный солями бария. Истощение запасов бария

негативно влияет на работу катода из-за увеличения работы выхода и, как следствие, снижения эмиссионной способности [1]. В настоящей работе при помощи методов оптической эмиссионной спектроскопии исследуется скорость уноса бария.

Методы исследования

Интенсивность линии для оптически тонкой плазмы в корональном приближении задаётся следующим выражением [2]:

$$I_{pq}(z) = \frac{h\nu}{4\pi} \frac{A_{pq}}{\sum_{p < q} A_{pq}} \int_0^{s_0} n_e n(z=0, g) Q(g, p, f_e) ds, \quad (1)$$

где $I_{pq}(z)$ – интенсивность спектральной линии перехода $p \rightarrow q$, ν_{pq} – частота излучения, A_{pq} – коэффициент Эйнштейна, n_e – концентрация электронов, $n(z, g)$ – концентрация частиц в состоянии g , z – заряд иона, g – основной уровень, p, q – возбужденные уровни, $Q(g, p, T_e) = \langle \sigma_{ex} v_e \rangle$ – коэффициент скорости возбуждения, T_e – температура электронов.

Если $n_e, n(z, g)$ и $Q(g, p, f_e)$ считать слабо меняющимися вдоль пути интегрирования и вынести их из-под интеграла, то получим:

$$I_{pq}(z) \approx \frac{h\nu}{4\pi} \frac{A_{pq}}{\sum_{p < q} A_{pq}} n(z=0, g) Q(g, p, f_e) s_0 \quad (2)$$

Здесь значения вынесены как средние вдоль пути интегрирования.

Используя выражение (2), рассмотрим отношение интенсивностей двух линий. Используются линии ионизированного ксенона, так как в этом случае можно сделать простую оценку концентрации. Рассмотрим следующие линии:

1. Линия бария с длиной волны 553.5 нм,
2. Линии ионизированного ксенона. (484.4 нм, 529.2 нм, 537.2 нм, 541.9 нм, 543.9 нм)

Данная линия бария была выбрана, так как она хорошо видна в спектре и не смешивается с другими линиями. Выбор линий ксенона обусловлен, во-первых, тем, что их длины волн близки к рассматриваемой длине волны бария, и во-вторых, наличием данных по сечениям возбуждения для этих линий.

Соответственно, рассматривается отношение интенсивностей линий бария и ксенона. Коэффициентами перед интегралом можно пренебречь, так как их учет не повлияет на результат в рамках точности метода.

$$\frac{I_{Ba}}{I_{Xe^+}} \approx \frac{n_{Ba}}{n_{Xe^+}} \frac{Q_{Ba}}{Q_{Xe^+}}, \quad (3)$$

где I_{Ba}, I_{Xe^+} – интенсивности линий бария и ионизированного ксенона соответственно, $n_{Ba}, n_{Xe^+}, Q_{Ba}, Q_{Xe^+}$ – их концентрации и коэффициенты скорости возбуждения.

Тогда скорость уноса можно оценить следующим образом:

$$r_{\text{уноса}} = n_{Ba} v_T m_{Ba} S, \quad (4)$$

где S - площадь выходного отверстия катода, v_T - тепловая скорость атомов бария, m_{Ba} – масса атома бария.

Для вычисления температуры электронов применяется метод оптического термометра. В данном методе рассматриваются две линии ионизированного ксенона, для них отношение интенсивностей принимает вид:

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{Q_1(T)}{Q_2(T)} \quad (5)$$

Для определения температуры электронов были рассмотрены линии Xe^+ с длинами волн 537.2 нм и 543.9 нм

Другим способом оценки скорости уноса бария является оценка по температуре

эмиттера. Для оценки скорости уноса бария по температуре эмиттера, использовалась следующая формула, позволяющая оценить ресурс катода [3]:

$$t_{\text{ресурс}} = A y^2 \left(\exp \frac{U_a e}{kT} \right), \quad (6)$$

где $y = 700$ мкм – толщина вставки;

T [К] – температура вставки;

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана;

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд;

$U_a = 2.8233$ эВ – энергия активации;

A – константа, зависящая от типа катода.

В [3] показано, что U_a не зависит от типа катода.

Соответственно, скорость уноса можно оценить как

$$r_{\text{уноса}} = \frac{m_{Ba}}{t} \quad (7)$$

Эксперименты выполнялись на криовакуумной установке при давлении не выше $3 \cdot 10^{-5}$ Торр. Исследовался полый катод, с пористым вольфрамовым эмиттером, пропитанным солями бария. Рабочий диапазон токов такого катода – от 2 до 6 А.

При проведении эксперимента катод размещался в вакуумной камере, затем из камеры откачивался воздух и катод запускался. Оптоволокно спектрометра было направлено на выходное отверстие катода через кварцевое стекло.

Определялась зависимость концентрации бария от режима работы катода. В начале изменялся ток в диапазоне от 1 до 3 А при постоянном расходе 0.2 мг/с. Затем при токе 2.5 А были измерены спектры для расходов 0.2, 0.35 и 0.5 мг/с.

Температура эмиттера определялась пиromетрическим методом. Использовался оптический пиrometer ЭОП-66.

Интенсивность каждой спектральной линии определялась путём её выделения из общего спектра и последующей аппроксимации функцией Гаусса (так как при максвелловском распределении скоростей эффект Доплера приводит к гауссовскому профилю линии излучения [4]). Интенсивность оценивалась как площадь под кривой аппроксимации, при этом проверялось, что максимальная амплитуда линии не выходит за пределы измерительного диапазона спектрометра. Такой метод определения интенсивности уменьшает погрешность особенно для линий малой интенсивности, для которых определение интенсивности как разности между максимальным значением и фоном затруднительно.

Результаты

Была определена температура электронов методом оптического термометра. Также проведена оценка температуры эмиттера полого катода методом яркостной пиromетрии.

Выполнены измерения интенсивностей для нескольких значений силы тока диапазоне от 1 до 3 А и нескольких значений расхода в диапазоне от 0.2 до 0.5 мг/с и проведена оценка скорости уноса по разработанной методике.

Дополнительно скорость уноса была оценена с использованием полученной в ходе работы температуры эмиттера. Данные, полученные двумя методами, были сопоставлены и сравнение методов показало качественное согласие, что свидетельствует в пользу адекватности предложенной методики.

Значения, полученные пиromетрическим методом, завышены относительно спектроскопических значений. Это, вероятно, связано с тем, что пиromетрический метод не учитывает рециркуляцию бария, в отличие от предложенного метода на основании оптической эмиссионной спектроскопии.

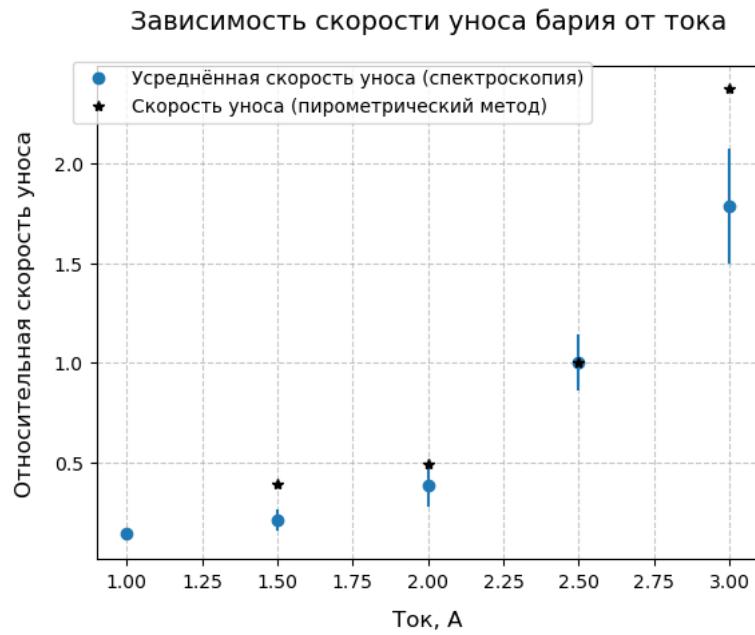


Рис. 1. Зависимость относительной скорости уноса бария из катода от тока разряда катода

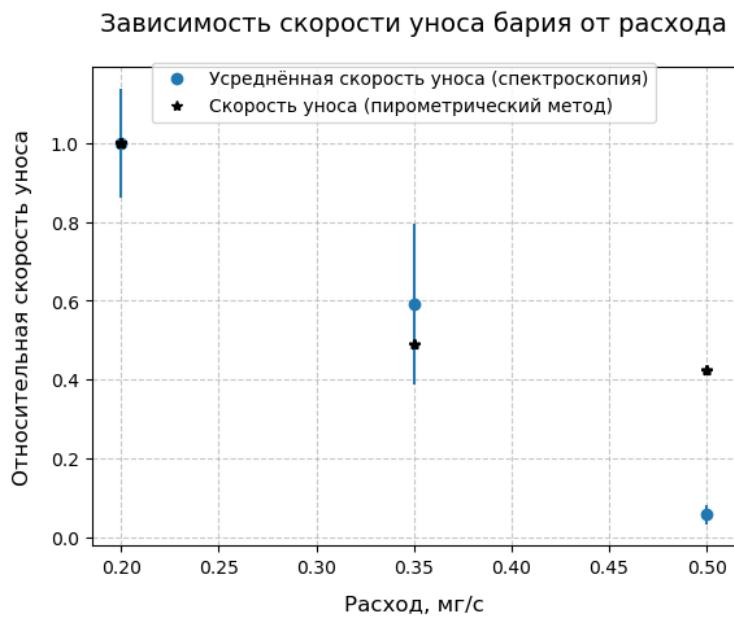


Рис.2. Зависимость относительной скорости уноса бария от расхода газа

Литература

1. Doerner R., Tynan G. R., Oyerzabal E. et al. – Plasma Surface Interaction Studies for Next-Generation Ion Thrusters // 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Fort Lauderdale, FL, USA, 2004. – Pp. 1–8.

2. Дышлюк Е. Н. – Исследование ресурсных характеристик ускорителя плазмы с замкнутым дрейфом электронов бесконтактным методом: канд.дис. М.: ФГУП «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша», 2008. – 116 с.
3. Goebel D. M., Katz I. – Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters. JPL Space Science and Technology Series. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, 2008. – 478 p.
4. Дышлюк Е. Н. – Исследование ресурсных характеристик ускорителя плазмы с замкнутым дрейфом электронов бесконтактным методом: канд. дис. М.: ФГУП «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша», 2008. – 116 с.

ESTIMATE OF BARIUM LOSS RATE FROM A HOLLOW CATHODE EMITTER USING OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

A. E. Fedorova

*JSC “Keldysh Research Center”
8, Onezhskaya Str., Moscow, 125438, Russia
e-mail: fedorova.ae@phystech.edu*

The objective of this work is to develop a method for estimating the barium loss rate from a tungsten-barium emitter using optical emission spectroscopy. A model relating the barium concentration in the cathode plasma to the intensity of its spectral line emission has been selected. The barium loss rates were investigated as a function of the cathode discharge current and gas mass flow rate. Additionally, an estimation of the barium loss rate was performed using a pyrometric method. A comparison of the two methods showed that the dependencies of the loss rate on the aforementioned parameters are in qualitative agreement.

Key words: Hollow tungsten-barium cathodes, optical emission spectroscopy.

УДК 691.1

АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В.Л. Федяев^{1,2}, И.В. Моренко¹, А.В. Беляев²

¹*Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН
420111, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31*

²*Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева
420111, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10
e-mail: vlfed2020@gmail.com*

Рассматриваются механизмы образования адгезионных связей в области контакта подложки и покрытия. Предлагается модель адгезионного промежуточного слоя, описывается его структура, свойства, с использованием которой можно определить внутренние усадочные и температурные напряжения. Устанавливаются основные закономерности изменения адгезионной прочности полимерных порошковых покрытий в зависимости от первоначальных, технологических и эксплуатационных факторов, в том числе, при одновременном действии нескольких из них. При этом применяются как имеющиеся в научно-технической литературе данные, так и результаты проведенных экспериментов.

Ключевые слова: полимерные порошковые покрытия, адгезия, математическое моделирование, закономерности.

Широкое применение полимерных порошковых материалов (сухих красок) для получения покрытий на поверхности изделий относится к шестидесятым годам прошлого столетия. Предпосылкой для этого стало развитие химии, производство большого ассортимента синтетических материалов, обладающих совокупностью ценных качеств и эксплуатационных свойств [1].

Кроме того, в отличие от технологий нанесения традиционных лакокрасочных покрытий, получение полимерных порошковых покрытий (ППП) имеет следующие преимущества:

- малые потери полимерных порошковых композиций (ППК);
- высокая эффективность использования материальных и энергетических ресурсов, производительность труда;
- производственная и экологическая безопасность.

Область использования ППП чрезвычайно широка: машиностроение, энергетика, химия и нефтехимия, сельское, жилищно-коммунальное хозяйство и т.д. Неслучайно во всех развитых странах мира наблюдается

стремительный рост производства и применения ППК и покрытий на их основе.

Вместе с тем, остаются актуальными задачи совершенствования имеющихся, разработки и внедрения новых полимерных материалов и композиций, покрытий, технологий и оборудования для их нанесения, обеспечивающих необходимые эксплуатационными свойства и качество, в частности, адгезию, надежность и долговечность изделий. При этом надо иметь в виду, что на внешней поверхности покрытия могут протекать процессы тепломассообмена, когда теплообмен сопровождается массообменном (массоотдачей) либо химическими превращениями или обоими этими процессами. В частности, к первой группе относятся плавление, сублимация (возгонка), испарение, конденсация, сорбция, десорбция; ко второй – термическое разложение полимеров, деструкция, оплавление с химическими превращениями, горение.

Базируясь на основных положениях теории адгезии покрытий, данных, представленных в научно-технической литературе [2-4], рассмотрим подробнее особенности структуры материала между контактирующими телами с ориентацией на разработку соответствующих математических моделей.

Для упрощения этой задачи примем следующие *допущения*.

1) Волнистость поверхности подложки, контактирующей со слоем покрытия, не учитывается; точнее, свойства её (например, шероховатость) относятся к «невозмущенной» поверхности.

2) Между материалами подложки, покрытия выделяется тонкий по отношению к толщине покрытия слой, назовем его промежуточным слоем, свойства которого по толщине меняются по линейному либо другому закону таким образом, что на границах его они совпадают со свойствами «чистого» материала подложки, покрытия.

3) Считается, что кривизна «условной» поверхности контакта подложки и покрытия мала, собственно, что обычно и наблюдается.

Схематично элементарная часть промежуточного слоя в окрестности контрольной точки O показывается на рис. 1. Здесь S_0 – «условная» поверхность контакта подложки и покрытия; S_1 , S_2 – поверхности, разделяющие материал промежуточного слоя и основной материал подложки, покрытия соответственно; $h_{S0} = h_{S1} + h_{S2}$ – общая толщина промежуточного слоя, h_{S1} , h_{S2} – толщины слоев материала промежуточного слоя, расположенные, соответственно, со стороны подложки, покрытия. Центр координат O находится на «условной» поверхности контакта, ось z направлена по нормали к этой поверхности.

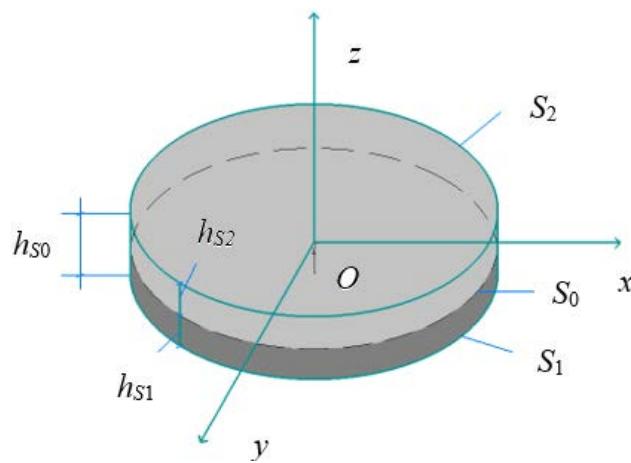


Рисунок 1 – Схема промежуточного слоя

Далее, при условии, что свойства материала подложки и покрытия известны, приняв ряд допущений оцениваются состав, физико-механические, теплофизические характеристики этого слоя, его толщина h_{S0} . В частности, предполагается, что материал промежуточного слоя является пористым, микропоры которого заполнены парогазовой средой, при этом пористость, массовая концентрация компонентов (парогазовая фаза, фракции материала подложки, оксидных пленок, покрытия, остатки органических и других твердых веществ) меняется по высоте рассматриваемого слоя (рис. 2). Соответственно, данный материал – дисперсный композит, в котором матрица состоит из компонент покрытия, остатков твердых органических и других веществ, а наполнитель – из компонентов подложки и оксидных пленок.

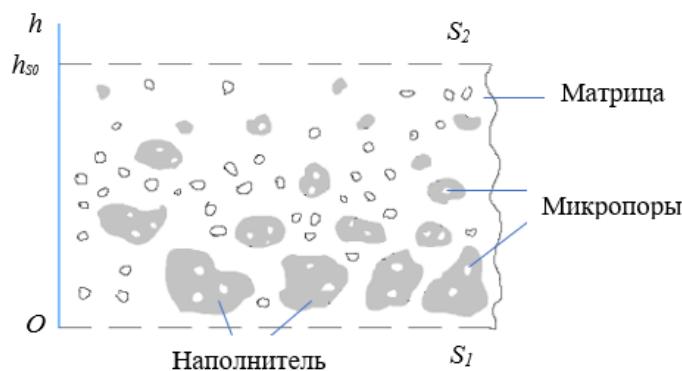


Рисунок 2 – Структура материала промежуточного слоя в вертикальном сечении

Принимая во внимание сказанное, рассмотрим основные закономерности поведения адгезионной прочности ППП. Первоначально уточним понятие её, обозначая, в общем, через σ_a (размерность Па = Н/м², удобнее использовать кПа, МПа). Вместе с тем, в научно-технической

литературе адгезионную прочность обозначают также через σ_{cu} , A , F_{ag} (две последние называют адгезией, силой адгезии), вводится и понятие силы отрыва F_{omp} . В зависимости от направления действия на покрытие внешней силы R : R_n – по нормали к внешней поверхности покрытия S_p , R_τ – по касательной к ней, различают, соответственно, напряжения $\sigma_n = R_n/S_k$, $\sigma_\tau = R_\tau/S_k$ (S_k – площадь контрольной площадки), прочность отрыва σ_{an} и сдвига σ_{at} . Кроме того, выделяют три вида разрушения связей между контактирующим телами: когезионное, адгезионное и смешанное (когезионно-адгезионное). При этом для упрощения рассуждений целесообразно перейти от большого количества размерных переменных к безразмерным, принимая во внимание следующие обстоятельства [5, 6]:

- 1) физико-механические свойства материала слоя подложки, покрытия, промежуточного слоя, их толщину;
- 2) внешние (эксплуатационные) условия;
- 3) особенности методик экспериментального определения адгезионной прочности; выбирая в качестве характерных показателей времени, длины, температуры, напряжения (давления), силы, коэффициенты термического расширения, адгезионной прочности, работы адгезии величины: $\bar{\tau}_0$; \bar{l}_0 (в продольном направлении), \bar{h}_0 (в поперечном); t_0 ($^{\circ}\text{C}$), $T_0 = t_0 + 273$ и др.

Используя для обозначения безразмерных величин надчеркивание, введем для упрощения последующих записей *обобщенные безразмерные величины*: время $\bar{\tau}_0(\bar{\tau}; \bar{\tau}_k)$, длина $\bar{l}_0(\bar{l}; \bar{h}, \bar{l}_k, \bar{h}_k)$, температура $\bar{t}_0(\bar{t}; \bar{T})$, напряжение $\bar{\sigma}(\bar{\sigma}; \bar{\sigma}, \bar{\sigma}, \bar{p})$, сила $\bar{R}_0(\bar{R}; \bar{R}_n, \bar{R}_\tau)$, относительные деформации $\bar{\varepsilon}_0(\varepsilon; \varepsilon_n, \varepsilon_\tau)$, влажность $\bar{w}_0(w; w_0, \varphi_a)$, пористость $\bar{m}_0(m; m_0)$, коэффициент Пуассона $\bar{v}_0(v; v_p, v_m, v_{mp})$, адгезионная прочность $\bar{\sigma}_{a0}(\bar{\sigma}_a, \bar{\sigma}_{an}, \bar{\sigma}_{at}, \bar{\sigma}_{ap}, \bar{\sigma}_{am}, \bar{\sigma}_{apm})$, работа адгезии $\bar{W}_{a0}(\bar{W}_a)$. Отсюда зависимость обобщенной адгезионной прочности $\bar{\sigma}_{a0}$ от аргументов $(\bar{\tau}_0, \bar{l}_0, \bar{t}_0, \bar{\sigma}_0, \bar{R}_0, \bar{\varepsilon}_0, \bar{w}_0, \bar{m}_0, \bar{v}_0)$ запишем в виде:

$$\bar{\sigma}_{a0} = \bar{F}(\bar{\sigma}_0; \bar{\tau}_0, \bar{l}_0, \bar{t}_0, \bar{R}_0; \bar{\varepsilon}_0, \bar{w}_0, \bar{m}_0, \bar{v}_0).$$

В простейшем случае, когда процессы стационарные (не зависят от времени), изотермические (температура постоянна), среды сухие, сплошные (не пористые) обобщенная адгезионная прочность будет:

$$\bar{\sigma}_{a0} = \bar{F}(\bar{\sigma}_0, \bar{l}_0, \bar{R}_0; \bar{\varepsilon}_0, \bar{v}_0).$$

Она зависит от размеров контактирующих тел, возникающих в них напряжений, относительных деформаций при действии нагрузок, механических свойств материала этих тел.

В соответствии с предложенным подходом оценки адгезии ППП, обратимся к имеющимся экспериментальным результатам, различая влияющие на нее факторы: первоначальные (шероховатость, свойства материала подложки, размеры испытуемых образцов, состав исходных ППП), технологические (условия, режимы напыления), эксплуатационные (температура, давление окружающей среды, влагосодержание, химическая агрессивность рабочей среды и др.).

Согласно [2, 7] безразмерная адгезия (адгезионная прочность) полимерного покрытия $\bar{A} = A/A_0$ ($A_0 = 45.0$ Н/м) зависит от безразмерной шероховатости поверхности стального листа $\bar{R}_a = R_a/R_{a0}$ ($R_a = 25 \cdot 10^{-6}$ м) следующим образом

$$\bar{A} = \bar{A}(\bar{R}_a) = b_0 + b_1 \bar{R}_a + b_2 \bar{R}_a^2,$$

где $b_0 = 0.89$, $b_1 = 3.0 \cdot 10^{-3}$, $b_2 = 0.055 \cdot 10^{-3}$.

Влияние на адгезию *технологических факторов*, таких, как дополнительное давление p_k , толщина слоя полимерного материала h_p , температуры его t_p , а также шероховатости поверхности подложки R_a , описывает соотношение:

$$\bar{A} = \bar{A}(\bar{R}_a, \bar{\chi}, \bar{h}_p) = k_a (1 + \alpha_1 \bar{\chi}) (1 + \beta_1 \bar{h}_p) (b_0 + b_1 \bar{R}_a + b_2 \bar{R}_a^2).$$

Здесь $\bar{\chi} = \bar{\chi}(\bar{t}_p) = (\sigma_k / \gamma_0) (1 + \gamma_1^* \bar{t}_p)$ ($\bar{\sigma}_k = p_k \tau_k / p_0 \tau_0$, $\gamma_0^* = \gamma_1 / \gamma_0$),

коэффициенты γ_0 , γ_1 зависят от физических свойств жидкого полимера (являются справочными данными), τ_k – время контакта его с подложкой; $\bar{h}_p = h_p / h_{p0}$ – относительная толщина покрытия; k_a – поправочный множитель, α_1 , β_1 – эмпирические коэффициенты ($\alpha_1 = 0.61$, $\beta_1 = 0.1$).

Исследование зависимости адгезионной прочности σ_a , МПа, полиамида покрытий от эксплуатационных (внешних факторов) показало [8, 9], что при хранении их на воздухе

$$\sigma_a \approx 55.0 - 0.025\tau,$$

где τ – время хранения, сут; $k_\tau = 0.25$ МПа / сут; а при хранении в техническом масле уменьшается, приблизительно в 1.2 раза.

С увеличением температуры окружающей среды t , °C от 25.0°C адгезионная прочность σ_a уменьшается по закону, близкому к линейному:

$$\sigma_a \approx 32.0 - k_t (t - k_0) \quad (k_0 = 25^\circ\text{C}, k_t = 0.24 \text{ МПа}/^\circ\text{C}).$$

Известно, что большое влияние на адгезионную прочность полимерных покрытий оказывает агрессивная внешняя вреда. Так, в

зависимости от времени τ , сут пребывания полиамидного покрытия в воде адгезионная прочность его σ_a , МПа уменьшается по закону:

$$\sigma_a \approx 55.0 - k_b \tau \quad (k_b = 0.22 \text{ МПа/сут}).$$

Учитывая одновременно действующие факторы: время работы рассматриваемых покрытий и воздействие на них температуры окружающей среды, получим зависимость:

$$\bar{\sigma}_a = \bar{\sigma}_a(\bar{\tau}, \bar{t}) \approx k_\tau (k_0 - k_1 \bar{t}) (1 - \beta_1 \bar{\tau} + \beta_2 \bar{\tau}^2),$$

где $\bar{\sigma}_a = \sigma_a / \sigma_0$ ($\sigma_a = 55.0$ МПа), $\bar{t} = t / t_0$ ($t_0 = 25.0^\circ\text{C}$), $\bar{\tau} = \tau / \tau_0$ ($\tau_0 = 60.0$ сут) – безразмерные адгезия, температура и время; $k_0 = 1.19$, $k_1 = 0.19$; $\beta_1 = 0.2$, $\beta_2 = 0.06$, k_τ – корреляционный множитель.

Также интересен с практической точки зрения одновременный учет технологических и эксплуатационных факторов, например, толщины жидкого полимерного покрытия h_p и температуры окружающей среды t . Нетрудно убедиться, что в этом случае безразмерная адгезионная прочность $\bar{\sigma}_a = \sigma_a / \sigma_0$ ($\sigma_0 = 32.0$ МПа) будет:

$$\bar{\sigma}_a = \sigma_a(\bar{h}_p, \bar{t}) \approx k_h (b_0 + b_1 \bar{h}_p) (\beta_0 - \beta_1 \bar{t}).$$

Здесь $\bar{h}_p = h_p / h_0$ ($h_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ м), $\bar{t} = t / t_0$ ($t_0 = 25.0^\circ\text{C}$), $b_0 = -1.71$, $b_1 = 2.4$; $\beta_0 = 1.2$, $\beta_1 = 0.19$, k_h – поправочный множитель; безразмерные толщина покрытия, температура меняются, соответственно, в интервале $0.8 \leq \bar{h}_p \leq 1.2$, $0.8 \leq \bar{t} \leq 5.0$.

Полученные математические модели, установленные закономерности представляют широкие возможности для рационального выбора состава полимерных порошковых композиций, способов и режимов нанесения их на рабочие поверхности изделий, условий эксплуатации покрытий. Кроме того, они могут способствовать оценке ресурса покрытий, постановке и решению задач производственной оптимизации.

Литература

- Галимов Э.Р., Тукбаев Э.Е., Федяев В.Л. и др. Высокоэффективные технологии и оборудование для получения полимерных порошковых покрытий. Монография. – Казань: Изд-во АН РТ, 2016. – 250 с.
- Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
- Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 2003. – 392 с.
- Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. – Минск: Наука и техника, 2007. – 288 с.

5. Гимранов И.Р., Федяев В.Л. Методологический подход к оценке влияния пористости на эксплуатационные свойства функциональных порошковых покрытий // Вестник Югорского государственного университета. – 2021. – №3(62). – С. 11-18.
6. Федяев В.Л., Галимов Э.Р. и др. Многофакторная параметризация адгезионной прочности полимерных порошковых покрытий // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2023. – №3. – С. 62-69.
7. Барановская Л.П., Берненко Н.О. Зависимость адгезии покрытия от шероховатости // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2017. – Т. 2. – С. 760-762.
8. Федяев В.Л., Галимов Э.Р., Беляев А.В. Ресурс пористых технических материалов: монография. – Казань: Изд-во Академии наук РТ, 2022. – 136 с.
9. Соловьев А.А. Зависимость прочности адгезионных связей полиамидной матрицы от условий эксплуатации технологического оборудования // Труды СПбГМТУ. – 2022. – №1(1). – С. 56-67.

ADHESION OF POLYMER POWDER COATINGS

V.L. Fedyaev^{1,2}, I.V. Morenko¹, A.V. Belyaev²

¹*Institute of Mechanics and Mechanical Engineering of the Federal Research Center of the Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences
420111, Kazan, Lobachevsky St., 2/31*

²*Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev
420111, Kazan, K. Marx St., 10
e-mail: vlfed2020@gmail.com*

This article examines the mechanisms of adhesive bond formation at the interface between the substrate and the coating. A model of the adhesive intermediate layer is proposed, describing its structure and properties, which can be used to determine internal shrinkage and thermal stresses. The main patterns of changes in the adhesive strength of polymer powder coatings are established depending on initial, process, and operational factors, including the simultaneous action of several of these factors. Both data available in the scientific and technical literature and the results of experimental studies are used.

Key words: polymer powder coatings, adhesion, mathematical modeling, patterns.

ПРИМЕНЕНИЕ ПАКЕТА OPEN FOAM ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗРЯДА С ЖИДКИМИ СТРУЙНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Ф.К. Хайруллин, Ал.Ф. Гайсин, В.С. Желтухин

*ФГБОУ КНИТУ-КАИ Казанский национальный
исследовательский технический университет
420111, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 10
e-mail: khayrullin,farkhad@mail.ru*

Показана упрощённая модель в струйно-капельной форме разряда. Приведены основные этапы применения пакета Open FOAM для моделирования разряда с жидкими электродами.

Ключевые слова: Моделирование, пробой, струйное течение, жидкие электроды, разряд, сплошная среда, вычислительная гидродинамика.

1. Введение

Электрический разряд с жидкими электродами применяется в промышленности для поверхностной обработки перед формированием электрохимических покрытий и нанесением функциональных покрытий для получения материалов с заданными свойствами.

Для прогнозирования свойств материалов и понимания механизма воздействия разряда жидкими электродами на материал актуальной задачей является установление зависимости параметров разряда. Сложность данной задачи отражается в наличии трёх взаимодействующих сред: жидкости струи, плазмы парогазового разряда и окружающего нейтрального газа [1].

Кроме того, в плазме парогазового разряда жидкими электродами протекает не менее 624 плазмохимических реакций между возможными компонентами [2]. В настоящее время общая теория разряда с жидкими электродами не установлена [1].

Наиболее полное описание гидродинамической модели струйного разряда с жидкими электродами (рис.1) в диапазоне давлений $10^{-5} - 10^5$ Па, тока разряда $10^{-1} - 10$ А, напряжения $10^{-1} - 10$ кВ изложена в работе [1].

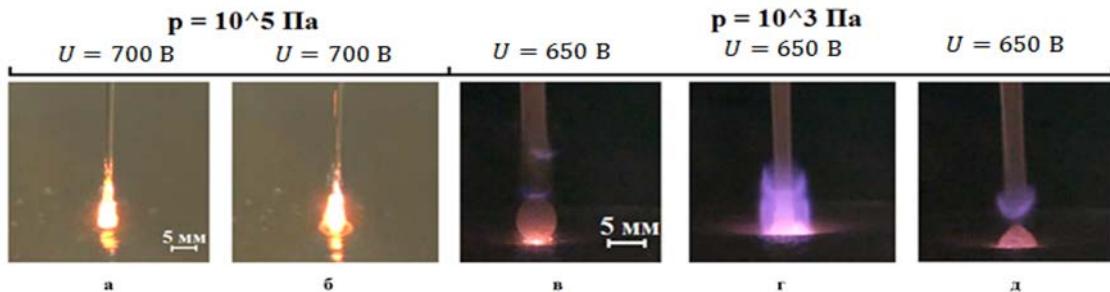


Рис. 1. Электрический разряд между струйным катодом и жидким анодом при различных токах и межэлектродных расстояниях

Данная модель является чрезвычайно сложной и далека еще от численной реализации.

2. Инструкции

Установка состоит из электролитической ванны, алюминиевой трубы и электролита. Принципиальная схема установки для случая катодного электролита представлена на рис.2.

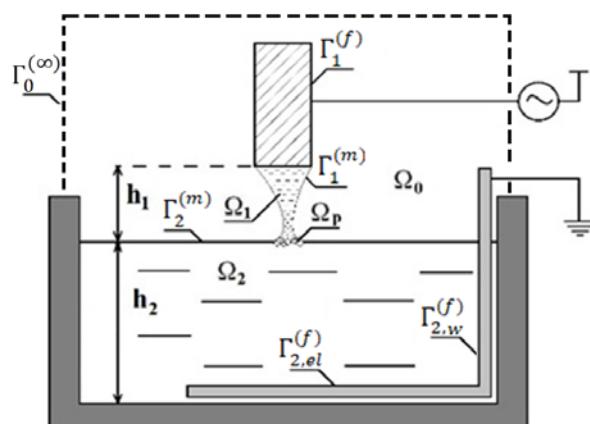


Рис.2 – Принципиальная схема установки

Для численной реализации математической модели струйного разряда с жидкими электродами рассмотрим упрощённую модель, реализация которой позволит передать основные свойства разряда на качественном уровне и позволит впоследствии построить численную модель, учитывающую основные процессы в разряде.

Для решения этой задачи используется открытая интегрируемая платформа для численного моделирования задач механики сплошных сред OpenFOAM (Open Source Field Operation And Manipulation).

1. Моделирование течения струи.

Рассмотрим течение электролита через отверстие небольшого диаметра под действием силы тяжести в двумерном приближении. В начальный момент времени вода начинает вытекать из отверстия, чтобы

заполнить ванну. Скорость входа воды на входном участке во входную камеру составляет 0,1 м/с. Случай представляет собой задачу со свободной поверхностью, в которой существует резкий переход между двумя жидкими и газообразной фазами [3].

Для моделирования этого явления применяется решатель *interFOAM solver* для двух несжимаемых жидкостей, определяющий межфазную границу с помощью метода VOF (Volume of Fluid – метод моделирования свободной поверхности), в котором в граничных ячейках определяется доля жидкой фазы [3].

Для описания течения жидкости используются модели Fluid Dynamics [4]. Для расчёта используется модель CFD (Computational Fluid Dynamics вычислительная гидродинамика).

Модель включает в себя следующие уравнения:

$$\rho_k \left[\frac{\partial V_k}{\partial t} + (V_k \cdot \nabla) V_k \right] = -\nabla p'_k + \eta_k V_k + g\rho_k + q_k E_k, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot V_k = 0, \text{ при } \square \Omega_k, k = 0, -2, -p \quad (2)$$

Здесь индекс k означает, что соответствующая величина определена в области Ω_k : ρ_k – плотность жидкости $V_k = V_{k,x}e_x + V_{k,y}e_y + V_{k,z}e_z$ – поле скоростей, e_x, e_y, e_z – его компоненты, e_x, e_y, e_z – орты системы координат, p'_k – суммарное (гидродинамическое и электрострикционное) давление, η_k – коэффициент динамической вязкости, g – ускорение силы тяжести, q_k – пространственный электрический заряд, E_k – напряженность электрического поля, $\square \Omega_k$ – радиус-вектор.

2. Моделирование пробоя.

Известно, что для пробоя необходимо наличие свободных (первичных) заряженных частиц и электрического поля, придающего им направленное движение [5].

В ранее проведенных исследованиях проведено обоснование механизма формирования кольцевых плазменных структур на базе экспериментальных и численных исследований [6]. Разряд возникает в местах сужения струи, либо перехода её в капельное течение в результате усиления электрического поля при уменьшении радиуса струи до 1 мм.

В работе [1] показано, что пробой возникает в месте сужения струи, или перехода ее в капельную фазу, где амплитуда плотности тока в струе достигает значений $10^6 A/m^2$, а напряженность электрического поля на поверхности струи превышает 10^9 В/м.

Для описания электрического поля может быть использована модель униполярно заряженной среды, состоящей из несущих жидкости, газа и

заряженных частиц одного знака [7]. Для упрощения не используются уравнения переходных процессов поля.

Физический механизм униполярно заряженной среды связан с электрохимическим процессом на заряженном электроде. На поверхности электрода образуются одноименно заряженные ионы и происходит инжекция ионов в среду за счёт электростатического отталкивания. Данная модель включает два параметра: подвижность ионов и объёмную концентрацию ионов на поверхности электрода. Система уравнений модели униполярно заряженной среды представлена в литературе [8].

В струйном разряде электрическое поле создается двумя источниками: разностью потенциалов между электродами и током заряженных частиц в струе. Поэтому для расчета электромагнитного поля необходимо использовать полную систему уравнений Максвелла [9].

$$\nabla \times H = j + \frac{\partial D}{\partial t}, \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \nabla \cdot \vec{D} = e(n_+ - n_-), \text{ при } r \square \Omega,$$

где n_+ – суммарная концентрация положительных ионов

n_- – суммарная концентрация отрицательных ионов

с материальными соотношениями $B = \mu_0 \mu H, D = \epsilon_0 \epsilon E$. Здесь B, H – векторы магнитной индукции и магнитной напряженности, ϵ_0, ϵ – электрическая постоянная и относительная диэлектрическая проницаемость электролита. Уравнение (4) дополняется уравнением сохранения заряда.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_i = W_i - \sum_m k_{im}^{(r)} n_i^+ n_m^-, \quad (4)$$

$$\text{где } j_i = e(Z_i n_i b_i E - D_i \nabla n_i + V n_i).$$

Для поддержания плазмы парогазового разряда в модель необходимо включить уравнение сохранения термической энергии [10].

$$\rho_k C_{p,k} \frac{\partial T_k}{\partial t} - \nabla (\lambda_{T,k} \nabla T_k - \rho_k C_{p,k} V_k T_k) = j \cdot E, \text{ при } r \square \Omega_k, k = 1, 2, \quad (5)$$

где $C_{p,k}$ – теплоемкость, $\lambda_{T,k}$ – теплопроводность, T_k – температура электролита в области Ω_k .

Таким образом, для разработки упрощённой математической модели разряда жидкими электродами учитываются следующие геометрические параметры: размеры ванны, размеры крана, скорость подачи электролита, расстояние от катода до поверхности электролита, радиус анода, расстояние от анода до поверхности электролита, напряжение на катоде, ток катода.

Литература

1. Гайсин А.Ф. «Электрические разряды высокочастотного и постоянного тока с жидкими и твёрдыми электродами». Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук, специальность 01.02.05, Казань, 2019.
2. Bruggeman P.G., Graves, D.B., Chang, H.W., Sakiyama, Y. (2012) «Plasma Chemistry Model of Surface Microdischarge in Humid Air and Dynamics of Reactive Neutral Species» // Journal of Physics D: Applied Physics, 45, 425201 «Journal of Physics D: Applied Physics» в 2012 году, том 45
3. Hemida, H. OpenFOAM tutorial: Free surface tutorial using interFoam and rasInterFoam. Göteborg 2008.
4. Jasak, H. «OpenFOAM: Open source CFD in research and industry», H. Jasak, «Международный журнал морской архитектуры и океанической инженерии», 2009. 1 (2), 89–94.
5. Yu.P. Raizer, J.E. Allen, V.I. Kisin, Gas discharge physics (Springer, Berlin, 1997).
6. Желтухин, В.С., Механизм пробоя высокочастотного разряда со струйными электролитическими электродами, В. С. Желтухин, Ал. Ф. Гайсин, С. Ю. Петряков. «Письма в ЖТФ», 48:17 (2022), 24–27.
7. Zhe Huang. OpenFOAM Simulation for Electromagnetic Problems. Göteborg. 2010.
8. Полянский, В. А. «Модели и задачи в электрогидродинамике», В. А. Полянский, И. Л. Панкратьева, «Учёные записки Казанского университета. Серия Физико-математические науки», 2015, том 157, номер 3, с. 21–33.
9. Chen, F. Francis. Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Plenum press. 1974.
10. Арцимович, Л.А. «Элементарная физика плазмы», Л.А. Арцимович «Московская типография №4 Атомиздат», Москва, 1969, издание третье.

APPLICATION OF THE OPEN FOAM PACKAGE FOR SIMULATION OF DISCHARGE WITH LIQUID JET ELECTRODES

F. Khairullin, Al. Gaisin, V. Zheltukhin

A.N. Tupolev's Kazan National Research Technical University
10, K. Marx St., Kazan, Russia 420111
e-mail: khayrullin.farkhad@mail.ru

A simplified model of a jet-drop discharge is shown. The main steps for using the Open FOAM package to simulate a discharge with liquid electrodes are presented.

Key words: Modeling, breakdown, jet flow, liquid electrodes, discharge, continuous medium, computational fluid dynamics.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАБОТКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

А.В. Чинилкин, Р.Ф. Ахвердиев, В.С. Желтухин

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Казань, ул. К.Маркса, 68
e-mail: Chinartem98@gmail.com*

Представлена математическая модель взаимодействия плазмы высокочастотного емкостного разряда при давлении от 13,3 до 133 Па с капиллярно-пористыми твердыми телами на примере кожи рыб.

Ключевые слова: высокочастотный емкостный разряд, пониженное давление, капиллярно-пористый материал, кожа рыб, математическая модель.

1. Введение

Плазма ВЧ-емкостного (ВЧЕ) разряда при частоте поля 13,56 МГц, давлении 13,3–133 Па, мощности разряда 0,5–5 кВт, расходе газа до 8000 ст. см³/мин (scsm) обладает уникальными возможностями модификации различных материалов, в том числе природных полимеров [1].

Одним из нетрадиционных видов кожевенного сырья являются шкуры морских и речных рыб (рис. 1). Обработка ВЧ-плазмой позволяет регулировать пористость рыбьей кожи и повышать прочность на разрыв в 1,1–2,0 раза [2].



a



b

Рис. 1. Внешний вид шкуры из кожи лосося (*a*) и нильского окуня (*b*).

Кожа из шкур рыб имеет особенности строения, отличающие ее от кожи из шкур млекопитающих. В коже рыб структурообразующим элементом дермы является глубокий слой, в котором наблюдается плотный массив соединительных тканей, представляющих собой горизонтальные волнообразные слои пучков коллагеновых волокон, которые прошаиваются пучками в вертикальном направлении. Этот слой имеет аркатурное строение, продольные и поперечные пучки коллагеновых волокон формируют дугообразный свод, поддерживаемый колоннами. В отличие от слабо ориентированной трехмерной сетки, как у млекопитающих, каркас дермы рыб образует строго ориентированную по трем взаимно перпендикулярных направлениях сеть.

Целью настоящей работы является создание математической модели и физического механизма плазменной обработки кожи рыб.

2. Физический механизм и математическая модель модификации покрытия потоком низкоэнергетичных ионов

Физический механизм модификации кожи высокочастотной плазмой пониженного давления заключается в следующем.

В плазме ВЧ-разряда у поверхности твердого тела имеют место два физических эффекта. Во-первых, кожа, как и любой другой материал в низкотемпературной плазме, заряжается отрицательно. Причиной этого эффекта является то, что подвижность электронов на 2 порядка выше подвижности ионов.

Во-вторых, вблизи поверхности образца образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной до 5 мм, потенциал которого находится в диапазоне от 50 до 100 В [1]. Причиной этого эффекта являются колебания электронного газа относительно малоподвижных ионов в осциллирующем электрическом поле. В результате на поверхность образца поступают постоянный поток ионов и импульсно-периодический поток электронов.

Характеристики ВЧЕ-разряда пониженного давления описываются системой уравнений, которая включает в себя уравнения баланса заряженных частиц, электронной и газовой температур, а также уравнение Пуассона для потенциала электрического поля [4]

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + \mu_e E n_e \right) = \nu_i n_e, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - \mu_i E n_i \right) = \nu_i n_e, \quad (2)$$

$$\frac{3}{2} \frac{\partial(kn_e T_e)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial x} - \frac{5}{2} k T_e \left(D_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + \mu_e E n_e \right) \right] + \frac{3}{2} k \delta \nu_c n_e (T_e - T_a) = \sigma E^2, \quad (3)$$

$$\frac{3}{2} c_p \frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial x} \right) + \frac{3}{2} k \delta \nu_c n_e (T_e - T_a) = j_i E, \quad (4)$$

$$-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{e}{\varepsilon_0} (n_i - n_e), \quad E = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (5)$$

Здесь n_e , n_i – концентрации электронов и ионов, соответственно, D_e , D_i – коэффициенты диффузии, μ_e , μ_i – подвижности, E , φ – напряженность и потенциал электрического поля, ν_i – частота ионизации, k – постоянная Больцмана, T_e , T_a – электронная и газовая температуры, λ_e , λ_a – коэффициенты теплопроводности электронного и атом-ионного газов, $\delta = m_e/m_a$ – доля энергии, передаваемая электронами атомам в упругих столкновениях, ν_c – частота упругих столкновений, j_i – ионный ток в плазме, e – элементарный электрический заряд, ε_0 , – электрическая постоянная.

Уравнения (1)-(5) описывают характеристики плазмы в межэлектродном промежутке. Для потенциала задаются нулевое значение на заземленном электроде $\varphi(\text{з.э.}) = 0$, на нагруженном электроде потенциал равен приложенному напряжению $\varphi(\text{н.э.}) = U \cos(\omega t)$, где $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, f – частота генератора. Для остальных переменных граничные и начальные условия зависят от мгновенного направления электрического поля у электродов и представлены в работе [4].

Ионы ускоряются в СПЗ до энергии $W_i = 50\text{-}100$ эВ. Попадая на поверхность образца, ионы передают эту энергию и энергию рекомбинации (15,76 эВ для ионов аргона) поверхности материала, модифицируя её.

Плотности поверхностного заряда, а также потенциал СПЗ на противоположных сторонах образца колеблются в противофазе друг с другом, создавая внутреннее электрическое поле E_{int} внутри капиллярно-пористого материала

$$E_{int} = \frac{V_f^1 - V_f^2}{h_b \varepsilon_b} + \frac{\sigma_s^1 - \sigma_s^2}{h_b \varepsilon_0 \varepsilon_b}. \quad (6)$$

Здесь h_b – толщина образца материала, ε_b – его относительная диэлектрическая проницаемость, V_f^1, V_f^2 – потенциалы СПЗ

противоположных сторон образца, σ_s^1, σ_s^2 - плотности поверхностных зарядов на этих сторонах.

Основой натуральной кожи является коллаген, который относится к полярным диэлектрикам, поэтому на внутренних поверхностях пор индуцируется связанный поверхностный заряд

$$\sigma' = \frac{\epsilon_0(\epsilon_b - 1)E_{int}}{\epsilon_b}. \quad (6)$$

Заряды противоположных сторон поры разного знака, поэтому внутри поры индуцируется локальное электрическое поле. Расчёты показали, что при энергии бомбардирующих ионов $W_i = 60$ эВ, плотности ионного тока на поверхность образца $J_i=0,5-1,5$ А/м², $h_b = 0,5$ мм, $\epsilon_b = 3-4,5$ значения $V_f = 12-20$ В, $\sigma_s = 0,3-0,7$ Кл/м², $E_{int} \sim 10^9-10^{10}$ В/м, $\sigma' = (2-3) \cdot 10^{-2}$ Кл/м². При напряженности локального электрического поля $E_{int} \geq 10^9$ В/м происходит автоэлектронная эмиссия, приводящая к образованию свободных электронов. Электроны ускоряются до энергии 5-9 эВ, в зависимости от относительной диэлектрической проницаемости кожи, которая отличается для разных видов рыб, к противоположной, положительно заряженной стенке (рис. 2).

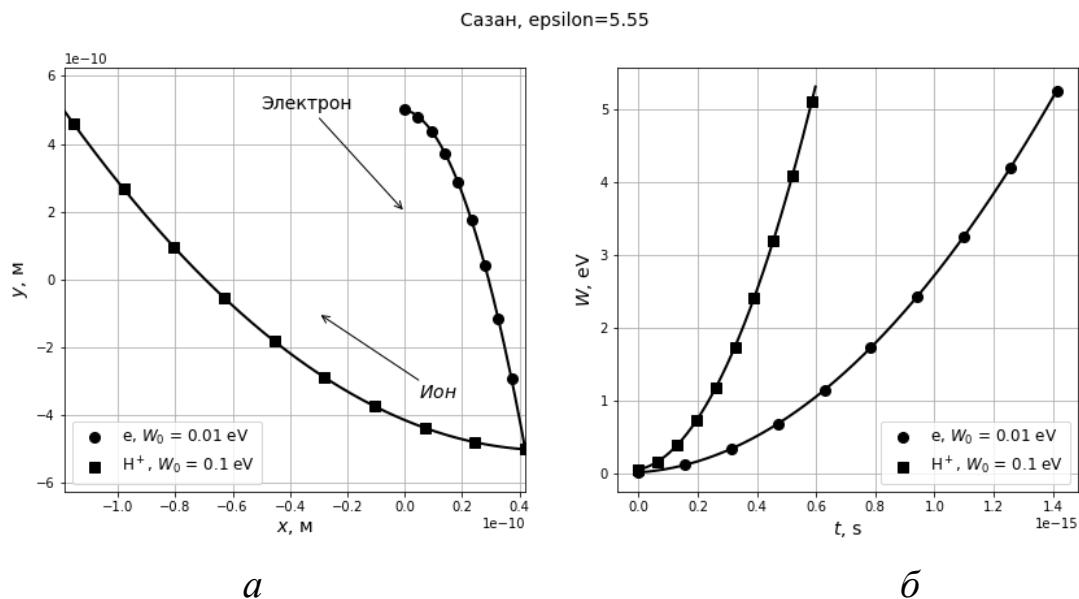


Рис. 2. Траектории (а) и энергии заряженных частиц заряженных частиц в поре.

Поступающие на поверхность поры электроны вызывают эффект электронно-стимулированную десорбцию (ЭСД) ионов, что приводит к появлению в поровом объеме свободных ионов. Эти ионы, в свою очередь, ускоряются к противоположной отрицательно заряженной стороне поры. Их рекомбинация на противоположной стенке с

выделением соответствующей энергии приводит к вторичной электронной эмиссии, конформационным изменениями и деструкции молекул коллагена.

Таким образом, при обработке кожи в емкостно-связанной плазме при пониженном давлении поддерживается каскад процессов автоэлектронной эмиссии и электронно-стимулированной десорбции. Деструкция и конформационные изменения молекул коллагена на внутренних поверхностях пор вследствие бомбардировки низкоэнергетическими ионами проявляется как модификация показателей объемных свойств кожи.

Литература

1. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов. Теория и практические приложения / И.Ш. Абдуллин [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. ун-та. 2000. – 348 с.
2. Ахвердиев, Р.Ф. Кожи нового поколения из шкур рыб / Р.Ф. Ахвердиев // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 5 (401). – С. 108-112
3. Рахматуллина, Г.Р., Ахвердиев Р.Ф., Низамова Д.К., Тихонова В.П. Физико-механические свойства натуральной кожи из шкур лососевых рыб с применением неравновесной низкотемпературной плазмы // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 22. – С. 91-92.

SIMULATION OF POROUS MATERIAL PROCESSING IN A HIGH-FREQUENCY LOW-PRESSURE DISCHARGE

A.V. Chinilkin, R.F. Akhverdiev, V.S. Zheltukhin

*Kazan National University of Research and Technology
420015, Kazan, K. Marx St., 68
e-mail: Chinartem98@gmail.com*

A mathematical model of the interaction of high-frequency capacitive discharge plasma at pressures ranging from 13.3 to 133 Pa with capillary-porous solids is presented, using fish skin as an example.

Key words: high-frequency capacitive discharge, low pressure, capillary-porous material, fish skin, mathematical model.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК МЕДИ И АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА ПЛЁНОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА ВОДОРОДА

М.И. Юрченков, А.Г. Иванов, А.А. Кулакова, П.А. Никурадзе, Д.А. Карпов

*АО «НИИЭФА» им. Д.В. Ефремова
196641, Санкт-Петербург, дорога на Металлострой, д.3
e-mail: yurchenkov@sintez.niiefa.spb.su*

Данная работа направлена на исследование влияния циклического нагрева медных и алюминиевых плёнок на их удельное электросопротивление. Полученные результаты испытаний показывают высокую стабильность параметров для алюминиевых плёнок.

Ключевые слова: резистивный нагрев, магнетронное распыление, плёночный аккумулятор водорода

1. Введение

Одна из ключевых проблем водородной энергетики – эффективное хранение и транспортировка водорода. Сложности, связанные с хранением водорода, обусловлены его низкой плотностью. Накопление и хранение водорода в металлогидридах – перспективная альтернатива классическим методам, так как в кристаллической решётке, например, гидрида магния содержание водорода больше (до $0,11 \text{ г}/\text{см}^3$), чем в жидком водороде ($0,07 \text{ г}/\text{см}^3$) [1,2]. Разработанный в АО «НИИЭФА» пленочный аккумулятор водорода (ПАВ) на основе гидридобразующих магний-никелевых плёнок демонстрирует высокие удельные энергетические характеристики [3,4]. Нагреватель в ПАВ – резистивный слой, от выбора материала и толщины которого зависят надёжность, рабочие параметры и удельные энергетические характеристики ПАВ [5]. Удельное электрическое сопротивление (УЭС) тонких плёнок отличается от УЭС массивного тела и зависит от метода и условий их осаждения.

Так, согласно источникам [6,7] разброс УЭС для медных плёнок составляет $2,3 \dots 5,9 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ($1,7 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ для массивного медного тела) и для алюминиевых плёнок [8,9] $4,39 \text{ мкОм}\cdot\text{см} \dots 6,4 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ($2,8 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ для массивного алюминиевого тела). При этом меньшим УЭС

соответствуют плёнки, нанесённые с большими температурами подложки или энергиями осаждаемых частиц, что способствует росту плёнок с большими размерами зёрен. Однако в работах отсутствуют данные по циклическим испытаниям плёнок при высоких плотностях тока и температуре (300 °C).

В данной работе исследовалось УЭС медных и алюминиевых плёнок разной толщины, нанесённых методами магнетронного распыления, а также их стабильность при циклическом резистивном нагреве для применения в ПАВ.

2. Исследование удельного сопротивления полученных плёнок

Эксперименты по получению плёнок из меди и алюминия проводились на напылительной установке НУДРОВИС при помощи магнетронов в режимах средней частоты и HiPIMS при следующих условиях: Мощность магнетронного распыления 500 Вт, рабочий газ – аргон, рабочее давление – 0,4 Па, подложка – полиимидная лента ПМ1-ЭУ толщиной 12,5мкм, намотанная на водоохлаждаемый барабан. В результате была получена серия из 12 образцов, УЭС которых измерялось при помощи 4x зондового измерителя сопротивления. Поскольку подложка распределена неравномерно относительно мишени, то сопротивление измерялось на разных участках ленты. На каждом участке (край, переходная область и середина намотки) производилось по 6 измерений. Расчет УЭС осуществляется по формуле:

$$\rho = R_{\square} * h_{\text{покр}} * 100$$

где R_{\square} – поверхностное сопротивление, $h_{\text{покр}}$ – средняя толщина покрытия, рассчитанная по массе.

Результаты измерения и расчета УЭС образцов из меди и алюминия различной толщины представлены в таблице ниже:

Таблица 1 – Удельное сопротивление плёнок

$\rho_{\text{ср}},$ МкОм*с М	$\rho_{\text{ср}}^*$ МкОм*с М	$\rho_{\text{пер}}$ МкОм*с М	Образец	$\rho_{\text{края}}$ МкОм*с М	$h_{\text{покр}},$ Мкм	Образец
3,82	3,23	3,94	Cu ₁	4,88	1,98	Cu ₁
4,73	3,9	4,94	Cu ₂	6,19	1,04	Cu ₂
4,81	3,83	4,73	Cu ₃	5,82	0,51	Cu ₃
4,33	3,71	–	Cu _{H1}	4,59	1,13	Cu _{H1}
3,71	2,92	3,34	Cu _{H2}	4,73	2,09	Cu _{H2}
4,54	3,84	4,43	Cu _{H3}	5,09	0,51	Cu _{H3}
6,31	5,31	7,11	Al ₁	7,66	0,42	Al ₁
5,29	4,26	4,93	Al ₂	6,69	1,07	Al ₂
4,63	3,73	–	Al ₃	5,49	2,11	Al ₃
5,35	4,55	5,31	Al _{H1}	6,18	1,03	Al _{H1}
4,63	3,77	4,13	Al _{H2}	5,98	2,36	Al _{H2}
4,89	4,19	4,88	Al _{H3}	5,59	0,51	Al _{H3}

3. Циклические испытания плёнок на стойкость к резистивному нагреву

После нанесения покрытий и измерения их УЭС, каждая плёнка проходит циклические испытания резистивного нагрева. Плёнка наматывается на вал, концы намотки подключены к электрической цепи. К краю намотки крепится термопара для контроля изменения температуры. При помощи измерителя импеданса фиксируется сопротивление плёнки. Вал с намоткой нагревается в течение пяти циклов на воздухе. Все испытания проходили при начальной температуре $T_0 = 25,5 \pm 0,2$ °C и конечной температуре $T_k = 250 \pm 1$ °C. Ниже представлены сводные таблицы с результатами циклических испытаний, а также сводные графики для каждой из плёнок:

Таблица 2 – Результаты циклических испытаний плёнок

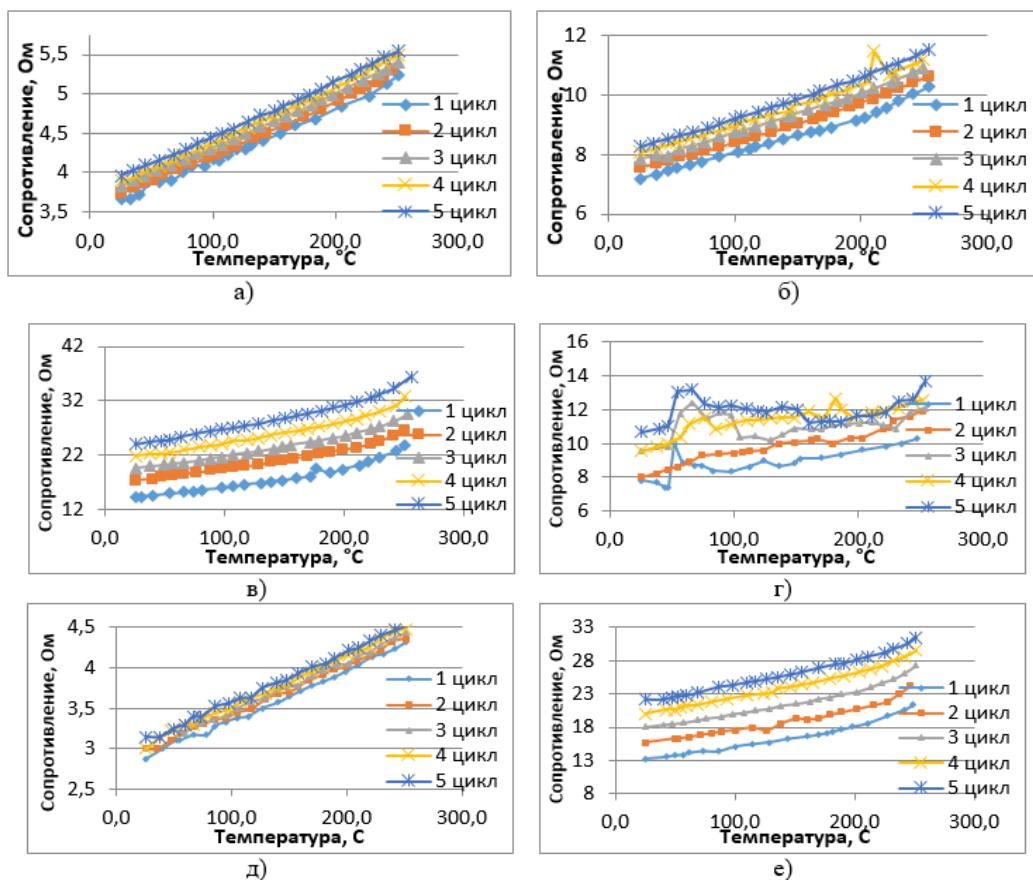


Рисунок 1 – зависимость величины сопротивления намотки с медной плёнкой от температуры в течение пяти циклов нагрева:
а) Cu₁, б) Cu₂, в) Cu₃, г) Cu_{Hi1}, д) Cu_{Hi2}, е) Cu_{Hi3}

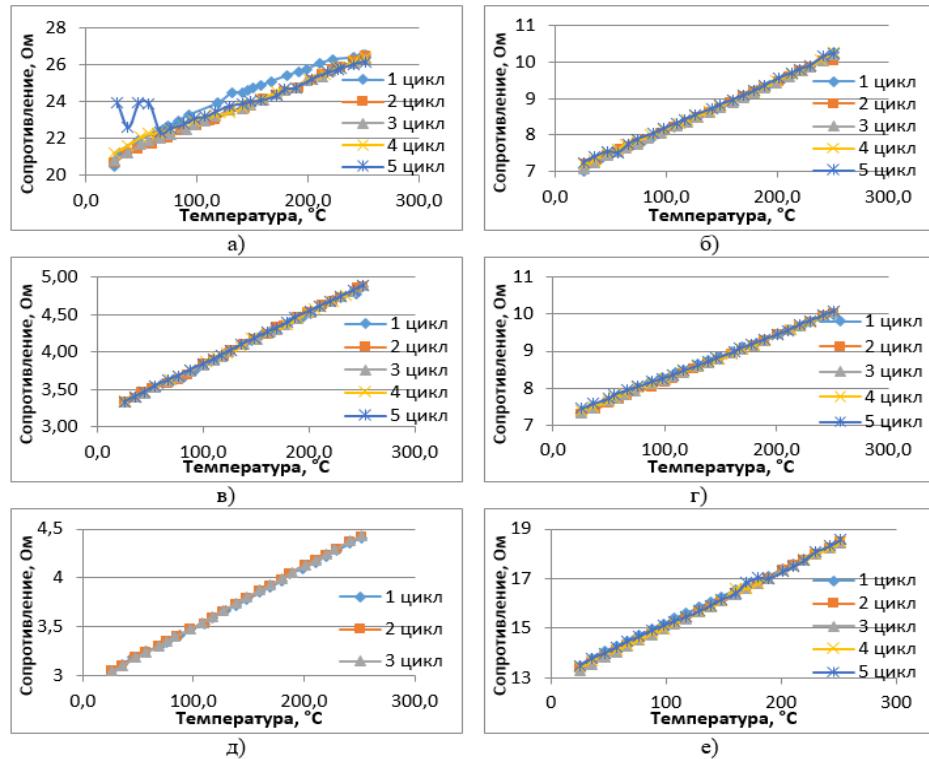


Рисунок 2 – зависимость величины сопротивления намотки с алюминиевой плёнкой от температуры в течение пяти циклов нагрева: а) Al₁, б) Al₂, в) Al₃, г) Al_{Hi1}, д) Al_{Hi2} е) Al_{Hi3}

4. Заключение

Нанесение плёнок из меди и алюминия с использованием различных режимов работы МРС не приводит к значительному изменению УЭС в лучшую сторону. Также режим работы МРС не влияет на изменение сопротивления резистивного нагревателя в процессе его циклического нагрева. Удельное сопротивление пленок из меди и алюминия соответствует значениям, найденным в литературных источниках

Стоит отметить стабильность работы резистивного нагревателя на основе алюминиевых плёнок по сравнению с медными пленками при прочих равных условиях. Это может быть связано с тем, что плёнки из алюминия менее активно взаимодействуют с окружающей средой (меньше окисляются из-за тонкой оксидной плёнки на поверхности), в то время как плёнки из меди активно окисляются на воздухе при их циклическом нагреве.

Литература

4. V. A. Yartys, et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future // Int. J. Hydrot. Energy. 2019. Vol. 44, Issue 15. Pp. 7809–7859.
5. D. Korablov, O. Bezdorozhev, V. Yartys, Yu. Solonin. Mg-based composites as effective materials for storage and generation of hydrogen for FC applications // In book: Hydrogen based energy storage: status and recent developments, 2021. Pp. 53–80.
6. D. A. Karpov, A. G. Ivanov, E. S. Chebukov, M. I. Yurchenkov. Investigation of Microscale Periodic Ni-Mg-Ni-Mg Film Structures as Metal-Hydride Hydrogen Accumulators // Hydrogen. 2023. Vol. 4, Issue 2. Pp. 226-236.
7. Ivanov AG, Karpov DA, Chebukov ES, Yurchenkov MI. Investigation of multilayer Ni-Mg-Ni-Mg film structures and development of a prototype of film metal-hydride hydrogen accumulator. Clean Energy Science and Technology. 2025; 3(3): 374.
8. A. G. Ivanov, D. A. Karpov, et al. Study of Specific Energy Characteristics and Testing of a Film Hydrogen Storage Heated by a Resistive Copper Layer // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2025. Vol. 18, no. 2. P. 5–18.
9. B. C. Johnson Electrical resistivity of copper and nickel thin-film interconnections // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67, Issue 6. Pp. 3018–3024.
10. Z. Gao, C. Zhang and et., Nucleation and growth of low resistivity copper thin films on polyimide substrates by low-temperature atomic layer deposition, Applied Surface Science Volume 638, 30 November 2023, 158072.

- 11.M. Pakhuruddin, K. Ibrahim and A. Aziz, Properties of Aluminium Thin Films on Polyimide Plastics as Back Contacts in Thin Film Silicon Solar Cells, Advanced Materials Research Vol 620 (2013) pp 474-479
12. J. Martinez-Quijada et al., Fabrication and characterization of aluminum thin film heaters and temperature sensors on a photopolymer for lab-on-chip systems, Sensors and Actuators A 193 (2013) 170– 181.

INVESTIGATION OF THIN FILMS OF COPPER AND ALUMINUM FOR RESISTIVE HEATING OF A HYDROGEN FILM ACCUMULATOR

M.I. Yurchenkov, A.G. Ivanov, A.A. Kulakova, P.A. Nikuradze, D.A. Karpov

*JSC "NIIEFA" D.V. Efremov
196641, Saint-Petersburg, Doroga na Metallostroy 3b
e-mail: yurchenkov@sintez.niiefa.spb.su*

This work is aimed at investigating the effect of cyclic heating of copper and aluminum films on their electrical resistivity. The test results obtained show a high stability of the parameters for aluminum films.

Key words: resistive heating, magnetron sputtering, hydrogen film Accumulator

КОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

А.А. Юсупова, С.С. Виноградова

ФГБОУ ВО «КНИТУ»

*420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
e-mail: matveevaalexandra1@yandex.ru*

Аннотация статьи. Для модификации металлов и сплавов используют различные методы обработки, такие как химическое и физическое осаждение из паровой фазы, химическое травление, электроосаждение или нанесение из неравновесных газовых сред, особенно газообразной плазмы. Несмотря на активное изучение этих процессов, фундаментальные аспекты взаимодействия ионизированных газовых сред с кристаллической решёткой материалов требуют дополнительных исследований. Электрохимическая модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием усиливает диффузию азота в поверхностный слой и является эффективным способом повышения износостойкости и коррозионной стойкости.

Ключевые слова: Локальная коррозия, плазменное азотирование, питтинг, диффузия, микротвёрдость.

Введение

Методы обработки поверхности играют ключевую роль в поведении локальной коррозии нержавеющих сталей: гладкие поверхности с однородным пассивным слоем обладают лучшей коррозионной стойкостью. Вопросы модификации поверхности стали очень актуальны, поскольку свойства поверхности обычно неудовлетворительны с точки зрения смачиваемости, адгезии, коррозионной стойкости [1].

Для модификации металлов и сплавов используют различные методы обработки, такие как химическое и физическое осаждение из паровой фазы, химическое травление, электроосаждение или нанесение из неравновесных газовых сред, особенно газообразной плазмы. Несмотря на активные исследования этих методов, механизмы взаимодействия между реакционноспособными газообразными частицами и твердыми материалами все еще недостаточно понятны. Это особенно актуально для плазменных технологий, где высокая реакционная способность среды усложняет моделирование физико-химических процессов на границе раздела фаз [2,3].

Основная часть

Задача повышения коррозионной стойкости остро стоит у медицинских инструментов. Например, микрохирургические инструменты применяются в операциях на артериях и венах, в том числе мелких пластических операциях, попадание в рану остатков коррозии может вызвать осложнения, кроме того не малую роль в задачах повышения коррозионной стойкости этих инструментов играет их высокая стоимость.

Плазменное азотирование является одним из наиболее широко используемых передовых методов модификации поверхности, применяемых к сталпиттингов [4]. Азотированием представляет собой химико-термическую модификацию поверхностного слоя металлов, за счет создания диффузационного насыщения поверхностного слоя стали азотом при. Традиционно азотирование проводится при 500-600°C (низкотемпературное азотирование). В последние годы все шире применяется высокотемпературное азотирование (600-1200 °C) ферритных и аустенитных сталей и тугоплавких металлов (Ti, Mo, Nb, V и др.). Результатом азотирования стала является повышение твердости на поверхности, не изменяющуюся при нагреве до 400-450 °C; износостойкости и низкую склонность к задиркам; предел выносливости; кавитационной стойкости; сопротивляемости к коррозии в атмосфере, пресной воде и паре [5].

Для обработки поверхностей из аустенитных нержавеющих сталей разработан новый процесс обработки поверхности плазмой для достижения комбинированного повышения износостойкости и коррозионной стойкости. В процессе используется углерод в качестве основного легирующего вещества в тлеющем разряде плазмы, способствующего диффузии углерода на поверхности различных аустенитных нержавеющих сталей и образованию слоя без осадка, перенасыщенного углеродом при относительно низких температурах. Этот процесс низкотемпературного плазменного поверхностного легирования позволяет получить поверхностный слой толщиной в несколько десятков микрометров, который обладает высокой твердостью в сочетании с отличной износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Электрохимическая модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием усиливает диффузию азота в поверхностный слой и является эффективным способом повышения износостойкости и коррозионной стойкости [6].

Результаты и их обсуждение

В сочетании с ВЧИ плазменной модификации, в условиях длительной поляризации образцов наложение переменной составляющей приводит к стабилизации пограничного режима растворения и периодическому появлению, и пассивации макропиттингов при котором автоколебательный режим сменяется пограничным режимом растворения, в котором наблюдаются колебания по верхней и нижней границам пакета изменения потенциала, что, как и в случае гальваностатической поляризации, связано с процессами формирования, развития и пассивации макропиттингов, протекающих в течение нескольких циклов поляризации.

Изменение состояния поверхности под действием наложенного переменного тока приводит к изменению свойств поверхностного слоя и как показали результаты исследования поверхность нержавеющей стали становится более восприимчивой к плазменному воздействию, что не только ускоряет процесс диффузии азота при пониженных температурах, но и позволяет увеличить толщину диффузионного покрытия с более высокими показателями коррозионной стойкости.

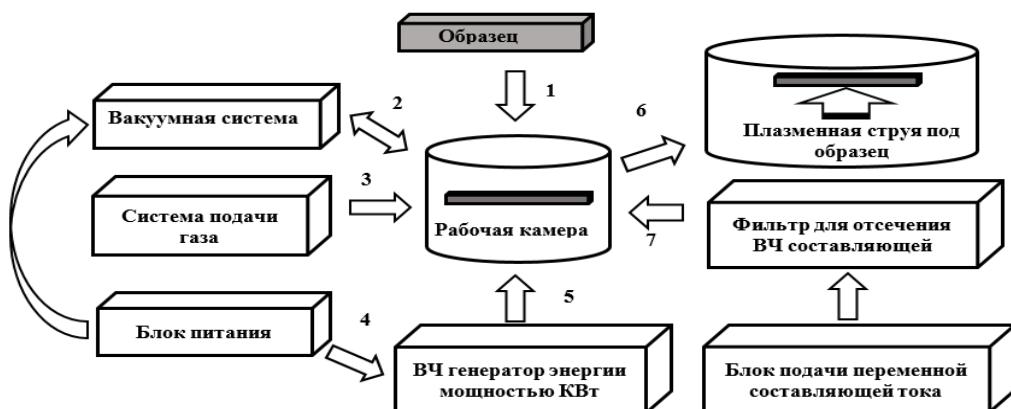


Рис. 1 Общая схема комбинированного метода электрохимической модификации и низкотемпературной плазменной обработки

Образцы были помещены в технологическую камеру (рис. 1, позиция 1). Затем камеру закрыли и вакуумировали до давления 10 Па (позиция 2), после чего пустили технологический газ (N₂, позиция 3) для достижения показателей давления 2 Па. Затем была включена подача напряжения на образец через фильтр ВЧ-токов переменной составляющей тока от потенциостата (позиция 7) на блок питания (позиция 4) на ВЧ генератор (позиция 5). Плавная регулировка тока анода генераторной и лампы и напряжение на аноде генераторной лампы (позиция 5). Обработка, позволяющая варьировать мощность в разряде от 0,5 до 3 кВт, длилась 60 мин (позиция 6). После обработки образец охлаждали в

защитной среде; он был удален из держателя после разгерметизации рабочей камеры.

Коррозионные испытания проводили по методикам ГОСТ 19126-2007 Инструменты медицинские металлические, ГОСТ 9.912-89 Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.

Данные методы обработки были реализованы на образцах (рис. 2):

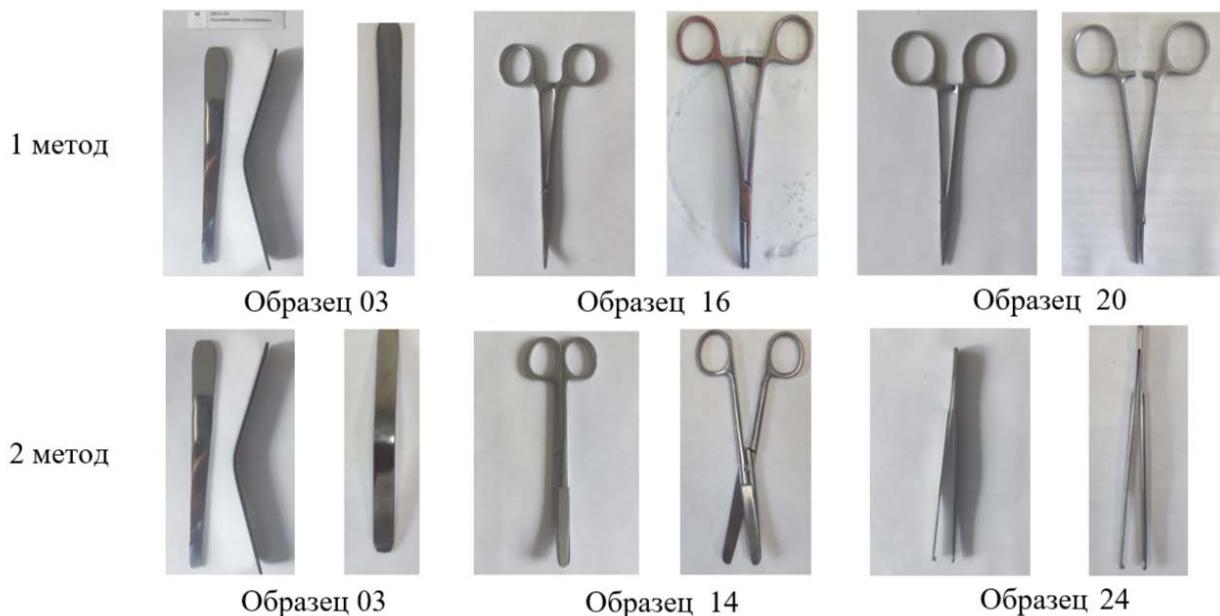


Рис. 2 Образцы медицинских инструментов до и после коррозионных испытаний

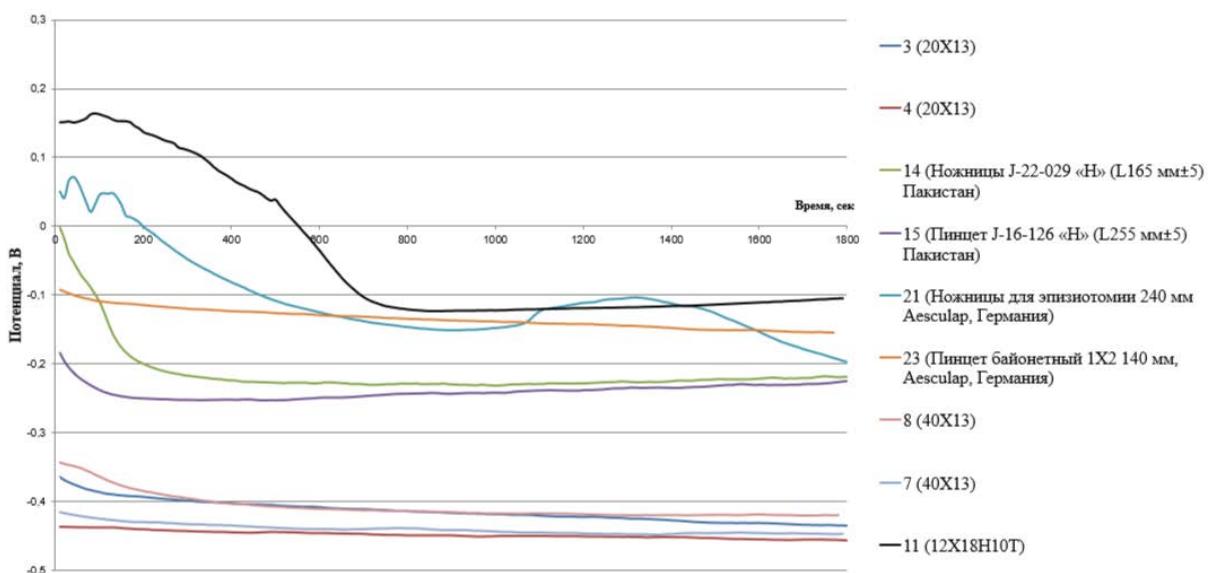


Рис. 3 Коррозионный потенциал исследуемых образцов

На изолированном металлическом электроде (рис. 3) одновременно с одинаковой скоростью протекает анодная и катодная реакции, что называется сопряжёнными электродными реакциями. В сопряженной системе две электродные реакции взаимодействуют друг с другом, и когда потенциалы электродов равны, они не изменяются со временем. Чем более положительнее потенциал коррозии, тем труднее терять электроны и

подвергаться коррозии, что указывает на лучшую коррозионную стойкость материала.

Наиболее положительный потенциал коррозии наблюдали у образца 11 из стали 12Х18Н10Т ($E_{corr} = -0.1$ В), это связано с наличием в его составе дополнительных легирующих элементов - никеля (10%) и титана (менее 1%), которые вызывают образование устойчивой пассивной пленки на поверхности.

Остальные образцы относятся к жаропрочным хромистым сталям мартенситного класса. Данные стали имеют сниженное содержания хрома, поэтому сплав может эффективно упрочняться с помощью обычных методов термической обработки, включающих получение мартенситной структуры с последующим доводом до необходимого уровня в соответствии с техническими требованиями.

Литература

1. Saldana-Robles, Alberto. Influence of ball-burnishing on roughness, hardness and corrosion resistance of AISI 1045 steel / A. Saldana-Robels, H. Plascencia-Mora, E. Aguilera-Gomes, A. Marques-Herrera, J. Diosdado-De la Pena // Surface and Coating, Technology. – V. 339. – P. 191-198
2. Rius-Ayra, O. Surface Modification of Metals and Alloys / Rius-Ayra, O., Llorca-Osern, N. // Coatings. – 2021. – 11. – P.260.
3. Toth, L. Surface roughness effect in the case of welded stainless steel corrosion resistance / L.Toth, F.Haraszti, T.Kovacs // Acta Materialia Transylvanica – 2018. – V. 1, №.1. – P. 53-56.
4. Toshioka, N. Surface – modified layer by plasma nitriding using chromium screen / N. Toshioka, A.Nishimoto // Materials Transactions. – 2020. – P.202-208.
5. Yanxiang, F. Research of the NTP oxidation effect on HgO / F. Yanxiang, Ch. Yang, Y. Lianquing // Environmental Engineering. – 2017. – 136. – 35(3). – P. 82-86.
6. Виноградова С.С. Коррозионно-электрохимическое поведение сталей 08Х221Н6М2Т и 12Х18Н10Т в условиях гальванодинамической поляризации / И.О. Исхакова, С.С. Виноградова, В.И. Харламов // Вестник Казан. Технол. ун.-та. – 2012. – Т.15, № 23. – С.69-70.

COMPLEX MODERNIZATION OF THE SURFACE LAYER OF CHROMIUM-NICKEL STEELS

A.A. Yusupova, S.S. Vinogradova

*KNRTU
420015 Kazan, 68 Karl Marx street
e-mail: matveevaalexandra1@yandex.ru*

Various processing methods, such as chemical and physical vapor deposition, chemical etching, electrodeposition, and deposition from non-equilibrium gaseous media, particularly gaseous plasma, are used to modify metals and alloys. Despite the extensive research on these processes, the fundamental aspects of the interaction between ionized gaseous media and the crystal lattice of materials require further investigation. Electrochemical surface modification, combined with low-temperature plasma nitriding, enhances the diffusion of nitrogen into the surface layer and provides an effective method for improving wear resistance and corrosion resistance.

Key words: Local corrosion, plasma nitriding, pitting, diffusion, microhardness.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.К. Минабутдинов¹, Л.Н. Кашапов², М.М. Ямалеев³,
Е.А. Гребенщиков⁴, Л.Н. Лукашкин⁵, И.Ю. Гилев⁵

¹ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Россия

² Институт прикладных исследований АН РТ, Россия

³ Институт механики и машиностроения КазНЦ РАН, Россия

⁴Березниковский филиал ФГАОУ ВО «Пермский национальный
политехнический университет», Россия

⁵ ООО «Центр дефектоскопии и сварки», Россия

e-mail: kashlenar@gmail.com

Представлен электрохимический подход к получению мелкодисперсных порошков оксидов железа с использованием насыпных биполярных электродов и импульсного/реверсивного питания. Описаны ключевые стадии процесса (анодное растворение, гидролиз, фильтрация, промывка, сушка и прокаливание), факторы, влияющие на дисперсность и фазовый состав (плотность тока, температура, pH, время электролиза), а также конструктивные решения по фильтрации и термообработке. По результатам гранулометрии для электролита на основе NH₄Cl достигнута средняя дисперсность D(4,3) ≈ 2,18 мкм; обсуждены вопросы пассивации и пути её снижения за счёт состава электролита и режимов тока.

Ключевые слова: электролиз, оксиды железа, мелкодисперсные порошки, насыпные электроды, пассивация, импульсный ток, реверсирование тока, фильтрация, листовой фильтр, шнековая сушилка, прокаливание, гранулометрия, NH₄Cl, D(4,3) 2,18 мкм, пигменты.

1. Введение

Мелкодисперсные порошки используются в различных отраслях народного хозяйства. Оксид кремния в резинотехнической, шинной, лакокрасочной, строительной отраслях, медицине. Оксид титана в лакокрасочной отрасли, оксиды железа в лакокрасочной, строительной отраслях. Оксиды разных металлов в металлургии, машиностроении, хим. промышленности, лакокрасочной отрасли. Органические порошки в химической промышленности, при производстве композитных материалов. Широкое применение нашли в аддитивных технологиях.

2. Теоретические основы процесса

Электрохимический способ получения мелкодисперсных порошков оксида железа может включать в себя несколько стадий – электрохимическое растворение железа, фильтрование и промывка осадка, сушка, прокаливание. Возможная структурная схема производства показана на рисунке 1.

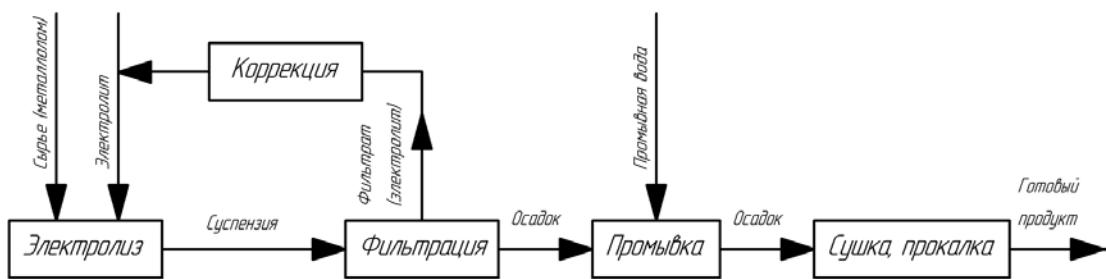
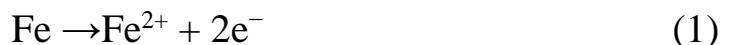


Рисунок 1 - Структурная схема электрохимического способа получения порошков оксида железа

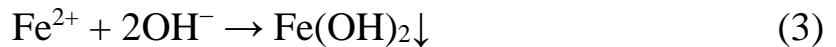
На первой стадии происходит контролируемое анодное растворение железа с последующим гидролизом и образованием оксидных соединений. На аноде происходит реакция, которую в общем виде можно записать как:



на катоде при этом происходит восстановление водорода:



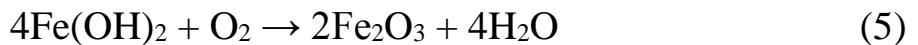
После анодного растворения ионы железа Fe^{2+} взаимодействуют с гидроксид-ионами:



Образовавшийся гидроксид железа может окисляться растворенным в растворе электролита кислородом до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



а также до Fe_2O_3 или Fe_3O_4 [1]:



На свойства получаемых порошков оказывают влияние ряд параметров. Плотность тока – влияет на скорость растворения железа, размер и морфологию получаемых частиц. Температура электролита – также влияет на скорость растворения, выход по току, может изменить фазовый состав образующегося осадка. pH среды – тип образующегося оксида. Время электролиза – размер частиц, фазовый состав, кристалличность, агломерацию частиц [2].

На второй стадии происходит фильтрация полученной в результате электролиза суспензии. Фильтрация может быть осуществлена различными способами – с использованием нутч-, друк-, барабанных, листовых фильтров, пресс-фильтрах, а также в фильтрующих центрифугах.

После фильтрации в осадке содержатся остатки электролита и на третьей стадии – промывке происходит их окончательное удаление. Промывка может осуществляться как в отдельных аппаратах, путем многократной репульпации с последующей фильтрацией, так и непосредственно на фильтрах, используемых на предыдущей стадии.

Стадия сушки и прокалки представляет собой термическую обработку осадка при температурах до 700°C с целью удаления излишней влаги, декомпозиции остатков гидроксидов и получения стабильной оксидной формы железа [2].

При нагревании содержащиеся в осадке гидроксиды разлагаются по реакциям:



В результате прокаливания образуется в основном гематит (Fe_2O_3). Также прокаливание позволяет увеличить размер частиц оксида железа, увеличивая его плотность и уменьшая удельную поверхность. Кроме того, прокаливание позволяет регулировать маслодемкость получающихся порошков и устойчивость к действию ультрафиолетового излучения [2].

3. Материалы и методы

В качестве сырья для производства мелкодисперсных порошков экономически привлекательно использовать насыпные электроды из недорогих материалов, например, металлокорд от автомобильных покрышек, стружку, образующуюся при работе металлообрабатывающих станков, железный огневой рез, скрап metallurgических и литейных

производств, просечка штамповочных производств, обрезь механообрабатывающих производств, отработанная дробь дробеструйной очистки. Но при всей экономической привлекательности, применение такого сырья ставит ряд проблем – главная из которых – наличие промежутков между частицами, в которых возникают паразитные токи утечки, кроме того плохой межчастичный контакт, неравномерное растворение из-за неоднородности формы и плотности засыпки, осыпание частиц снижают общую эффективность процесса. Анодная пассивация железа также представляет значительную проблему, так как в результате этого процесса материал анодов переходит в пассивную форму и процесс растворения замедляется или останавливается вовсе. [3]

Одним из способов снижения доли паразитных токов является применение источников питания с прямоугольной формой тока частотой единиц и десятков килогерц. В этом случае во время импульса происходит частичная зарядка емкости двойного электрического слоя, а во время бестоковой паузы его разрядка через электролит. В результате снижается общий импеданс участка электрод-электролит и снижается доля токов утечки в общем токе протекающем через электролизер.

Для предотвращения пассивации анодов возможно применение следующих способов способных нарушать целостность пассивной пленки – добавление в состав электролита хлорид ионов Cl^- , использование импульсного тока, реверсирование тока, а также задание плотности тока сдвигающие уровни электродного потенциала выше или ниже уровня пассивности железа [3].

Для реализации целей настоящего исследования была собрана опытная установка включающая все стадии производственного цикла.

4. Электролизер и источник питания

На рисунке 2 показан эскиз электролизера.

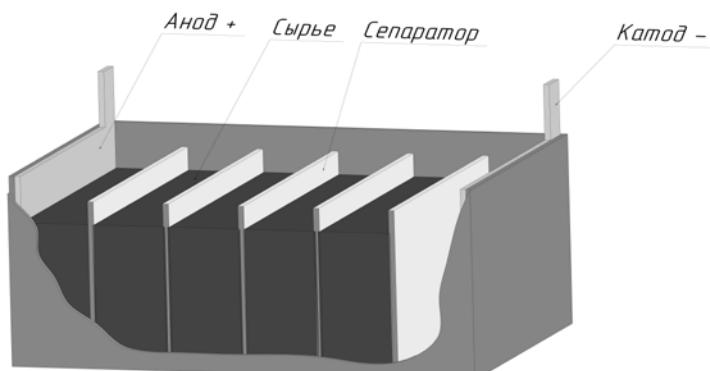


Рисунок 2 – Электролизер

Электролизер выполнен в виде прямоугольной емкости из полипропилена и состоит из пяти камер разделенных ячеистыми сепараторами, изготовленными из того же материала. Камеры заполняются кусковым сырьем и служат в качестве насыпных биполярных электродов. По краям располагаются токоподводящие электроды из листовой стали марки Ст3. При подаче электрического тока насыпные электроды поляризуются и на положительно поляризованных поверхностях проходит электрохимическая реакция 1, а на отрицательно поляризованных реакция 2. В межэлектродном объеме ячеистых сепараторов происходит реакция гидролиза 3. Для питания электролизера используется источник тока с широтно импульсным регулятором, позволяющим поддерживать заданное действующее значение тока.

Для работы в режиме реверсирования тока используется два таких источника и схема тиристорного коммутатора, модель которого в программе LTSpice IV показана на рисунке 3, где источники тока упрощенно моделируются элементами V1, I1, V2, I2, электролизер Rn, силовые тиристорные ключи U5, U6, запирающие тиристорные ключи U1, U2, емкости обеспечивающие запирающий импульс C1, C2, цепочка заряда емкостей – D1, D2.

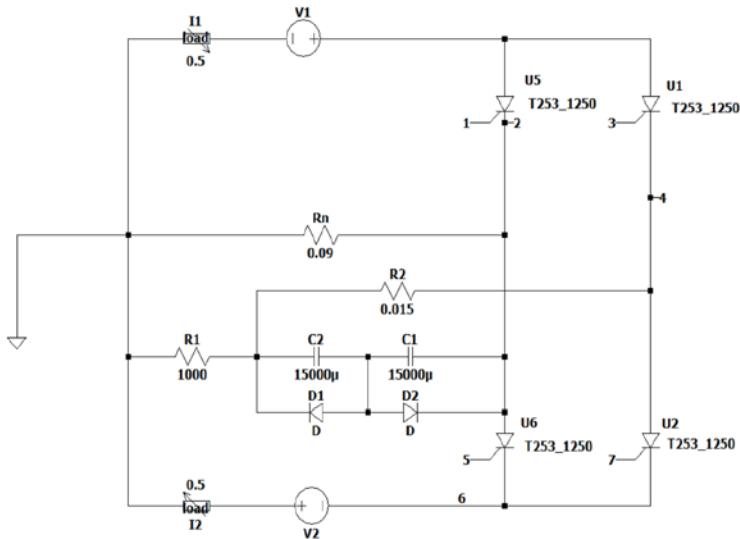


Рисунок 3 – Модель тиристорного коммутатора в программе LTSpice IV

5. Выбор электролита

Работа по получению мелкодисперсных порошков оксидов железа электролитическим методом началась с выбора электролита.

1. Первым был применен раствор концентрацией NaCl 250 г/л. ввиду его дешевизны и низкой температурой кристаллизации до -100°C. Недостатки выявились в виде солевого налета на электрооборудовании,

что выводило его из строя. Также полученный продукт имел плохую диспергируемость.

2. При использовании раствора NH_4SO_4 выявились недостатки: нестабильный выход продукта по току и высокий уровень выхода аммиака NH_3 в атмосферу, а также быстрая кристаллизация раствора электролита с продуктом.

3. При применении раствора сульфата натрия Na_2SO_4 при концентрациях от 60 до 160 г/л раствор также быстро кристаллизовался при положительных температурах меньше 50°C.

4. При смешивании растворов $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ в соотношении 70%+30% общей концентрацией 100 г/л кристаллизация при температуре выше 0°C уменьшилась.

Недостатком всех растворов сульфатов явилось восстановление металлического железа на катодах, а также все перечисленные растворы электролитов не дают нужной дисперсности порошков имея диапазон от 0,1 мкм до 100 мкм и более.

5. При применении раствора NH_4Cl получились требуемые результаты по дисперсности.

На рисунке 4 показаны результаты гранулометрического анализа, средний размер частиц 2,18 мкм, процесс электролиза не дает вредных выбросов в атмосферу.

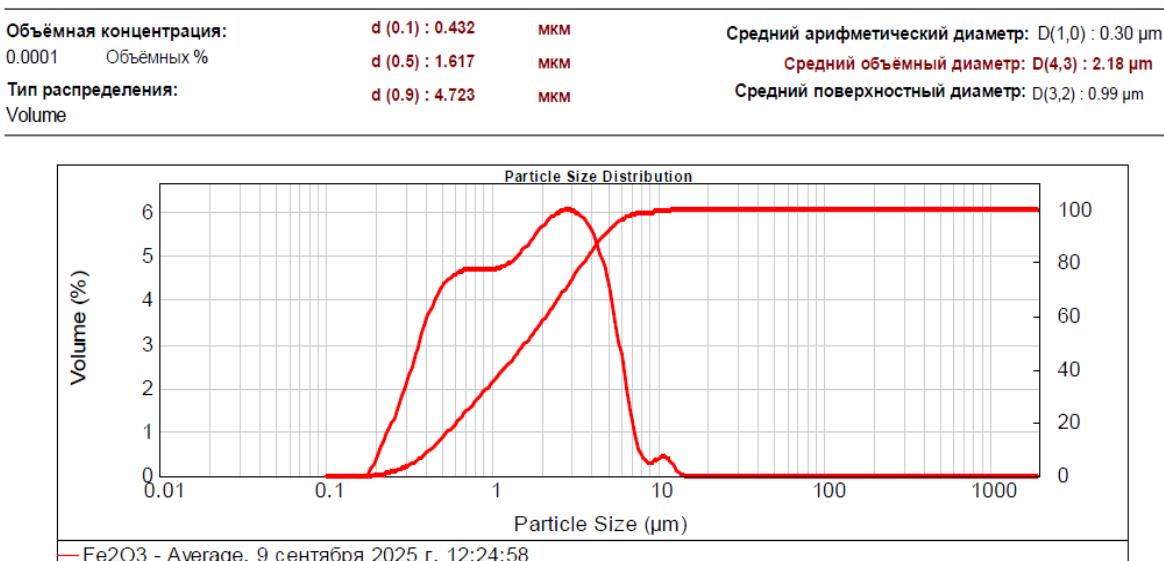


Рисунок 4 – Диаграмма распределения частиц оксида железа (III). Анализ образца проводился на приборе Malvern Mastersizer 2000.

6. Выбор сырья

При выборе сырья опробованы различные варианты – металлом, металлическая стружка после токарных станков, проволока от автомобильных шин, различные отходы металлургических заводов и отходов металлообработки плазмой. Выбор сырья обусловлен экономической составляющей, а также размером и формой электролизеров. Наибольшее предпочтение отдается сырью с наименьшей подготовкой и стабильными характеристиками, а также оптимальной ценой.

7. Листовой фильтр

Для фильтрации получаемой суспензии выбран листовой фильтр, эскизное изображение которого показано на рисунке 5. Фильтр конструктивно выполнен в виде рамы, на которой параллельно расположены фильтр-элементы. Фильтр-элементы представляют собой сетчатые рамки обтянутые фильтровальной тканью. Пространство под рамками соединено с системой вакууммирования. Для фильтрования суспензии вся рама помещается в фильтровальную камеру и включается вакуум-насос. Под воздействием вакуума жидкость проходит через фильтрующую ткань и отводится в специальную емкость. Твердые частицы оседают на внешней поверхности рамок. Промывка также производится на листовом фильтре. Для этого конструкция перемещается в емкость с промывной водой и снова включается вакуумный насос. Промывная вода отводится в другую емкость. Далее слой промытого осадка механически удаляется с ткани и поступает на этап сушки и прокаливания.

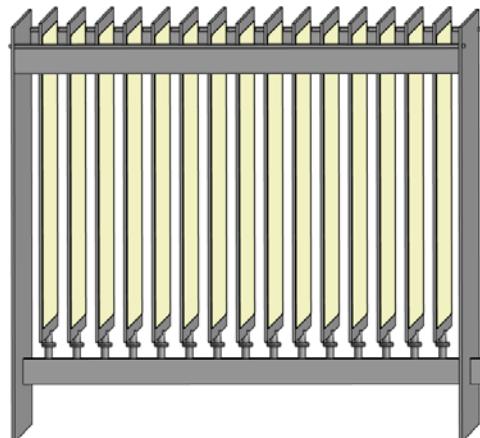


Рисунок 5 – Эскиз листового фильтра

8. Шнековая сушилка

Для сушки и прокалки используется шнековая сушилка схема, которой показана на рисунке 6. Сушилка позволяет сушить и прокаливать продукт при температуре до 400°C. Скорость прохождения продукта через сушилку регулируется частотой вращения шнека при помощи ЧРП.

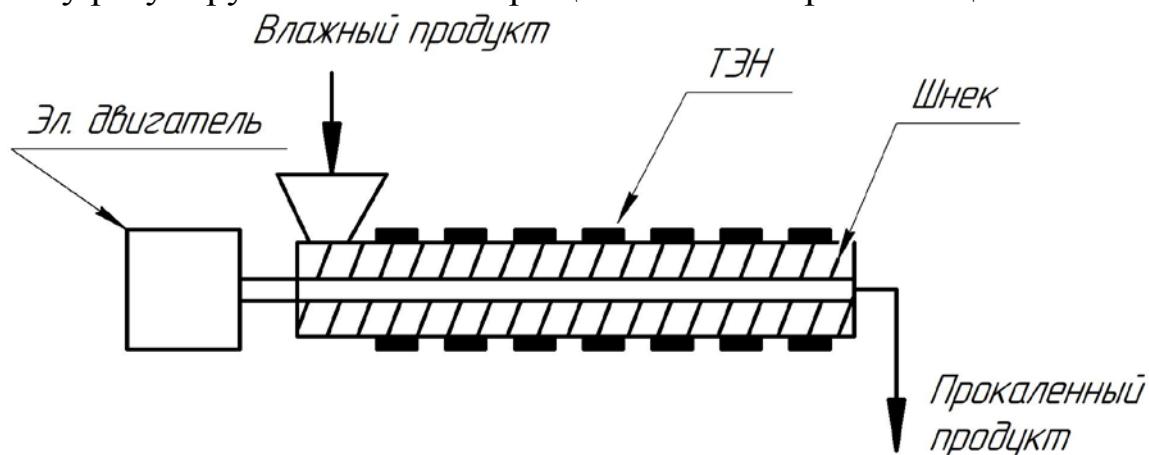


Рисунок 6 – Прокалочный шнек

9. Выводы

В работе обоснован и реализован электрохимический маршрут получения мелкодисперсных порошков оксидов железа с использованием насыпных (гранулированных) электродов и импульсно-реверсивных режимов питания, что позволяет совмещать анодное растворение с последующим гидролизом/окислением и формировать целевой продукт без механического измельчения. Показано, что состав и кислотность электролита, форма тока (скважность, длительность импульсов, реверс), гидродинамика в зоне анода и температура являются ключевыми управляемыми факторами; их совместная оптимизация обеспечивает устойчивость процесса, снижает пассивацию и повышает воспроизводимость характеристик порошка. Применение импульсно-реверсивного тока уменьшает склонность железа к пассивации: периодические катодные полупериоды частично снимают пассивную плёнку и стабилизируют скорость растворения без перехода к неуправляемой коррозии. По данным гранулометрии для электролита на основе аммонийной соли достигнут средний размер частиц $D(4,3) \approx 2,18$ мкм, при этом после стандартной диспергации влажного кека отмечается узкое распределение по размерам, подтверждающее корректность выбранных режимов. Реализованная схема отделения твёрдой фазы с использованием листового фильтра и последующей мягкой термодегидратации в шнековой сушилке уменьшает агломерацию до

этапа прокаливания и, как следствие, сохраняет дисперсность и текучесть материала. Контролируя режим прокаливания и газовую среду, возможно целенаправленно варьировать фазовый состав: в окислительных условиях формируется гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) пигментного качества, а в восстановительных/инертных – магнитит (Fe_3O_4), пригодный в качестве функционального наполнителя. Энергетическая и ресурсная эффективность достигается за счёт отсутствия мембран/диафрагм, использования доступных солевых систем и частичной рециркуляции промывных вод и электролита после коррекции pH и концентрации. Ограничивающими факторами остаются износ анодов, образование пассивных плёнок при отклонении pH/температуры и риск вторичной агломерации при сушке; для их минимизации предложены корректировка состава электролита, настройка параметров импульсного/реверсивного тока и регламент мягкой сушки с контролем остаточной влажности. Для масштабирования рекомендованы пилотные испытания с контролируемой гидродинамикой, валидация фазового состава методами РФА/ДТА/РЭМ, оценка стабильности характеристик в длительных сериях и расчёт технико-экономических показателей с учётом регенерации электролита. Полученные результаты обладают практической значимостью: обеспечивают управляемость дисперсности и фазового состава железооксидных порошков, применимых как пигменты, наполнители и прекурсоры для каталитических и магнитных композитов, а сам маршрут технологически совместим с типовым электрохимическим оборудованием и масштабируем для серийного производства.

Использование электролитического метода, разработанного нашей группой, для получения мелкодисперсных порошков оксида железа, позволило получить порошки с показателем дисперсности $D(4,3) = 2,18$ мкм. Применение нетоксичных материалов и низкая себестоимость делают этот метод перспективным.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту №25-29-20290.

Список литературы

1. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская А.И. Стационарное анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным средах. Защита металлов. – 2007. – Т. 43. №1. – С. 71–74.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Изд. 4-е. – М.: Химия, 1974. – 656 с.

3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. Под ред. И.В. Семеновой. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 416 с.
4. Флорианович Г.М., Реформатская И.И. Пассивация и репассивация металлов как путь предотвращения их коррозионного разрушения. Защита металлов. – 2001. – Т. 37. №5. – С. 531-536.

PRODUCTION OF FINE POWDERS OF IRON OXIDES BY ELECTROCHEMICAL METHOD

**D.K. Minabutdinov¹, L.N. Kashapov², N.M. Yamaleev³,
E.A. Grebenschikov⁴, L.N. Lukashkin⁵, I.Yu.Gilev⁵**

¹ Kazan (Volga Region) Federal University, Russia

*² Institute of Applied Research of the Academy of Sciences
of the Republic of Tatarstan, Russia*

³ Institute of Mechanics and Mechanical Engineering KazNC RAS, Russia

⁴ Bereznikovsky Branch of Perm National Polytechnic University, Russia

⁵ “Center for Flaw Detection and Welding” LLC, Russia

e-mail: kashlenar@gmail.com

An electrochemical approach to the production of finely dispersed iron oxide powders using bulk bipolar electrodes and pulsed/reversible power supply is presented. The key stages of the process (anodic dissolution, hydrolysis, filtration, washing, drying and calcination), factors affecting the dispersion and phase composition (current density, temperature, pH, electrolysis time), as well as design solutions for filtration and heat treatment are described. According to the results of granulometry, an average dispersion of $D(4.3) \approx 2.18$ microns was achieved for the NH_4Cl -based electrolyte.; The issues of passivation and ways to reduce it due to the composition of the electrolyte and current modes are discussed.

Keywords: electrolysis, iron oxides, fine powders, bulk electrodes, passivation, pulsed current, current reversal, filtration, sheet filter, screw dryer, calcination, granulometry, NH_4Cl , $D(4.3)$ 2.18 microns, pigments.

МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЩЕЛОЧНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д.К. Минабутдинов ¹, Н.Ф. Кашапов ², Л.Н. Кашапов ^{1,3}

¹*Казанский федеральный университет*

Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, 420008

²*Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН*

Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, 420111

³ *Институт прикладных исследований АН РТ*

Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лево-Булачная, 36а, 420011

e-mail: minabutdinoff@yandex.ru

Порошки оксидов железа представляют собой важную группу неорганических материалов, широко применяемых в промышленности благодаря своей доступности, стабильности свойств и разнообразию цветовых оттенков. Их окраска обусловлена наличием оксидов железа (II) и (III), а также их гидратированных форм. В зависимости от состава и структуры порошки могут быть желтыми (гидратированный оксид железа III, гетит), красными (гематит), черными (магнетит) или коричневыми (смешанные фазы). Синтетические железооксидные порошки обладают высокой химической чистотой, чистотой цвета, дисперсностью и устойчивостью к воздействию света, щелочей и слабых кислот, что делает их востребованными в промышленности, например, в производстве красок, пластмасс, строительных материалов, керамики, магнитных материалов и радиозащитных покрытий.

Ключевые слова: оксиды железа, мелкодисперсные порошки, железоокисные пигменты, магнетит, гематит, гетит.

1. Введение

Порошки оксидов железа представляют собой важную группу неорганических материалов, критически важных для промышленности, преимущественно в лакокрасочной промышленности, производства полимеров и строительных материалов, благодаря своей доступности, стабильности и широкой палитре оттенков [1]. Однако их применение сталкивается с ключевой научной проблемой: ограниченная термостабильность (особенно желтых гидратированных форм $>200^{\circ}\text{C}$) [4] и технологические компромиссы между химической чистотой, чистотой цвета, дисперсностью и экономической эффективностью синтеза. Существующие промышленные методы (осаждение, прокаливание солей, восстановление нитросоединений) хотя и обеспечивают базовые свойства, но не всегда позволяют достичь требуемых эксплуатационных характеристик для современных материалов, особенно при необходимости

высокой термостойкости или специфической морфологии частиц [2, 3, 5]. В частности, остается нерешенным вопрос разработки рентабельных и экологически приемлемых технологий получения порошков оксидов железа с управляемыми свойствами. Целью данной работы является комплексный анализ традиционных и инновационных методов синтеза порошков оксидов железа на примере пигментов (желтых, красных, черных, коричневых), включая оценку перспектив [карбамидного] метода. В статье систематизированы зависимости "состав-структура-свойства", критически оценены преимущества и недостатки каждого подхода, и определены направления для оптимизации технологий в контексте повышения функциональности и снижения себестоимости продукции.

2. Оксиды железа и его гидратированные формы

Железо с кислородом образует ряд оксидов: оксид железа (II) (FeO), оксид железа (III) (Fe_2O_3), оксид железа (II, III) (Fe_3O_4), гидрат оксида железа (II) $\text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, и гидрат оксида железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Почти все соединения железа окрашены: при наличии в них катиона Fe^{2+} , являющегося слабым хромофором, — в светлый зеленовато-желтый цвет, а при наличии катиона Fe^{3+} , сильного хромофора, — в буро-красный или желто-бурый цвет [1]. Совместное присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вызывает синее или черно-синее окрашивание [1].

По химическому составу порошки оксидов железа представляют собой оксид железа (II или III), гидрат оксида железа (II или III) или оксид железа окись-закисной формы (II и III) [1]. Эти соединения в чистом виде, в смеси между собой и в смеси с наполнителями образуют весь комплекс порошков оксидов железа – синтетических и природных [1].

Между химическим составом и цветом порошков оксидов железа существует определенная зависимость, а именно: желтые оксиды железа являются гидратами оксида железа (III) [1, 4], красные – оксидом железа (III) [1], черные – оксидом железа (II, III) [1], а коричневые – гидратированным оксидом железа (III) или смешанными фазами [1].

3. Применение порошков оксидов железа

Широкое применение порошки оксидов железа нашли в производстве цветных строительных материалов и изделий – искусственный камень, тротуарная плитка, черепица и т.д. [1]. Они применяются также в производстве оксидных тонеров для принтеров, керамической глазури, катализаторов химических процессов, магнитных порошков и лакокрасочных покрытий [1, 6, 7]. Кроме того, порошки оксидов железа

широко применяются как для непосредственного окрашивания пластмасс в массе, так и для производства суперконцентратов [1, 4].

Важным преимуществом оксидов железа по сравнению со многими органическими пигментами является их термическая стабильность при температурах переработки большинства полимеров [1, 4].

Однако это не относится к желтым оксидам-гидроксидам железа, которые выделяют воду и превращаются в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах около 200 °C [4]. Для решения этой проблемы помимо смесевых термостойких пигментов с оксидом цинка или марганца разработаны специальные желтые железоокисные пигменты для применения в пластмассах [4]. За счет химической модификации поверхности частиц пигментов температура их термической деструкции увеличена до 260 °C, что позволяет использовать их для окрашивания полиэтилена низкого давления и полистирола [4]. Разработан желтый пигмент, представляющий собой стабилизированный оксид железа/цинка, который стабилен до 300 °C, и может использоваться для конструкционных пластмасс, включая АБС-пластик и полиамид [4].

4. Производство порошков оксида железа

Современные синтетические порошки оксидов железа выпускаются с использованием последних научных технологий, что в свою очередь позволяет не только получать продукцию высокого качества, но и контролировать множество параметров самого синтеза, которые определяют специальные свойства оксидов железа и дают возможность создавать продукт с заданными характеристиками [2, 3, 5, 6]. Синтетические порошки оксидов железа получаются из солей железа методом химического осаждения и прокаливания, а также из металлического железа путем окисления [1]. Природные соответственно путем обогащения и измельчения природных руд, таких как магнетит, гематит, лимонит и др. [1].

В настоящее время в промышленных масштабах используются четыре основные технологии получения порошков оксида железа [1]:

1. Метод осаждения – осаждение оксидов и гидрооксидов железа из водных растворов солей железа
2. Метод окисления – окисление железа
3. Процесс Лаукса – использование железа в качестве восстановителя нитросоединений
4. Обжиг – получения оксидов железа путем обжига, например, сульфатов железа.

В нашей работе, для синтеза порошков оксида железа, за основу был выбран метод осаждения, а именно осаждение оксидов железа из водного раствора сульфата железа карбамидом, с последующей промывкой, сушкой и прокалкой [аналоги 2, 3, 5]. В ходе работы были получены порошки оксида железа (III) (α -Fe₂O₃) и оксида железа (II, III) (Fe₃O₄) по химическим взаимодействиям:



В ходе проведения синтеза по реакции (2) возникли сложности с скоростью окисления и достижения необходимого содержания оксидов железа. Для ускорения процесса окисления железа до степени окисления III был применен катализатор тетрасульфофталоцианин кобальта (КС-ТСФК) [2]. В результате были получены порошки оксидов железа с следующими характеристиками (таблицы 1, 2):

Таблица 1. Для оксида железа (III) (Fe₂O₃)

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Массовая доля соединений железа на Fe ₂ O ₃ %	97,09
2	Массовая доля веществ растворимых в воде, %	0,15
3	pH водной вытяжки	4,21
4	Маслоемкость, г/100 г пигмента	29

Таблица 2. Для оксида железа (II, III) (Fe₃O₄)

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Массовая доля соединений железа на Fe ₂ O ₃ , %	97,63
2	Массовая доля веществ растворимых в воде, %	0,47
3	pH водной вытяжки	5,66
4	Маслоемкость, г/100 г пигмента	21

5. Заключение

Был успешно реализован синтез инновационным методом осаждения карбамидом для синтеза высококачественных железооксидных порошков, достигнута рекордная чистота (>97%) для обоих типов оксидов (α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄). Проблема скорости окисления для Fe₃O₄ была решена путём применения катализатора КС-ТСФК (тетрасульфофталоцианин кобальта)

Преимущества данного синтеза перед традиционными методами [1, 2, 3, 5]:

1. Высокая химическая чистота – в традиционных методах синтеза содержание соединений железа в пересчете на Fe₂O₃ 90-95%, в разработанном более 97%
2. Отсутствие токсичных отходов, таких как H₂SO₄, HNO₃, а также безопасный осадитель (карбамид, 3 класс опасности)
3. Получение ценного побочного продукта – сульфат аммония ((NH₄)₂SO₄), применяемый в качестве удобрения.

Были решены критически важные технологические решения:

1. Для оксида железа (III) (α -Fe₂O₃) оптимизирован гидролиз карбамида, а именно контроль размера частиц и химической чистоты.
2. Для оксида железа (II, III) (Fe₃O₄) применен катализатор КС-ТСФК для оптимальной кинетики окисления и обеспечения стехиометрию Fe₃O₄ (Fe²⁺:Fe³⁺ = 1:2).
3. Оксид железа (III) (α -Fe₂O₃) получился с отличными характеристиками для применения в качестве пигmenta [1]. Оксид железа (II, III) (Fe₃O₄) перспективен для применения в качестве магнитного наполнителя и электромагнитного экранирования в электронике [6, 7, 9]. При этом простота процесса синтеза и доступные реагенты облегчают промышленное внедрение.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-21-00453. А на статью Фазлыева - Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-20290

Литература

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. – Л. : Химия, 1974. – 448 с.
2. Пат. 61-186225 Япония, МПК C 01 G 49/02, H 01 F 1/11. Способ получения магнитного железооксидного пигмента; заявл. 15.02.85; № 60-26410; опубл. 19.08.06. – 5 с.
3. Патент, США, № 4142915, публикация 06.03.79, МКИ C 09 C 1/24, НКИ 106-304. Железооксидные пигменты и способ их получения / Giessler P., Schiele C. (BASF AG); опубл. 06.03.79; НКИ 106-304.
4. Патент, Япония, заявка 82 – 7638, заявл. 02.07.85, № 60 – 146391, опубл. 14.01.87, МКИ C 01 G 49/00
5. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chem. Rev. 2008;108(6):2064–2110. DOI: 10.1021/cr068445d

6. Tartaj P., Morales M. P., Veintemillas-Verdaguer S., González-Carreno T., Serna C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 36, № 13. – P. R182–R197. – DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201.
7. Крещков А. П., Ярославцев А. А. Курс аналитической химии и количественный анализ. – М. : Госхимиздат, 1954. – 532 с.
8. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Nanomedicine*. – 2010. – Vol. 5, № 2. – P. 219–224. – DOI: 10.2217/nnm.09.95.
9. Liu Z., Meyer J.P., Liu D., Sun Z., Gao J. Iron oxide nanoparticles for photothermal therapy: synthesis and applications // *ACS Nano*. – 2018. – Vol. 12, № 7. – P. 6003–6016. – DOI: 10.1021/acsnano.7b08797.

RODUCTION OF IRON OXIDE POWDER BY CARBAMIDE DEPOSITION

D.K. Minabutdinov¹, N.F. Kashapov², L.N. Kashapov^{1,3}

¹*Kazan Federal University*

Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, Kremlyovskaya St., 18, 420008

²*Institute of Mechanics and Engineering, Federal Research Center*

«Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences»

Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, Lobchevskogo St., 2/31, 420111

³*Institute of Applied Research of the Academy of Sciences*

of the Republic of Tatarstan

Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, Levobulachnaya St., 36a, 420011

e-mail: minabutdinoff@yandex.ru

Iron oxide powders are an important group of inorganic materials widely used in industry due to their accessibility, stability of properties and a variety of color shades. Their coloration is due to the presence of iron (II) and (III) oxides, as well as their hydrated forms. Depending on the composition and structure, the powders can be yellow (hydrated iron III oxide, goethite), red (hematite), black (magnetite) or brown (mixed phases). Synthetic iron oxide powders have high chemical purity, color purity, dispersion and resistance to light, alkalis and weak acids, which makes them in demand in industry, for example in the production of paints, plastics, building materials, ceramics, magnetic materials and radiation protection coatings

Keywords: iron oxides, fine powders, iron oxide pigments, magnetite, hematite, goethite.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУЙНОГО ВЧИ-РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ С УЧЁТОМ СПЗ У ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А.Ю. Шемахин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18
e-mail: ashemakhin@yandex.ru*

Разработана математическая модель струйного высокочастотного индукционного разряда пониженного давления с учётом слоя положительного заряда у поверхности твердого тела. Модель учитывает уравнения неразрывности электронов, ионов и метастабилей, уравнения Максвелла и Пуассона, уравнение Больцмана для несущего газа. Проведена верификация и валидация модели, осуществлено внедрение результатов. Рассчитаны поля электронной и газовой температур, давления и скорости несущего газа, концентрации электронов, ионов и метастабилей, потенциала и вихревой компоненты электромагнитного поля. Выявлены зоны перегрева на периферии струи и оптимальные частоты для максимизации параметров воздействия на твердое тело. Подтверждено, что струйный ВЧИ-разряд пониженного давления является новой разновидностью высокочастотных разрядов.

Ключевые слова: математическая модель, ВЧИ-разряд, струя плазмы, слой положительного заряда, модификация материалов, ВЧ-плазма.

Введение

Высокочастотная (ВЧ) плазма пониженного давления (13.3-133 Па) применяется для модификации материалов различной физической природы: диэлектриков, проводящих, полупроводниковых [1]. Образованная данным видом разряда плазма, характеризуется следующими параметрами: концентрация электронов $10^{15}-10^{18}$ м⁻³, степень ионизации $10^{-6}-10^{-3}$, электронная температура 1-4 эВ, температура атомов и ионов в плазменном сгустке 3000-4000 К, в струе 320-1000 К.

Для исследования параметров ВЧ-плазмы пониженного давления разработана единая математическая модель, которая включает в себя уравнения Больцмана для несущего газа и ФРЭЭ, сохранения энергии, неразрывности электронов, ионов и метастабильных атомов, Пуассона,

телеграфные уравнения для ВЧ-электромагнитного поля. Разработан численный метод и программа для вычисления основных характеристик струйного ВЧИ-разряда пониженного давления.

Инструкции

ВЧ-плазма пониженного давления имеет ряд особенностей. Экспериментальные результаты [1] показали, что в плазменной струе велико влияние и индуктивной и емкостной составляющей, потому что плотность электронов в плазменной струе на несколько порядков выше чем в околоструйном пространстве, при этом обнаружены как аксиальная, так и азимутальная компоненты напряженностей магнитного поля и тока в плазме. Для исследования параметров ВЧ-плазмы пониженного давления разработана сквозная математическая модель, которая включает в себя уравнения Больцмана, сохранения энергии, неразрывности электронов, ионов и метастабильных атомов, Пуассона, телеграфные уравнения для ВЧ электромагнитного поля. Для расчета коэффициентов диффузии и подвижности производится расчет функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), которая учитывает влияние электромагнитного поля.

Для решения системы задач разработан гибридный численный метод, который включает в себя модифицированный метод Г.Бёрда для несущего газа и метод конечных объемов для расчета распределений электронной температуры и концентрации, уравнений неразрывности ионов и метастабилей, преобразованных уравнений Максвелла.

Для расчета основных характеристик потока ВЧ-плазмы пониженного давления разработан комплекс программ. Для расчета процессов в переходном режиме используется метод Г.Бёрда [2], для процессов в режиме сплошной среды — метод конечных объемов. Комплекс программ включает в себя программу, разработанную в пакете Comsol Multiphysics [3] и библиотеки пакета OpenFOAM [4].

Расчеты проведены для разрядной камеры и потока ВЧ-плазмы аргона в вакуумной камере. Разряд генерируется в камере радиусом входного отверстия 12 мм и длиной L=300 мм, а далее струя образуется в вакуумной камере высотой 0,5 м. Получены результаты расчетов концентрации заряженных частиц, потенциала электрического поля, напряженностей вихревой компоненты и характеристик плазмообразующего газа.

В частности, из расчетов видно (рис.1) обнаружение эффекта образования зоны перегрева по периферии струи около входного отверстия вакуумной камеры, в котором температура потока на периферии струи выше температуры в центре струи на 51 ° С при

скорости потока на входе в вакуумную камеру более 440 м/с и расходе плазмообразующего газа более 0,16 г/с при 2,4 кВт, который подтвержден экспериментально с помощью термопар, расположенных на разном расстоянии от центра потока.

Из рис. 1 видно, что на периферии струи наблюдается температурный пик, температура в центре потока выше на 51 градус, в то время как в расчетах получено превышение на 131 градус Цельсия. В центре расчетная – 1231 К, на периферии – 1362 К, экспериментальная в центре – 1197 К, на периферии - 1248 градусов, то есть максимальное значение температуры создается на периферии струи, а локальный минимум температуры достигается в центре. Температура в поперечном сечении быстро спадает при удалении от струи. Точками обозначены экспериментальные данные, отклонение составляет не более +10%.

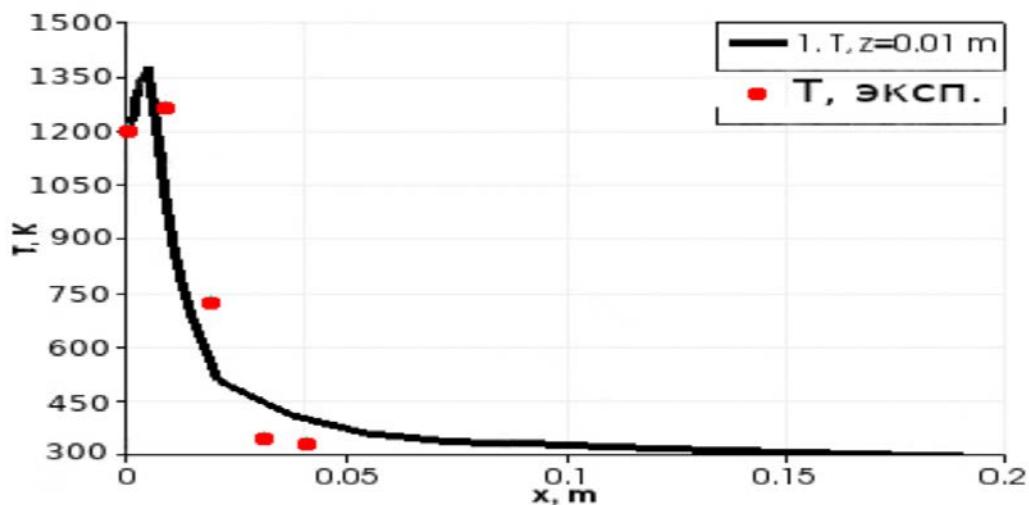


Рис. 1. Радиальное распределение температуры T_a (на рис. Обозн. T [К]) в поперечном сечении струи ($R_{rk} = 0,012$ м, $R_{vk} = 0,2$ м, $L_{vk} = 0,5$ м, $G = 0,16$ г/с, $P=2,4$ кВт, $v = 440$ м/с). Точками обозначен эксперимент, подтверждающий наличие эффекта перегрева струи по периферии.

Интерпретация этого эффекта следующая: в центре струи несущий газ охлаждается из-за резкого расширения потока при истечении из разрядной камеры; на периферии струи поток плазмы встречается с неподвижным газом внутри вакуумной камеры, при этом возрастает локальное давление газа, что приводит к увеличению частоты столкновений электронов с атомами и ионами, частоты столкновений возбужденных частиц; следствием этого является увеличение объемной рекомбинации заряженных частиц и интенсифицируются процессы гашения частиц в возбужденных состояниях. В процессах рекомбинации и гашения возбужденных состояний выделяется энергия, затраченная на ионизацию

и возбуждение атомов. Совокупное воздействие газодинамических и плазмодинамических эффектов приводит к повышению температуры газа на периферии струи. Сопоставление расчетов с экспериментом является дополнительной валидацией разработанной модели.

Литература

- 11.Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. – , 2000. Казань: Изд-во Казан. Ун-та
- 12.Берд Г.А. Молекулярная газовая динамика. Москва, 1981.
- 13.COMSOL AB, Stockholm, Sweden, Comsol multiphysics® license no 9602172." www.comsol.com.
- 14.Пакет OpenFOAM. Электронный ресурс. Режим доступа – <http://openfoam.com>

MATHEMATICAL MODEL OF LOW-PRESSURE DISCHARGE WITH PCL AT THE SURFACE OF A SOLID BODY

A. Yu. Shemakhin

Kazan Federal University
18 Kremlevskaya St., Kazan, 420008
e-mail: ashemakhin@yandex.ru

A mathematical model of a jet radio frequency low-pressure inductive discharge has been developed, taking into account the layer of positive charge at the surface of a solid body. The model takes into account the equations of continuity of electrons, ions, and metastables, the Maxwell and Poisson equations, and the Boltzmann equation for a carrier gas. The model was verified and validated, and the results were implemented. The fields of electron and gas temperatures, pressure and velocity of the carrier gas, densities of electrons, ions and metastables, potential and vortex components of the electromagnetic field are calculated. Overheating zones on the periphery of the jet and optimal frequencies for maximizing the parameters of the impact on the solid have been identified. It has been confirmed that the low-pressure RF jet discharge is a new type of radio frequency discharges.

Key words: mathematical model, RF discharge, ICRF discharge, plasma jet, positive charge layer, modification of materials, RF plasma.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ РАЗРЯДОВ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АКРИЛОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ

И.И. Латфуллин, Г.Р. Рахматуллина, М.З. Гараев

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68
e-mail: lilatfullin@gmail.com

В работе показано влияние высокочастотного емкостного и высокочастотного индукционного разрядов пониженного давления на распределение размеров и однородность частиц акриловой эмульсии. Характеристики акриловой эмульсии оценивались методом динамического светорассеяния. Показано, что при модификации эмульсии в высокочастотном емкостном разряде повышается однородность распределения частиц акриловой эмульсии. При модификации эмульсии в высокочастотном индукционном разряде происходит фрагментация и перераспределение частиц.

Ключевые слова: высокочастотный емкостной разряд, высокочастотный индукционный разряд, акриловая эмульсия, метод динамического светорассеяния.

Кожевенно-меховые изделия являются натуральными волокнистыми материалами с капиллярно-пористой структурой, сочетающими комплекс характеристик: физико-механические показатели, устойчивость к действию влаги, паро- и воздухопроницаемость. Одними из самых востребованных реагентов для повышения качества кожевенно-меховых материалов являются полимерные соединения, среди которых особое место занимают акриловые полимеры. Применение полимеров в производстве ограничивается их неравномерной диффузией и распределением в объеме кожевой ткани, вследствие чего свойства по площади могут значительно отличаться. На диффузию полимеров внутрь обрабатываемого материала оказывает влияние размер частиц реагента. Известны исследования [1-4], в которых регулирование свойств полимеров достигается за счет плазменного воздействия. В работе исследовано влияние высокочастотного емкостного (ВЧЕ) и высокочастотного индукционного (ВЧИ) разрядов пониженного давления на размер и однородность распределения частиц акриловой эмульсии.

Акриловая эмульсия – жириющая анионная смола, применяемая в процессе наполнения и додублиивания полуфабриката. Додублиивание – процесс дополнительного структурирования кожевой ткани, в результате которого повышается ее наполненность, плотность лицевого слоя, а также физико-механические показатели. Схема установки и методика модификации представлена в работе [5]. Размер частиц и их однородность оценивали методом динамического светорассеяния [6-8]. Ошибки измерений размера частиц составляют $\pm 2\%$.

Обработка акриловой эмульсии в ВЧЕ-разряде при пониженном давлении проводилась при следующих параметрах: мощность разряда (W_{ep}) составляла 700 Вт, продолжительность модификации (τ) – 10 минут, давление в вакуумной камере (p) – 55 Па. В качестве плазмообразующего газа выбран инертный газ аргон, расход которого составлял 0,04 г/с.

Обработка акриловой эмульсии в ВЧИ-разряде при пониженном давлении проводилась при следующих параметрах: $W_{up} = 0,1$ кВт, продолжительность $\tau = 20$ минут, $p = 5$ кПа.

На рисунке 1 представлено распределение размера частиц акриловой эмульсии от их количества в зависимости от вида высокочастотного разряда.

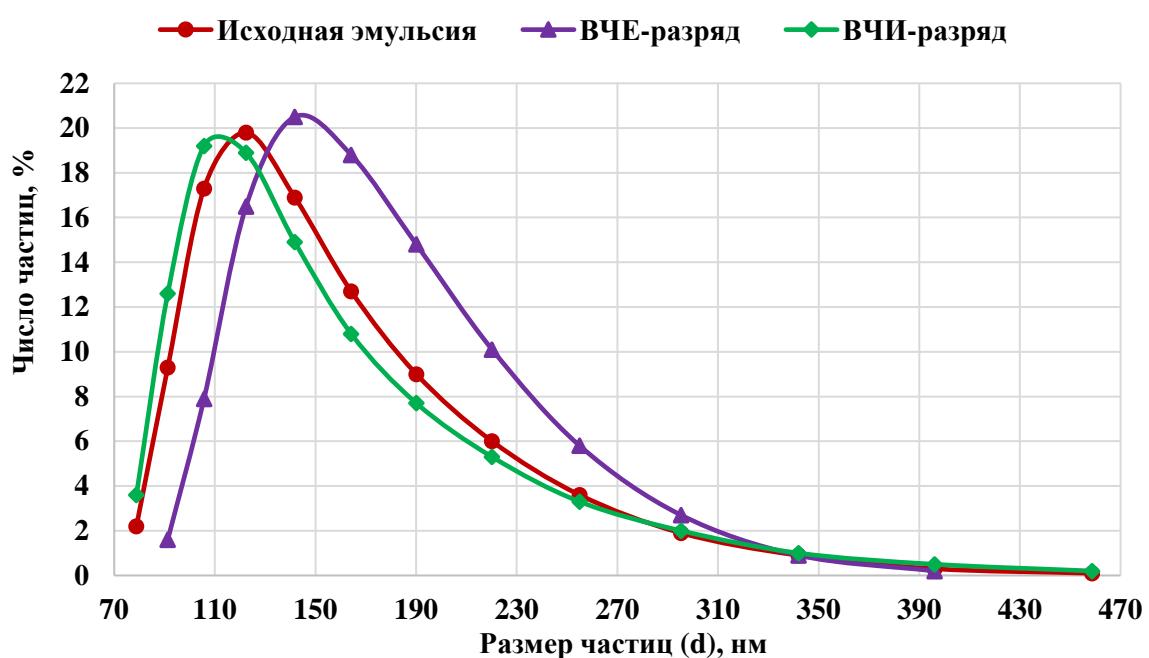


Рис. 1. Распределение размера частиц акриловой эмульсии от количества в зависимости от вида разряда

В таблице 1 представлены значения индекса полидисперсности (PDI) и Z-среднего размера частиц акриловой эмульсии, модифицированной в ВЧЕ- и ВЧИ-разрядах пониженного давления.

Таблица 1 – Значения индекса полидисперсности и Z-среднего размера частиц акриловых эмульсий

Образец	PDI	Z-средний размер частиц, нм
Исходная эмульсия	0,124	185,5
Эмульсия, модифицированная в ВЧЕ-разряде	0,049	192,4
Эмульсия, модифицированная в ВЧИ-разряде	0,147	194,1

Размер частиц в исследуемых эмульсиях находится в диапазоне от 78,8 нм до 458,7 нм. Модификация акриловой эмульсии в ВЧЕ-разряде пониженного давления позволяет увеличить долю частиц с размером 141,8 нм-295,3 нм в среднем на 50,8 % по сравнению с исходной эмульсией. Доля частиц, размеры которых составляет 91,28 нм и 105,7 нм сокращается на 82,8 % и 54,3 % соответственно.

В случае модификации акриловой эмульсии в ВЧИ-разряде пик распределения размеров частиц смещается в область меньших размеров по сравнению с исходной эмульсией. Доля частиц в модифицированной эмульсии с размером от 78,82 нм до 105,7 нм увеличивается в среднем на 31,8 % по сравнению с исходной эмульсией. Доля частиц модифицированной в ВЧИ-разряде эмульсии с размером 122,4 нм-255,0 нм сокращается в среднем на 12,5 % по сравнению с исходной эмульсией.

PDI эмульсии, модифицированной в ВЧЕ-разряде снижается в 2,5 раза по сравнению с исходной эмульсией. В случае модификации акриловой эмульсии в ВЧИ-разряде PDI повышается на 18,5 %.

Таким образом, установлено влияние высокочастотного емкостного и высокочастотного индукционного разрядов пониженного давления на однородность распределения и размер частиц акриловой эмульсии. При обработке в ВЧЕ-разряде повышается однородность распределения частиц эмульсии за счет плазменно-инициированной полимеризации. При обработке эмульсии в ВЧИ-разряде происходит фрагментация и перераспределение частиц.

Литература

1. Yanling C. et al. Non-thermal plasma assisted polymer surface modification and synthesis: A review // International Journal of Agricultural and Biological Engineering – 2014. – Т. 7, №. 2. – Р. 1-9.
2. Liston E. M., Martinu L., Wertheimer M. R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review // Journal of adhesion science and technology. – 1993. – Т. 7, №. 10. – Р. 1091-1127.
3. Nemanic S. K. et al. Surface modification of polymers: methods and applications // Advanced Materials Interfaces. – 2018. – Т. 5, №. 24. Р. – 1801247.
4. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние внешних факторов на параметры низкотемпературной плазмы при обработке в ней полимерных материалов // Российский химический журнал. – 2013. – Т. 57. №. 3-4. – С. 52-59.
5. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. Ун-та, 2000. 348 с.
6. Хоторянский В.В., Смыслов Р.Ю., Якиманский А.В. Современные методы исследования полимерных комплексов в водных и органических растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2018. – Т. 60, № 5. – С. 357-383.
7. Султанова Н.М., Белова И.А., Шабанова Н.А., Попов К.И. Исследование водных растворов полиакриламида методом динамического рассеяния света // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 2 (118). – С. 45-50.
8. Elizalde O., Leal G. P., Leiza J. R. Particle size distribution measurements of polymeric dispersions: a comparative study // Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems. – 2000. – Т. 17, №. 5-6. – Р. 236-243.

THE EFFECT OF COUPLED RADIO-FREQUENCY DISCHARGES AT INTERMEDIATE-PRESSURE ON THE ACRYLIC EMULSIONS INDICATORS

I. I. Latfullin, G. R. Rakhmatullina, M.Z. Garaev

*Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx Str., Kazan, Russia
e-mail: lilatfullin@gmail.com*

The paper shows the influence of capacitively coupled radio-frequency discharge and induction coupled radio-frequency discharge at intermediate pressure on the size distribution and homogeneity of acrylic emulsion particles. The indicators of acrylic emulsion determined by dynamic light scattering method. It is shown the modification of the emulsion in a capacitively coupled

radio-frequency discharge increases the uniformity of the distribution of acrylic emulsion particles. The emulsion modified in induction coupled radio-frequency discharge processes of fragmentation and redistribution of particles occurs.

Key words: capacitively coupled radio-frequency discharge, induction coupled radio-frequency discharge, acrylic emulsion, dynamic light scattering method.

Научное издание

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА
В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

XVII Международная
научно-техническая конференция

Казань, 1-4 октября 2025 г.

Сборник статей

Редактор
Кормушин К.В.

Корректоры:
Калашникова С.С.

Компьютерная верстка
Кормушин К.В.

Подписано в печать 30.09.2025 г.
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 11,74. Тираж 100 экз. Заказ 30/9.

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