

ВЕСЦІ

НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК. 2021. Т. 66, №2

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 2021. Т. 66, №2

Журнал основан в 1956 г. как «Весці Акадэміі навук БССР. Серыя фізіка-тэхнічных навук», с 1992 г. – «Весці Акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук», с 1998 г. – современное название

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь, свидетельство о регистрации №391 от 18 мая 2009 г.

Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Г л а в н ы й р е д а к т о р

Сергей Антонович Чижик –

Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я

А. П. Ласковнёв – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь (*заместитель главного редактора*)

И. А. Старостина (*ведущий редактор журнала*)

А. В. Белый – Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

П. А. Витязь – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

А. Я. Григорьев – Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь

В. Г. Залесский – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

А. Ф. Ильющенко – Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии –
Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, Минск, Беларусь
С. М. Костромицкий – Центр радиотехники Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Л. Г. Красневский – Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь
А. П. Крень – Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. М. Малярович – Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
Н. К. Мышкин – Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной
академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь
О. Г. Пенязков – Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Беларусь
В. М. Федосюк – Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь
М. Л. Хейфец – Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т

Ю. Гавлик – Институт технологии машиностроения и автоматизации производства Краковской
политехники (Технологический университет), Краков, Польша
Г. Жинтялис – Литовская академия наук, Вильнюс, Литва
Б. Каталинич – Международная инженерная академия, Технический университет Вены, Вена, Австрия
А. А. Михалевич – Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. Г. Наумовец – Национальная академия наук Украины, Киев, Украина
К. А. Солнцев – Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова, Москва, Россия
Л. Танович – Белградский университет, Белград, Сербия
Б. М. Хрусталёв – Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

*Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 118, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 374-02-45; e-mail: ftvesti@mail.ru
vestift.belnauka.by*

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия физико-технических наук. 2021. Т. 66, №2

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *И. А. Старостина*
Компьютерная верстка *А. В. Новик*

Подписано в печать 24.06.2021. Выход в свет 29.06.2021. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 72 экз. Заказ 146.
Цена номера: индивидуальная подписка – 12,38 руб., ведомственная подписка – 29,38 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук, 2021

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

PHYSICAL-TECHNICAL SERIES, 2021, vol. 66, no. 2

The Journal was founded in 1956 under the titles
“Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Physical-technical series”,
since 1992 – “Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series”,
since 1998 – it comes under its actual title

Issued four times a year

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal was registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 391

*The Journal is included in The List of Journals for Publication of the Results
of Dissertation Research in the Republic of Belarus and in the database
of Russian Science Citation Index (RSCI)*

E d i t o r - i n - C h i e f

Sergei A. Chizhik – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l B o a r d

Alexander P. Laskovnev – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
(Associate Editor-in-Chief)

Irina A. Starostsina (lead editor)

Aleksei V. Byeli – Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Pyotr A. Vityaz – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Andrei Ya. Grigoriev – V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus, Gomel, Belarus

Vitali G. Zalesski – Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Belarus

Aliaksandr Ph. Ilyshchanka – State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy – Academician
O. V. Roman Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Belarus

Sergei M. Kostromitsky – Radio Engineering Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Belarus

Leonid G. Krasnevski – Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences
of Belarus, Minsk, Belarus

Alexander P. Kren – Institute of Applied Physics of National Academy of Science of Belarus, Minsk,
Belarus

Alexander M. Malyarevich – Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Nikolai K. Myshkin – V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus, Gomel, Belarus

Oleg G. Penyazkov – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Valeri M. Fedosyuk – Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail L. Kheifetz – Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l

Jozef Gawlik – Institute for Manufacturing Engineering and Automation of Cracow University of Technology, Poland
Gintautas Žintelis – Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius, Lithuania
Branko Katalinic – TU Wien, Wien, Austria
Aleksandr A. Mikhalevich – Institute of Power of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Anton G. Naumovets – National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine
Konstantsin A. Solntsev – A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
Lyubodrag Tanovich – University of Belgrade, Belgrade, Serbia
Boris M. Khrustal'ov – Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

*Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya Str., room 118, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: +375 17 374-02-45; e-mail: ftvesti@mail.ru
vestift.belnauka.by*

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.

Physical-technical series, 2021, vol. 66, no. 2

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *I. A. Starostina*
Computer imposition *A. V. Novik*

It is sent of the press 24.06.2021. Appearance 29.06.2021. Format 60×84 1/8. Offset paper. The press digital.

Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 72 copies. Order 146.

Number price: individual subscription – 12,38 byn., departmental subscription – 29,38 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka"

Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions No. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press No. 02330/455 dated December 30, 2013. Address: 40, F. Scorina Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

- Галенко Е. Н., Шарко С. А., Новицкий Н. Н., Иваш О. И., Кецо В. А.** Влияние автооблучения на формирование наноразмерных слоев золота при ионно-лучевом напылении 135
- Емельянов В. В., Емельянов В. А., Баранов В. В., Буслюк В. В.** Формирование стабильной дефектной структуры в кремниевых диодах генераторов шума 145
- Пасовец В. Н., Ковтун В. А., Плескачевский Ю. М.** Износостойкость наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся порошковых композитов 154
- Алексеев Ю. Г., Королёв А. Ю., Нисс В. С., Будницкий А. С.** Электрохимическое полирование матричных стентов из стали 316LVM с использованием микросекундных импульсов *(на английском языке)* 161
- Потапчик А. Н., Егорова А. Л.** Барьерные свойства пленкообразующих систем «эпоксидная смола – аминный отвердитель» 169
- Воропаев В. В., Барсуков В. Г., Воропаева Е. Т.** Оценка влияния способа подготовки на микропористость спеченных заготовок из композиций на основе политетрафторэтилена *(на английском языке)* 180

МАШИНОСТРОЕНИЕ, МЕХАНИКА

- Дьяконов О. М.** Пластическое течение изотропного жесткопластического тела при однородной деформации 186
- Ковалевич В. С., Качанов И. В., Шаталов И. М., Веременик В. В., Филипчик А. В.** Оптимизация угла конусности конфузора струйного аппарата, используемого для реверсивно-струйной очистки гребных винтов от коррозии 194

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН

- Васильев С. В., Иванов А. Ю., Копыцкий А. В., Ситкевич А. Л.** Развитие пароплазменного облака при лазерном воздействии на образец, находящийся в жидкости 202
- Первенёнок Р. Е., Сицко А. Л.** Фазовая синхронизация в системе коррекции параметров питающего напряжения методом адаптивной фильтрации 212
- Бучилко Э. К.** Внешний теплообмен в псевдооживленном квазибидисперсном зернистом слое 220

РАДИОЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

- Медведева И. Ф., Маркевич В. П., Толкачева Е. А., Фадеева Е. А., Жданович Д. Н., Мурич Л. И.** Калибровочные коэффициенты для определения концентрации вакансионно-кислородных комплексов и кислородного димера в кремнии методом ИК-поглощения *(на английском языке)* 227
- Гулаков И. Р., Зеневич А. О., Кочергина О. В., Лемешевская А. М., Сорока С. А.** Зависимости характеристик кремниевых фотоумножителей от температуры 234

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СИСТЕМЫ

- Яцына Ю. Ф., Гриднев Ю. В., Щавлев А. А.** Повышение точности системы автоматического управления беспилотного летательного аппарата в условиях нестационарных помех 241

ДИАГНОСТИКА И БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

- Кицак А. И.** Моделирование механизма гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйной горящей системы частицами огнетушащего порошка 250

CONTENTS**MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY**

Galenko E. N., Sharko S. A., Novitskii N. N., Ivash O. I., Ketsko V. A. Influence of the autoirradiation on nano-sized gold layers formation by the ion-beam deposition	135
Emelyanov V. V., Emelyanov V. A., Baranov V. V., Busliuk V. V. Formation of a stable defects structure in silicon noise diodes	145
Pasovets V. N., Kovtun V. A., Pleskachevsky Yu. M. Wear resistance of nanostructured metal-polymer self-lubricating powder composites	154
Aliakseyeu Y. G., Korolyov A. Yu., Niss V. S., Budnitsky A. S. Electrochemical polishing of matrix stents of the 316LVM steel using microsecond pulses	161
Potapchik A. N., Egorova A. L. Barrier properties of “epoxy resin – amine hardener” film-forming systems	169
Varapayeu V. V., Barsukou U. G., Varapayeva Ya. T. Evaluation of influence of method for preparing on micro-porosity of sintered polytetrafluoroethylene-based compositions	180

MECHANICAL ENGINEERING AND MECHANICS

Dyakonov O. M. Plastic flow of isotropic rigid body at uniform deformation	186
Kovalevich V. S., Kachanov I. V., Shatalov I. M., Veremenyuk V. V., Filipchik A. V. Optimization of the taper angle of the jetter confuser used for reversible blast cleaning of propellers from corrosion	194

POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER

Vasiliev S. V., Ivanov A. Yu., Kopytskiy A. V., Sitkevich A. L. Steam and plasma bubble evolution on laser treating of a sample being in liquid	202
Pervianenak R. E., Sitsko A. L. Phase synchronization in the system of supply voltage parameters correction by the adaptive filtration method	212
Buchilko E. K. External heat-exchange in a quasi-bidisperse granular fluidized bed	220

RADIOELECTRONICS AND INSTRUMENT-MAKING

Medvedeva I. F., Markevich V. P., Talkachova K. A., Fadzeyeva A. A., Zhdanovich D. N., Murin L. I. Calibration coefficients for determination of concentrations of vacancy-oxygen-related complexes and oxygen dimer in silicon by means of infrared absorption spectroscopy	227
Gulakov I. R., Zenevich A. O., Kochergina O. V., Lemeshevskaya A. M., Saroka S. A. Characteristics dependence of the silicon photoelectronic multipliers on temperature	234

INFORMATION TECHNOLOGIES AND SYSTEMS

Yatsyna Y. F., Gridnev Yu. V., Shchaleu A. A. Increasing the accuracy of the automatic control system of unmanned aircraft under conditions of non-stationary interference	241
---	-----

DIAGNOSTICS AND SAFETY OF TECHNICAL AND ENVIRONMENT SYSTEMS

Kitsak A. I. Modeling of the mechanism of heterogeneous inhibition of the active flame centers of a jet burning system by fire extinguishing powder particles	250
--	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY

УДК 539.216.2:539.23:621.793.18
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-135-144>

Поступила в редакцию 16.11.2020
Received 16.11.2020

Е. Н. Галенко¹, С. А. Шарко², Н. Н. Новицкий², О. И. Иваш², В. А. Кецко³

¹*Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина,
Мозырь, Гомельская область, Республика Беларусь*

²*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Республика Беларусь*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Российская Федерация*

**ВЛИЯНИЕ АВТООБЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ
ЗОЛОТА ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОМ НАПЫЛЕНИИ**

Аннотация. Методом ионно-лучевого напыления получены пленки золота толщиной 2–13 нм на кремниевых и кварцевых подложках. Показано, что применение дополнительной операции напыления с последующим распылением слоя золота толщиной 2–3 нм позволяет снизить электрическое сопротивление и поверхностную шероховатость получаемых металлических пленок по сравнению с аналогичными пленками, полученными без ее использования. Результаты измерения температурного коэффициента сопротивления образцов наноразмерных пленок золота на кремниевых подложках позволили заключить, что напыляемые пленки становятся сплошными при толщине 6–8 нм. Результаты оптических измерений пленок золота толщиной 10 нм, полученных на кварцевых подложках, показали, что коэффициент отражения электромагнитного излучения на длине волны 850 нм на 2,8 % выше соответствующего коэффициента для таких же пленок, полученных без использования данной операции, и составляет 83 %. Важную роль в формировании наноразмерных слоев золота играют процессы автооблучения растущего слоя высокоэнергетической составляющей потока атомов золота. При использовании дополнительной операции напыления/распыления происходит внедрение в подложку высокоэнергетических атомов золота на глубину до 2 нм. С одной стороны, эти атомы являются источниками точечных дефектов в приповерхностном нарушенном слое подложки; а с другой – они служат дополнительными центрами кластерообразования. За счет этого обеспечивается высокая адгезия слоя металла к подложке, и, как следствие, пленки золота становятся сплошными и более однородными по микроструктуре. Метод ионно-лучевого напыления может быть успешно применен для получения качественных проводящих оптически прозрачных наноразмерных пленок золота.

Ключевые слова: ионно-лучевое напыление/распыление, наноразмерные слои золота, электрическое сопротивление, шероховатость поверхности, автооблучение

Для цитирования: Влияние автооблучения на формирование наноразмерных слоев золота при ионно-лучевом напылении / Е. Н. Галенко [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 135–144. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-135-144>

Evgeni N. Galenko¹, Sergei A. Sharko², Nikolay N. Novitskii², Olga I. Ivash², Valerii A. Ketsko³

¹*Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, Mozyr, Gomel Region, Republic of Belarus*

²*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

INFLUENCE OF THE AUTOIRRADIATION ON NANOSIZED GOLD LAYERS FORMATION BY THE ION-BEAM DEPOSITION

Abstract. 2–13 nm gold films were obtained by the method of ion-beam sputtering on silicon and quartz substrates. It is shown that the use of an additional operation of deposition followed by the sputtering of a gold layer of 2–3 nm thickness makes it possible to reduce the electrical resistance and surface roughness of the metal films, in comparison with similar films

obtained without its use. The results of measuring the temperature coefficient of resistance of nanosized gold films on silicon substrates allowed us to conclude that the films deposited become continuous at a thickness of 6–8 nm. The results of optical measurements of 10 nm gold films, obtained on quartz substrates, showed that the reflection coefficient of electromagnetic radiation at a wavelength of 850 nm is 2.8 % higher than the corresponding coefficient for the same films obtained without using this operation, and is 83 %. An important role in the formation of nanoscale gold layers is played by the processes of self-irradiation of the growing layer of the high-energy component of the gold atoms flux. When using an additional operation of deposition/sputtering, high-energy gold atoms are implanted into the substrate to a depth of about 2 nm. On the one hand, these atoms are point defects in the surface damaged layer of the substrate; on the other hand, they serve as additional centers of cluster formation. This ensures strong adhesion of the metal layer to the substrate and, therefore, the gold films become continuous and more homogeneous in microstructure. The method of ion-beam deposition can be successfully applied to obtain high-quality conductive optically transparent nanosized gold films.

Keywords: ion-beam sputtering/deposition, nanosized gold layers, electric resistance, surface roughness, autoirradiation

For citation: Galenko E. N., Sharko S. A., Novitskii N. N., Ivash O. I., Ketsko V. A. Influence of the autoirradiation on nanosized gold layers formation by the ion-beam deposition. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 135–144 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-135-144>

Введение. Наноразмерные слои металлов толщиной в несколько единиц – десятков нанометров представляют собой большой научный и практический интерес. В частности, особое внимание к золоту, связанное с его повышенной стойкостью к коррозии и высокой электропроводностью, обусловило его широкое применение в различных областях электроники и приборостроении в качестве проводящих и защитных покрытий. Кроме того, способность наноразмерных слоев золота [1, 2] пропускать более половины падающего света при поглощении в 10–20 % [3] позволяет их использовать в устройствах плазмоники и нанофотоники [4, 5], например, в плазмонных цепях [6], нанолазерах [7], оптических метаматериалах [8], фотонных гиперкристаллах [9] и т. д. В связи с этим получение качественных слоев золота нанометровых толщин является важной научно-технической задачей.

Одним из ключевых факторов, определяющих степень качества получаемых тонких слоев металлов, диэлектриков и полупроводников и влияющих на характер протекающих в них физических процессов, например связанных с процессами токопереноса, является шероховатость поверхности. С уменьшением толщины этот параметр начинает вносить все более заметный вклад в электросопротивление металлических пленок через зеркальное отражение электронов от обеих поверхностей пленки.

Для получения наноразмерных слоев металлов применяется целый ряд методов, среди которых особое место занимает метод ионно-лучевого напыления [3, 10]. Данный метод был впервые предложен в Научно-практическом центре по материаловедению для субнаноразмерного полирования оптических поверхностей [11] для экстремальной оптики (астрономия, лазерные зеркала и гироскопы), а также планаризации керамических подложек сегнетоэлектриков [12] при формировании слоистых магнитоэлектрических структур [13], используемых в качестве сенсоров магнитных полей. Он имеет ряд преимуществ перед другими вакуумными методами. С одной стороны, распыление является низкотемпературным процессом, что позволяет в качестве исходной мишени использовать тугоплавкие материалы и синтезировать соединения, которые практически невозможно получить термическим испарением. Кроме того, при напылении обеспечивается высокая адгезия наносимых пленок к подложке, их однородность по толщине и постоянство химического состава. С другой стороны, малые скорости напыления материалов позволяют контролировать процесс их нанесения и проводить исследования как на начальных стадиях зарождения, так и при образовании сплошной пленки [3, 14–17].

Данное исследование представляет собой продолжение работ, начатых в [3, 14, 17], по формированию тонких слоев металлов ионно-лучевым методом и изучению их свойств. В частности, развитие идей, связанных с воздействием высокоэнергетической составляющей потока распыляемых атомов (автооблучение) на растущий слой металла, позволяет объяснить получение качественных слоев в наноразмерном состоянии на различных подложках.

Цель данной работы – исследование слоев золота толщиной 2–13 нм, полученных на подложках кремния и кварца методом ионно-лучевого напыления [3, 17] с применением дополнительной операции напыления и последующего распыления слоя золота толщиной несколько нанометров.

Методика эксперимента. Для получения тонких слоев золота использовался метод ионно-лучевого напыления. Перед напылением производилась очистка кремниевых и кварцевых подложек от посторонних поверхностных примесей в течение 120 с пучком ионов кислорода энергией менее 0,3 кэВ и током пучка 0,10–0,15 мА. Нанесение слоя золота на подложку осуществлялось распылением мишени золота ионами кислорода с энергиями 1,5–1,6 кэВ и током ионного пучка 0,10–0,25 мА в вакууме не хуже 0,2 Па. Скорость напыления составляла 0,15 мкм/ч.

Для напыления наноразмерных слоев золота использовались три режима: непосредственное напыление (режим 1), напыление с вращением подложки без дополнительного распыления (режим 2) и напыление с вращением подложки и дополнительным напылением/распылением наноразмерного слоя золота (режим 3). При использовании дополнительной операции напыления/распыления перед напылением основного слоя на подложку наносился первоначальный слой золота толщиной 2–4 нм в течение 50–100 с. Распыление этого слоя осуществлялось ионами кислорода с энергией менее 0,3 кэВ и током пучка 0,10–0,15 мА до исчезновения металлической проводимости.

Электрические измерения проводились с помощью стандартного линейного четырехзондового метода [18] на основе установки измерения удельного сопротивления ИУС-3. По результатам измерений рассчитывалось поверхностное сопротивление R_s (Ом/□). Определение толщины наноразмерных слоев золота всех образцов проводилось по экспериментальной зависимости толщины от времени напыления при фиксированных режимах напыления. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) рассчитывался в температурном интервале от 293 до 373 К согласно выражению $\alpha = 1/R_0(R-R_0)/(T-T_0)$.

Поверхностная морфология образцов исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator. Программный комплекс MTM Surface Explorer на основании данных АСМ позволил получить изображения профиля поверхности и рассчитать значения ее среднеарифметической R_a и среднеквадратической R_z шероховатости. Для наглядности неровности поверхности программой были искусственно увеличены.

Спектры отражения и пропускания пленок золота на кварцевых подложках были получены на спектрофотометре НІТАСНІ-340 в интервале длин волн от 200 до 1000 нм.

Результаты и их обсуждение. Зависимость поверхностного электросопротивления R_s от толщины d для пленок золота в области толщин 2–13 нм имеет характерный вид убывающей функции (рис. 1). Поверхностное электросопротивление также уменьшается как при вращении подложки, так и введении дополнительной операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота (рис. 1, табл. 1), причем в последнем случае это уменьшение является более

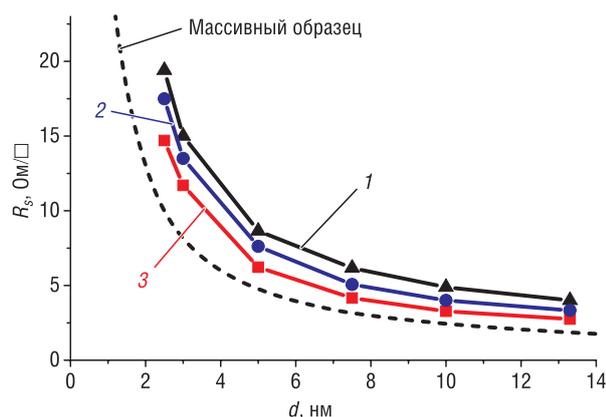


Рис. 1. Зависимость поверхностного электросопротивления R_s от толщины d слоев золота, полученных непосредственным напылением (1), с вращением подложки (2), с вращением подложки и применением операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота (3)
Fig. 1. Dependence of surface resistance R_s on a thickness d of the gold layers obtained by the direct deposition (1) with a substrate rotation (2), with substrate rotation and additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering (3)

Таблица 1. Значения поверхностного электросопротивления R_s наноразмерных слоев золота, а также среднеарифметической R_a и среднеквадратической R_z шероховатости их поверхности в зависимости от толщины d и условий напыления

Table 1. Surface resistance R_s of nanosized gold layers, arithmetic-mean R_a and root-mean-square R_z roughness of their surface in dependence on a thickness d and deposition conditions

Толщина слоя золота, нм	Параметры слоев золота	Режим получения		
		режим 1	режим 2	режим 3
2,5	R_s , Ом/□	19,4	17,5	14,7
	R_a/R_z , нм	–	–	0,2/0,3
5,0	R_s , Ом/□	8,7	7,6	6,2
	R_a/R_z , нм	–	–	0,1/0,2
10,0	R_s , Ом/□	4,9	4,0	3,3
	R_a/R_z , нм	–	0,6/0,8	0,3/0,4
13,3	R_s , Ом/□	4,0	3,3	2,8
	R_a/R_z , нм	0,2/0,3	–	0,2/0,3

значительным. Наименьшее значение удельного электросопротивления, полученное как произведение поверхностного сопротивления на толщину пленки, оказалось равным $\approx 31 \text{ Ом} \cdot \text{нм}$, что превышает соответствующее значение ρ_0 для золота в массивном состоянии, которое при 293 К составляет $2,35 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($23,5 \text{ Ом} \cdot \text{нм}$) [19].

Относительный вклад поверхности в электрофизические свойства проводящих пленок увеличивается с уменьшением их толщины, поэтому поверхностное электросопротивление R_s характеризует способность не только приповерхностных областей, но и всей нанометровой пленки в целом противодействовать протеканию электрического тока. Следовательно, оно отражает степень качества пленки в смысле ее сплошности и однородности как по глубине, так и вдоль поверхности, а уменьшение R_s с ростом толщины свидетельствует об увеличении степени однородности при переходе от несплошных пленок к массивным образцам. Толщина массивного образца достаточно велика по сравнению с размером характерной неоднородности на его поверхности, поэтому состояние последней не играет сколько-нибудь значимой роли. В этом случае удельное электрическое сопротивление ρ_0 постоянно и поверхностное электросопротивление уменьшается по закону $R_s = \rho_0/d$ с ростом толщины d слоя (см. рис. 1, прерывистая линия). Однако в случае тонких пленок существенно большие значения удельного электросопротивления ρ приводят, соответственно, к большим значениям поверхностного электросопротивления.

Очень важную информацию об ультратонких слоях металлов могут предоставить данные о ТКС. Уменьшение температурного коэффициента α пленок золота толщиной 10 нм с $4,07 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ до $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, полученных при использовании дополнительной операции напыления/распыления, свидетельствует об улучшении их термостабильности в данной области толщин наноразмерных пленок. При этом с ростом толщины пленки ТКС стремится к своему значению, характерному для объемного материала (рис. 2), что свидетельствует о формировании сплошной проводящей пленки. Значение данного коэффициента для золота в массивном состоянии при комнатной температуре на порядок выше и составляет $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ [20].

Смена знака у ТКС с «−» на «+» в области толщин 6–7 нм (см. рис. 2) свидетельствует о переходе пленки от островкового типа микроструктуры к сетчатому [21]. В области с отрицательным ТКС характерна островковая проводимость, которая определяется расстоянием между островками, их размерами и температурой. Температурная зависимость удельной электропроводности имеет активационный характер и отвечает уравнению Аррениуса [20]

$$\sigma = AT \cdot \exp\left[\frac{E_0}{kT}\right], \quad (1)$$

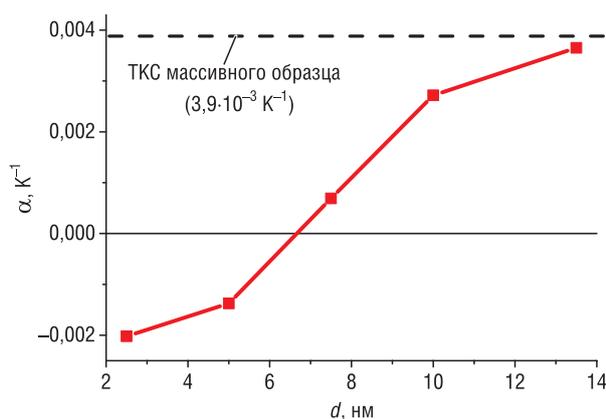


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента электросопротивления α от толщины d слоев золота, полученных напылением с применением операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота

Fig. 2. Dependence of the temperature coefficient of resistance α on the thickness d of gold layers obtained by the deposition with additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering

где A – не зависящая от температуры постоянная, E_0 – энергия активации электропроводности.

Основными механизмами в этой области, ответственными за перенос заряда, являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование электронов, расположенных выше уровня Ферми. С ростом температуры происходит увеличение размеров металлических островков и в некоторых областях несплошной пленки происходит их слияние, приводя к резкому возрастанию электропроводности. Удельное электросопротивление и его температурный коэффициент зависят от относительного объема сплошных участков пленки и являются суммой двух составляющих, связанных со сплошной и несплошной частями пленки. Однако в отличие от тонких слоев, представленных химически активными материалами,

в случае пленок золота это не может быть связано с образованием полупроводящих оксидов вследствие геттерирования газов из атмосферы [20]. При переходе в область с положительным коэффициентом α начинает преобладать физически несплошная, сетчатая структура, когда островки или гранулы электрически соединяются друг с другом, образуя проводящие мостики.

В области существования сплошных однородных пленок наибольший вклад в удельное электросопротивление вносит рассеяние электронов на структурных дефектах (в основном, на одиночных вакансиях и образованных ими кластерах внутри зерен, а также на границах зерен), если их толщина сравнима или превышает среднюю длину свободного пробега электронов. Для золота длина свободного пробега электронов составляет 37,7 нм [22].

В металлах с низким удельным электросопротивлением форма границ зерен не оказывает значительного воздействия на процесс рассеяния носителей, поскольку границы имеют небольшую толщину по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов проводимости.

Результаты АСМ исследований поверхности образцов слоя золота толщиной 10 нм (рис. 3), полученных в разных режимах, показали, что включение дополнительной операции напыления наноразмерного слоя золота и его последующего распыления приводит к улучшению качества поверхности, о чем свидетельствует снижение ее шероховатости (см. табл. 1). Образец, полученный с использованием дополнительной операции напыления/распыления, при визуальном более гладкой поверхности и, соответственно, более низких показателях шероховатости R_a и R_z (см. табл. 1) обладает меньшим значением поверхностного электросопротивления по сравнению с образцом, полученным без применения данной операции (см. рис. 1).

На рис. 4 представлены спектры отражения и пропускания двух образцов слоев золота толщиной 10 нм на кварцевой подложке, полученных в разных условиях. Из графиков следует, что образец, полученный с использованием операции напыления/распыления, начиная примерно с 700 нм (красный и ближний ИК-спектр) имеет значения коэффициентов отражения R и поглощения A выше, а коэффициента пропускания T – ниже, чем аналогичный

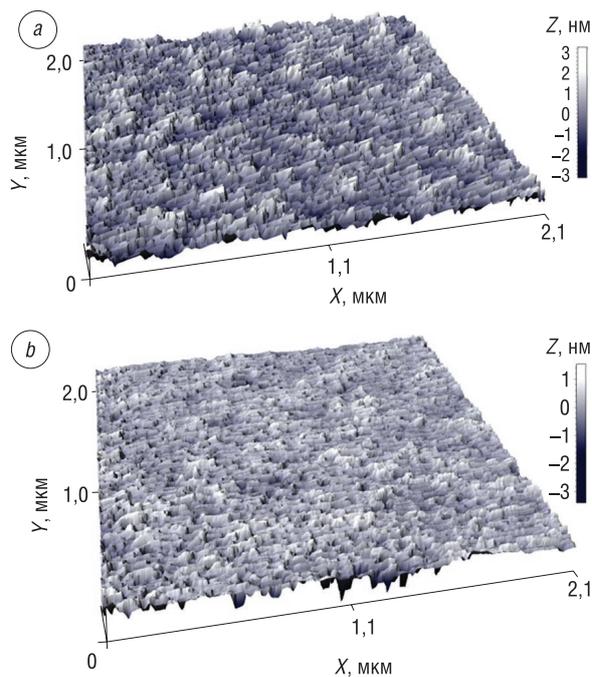


Рис. 3. Топография поверхности образцов слоев золота толщиной 10 нм, полученных напылением с вращением подложки (а), с вращением подложки и применением операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота (б)

Fig. 3. Surface topography of the 10 nm gold layers, obtained by the deposition with substrate rotation (a), with substrate rotation and additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering (b)

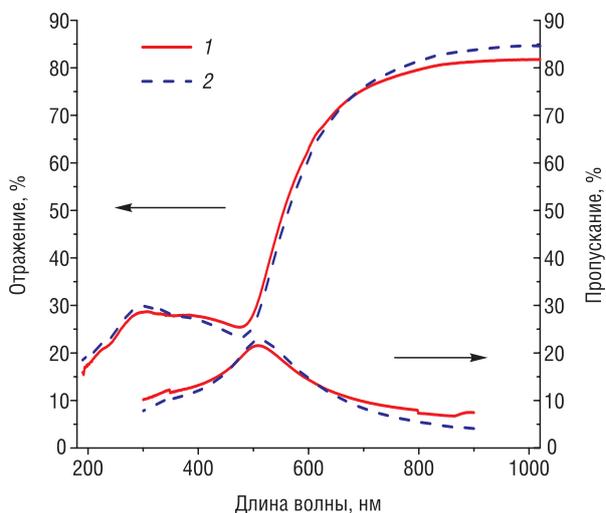


Рис. 4. Спектры отражения и пропускания на образцах золота толщиной 10 нм на кварцевой подложке, полученных напылением с вращением подложки (1) и с применением напыления/распыления наноразмерного слоя золота (2)

Fig. 4. Reflection and transmission spectra of 10 nm gold samples on the quartz substrate, obtained by the deposition with substrate rotation (1), with substrate rotation and additional application of a nanosized gold layer deposition/sputtering (2)

образец, полученный без применения данной операции. Причем анализ соотношений между оптическими коэффициентами на длине волны 850 нм для слоев золота, полученных с применением дополнительной операции напыления/распыления ($R = 83,0\%$, $T = 4,6\%$, $A = 12,4\%$) и без его применения ($R = 80,7\%$, $T = 6,8\%$, $A = 12,5\%$), позволяет заключить, что отражение увеличивается в основном за счет уменьшения пропускания, а не поглощения волн. Это свидетельствует о более качественной структуре наноразмерных слоев, что подтверждается данными исследований АСМ и электрических измерений.

Такое же соотношение между оптическими коэффициентами отражения и пропускания наблюдается в этих же слоях на длине волны менее 300 нм (ближний УФ-диапазон), однако их абсолютные значения гораздо меньше из-за большего поглощения электромагнитного излучения. Анализ оптических характеристик на длине волны 308 нм (образец, полученный с применением вышеуказанной операции, имеет значения соответствующих коэффициентов $R = 29,8\%$, $T = 8,2\%$, $A = 62,0\%$, а без ее применения – $R = 28,7\%$, $T = 10,4\%$, $A = 60,9\%$) показал, что в данной области длин волн отражение незначительно увеличивается за счет ослабления пропускания при относительно небольшом возрастании поглощения (см. рис. 4).

Для объяснения формирования качественного сплошного слоя металла на поверхности подложки необходимо учесть, что распределение распыленных атомов металла по энергии, согласно [23], имеет непрерывный спектр от минимальной энергии E_{\min} до максимальной E_{\max} , передаваемой неподвижному атому мишени налетающей частицей при центральном упругом столкновении.

Согласно модифицированной теории Фальконе и Зигмунда (теория линейных каскадов), предложенной в 1981 г. и учитывающей роль поверхности в распылении [24], пороговая энергия распыления определяется следующим выражением:

$$E_{\min} = \frac{U}{A_1} = \frac{U}{\gamma(1-\gamma)}, \quad (2)$$

где U – энергия сублимации; A_1 – максимальная доля энергии первичных частиц, которая может быть передана атомам мишени для их дальнейшего распыления в одном столкновении;

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3)$$

– максимальная доля энергии налетающей частицы, передаваемая первоначально покоящемуся атому мишени в одном столкновении; M_1 и M_2 – соответственно массы налетающего и покоящегося атомов.

Максимальная энергия распыленных частиц равна

$$E_{\max} = AE - U. \quad (4)$$

Для золота при средней энергии распыляющих ионов кислорода 1,5 кэВ и выбранном значении энергии сублимации $U = 3,8$ эВ расчеты по формулам (2)–(4) дают $E_{\min} = 19$ эВ и $E_{\max} = 297$ эВ.

Количество распыленных частиц d^2S , вылетающих в единичном телесном угле $d\Omega$ и имеющих энергии, заключенные в интервале от E до $E + dE$, аппроксимируется функцией распределения [24]

$$\frac{d^2S}{d\Omega dE} = \frac{M_2}{2} \frac{E}{(E+U)^3} \left(1 + \frac{E}{E+U} \right), \quad (5)$$

где $U = 3,8$ эВ, вид которой показан на рис. 5.

Поток атомов распыленного металла можно условно разбить на две части: основную и высокоэнергетическую [14, 17]. Основная часть состоит из атомов со средней энергией, примерно равной теплоте испарения (для золота ≈ 4 эВ/атом), а высокоэнергетическая включает атомы с энергией ~ 40 – 200 эВ [23, 25].

Максимум на распределении отвечает энергии 2,5 эВ. Несмотря на то что энергетический спектр (5) атомов распыляемого вещества асимптотически приближается к нулю при $E \rightarrow \infty$, ин-

тегрируя его по энергии до наибольшей энергии частиц 300 эВ, можно оценить относительное количество атомов распыляемого вещества в основной и высокоэнергетической частях спектра. Если принять, что низкоэнергетическая группа атомов характеризуется энергиями, заключенными в интервале 0–20 эВ, а энергетический диапазон высокоэнергетических частиц простирается от 40 до 200 эВ, то относительная доля атомов первой области составляет 65 % от общего потока, а второй – 16 % (см. рис. 5). Низкоэнергетические частицы формируют слой золота, тогда как частицы больших энергий проникают в приповерхностную область подложки в виде точечных дефектов.

Согласно оценкам, проведенным методом Монте–Карло с использованием программного пакета SRIM (подробную информацию о программном пакете см. на www.srim.org), средний пробег атомов золота с энергией 50 эВ в массивной матрице кремния составляет 2 нм и сопровождается образованием 0,4 вакансии/ион, а с энергией 200 эВ пробег составляет около 3 нм и образуется 6 вакансий/ион (табл. 2).

В данном случае реализуется режим автооблучения [14, 17] наноразмерного слоя золота высокоэнергетической составляющей потока атомов золота. Приведенные расчеты, а также моделирование с помощью программного пакета SRIM показали, что высокоэнергетические атомы способны внедриться в приповерхностный слой подложки на глубину до четырех постоянных кристаллической решетки [17], что составляет около 2 нм. Глубина внедрения дефектов сравнима с толщиной исходного нарушенного поверхностного слоя подложки естественного происхождения.

В условиях проведенного в работе эксперимента при токе ионного пучка $I = 0,10\text{--}0,25$ мА, площади подложки $S = 10$ см², времени напыления $t = 50\text{--}100$ с и относительной доле всех вылетающих атомов распыляемого вещества с достаточной энергией для внедрения на заданную глубину $\langle x \rangle = 2$ нм, равной $\eta = 0,16$, концентрация точечных дефектов в приповерхностной области подложки глубиной $\langle x \rangle$

$$n = Y \frac{It}{eS \langle x \rangle} \eta \tag{6}$$

составит $2,5 \cdot 10^{21} - 1,5 \cdot 10^{22}$ см⁻³, где $e = 1,6 \cdot 10^{19}$ Кл – элементарный электрический заряд, $Y = 1\text{--}2$ – коэффициент распыления золота.

Видно, что при концентрации атомов в кремнии $n = \rho N_A / \mu = 2,33$ г/см³ · 6,022 · 10²³ моль⁻¹ / 28,086 г/моль $\approx 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ количество точечных дефектов составляет 5–30 % от поверхностной плотности материала подложки.

При количестве этих дефектов менее 10 % от поверхностной плотности материала подложки не происходит ухудшения исходного качества поверхности подложки и ее основных свойств. Внедренные атомы золота являются, с одной стороны, точечными дефектами в приповерхностном нарушенном слое подложки, а с другой стороны, служат дополнительными центрами кластерообразования. Они приводят к улучшению адгезии [14, 16, 17] из-за формирования дополнительных

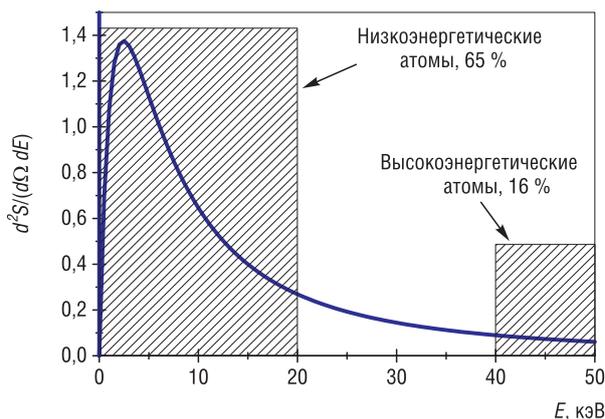


Рис. 5. Распределение атомов распыленного металла по энергиям, согласно (5)

Fig. 5. Energy distribution of scattered atoms according to (5)

Таблица 2. Результаты моделирования с помощью программы SRIM глубины пробега атомов золота в матрице кремния

Table 2. Results of SRIM simulation of gold atoms path in a silicon matrix

Энергия атомов золота, эВ	Продольный пробег атомов золота в кремнии, нм	Количество вакансий на ион
25	1,6±0,2	0
50	2,0±0,2	0,4
100	2,5±0,3	2,2
150	2,9±0,3	4,0
200	3,1±0,3	5,9
250	3,3±0,4	7,6
300	3,5±0,4	9,4

физических связей внедренный атом золота – осажденный адатом золота. При этом для предотвращения гранулирования пленок золота толщиной менее 2 нм производится удаление поверхностного слоя золота распылением ионами кислорода с энергией менее 300 эВ без удаления поверхности подложки, что позволяет сохранить внедренные в подложку атомы золота. Скорость распыления слоя золота медленными ионами кислорода в разы превышает скорость распыления металлооксидных подложек, и удаление слоя золота без затрагивания поверхности подложки может фиксироваться по моменту исчезновения металлической проводимости на поверхности образца. Повторное осаждение слоя золота в указанных выше условиях позволяет не менее чем в 2 раза увеличить число внедренных атомов золота, дополнительно усиливающих адгезионную связь. Это и позволяет сформировать на подложке сплошной слой золота толщиной в несколько атомных слоев.

Закключение. Таким образом, метод ионно-лучевого напыления в сочетании с дополнительной операцией напыления/распыления наноразмерного слоя и вращения подложки позволяет получать наноразмерные слои золота высокого качества. Они обладают меньшим значением удельного электросопротивления, а их поверхность характеризуется большей однородностью и является менее шероховатой. При этом результаты измерения температурного коэффициента электросопротивления показали, что пленка золота становится сплошной при толщине 6–8 нм. Коэффициент отражения на длине волны 850 нм для пленок золота толщиной 10 нм на 2,8 % выше, чем соответствующий коэффициент для таких же пленок, полученных без использования данной операции, и составляет 83 %. Улучшение качества слоев металла при использовании дополнительной операции напыления/распыления происходит вследствие внедрения в подложку высокоэнергетических атомов золота в условиях автооблучения. С одной стороны, эти атомы являются источниками точечных дефектов в приповерхностном нарушенном слое подложки, а с другой – служат дополнительными центрами кластерообразования. За счет этого обеспечивается высокая адгезия слоя золота к подложке.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке резервного фонда Президента Республики Беларусь на 2021 год, а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках совместного белорусско-российского проекта Ф20Р-115 и грантов РФФИ № 19-08-00643 и 18-29-11026.

Acknowledgements

The work was supported by reserve fund of the President of Republic of Belarus for 2021, and also by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (joint Belarusian-Russian project F20R-115) and the Russian Foundation for Fundamental Research (grants No. 19-08-00643 and 18-29-11026).

Список использованных источников

1. Фотоника 2D-наноразмерных слоев золота на поверхности сапфира / А. Э. Муслимов [и др.] // Кристаллография. – 2017. – Т. 62, №2. – С. 290–299. <https://doi.org/10.7868/S0023476117020199>
2. Двухрешетчатые магнитоплазменные структуры на основе BIG и перфорированных пленок золота / П. Н. Найденов [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, №9. – С. 1076–1711. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.09.48114.22N>
3. Получение методом ионно-лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А. И. Стогний [и др.] // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, №6. – С. 86–89.
4. Optical constants and structural properties of thin gold films / D. I. Yakubovsky [et al.] // Optics Express. – 2017. – Vol. 25, №21. – P. 25574–25587. <https://doi.org/10.1364/OE.25.025574>
5. Applications of plasmonics: general discussion / V. Bochenkov [et al.] // Faraday Discuss. – 2015. – Vol. 178. – P. 435–466. <https://doi.org/10.1039/c5fd90025e>
6. Fang, Y. Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits / Y. Fang, M. Sun // Light Sci. Appl. – 2015. – Vol. 4 (6). – P. 294. <https://doi.org/10.1038/LSA.2015.67>
7. Gwo, S. Semiconductor plasmonic nanolasers: current status and perspective / S. Gwo, C.-K. Shih // Rep. Prog. Phys. – 2016. – Vol. 79 (8). – P. 086501. <https://doi.org/10.1109/NUSOD.2010.5595670>
8. Optical negative refraction by four-wave mixing in thin metallic nanostructures / S. Palomba [et al.] // Nat. Mater. – 2011. – Vol. 11 (1). – P. 34–38. <https://doi.org/10.1038/nmat3148>
9. Photonic hypercrystals for control of light-matter interactions / T. Galfsky [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2017. – Vol. 114, №20. – P. 5125–5129. <https://doi.org/10.1073/pnas.1702683114>
10. Bundesmann, C. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties / C. Bundesmann, H. Neumann // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol. 124. – P. 231102-1-16. <https://doi.org/10.1063/1.5054046>
11. Стогний, А. И. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов / А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий, О. М. Стукалов // Письма в Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 28, №1. – С. 39–48.

12. Interface magnetoelectric effect in the layered heterostructures with Co layers on the polished and ion-beam planarized ceramic PZT substrates / A. I. Stognij [et al.] // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 69. – P. 11301–11305. <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140402>
13. Interface magnetoelectric effect in elastically linked Co/PZT/Co layered structures / A. I. Stognij [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – Vol. 485. – P. 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006>
14. Стогний, А. И. Особенности перераспределения кобальта по поверхности пленок неоднородных сплавов кобальт – медь / А. И. Стогний, С. В. Корякин, Н. Н. Новицкий // *Журн. техн. физики.* – 2003. – Т. 73, №4. – С. 117–123.
15. Контролируемое получение наноразмерных пленок Co на Si(100) ионно-лучевым осаждением / А. И. Стогний [и др.] // *Неорган. материалы.* – 2011. – Т. 47, № 11. – С. 962–968.
16. Магнитные свойства пленок кобальта на начальной стадии ионно-лучевого осаждения / А. И. Стогний [и др.] // *Письма в Журн. техн. физики.* – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 96–103.
17. О неоднородном характере начальной стадии ионно-лучевого осаждения ультратонких пленок золота / А. И. Стогний [и др.] // *Письма в Журн. техн. физики.* – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 87–94.
18. Бурлаков, Р. Б. К вопросу об измерении удельного сопротивления проводящих слоев четырехзондовым методом / Р. Б. Бурлаков, В. С. Ковивчак // *Вестн. Ом. ун-та.* – 2014. – № 2. – С. 59–68.
19. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
20. Физика тонких пленок / под общ. ред. Г. Хасса, Р. Э. Туна. – М.: Мир, 1967. – Т. 2: Современное состояние исследований и технические применения. – 396 с.
21. Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – М.: Мир, 1986. – 440 с.
22. Gall, D. Electron mean free path in elemental metals / D. Gall // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 119. – P. 085101-5. <https://doi.org/10.1063/1.4942216>
23. Thompson, M. V. The velocity distribution of sputtered atoms / M. V. Thompson // *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.* – 1986. – Vol. B. 18. – P. 411–429. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(86\)80067-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80067-2)
24. Фальконе, Д. Теория распыления / Д. Фальконе // *Успехи физ. наук.* – 1992. – Т. 162, № 1. – С. 71–117.
25. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1962. – 696 с.

References

1. Muslimov A. E., Butashin A. V., Kanevsky V. M., Nabatov B. V., Konovko A. A., Belov I. V., Gizetdinov R. M., Andreev A. V. Photonics of 2D nanoscale gold layers on a sapphire surface. *Crystallography Reports*, 2017, vol. 62, no. 2, pp. 300–308. <https://doi.org/10.1134/s1063774517020195>
2. Naydenov P. N., Chekhov A. L., Golikova O. L., Bepalov A. V., Geraskin A. A., Savin S. S., Murzina T. V. Two-lattice magnetoplasmonic structures based on BIG and perforated gold films. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, no. 9, pp. 1658–1664. <https://doi.org/10.1134/s106378341909018x>
3. Stognij A. I., Novitsky N. N., Tushina S. D., Kalinnikov S. V. Preparation of ultrathin gold films by oxygen-ion sputtering and their optical properties. *Technical Physics*, 2003, vol. 43, no. 6, pp. 745–748. <https://doi.org/10.1134/1.1583829>
4. Yakubovsky D. I., Arsenin A. V., Stebunov Yu. V., Fedyanin D. Yu., Volkov V. S. Optical constants and structural properties of thin gold films. *Optics Express*, 2017, vol. 25, no. 21, pp. 25574–25587. <https://doi.org/10.1364/OE.25.025574>
5. Bochenkov V., Baumberg J., Noginov M., Benz F., Aldewachi H., Schmid S., Podolskiy V., Aizpurua J., Lin K., Ebbesen T., Kornyshev A. A., Hutchison J., Matczyszyn K., Kumar S., Nijs B. de, Rodríguez Fortuño F., Hugall J. T., de Roque P., Hulst N. van, Kotni S., Martin O., García de Abajo F. J., Flatté M., Mount A., Moskovits M., Ginzburg P., Zueco D., Zayats A., Oh S.-H., Chen Y., Richards D., Belardini A., Narang P. Applications of plasmonics: general discussion. *Faraday Discuss.*, 2015, vol. 178, pp. 435–466. <https://doi.org/10.1039/c5fd90025e>
6. Fang Y., Sun M. Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits. *Light: Science & Applications*, 2015, vol. 4 (6), p. 294. <https://doi.org/10.1038/LSA.2015.67>
7. Gwo S., Shih C.-K. Semiconductor plasmonic nanolasers: current status and perspective. *Reports on Progress in Physics*, 2016, vol. 79 (8), p. 086501. <https://doi.org/10.1109/NUSOD.2010.5595670>
8. Palomba S., Zhang S., Park Y., Bartal G., Yin X., Zhang X. Optical negative refraction by four-wave mixing in thin metallic nanostructures. *Nature Materials*, 2011, vol. 11 (1), pp. 34–38. <https://doi.org/10.1038/nmat3148>
9. Galfsky T., Gu J., Narimanov E. E., Menon V. M. Photonic hypercrystals for control of light-matter interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, vol. 114, no. 20, pp. 5125–5129. <https://doi.org/10.1073/pnas.1702683114>
10. Bundesmann C., Neumann H. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *Journal of Applied Physics*, 2018, vol. 124, p. 231102-1-16. <https://doi.org/10.1063/1.5054046>
11. Stognij A. I., Novitsky N. N., Stukalov O. M. Nanoscale ion beam polishing of optical materials. *Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 1, pp. 17–20. <https://doi.org/10.1134/1.1448630>
12. Stognij A. I., Novitskii N. N., Poddubnaya N. N., Sharko S. A., Ketsko V. A., Mikhailov V., Dyakonov V., Szymczak H. Interface magnetoelectric effect in the layered heterostructures with Co layers on the polished and ion-beam planarized ceramic PZT substrates. *European Physical Journal Applied Physics*, 2015, vol. 69, 11301-p1 (5 pages). <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140402>
13. Stognij A. I., Novitskii N. N., Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Panina L. V., Sharko S. A., Serokurova A. I., Poddubnaya N. N., Ketsko V. A., Dyakonov V. P., Szymczak H., Singh C., Yang Y. Interface magnetoelectric effect in elastically linked Co/PZT/Co layered structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 485, pp. 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006>

14. Stognij A. I., Koryakin S. V., Novitsky N. N. Cobalt redistribution over the surface of inhomogeneous cobalt-copper alloy films. *Technical Physics*, 2003, vol. 48, no. 4, pp. 496–502. <https://doi.org/10.1134/1.1568493>
15. Stognij A. I., Pashkevich M. V., Novitskii N. N., Gribkov B. A., Mironov V. L., Ketsko V. A., Fettar F., Garad H. Controlled Growth of Co Nanofilms on Si(100) by Ion-Beam Sputtering. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 869–875. <https://doi.org/10.1134/S0020168511080206>
16. Stognij A. I., Meshcheryakov V. F., Novitsky N. N., Fettar F., Pashkevich M. V. Magnetic properties of cobalt films at the initial stage of ion-beam deposition. *Technical Physics Letters*, 2009, vol. 35, no. 6, pp. 528–531. <https://doi.org/10.1134/s1063785009060145>
17. Stognij A. I., Novitsky N. N., Stukalov O. M., Demchenko A. I., Khitko V. I. On the inhomogeneous nature of the initial stage of ion-beam deposition of ultrathin gold films. *Technical Physics Letters*, 2004, vol. 30, no. 3, pp. 256–258. <https://doi.org/10.1134/1.1707185>
18. Burlakov R. B., Kovivchak V. S. On the question of measuring the resistivity of conducting layers by the four-probe method. *Vestnik Omskogo universiteta = Herald of Omsk University*, 2014, no. 2, pp. 59–68 (in Russian).
19. Emsley J. *The Elements*. Oxford University Press, 1998. 300 p.
20. Haas G., Thun R. E. (eds.) *Physics of Thin Films. Vol. 2. Advances in Research and Development*. New York; London, Academic Press, 1964. 396 p.
21. Chopra K. L., Das S. R. *Thin Film Solar Cells*. Springer Science – Business Media New York, 1983. 615 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0418-8>
22. Gall D. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 119, p. 085101-5. <https://doi.org/10.1063/1.4942216>
23. Thompson M. V. The velocity distribution of sputtered atoms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 1986, vol. 18, pp. 411–429. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(86\)80067-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80067-2)
24. Falcone G. Sputtering theory. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 1990, vol. 13, no. 1, pp. 1–52. <https://doi.org/10.1007/bf02742981>
25. Kittel Ch. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons Inc., 1956. 680 p.

Информация об авторах

Галенко Евгений Николаевич – аспирант, младший научный сотрудник, Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина (ул. Студенческая, 28, 247760, Мозырь, Гомельская область, Республика Беларусь). E-mail: dghaer@mail.ru

Шарко Сергей Александрович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-7802-7487>. E-mail: sharko@physics.by

Новицкий Николай Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-6607-4681>. E-mail: novitski@ifftp.bas-net.by

Иваши Ольга Ивановна – младший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Кецко Валерий Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (Ленинский пр., 31, 119991, Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-2075-1755>. E-mail: ketsko@igic.ras.ru

Information about the authors

Evgeniy N. Galenko – Postgraduate Student, Junior Researcher, Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamyakin (28, Studencheskaya Str., 247760, Mozyr, Gomel Region, Republic of Belarus). E-mail: dghaer@mail.ru

Sergei A. Sharko – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-7802-7487>. E-mail: sharko@physics.by

Nikolay N. Novitskii – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-6607-4681>. E-mail: novitski@ifftp.bas-net.by

Olga I. Ivash – Junior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus).

Valerii A. Ketsko – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (31, Leninskii Ave., 119991, Moscow, Russian Federation). <https://orcid.org/0000-0002-2075-1755>. E-mail: ketsko@igic.ras.ru

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 621.302.8:53953

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-145-153>

Поступила в редакцию 14.01.2021

Received 14.01.2021

В. В. Емельянов¹, В. А. Емельянов¹, В. В. Баранов¹, В. В. Буслюк²¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь*²*Брестский государственный технический университет, Брест, Республика Беларусь***ФОРМИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ
В КРЕМНИЕВЫХ ДИОДАХ ГЕНЕРАТОРОВ ШУМА**

Аннотация. Исследованы возможности и методы создания стабильной дефектной, в том числе дислокационной, структуры вблизи зон p - n -переходов кремниевых диодов генераторов шума на пластинах с кристаллографической ориентацией (111) и (001). Эффективное управление распределением неконтролируемых примесей в монокристаллическом кремнии достигается путем формирования в его объеме стабильной дислокационной структуры. При этом для получения воспроизводимых характеристик диодов генераторов шума необходимо, чтобы плотность дислокаций была однородной по всей площади пластины. Поскольку на краю дислокационного следа плотность дислокаций несколько ниже, чем в его середине, то это означает, что дислокационные следы, образованные соседними зонами оплавления с помощью лазерного пучка, должны перекрываться. На основании экспериментальных исследований установлено, что необходимая степень равномерности плотности генерируемых дефектов достигается при соблюдении условия $a = (1,5-5,0)d$, где a – шаг, d – ширина лазерного пятна на пластине. Процесс оплавления проводили в среде азота с применением лазерной установки геттерирования. Реальная ширина зоны оплавления оказалась немного больше диаметра лазерного пятна за счет теплопроводности кремния и составила ~ 10 мкм. Усиление генерации дислокаций на образующихся включениях Si_3N_4 в отличие от дислокаций на границе Si-SiO_2 приводит к дополнительному расширению дислокационного следа на рабочей поверхности пластины. Стабильность дислокационной структуры, а также наличие в местах дислокаций примесных и вторичных атомов металлов в исследуемой структуре ND 103L подтверждены методом вторичной ионной масс-спектропии (SIMS). Результаты исследования прошли апробацию в ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» и могут быть использованы при изготовлении кремниевых диодов генераторов шума.

Ключевые слова: монокристаллический кремний, диод генератор шума, твердотельная структура, примеси, дислокации, процесс формирования, свойства

Для цитирования: Формирование стабильной дефектной структуры в кремниевых диодах генераторов шума / В. В. Емельянов [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 145–153. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-145-153>

Viktor V. Emelyanov¹, Viktor A. Emelyanov¹, Valentin V. Baranov¹, Viktor V. Busliuk²¹*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*²*Brest State Technical University, Brest, Republic of Belarus***FORMATION OF A STABLE DEFECTS STRUCTURE IN SILICON NOISE DIODES**

Abstract. The possibilities and methods of creating a stable defective structure, including dislocation structure near the zones of p - n -transitions of silicon diodes of noise generators on plates with crystallographic orientations (111) and (001) have been investigated. The effective distribution control of uncontrolled impurities in monocrystalline silicon is achieved by forming a stable dislocation structure in its volume. In order to obtain the reproducible characteristics of noise generator diodes, it is necessary that the dislocation density be homogeneous throughout the plate area. Since the density of dislocations is slightly lower at the edge of the dislocation trail than in the middle, this means that the dislocation traces formed by the adjacent melting zones with the help of a laser beam should overlap. On the basis of experimental studies, it has been established that the necessary degree of uniformity of the density of defects generated is achieved by compliance with the condition of $a = (1.5-5.0)d$, where a is a step, d is a width of the laser spot on the wafer. The melting process was carried out in a nitrogen environment using a laser hetering unit. The real width of the melting zone turns out to be slightly larger than the diameter of the laser spot due to the thermal conductivity of the silicon and is about 10 μm . Increased dislocation generation on the Si_3N_4 inclusions, as opposed to dislocations on the Si-SiO_2 border, leads to an additional expansion of the dislocation track at the work surface of the plate of noise diodes. The presence of the stable dislocation structure, as well as the presence of impurities and secondary metal atoms in the noise diodes ND 103L structure are confirmed by the secondary ion mass spectroscopy (SIMS) method. The results of the study have been tested at Corporation “INTEGRAL” (Belarus) and can be used in the manufacture of silicon noise diodes.

Keywords: mono-crystal silicon, noise diodes, solid-state structure, impurities, dislocation, formation process, properties

For citation: Emelyanov V. V., Emelyanov V. A., Baranov V. V., Busliuk V. V. Formation of a stable defects structure in silicon noise diodes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 145–153 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-145-153>

Введение. Известно, что работающие средства вычислительной техники излучают электромагнитные волны, перехват которых позволяет получить несанкционированный доступ к обрабатываемой информации с расстояния более 100 м [1]. Эффективная защита этой информации достигается использованием генераторов шума, работающих в том же частотном диапазоне [2]. Принцип действия таких генераторов основан на процессах генерации и рекомбинации носителей заряда на электрически активных дефектах в области p – n -перехода полупроводниковых приборов, так называемых диодов генераторов шума (ДГШ), или шумовых диодов. Управление дефектностью полупроводникового материала (чаще всего кремния) позволяет управлять характеристиками таких генераторов.

Одним из приемов возбуждения шума в полупроводниковом приборе (чаще всего диоде) является легирование его материала примесями, создающими глубокие уровни в запрещенной зоне [3]. Как правило, эти примеси содержатся уже в исходном кремнии [4–7] либо неконтролируемо вносятся в течение технологического цикла создания активных областей прибора. Управление режимами формирования этих областей позволяет сконцентрировать примеси в активной области и добиться приемлемого уровня генерации. Общим недостатком известных технических решений является постоянное перераспределение примесей по всему объему кремния под действием механических напряжений, которые в свою очередь подвержены постоянной динамике, обусловленной структурно-фазовыми превращениями. Вследствие этого требуемое распределение примесей, ответственных за генерацию шума, является крайне невозпроизводимым, а выход годных приборов низким.

Эффективное управление распределением неконтролируемых примесей в полупроводниковом кремнии обычно достигается путем формирования в объеме пластины стабильной дислокационной структуры, поглощающей эти примеси. Такие структуры, называемые геттерами, предназначены для удаления неконтролируемых примесей из активных областей приборов. Научные основы и технология их формирования в настоящее время отработаны достаточно хорошо. Однако применительно к ДГШ требуется решить обратную задачу – создать стабильную дефектную структуру именно в активной области прибора.

Такая структура может быть создана пучком лазера (патент Республики Беларусь №668 от 03.01.95 «Способ лазерного геттерирования примесей в полупроводниковых пластинах», авторы – Э. К. Лашицкий, В. А. Зеленин, В. А. Пилипенко, В. И. Кульгачев, С. Б. Ластовский). Под воздействием лазерного пучка возникают зоны плавления, которые быстро охлаждаются и кристаллизуются в неравновесных условиях, за счет чего создают области повышенных механических напряжений. Перемещение лазерного луча по поверхности пластины приводит к возникновению параллельных зон плавления с измененной морфологией поверхности и включениями продуктов взаимодействия кремния с окружающей средой. Формирование дислокационной структуры при дальнейшей термообработке протекает за счет релаксации как термических напряжений, возникших вследствие неравновесной кристаллизации, так и структурных напряжений на границе раздела кремния с вновь образованными включениями.

Распределение плотности дислокаций по объему пластины определяется взаимным расположением плоскостей генерации и скольжения дислокаций и рабочей поверхности, то есть зависит от ее кристаллографической ориентации. Поэтому процессы дефектообразования необходимо рассматривать в тесной взаимосвязи с кристаллографическими факторами, в том числе с ориентацией пластины. При этом следует учесть тот факт, что формирование структуры генераторов шума требует наличия стабильной сетки дислокаций в активной области, то есть вблизи лицевой поверхности пластины.

Также следует отметить, что проведение лазерной обработки кремния на воздухе приводит к взаимодействию расплавленного кремния с кислородом и образованием его оксидов, преимущественно диоксида. Включение диоксида кремния в зоны плавления влечет за собой

возникновение вокруг них дополнительных областей механических напряжений, обусловленных разностью коэффициентов линейного термического расширения кремния и его диоксида. Эти включения также являются центрами зарождения дислокаций. Однако диоксид кремния характеризуется наличием множества структурно-фазовых переходов в широком температурном интервале, что предопределяет интенсивное и слабоуправляемое скольжение дислокаций в процессе изготовления приборов.

Задачей настоящего исследования является стабилизация дислокационной структуры в кремниевых пластинах ориентации (111) и (001), что оказывает положительное влияние на воспроизводимость заданных параметров ДГШ и их температурную и временную стабильность.

Методика исследования. Изучение микроструктуры и особенностей топологии ДГШ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи аппарата Hitachi S 4800 (Япония), а также методом вторично-ионной масс-спектроскопии (SIMS) на времяпролетном масс-спектрометре TOF.SIMS 5 (фирмы IONTOF, Германия).

Контроль электрофизических параметров кристаллов осуществляли с использованием зондовой станции Cascade (США), а электрических параметров диодов после сборки – при помощи комплекса Agilent B 1500 A (США), а также на специализированном измерителе параметров шумовых диодов АКИД (ОАО «Планар», Республика Беларусь).

Результаты и обсуждение. Создание заданной дефектности в кремниевой пластине обеспечивается лазерным пучком, направленным с обратной стороны пластины, под действием которого формируются параллельные зоны оплавления с определенной шириной и шагом.

Наиболее энергетически выгодные кристаллографические плоскости генерации дислокаций задаются кристаллографическими направлениями расположения зон плавления. Распределение плотности дислокаций по объему пластины определяется взаимным расположением плоскостей генерации и скольжения дислокаций и рабочей поверхности, то есть зависит от ее кристаллографической ориентации. Нами рассматривались структуры, изготовленные на пластинах с такими кристаллографическими плоскостями, как (111) и (001).

В кремниевой пластине ориентации (111) с полированной рабочей поверхностью и толщиной, обеспечивающей необходимую прочность, на нерабочей стороне лазером формировали параллельные зоны плавления с определенными шириной (10–100 мкм) и шагом, при этом зоны плавления были ориентированы, по крайней мере, в одном из возможных кристаллографических направлений типа $\langle 112 \rangle$, а также содержали включения нитрида кремния.

При этом использована установка лазерного геттерирования ЭМ-227, которая позволяет регулировать размер лазерного пятна в широких пределах, и установлено, что оплавление поверхности кремния, необходимое для генерации дислокаций при минимальной скорости сканирования, наблюдается при диаметре пятна ~100 мкм. С учетом отмеченного процесс оплавления проводили в среде азота. Мощность лазерного луча достигала 120 Вт, а скорость сканирования – до 1,2 м/с. Минимальный диаметр лазерного пятна составляет несколько микрометров, однако ввиду большой плотности мощности излучения лазера в этом случае реальная ширина зоны оплавления оказалась немного больше диаметра лазера за счет теплопроводности кремния и составила ~10 мкм.

Действительно, в монокристаллическом кремнии основными плоскостями скольжения дислокаций являются кристаллографические плоскости типа $\{111\}$ и $\{110\}$. В пластине ориентации (111) плоскости типа $\{111\}$ расположены под углами $\alpha_1 = 0^\circ$, то есть параллельно поверхности, а плоскости типа $\{110\}$ расположены под углами $\alpha_3 = 90^\circ$, то есть перпендикулярно поверхности.

Ориентация зон оплавления в направлениях $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$ и $[0\bar{1}1]$ позволяет сформировать сетку дислокаций в плоскостях (110) и (111), (101) и (111), (011) и (111) попарно, соответственно кристаллографическому направлению ориентации зоны плавления. Генерация дислокаций именно в этих плоскостях энергетически наиболее выгодна и обусловлена тем, что возникающие от механических напряжений на границе раздела изгибающие моменты перпендикулярны границам этих зон. При этом генерируемые дислокации пересекаются друг с другом на некотором расстоянии от поверхности пластины, в результате чего их дальнейшее проникновение в направлении рабочей поверхности блокируется вследствие образования дислокационных полупетель, закрепленных концами на обратной стороне пластины.

В данном случае именно в отмеченных плоскостях энергия образования дислокаций минимальна. При этом дислокации практически беспрепятственно прорастают на рабочую поверхность и формируют на ней характерный дислокационный след, форма которого соответствует форме зоны плавления. Однако фактическая ширина этого следа несколько больше ширины зоны плавления. Данное явление обусловлено следующими факторами. По мере формирования зон оплавления возникающие в пластине механические напряжения частично релаксируют через ее деформацию, то есть изгиб. При этом возникает взаимодействие локальных механических напряжений, вызванных соседними зонами плавления, на некотором расстоянии от поверхности пластины. Величина этого взаимодействия зависит от ширины зон плавления и расстояния между ними. Последующая термообработка для активной генерации дислокаций приводит к их возникновению не только в соответствии с действием вектора напряжений от конкретной зоны плавления, но и в области взаимодействия напряжений от соседних зон.

Создание стабильной дислокационной структуры в объеме полупроводника в дальнейшем обуславливает управляемое осаждение (управляемой сегрегации) в области p - n -перехода легирующих и неконтролируемых технологических фоновых примесей, таких как медь, железо, кальций, а также других примесей, том числе щелочных металлов и их соединений. Такие металлы, как известно, также формируют в запрещенной зоне полупроводника при обратном смещении ионизированные глубокие уровни, способствующие микроплазменному шуму [8].

Включения нитрида кремния, образованного при взаимодействии расплавленного кремния с азотом, по сравнению с диоксидом кремния являются более эффективными центрами зарождения дислокаций. Это обусловлено тем, что использование высоких температур при изготовлении полупроводниковых приборов и отсутствие полиморфных превращений Si_3N_4 приводит к возникновению более высоких механических напряжений на границе раздела Si - Si_3N_4 , чем на границе Si - SiO_2 [9, 10]. Усиление генерации дислокаций на включениях Si_3N_4 влечет за собой дополнительное расширение дислокационного следа на рабочей поверхности. Для получения воспроизводимых характеристик шумовых диодов необходимо, чтобы плотность дислокаций была однородной по всей площади пластины. Поскольку на краю дислокационного следа плотность дислокаций несколько ниже, чем в его середине, то это означает, что дислокационные следы, образованные соседними зонами плавления, должны перекрываться.

При проведении экспериментальных исследований с тыльной стороны кремниевой пластины ориентации (111) лазером формировали параллельные зоны оплавления с определенными шириной (10–100 мкм) и шагом.

На рис. 1 схематически показано сечение кремниевой пластины с зонами движения дислокаций, помеченных точками.

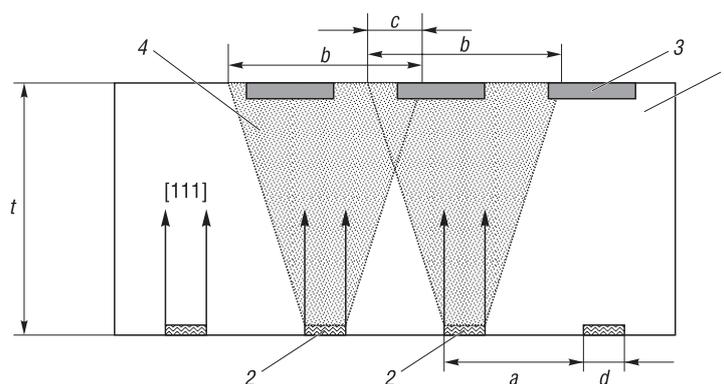


Рис. 1. Поперечное сечение кремниевой пластины: 1 – пластина, 2 – зона плавления, 3 – активная область, 4 – зона генерации дислокаций; a – шаг, b – дислокационный след, c – область перекрытия, d – ширина, t – толщина пластины

Fig. 1. Cross-section of the silicon wafer: 1 – a wafer, 2 – zone of welding, 3 – an active area, 4 – zone of dislocations generation; a – a distance, b – the dislocation track, c – an area of re-covering, d – width, t – the wafer thickness

На основании проведенных исследований установлено, что необходимая степень равномерности плотности генерируемых дефектов достигается при соблюдении условия $a = (1,5-5,0)d$, где a – шаг, d – ширина лазерного пятна на пластине.

Дополнительным фактором, способствующим генерации дислокаций, является некоторая неоднородность края зоны оплавления, обусловленная как пульсацией лазерного луча, так и процессами конвекции расплавленного кремния.

Стабилизация дислокационной структуры в пластине достигается следующим образом. Механические напряжения на тыльной (нерабочей) стороне пластины, обусловленные процессами неравновесной кристаллизации кремния и наличием в зонах оплавления включений нитрида кремния, при термообработке релаксируют через образование дислокаций, которые достигают активных областей на лицевой (рабочей) поверхности пластины в наиболее энергетически выгодном кристаллографическом направлении $[111]$ в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$, перпендикулярной поверхности. Такое взаимное расположение преимущественной плоскости генерации дислокаций и плоскости поверхности пластины предопределяет максимально достижимую плотность дислокаций при минимальных механических напряжениях, поскольку расположение дислокаций под углом к поверхности сопровождается увеличением их длины и, соответственно, большими энергетическими затратами на их образование. Минимальная длина дислокаций, лежащих в рассматриваемых плоскостях, обуславливает и дальнейшую устойчивость к воздействию различных технологических факторов, поскольку их расщепление на более короткие звенья менее вероятно. Включения нитрида кремния в зонах плавления термически стабильны и не подвержены полиморфным превращениям, поэтому генерируемые ими дислокации не склонны к самоуничтожению, как в случае с включениями диоксида кремния. Формирование расширяющейся зоны генерации дислокаций за счет взаимодействия локальных механических напряжений от соседних зон плавления, а также за счет пульсации лазера и наличия включений Si_3N_4 позволяет на рабочей поверхности пластины получить равномерную плотность дислокаций за счет областей перекрытия с дислокационных следов b от соседних зон оплавления. Стабильность источников дислокаций, обусловленная ориентацией зон оплавления и термостабильностью включений нитрида кремния, дает возможность легко управлять их плотностью на рабочей стороне пластины в активных областях ДГШ исходя из выбора соотношения между шириной d и шагом a зон оплавления. Воспроизводимые и управляемые параметры дефектности кремния, в свою очередь, позволяют получать воспроизводимые электрические характеристики ДГШ.

Для пластин ориентации (001) плоскости типа $\{111\}$ наклонены к поверхности под углом $\sim 54^\circ 44'$, плоскости (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ перпендикулярны ей, а плоскости (101) , $(10\bar{1})$, (011) и $(0\bar{1}\bar{1})$ наклонены под углом 45° .

Зоны оплавления на поверхности пластины ориентации (001) могут быть выполнены в одном из двух основных кристаллографических направлений, а именно $\langle 100 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$.

При ориентации зон оплавления в одном из двух возможных направлений типа $\langle 100 \rangle$, то есть в направлениях $[100]$ и $[010]$, генерация и скольжение дислокаций возможны только в плоскостях (101) , $(10\bar{1})$, (011) и $(0\bar{1}\bar{1})$, которые наклонены под углом 45° к поверхности пластины. Генерация дислокаций именно в этих плоскостях в данном случае энергетически наиболее выгодна и обусловлена тем, что возникающие изгибающие моменты перпендикулярны зонам плавления. Плоскости (101) , $(10\bar{1})$, (011) и $(0\bar{1}\bar{1})$ перпендикулярны друг другу, поэтому генерируемые в этих плоскостях дислокации блокируют друг друга в точках их пересечения с образованием дислокационных полупетель, закрепленных концами на обратной стороне пластины. Количество дислокаций, прорастающих в активную область, в этом случае ничтожно мало.

При ориентации зон плавления в одном из двух возможных направлений типа $\langle 110 \rangle$, а именно в направлениях $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, генерация и скольжение дислокаций возможны в плоскостях (111) , $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$. Однако в связи с тем, что плоскости типа $\{111\}$ наклонены к поверхности, энергетически, наиболее выгодными плоскостями образования и скольжения дислокаций являются плоскости (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$, которые перпендикулярны поверхности пластины. Влияние плоскостей типа $\{111\}$ проявляется в том, что дислокации растут не строго по плоскостям (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$, а с некоторым отклонением в сторону сопряженных с ними плоскостей $(111)_2$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, то есть веерообразно от зоны плавления с плоскостями симметрии (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$. Сечение области повышенной плотности дислокаций в объеме пластины плоскостью,

перпендикулярной расположению зон плавления, в этом случае можно условно представить как трапецию, которая меньшим основанием опирается на зону плавления на нерабочей стороне, а ее большее основание представляет собой дислокационный след этой зоны на рабочей поверхности пластины, то есть область повышенной дефектности на рабочей поверхности пластины несколько шире зоны плавления. Уменьшение шага зон плавления приводит к расширению дислокационного следа вследствие усиления взаимодействия дислокаций, расположенных в плоскостях типа {111}.

Отображение наличия и фактической дислокации некоторых примесных атомов в исследуемой структуре ДГШ ND 103L представлено на рис. 2. Видно, что расположение меди как типичного представителя неконтролируемо вносимого металла в течение технологического цикла создания активных областей прибора (за счет недостаточной очистки промывных вод, технологической оснастки, оборудования) сконцентрировано в центре активной области высоколегированной фосфором структуры, в местах прорастания дислокаций.

Некоторые количественные характеристики дислокационной структуры по поверхности шлифа ДГШ, полученные на масс-спектрометре TOF.SIMS 5 (табл. 1), и профили концентрации некоторых из них приведены на рис. 3. Проценты выхода годных ДГШ в технологическом процессе их изготовления показаны в табл. 2.

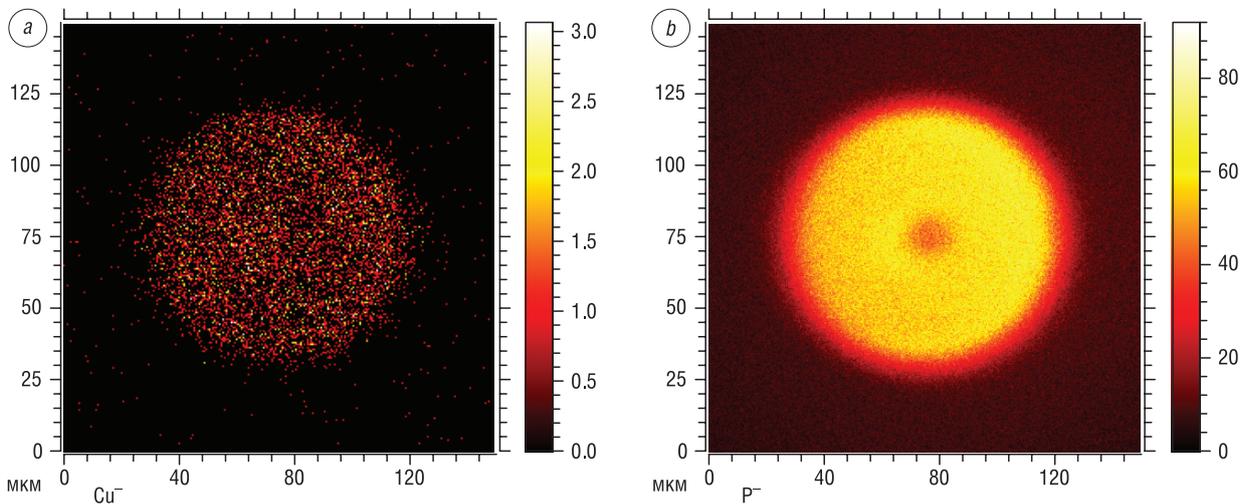


Рис. 2. Распределения примесных атомов: *a* – Cu⁻, *b* – P⁻

Fig. 2. Distribution of impurity atoms of: *a* – Cu⁻, *b* – P⁻

Т а б л и ц а 1. Наличие положительных и отрицательных ионов на поверхности шлифа диода-генератора шума ND103

T a b l e 1. Presence of positive and negative ions on the surface of the microsection of the diode-noise generator ND103L

Измеренные значения		
Положительные ионы		Отрицательные ионы
18627254	Si ⁺	29662070 O ⁻
4421623	K ⁺	17329162 OH ⁻
4214105	C ₃ H ₇ ⁺	2179843 F ⁻
2230391	Na ⁺	1791666 C ⁻
1119333	Ca ⁺	818130 Si ⁻
569385	H ⁺	557149 Cl ⁻
373001	Mg ⁺	299754 O ₂ ⁻
105523	Al ⁺	173096 S ⁻
35456	Fe ⁺	3877 P ⁻
26160	C ⁺	
22065	Ti ⁺	
6815	FeH ₂ ⁺	
3013	Cr ⁺	
2536	B ⁺	

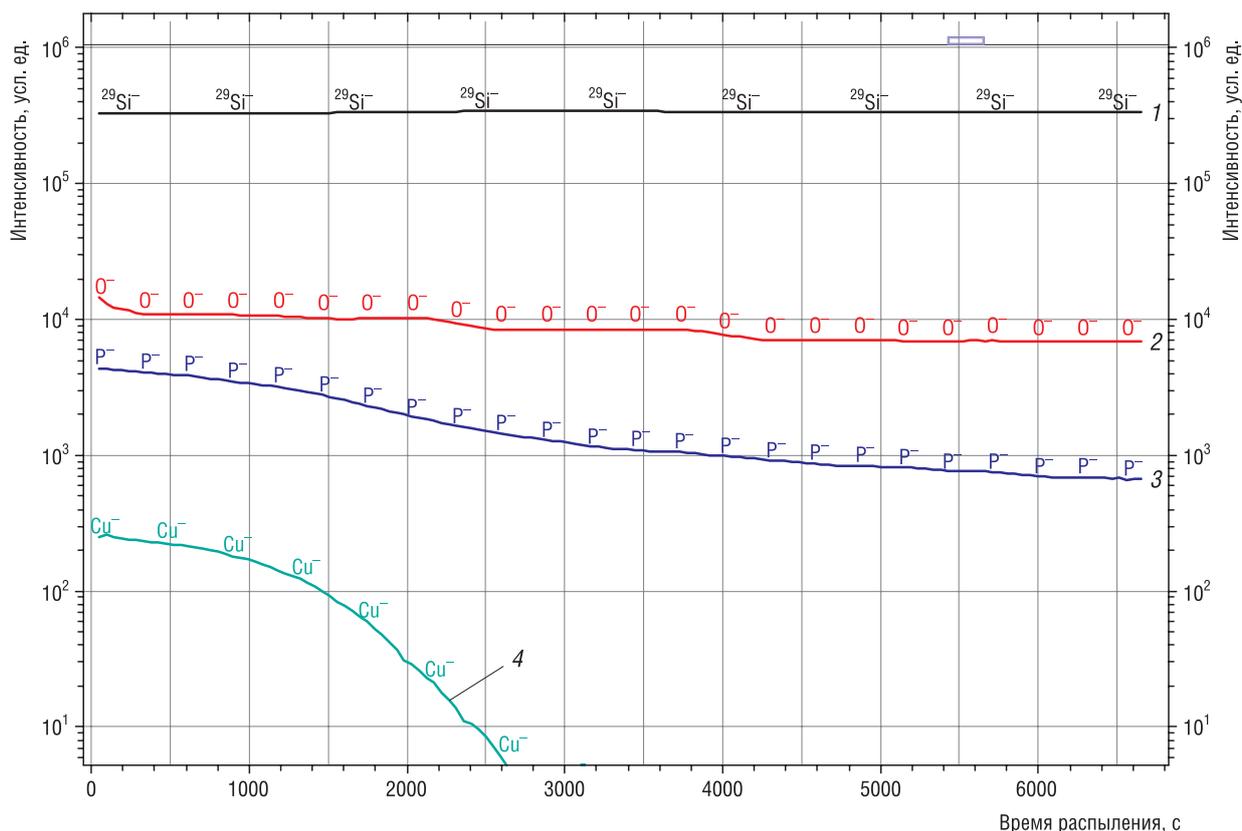


Рис. 3. Профили травления некоторых легирующих примесей и вторичных ионов: 1 – Si⁻, 2 – O⁻, 3 – P⁻, 4 – Cu⁻

Fig. 3. Etching profiles of some dopants and secondary ions: 1 – Si⁻, 2 – O⁻, 3 – P⁻, 4 – Cu⁻

Т а б л и ц а 2. Особенности пластин и их влияние на дефектность и выход годных диодов генераторов шума

T a b l e 2. Particularities of the wafers and their influence on defects and reproducibility of noise generators diodes

Ориентация зон оплавления	Ширина зон оплавления <i>d</i> , мкм	Шаг зон оплавления <i>a</i> , мкм	Вид включений в зоны оплавления	Плотность дислокаций, см ⁻²	Выход годных приборов, %	Примечание
[001]	8	40	Si ₃ N ₄	3 · 10 ⁴	45,0	Малая ширина зоны оплавления, блокирование дислокаций по плоскостям {111}
[110]	10	50	Si ₃ N ₄	8 · 10 ⁵	74,0	
[110]	50	100	Si ₃ N ₄	5 · 10 ⁵	79,0	
[110]	100	200	Si ₃ N ₄	6 · 10 ⁵	70,0	
[111]	120	200	Si ₃ N ₄	2 · 10 ⁴	54,9	Большая ширина зоны оплавления, неоднородность плотности дислокаций
[110]	50	60	Si ₃ N ₄	7 · 10 ⁴	55,1	Запредельный шаг зон оплавления, коробление пластин
[110]	50	75	Si ₃ N ₄	8 · 10 ⁵	72,0	
[110]	50	250	Si ₃ N ₄	6 · 10 ⁵	78,0	
[110]	50	400	Si ₃ N ₄	2 · 10 ⁴	55,0	Запредельный шаг зон оплавления, наличие областей пониженной плотности дислокаций
[110]	50	250	SiO ₂	8 · 10 ⁴	68,2	Наличие областей пониженной плотности дислокаций
[110]	50	100	Si ₃ N ₄	5 · 10 ⁵	80,0	
[110] и [110]	50	100	Si ₃ N ₄	2 · 10 ⁶	79,0	
[100]	50	100	Si ₃ N ₄	3 · 10 ²	44,5	Образование дислокационных петель на обратной стороне без их прорастания на рабочую сторону
[010]	50	100	Si ₃ N ₄	8 · 10 ¹	44,0	
[100] и [010]	50	100	Si ₃ N ₄	2 · 10 ¹	41,1	

Примечание: темным цветом выделены пластины с технологическими режимами, приводящими к низким процентам выхода годных изделий.

Заклучение. Предложения по стабилизации дефектности, в том числе дислокационной структуры пластин кремния [11] и проведенные инструментальные и технологические исследования показали принципиальную возможность направленного управления дефектностью высоколегированных кремниевых структур ДГШ в технологическом процессе их изготовления. Сравнивая возможности создания ДГШ на пластинах с ориентацией (111) и (001), можно отметить более широкие технологические возможности последних. Однако такие пластины отличаются более высокой стоимостью и более низкой механической прочностью, что повышает требования к технологическому оборудованию и оснастке.

Список использованных источников

1. Баранов, В.В. Приборы твердотельной электроники, тестирование, измерения. Биомедицинские диагностические технологии / В.В. Баранов // Докл. БГУИР. – 2014. – №2 (80). – С. 23–31.
2. A comprehensive study of the impact of dislocation loops on leakage currents in Si shallow junction devices / C. Nyamhere [et al.] // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 118. – P. 184501. <http://doi.org/10.1063/1.4935293>
3. Особенности дефектообразования в процессе термообработки бездислокационных монокристаллических пластин кремния большого диаметра с заданным распределением в объеме кислородсодержащих геттерирующих центров / Ю.Б. Васильев [и др.] // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2012. – №2. – С. 43–50. <http://doi.org/10.17073/1609-3577-2012-2-43-50>
4. Emelyanov, V.A. Evolution of VLSIs Materials and Packaging Technology Correlated with Progress of Thin Films Deposition and Outlets Bonding Methods / V.A. Emelyanov, V.V. Baranov, A.V. Emelyanov // Proceedings of the 2nd Electronics System-Integration Technology Conference – ESTC-2008. – London, 2008. – P. 779–783. <https://doi.org/10.1109/estc.2008.4684450>
5. Емельянов, В.А. Технология микромонтажа интегральных схем / В.А. Емельянов; под ред. В.В. Баранова. – Минск: Беларус. навука, 2002. – 335 с.
6. Достанко, А.П. Распределение остаточных механических напряжений в тонких пленках / А.П. Достанко, В.В. Баранов, Я.А. Соловьев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2002. – Т. 46, №4. – С. 119–122.
7. Баранов, В.В. Изделия силовой электроники, датчики, биомедицинские технологии / В.В. Баранов // Докл. БГУИР. – 2019. – №3 (121). – С. 70–75.
8. Достанко, А.П. Пленочные токопроводящие системы СБИС / А.П. Достанко, В.В. Баранов, В.В. Шаталов. – Минск: Высш. шк., 1989. – 238 с.
9. Кислый, П.С. Кремния нитрид / П.С. Кислый // Химическая энциклопедия. – М.: Совет. энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 519.
10. Мильвидский, М.Г. Кремний. / М.Г. Мильвидский // Химическая энциклопедия. – М.: Совет. энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 508–509.
11. Электрофизические параметры диодов генераторов широкополосного шума / В.В. Буслюк [и др.] // Микроэлектроника. – 2020. – Т. 49, №4. – С. 314–320. <http://doi.org/10.31857/S0544126920040031>

References

1. Baranov V. V. Solid state devices, testing, measuring. Biomedical diagnostic technologies. *Doklady BGUIR*, 2014, no. 2 (80), pp. 23–31 (in Russian).
2. Nyamhere C., Scheinmann A., Schenk A., Scheit A., Olivie F., Cristiano F. A comprehensive study of the impact of dislocation loops on leakage currents in Si shallow junction devices. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 118, pp. 184501. <http://doi.org/10.1063/1.4935293>
3. Vasil'ev Yu. B., Verezub N. A., Mezhenyi M. V., Prosolovich V. S., Prostomolotov A. I., Reznik V. Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation-free single-crystal large-diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen-containing gettering centers in the bulk. *Russian Microelectronics*, 2013, vol. 42, no. 8, pp. 467–476. <http://doi.org/10.1134/S1063739713080155>
4. Emel'yanov V. A., Baranov V. V., Emel'yanov F. V. Evolution of VLSIs Materials and Packaging Technology Correlated with Progress of Thin Films Deposition and Outlets Bonding Methods. *Proceedings of the 2nd Electronics System-Integration Technology Conference – ESTC-2008*. London, 2008, pp. 779–783. <https://doi.org/10.1109/estc.2008.4684450>
5. Emel'yanov V. A. Baranov V. V. (ed.). *Technology of Micromontage of Integrated Circuits*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2002. 335 p. (in Russian).
6. Dostanko A. P., Baranov V. V., Solov'ev Ya. A. Residual stress distribution in thin films. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2002, vol. 46, no. 4, pp. 119–122 (in Russian).
7. Baranov V. V. Power Electronics Products, Sensors, Biomedical Technologies. *Doklady BGUIR*, 2019, no. 3 (121), pp. 70–75 (in Russian).
8. Dostanko A. P., Baranov V. V., Shatalov V. V. *VLSI Film Conductive Systems*. Minsk, Vysshaya shkola Publ., 1989. 238 p. (in Russian).
9. Kisly P. S. Silicon Nitride. *Chemical Encyclopaedia. Vol. 2*. Moscow, Soviet encyclopaedia Publ., 1990, pp. 519 (in Russian).

10. Milvidski M. G. Silicon. *Chemical Encyclopaedia. Vol. 2.* Moscow, Soviet encyclopaedia Publ., 1990, pp. 508–509 (in Russian).

11. Buslyuk V. V., Odzhaev V. B., Panfilenko A. K., Petlitskii A. N., Prosolovich V. S., Filipenya V. A., Yankovskii Yu. N. Physical Parameters of the Broadband Noise-Generator Diodes. *Russian Microelectronics*, 2020, vol. 49, no. 4, pp. 295–301 (in Russian). <http://doi.org/10.1134/S1063739720040034>

Информация об авторах

Емельянов Виктор Викторович – магистрант, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: emeljnov@bk.ru

Емельянов Виктор Андреевич – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор (ул. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: emeljnov@bk.ru

Баранов Валентин Владимирович – доктор технических наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vvb@bsuir.by

Булюк Виктор Вячеславович – магистр технических наук, доцент, заведующий лабораторией кафедры «ЭВМ и системы», Брестский государственный технический университет (ул. Московская, 267, 224017, Брест, Республика Беларусь). E-mail: b_viktor@tut.by

Information about the authors

Viktor V. Emelyanov – Magister of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: emeljnov@bk.ru

Viktor A. Emelyanov – Correspondent Member of the National Academy of Science of Belarus, Dr. Sc. (Engineering), Professor (6, Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: emeljnov@bk.ru

Valentin V. Baranov – Dr. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvb@bsuir.by

Viktar V. Busliuk – Master of Engineering, Associate Professor, Laboratory Head of the Department of Computers and Systems, Brest State Technical University (267, Moskovskaja Str., 224017, Brest, Republic of Belarus). E-mail: b_viktor@tut.by

В. Н. Пасовец^{1,2}, В. А. Ковтун³, Ю. М. Плескачевский⁴

¹*Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь*

²*Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Минск, Республика Беларусь*

³*Гомельский филиал Университета гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, Гомель, Республика Беларусь*

⁴*Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь*

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация. Проведенные микроструктурные исследования с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и триботехнические испытания с применением стандартных методов изучения характеристик трения и изнашивания позволили установить механизм повышения износостойкости наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся композиционных материалов. Показано, что политетрафторэтилен, содержащийся в порошковой медной матрице, позволяет на поверхности трения сформировать полимерные слои, способствующие снижению коэффициента трения и повышению нагрузочно-скоростных режимов эксплуатации узла трения, а при разрушении данных слоев в процессе трения наноструктуры углерода, распределенные в объеме медной матрицы, препятствуют развитию процессов схватывания, возникающих при взаимодействии микронеровностей на поверхностях материала и контртела. Установлено, что при значениях давления в трибоконтакте выше 1,5 МПа происходит вытеснение полимерного наполнителя из зоны трения и практически полное вдавливание наноструктур углерода в открытые участки поверхности медной матрицы композита, в результате чего частицы наноструктурного углеродного наполнителя не имеют возможности перемещаться по поверхности трения и не препятствуют развитию процессов схватывания поверхностей композиционного материала и контртела. Повышение скорости скольжения выше 1,5 м/с сопровождается ростом температуры в трибоконтакте, что ведет к деструкции полимерного наполнителя и потере им свойств самосмазывания. Также интенсивное тепловыделение в трибоконтакте сопровождается образованием и накоплением структурных дефектов поверхностных слоев композиционного материала с сопутствующим снижением его прочностных свойств, повышением коэффициента трения и интенсификацией процесса изнашивания контактирующих поверхностей. При этом скорости скольжения выше 1,5 м/с способствуют достаточно быстрому выносу наноструктур углерода из зоны трения и, соответственно, ухудшению триботехнических характеристик композиционного материала. Полученные результаты исследований могут быть использованы в машиностроении, на транспорте и в энергетике.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродные нанотрубки, луковичные наноструктуры углерода, политетрафторэтилен, коэффициент трения, интенсивность изнашивания

Для цитирования: Пасовец, В. Н. Износостойкость наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся порошковых композитов / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун, Ю. М. Плескачевский // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 154–160. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-154-160>

Vladimir N. Pasovets^{1,2}, Vadim A. Kovtun³, Yury M. Pleskachevsky⁴

¹*University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy, Minsk, Republic of Belarus*

³*Gomel branch of the University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of Belarus, Gomel, Republic of Belarus*

⁴*Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus*

WEAR RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED METAL-POLYMER SELF-LUBRICATING POWDER COMPOSITES

Abstract. Tribotechnical tests and microstructural studies were carried out. Wear mechanism of nanostructured metal-polymer self-lubricating composite materials has been established. This mechanism involves in the formation of separating polymer layers on the friction surface, which reduces the coefficient of friction and running-in period of parts of friction units. Carbon nanoparticles move along the friction surface, hinder the development of seizure processes during the interaction of mi-

roughnesses of the contacting surfaces of the material and the counterbody during the destruction of the separating polymer layers. It was found that the polymer filler is displaced from the friction zone, carbon nanoparticles are pressed into the open areas of the surface of the copper matrix of the composite when the pressure in the tribocontact is higher than 1.5 MPa. The temperature in the tribocontact increases, the polymer filler degrades, the carbon nanoparticles are removed from the friction zone, the strength properties of the composite decrease, the friction coefficient and the wear rate increase at a sliding speed above 1.5 m/s. The obtained research results can be used in mechanical engineering, transportation industry and power engineering.

Keywords: composite materials, carbon nanotubes, onion carbon nanostructures, polytetrafluoroethylene, friction coefficient, wear intensity

For citation: Pasovets V. N., Kovtun V. A., Pleskachevsky Yu. M. Wear resistance of nanostructured metal-polymer self-lubricating powder composites. *Vestsi Natsyunal'най akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 154–160 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-154-160>

Введение. Детали машин и механизмов, поверхности которых находятся в контакте и перемещаются друг относительно друга, подвергаются изнашиванию, что в свою очередь ведет к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Для повышения надежности и долговечности узлов трения необходимо обеспечить поддержание таких характеристик поверхностей трения, которые гарантируют высокие триботехнические характеристики материалов на всех этапах эксплуатационного цикла [1].

Также необходимо отметить, что применение некоторых марок жидких и пластичных смазочных материалов на нефтяной и синтетической основе иногда приводит к образованию веществ, обладающих высокой токсичностью [2]. Отказ от применения смазочных материалов указанного класса требует разработки новых самосмазывающихся композиционных материалов, удовлетворяющих требованиям надежности и экологичности.

Одним из путей решения данной проблемы является разработка сопряженных деталей узлов трения из материалов, обладающих низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и экологически безопасных. При этом потребность промышленности Республики Беларусь в композиционных материалах, предназначенных для работы, например, только в условиях малонагруженных узлов трения машин и механизмов различного назначения, составляет около 1000 т в год и имеет тенденцию к увеличению [3].

Нами установлено, что наноструктурированные металлополимерные композиционные материалы триботехнического назначения обладают доступной ценой и высокой износостойкостью при работе в режиме «сухого» трения и представляют собой композиты, содержащие в своем составе порошки металлов, например меди, характеризующейся высокой теплопроводностью, умеренной склонностью к схватыванию, хорошей пластичностью, невысокой твердостью и быстрой прирабатываемостью в процессе трения; полимеров, например политетрафторэтилена (ПТФЭ) с температурой начала термоокислительной деструкции 420 °С и низким коэффициентом трения (0,04–0,09); наноструктур углерода, например в виде смеси углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода (ЛНУ), отличающихся высокими триботехническими и физико-механическими характеристиками [4].

Важными преимуществами порошковых композитов перед другими материалами, делающими их конкурентоспособными, являются высокая точность формы и размеров при изготовлении, что обеспечивает снижение затрат на дальнейшую механическую обработку, а также использование ресурсосберегающих методов получения, позволяющих достигать коэффициента использования материала 0,97–0,98 [5, 6].

Процессы изнашивания современных композиционных материалов сложны, что объясняется взаимодействием элементов многокомпонентных систем в процессе трения, сопровождающимся образованием частиц износа. Следует отметить, что реальные поверхности обладают определенной шероховатостью. Шероховатости в процессе трения контактируют с образованием пятен контактов с размерами от нескольких нанометров до нескольких микрометров. При этом взаимодействие шероховатостей даже при малых общих нагрузках приводит к возникновению значительных контактных давлений и температур. На сегодняшний день для объяснения процессов изнашивания материалов используются несколько теорий: теория изнашивания И.В. Крагельского, в основе которой лежит гипотеза о двойственности природы трения, обусловленной адгезионным взаимодействием и механическим деформированием на пятнах контакта, что приводит к накоплению дефектов, являющихся очагами разрушения [7]; теория схватывания металлов А.П. Семенова,

базирующаяся на образовании металлических связей при трении в результате совместного пластического деформирования, приводящего к объединению кристаллических решеток [8]. Трение металлополимерных композитов описывается более сложными механизмами [9].

Важным вопросом в процессе изучения механизмов трения и изнашивания наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов является исследование роли переноса вещества с одного контактирующего тела на другое [10]. Этот процесс составляет основу механизма самосмазывания контактирующих материалов разной природы. При этом значительное влияние на процесс переноса вещества при контактном взаимодействии трущихся поверхностей имеют давление в контакте сопряженных поверхностей и скорость скольжения, превышение критических значений которых приводит к выходу из строя узла трения [11].

Цель работы заключалась в исследовании механизма трения и изнашивания наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся композиционных материалов, а также определении диапазонов их надежного функционирования.

Материалы и методика эксперимента. В исследовании в качестве металлической матрицы использовался порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-2017). В качестве наноразмерных наполнителей матрицы при разработке новых наноструктурированных композиционных материалов применялась смесь, содержащая 20 % УНТ и 80 % ЛНУ в виде комбинированного углеродного наноструктурного наполнителя. В качестве полимерного наполнителя использовался порошок ПТФЭ (ГОСТ 10007-80), плакированный по ТУ 21-0282050-09-88 оболочкой меди толщиной 5–7 мкм. Содержание наноструктурного наполнителя в материале составляло 0,07 мас.%, ПТФЭ – 6 мас.%

Образцы формировались путем прессования при давлении 400 МПа. Спекание производилось путем пропускания электрического тока плотностью 400 А/мм² в течение 1,5 с.

Триботехнические испытания проводили в режиме самосмазывания на машине СМЦ-2 трением скольжения по схеме «вал – частичный вкладыш» при нагрузке 0,5–2,5 МПа, скорости скольжения 0,5–2,5 м/с и температуре окружающей среды 295 К. Материалом контртела служила сталь 45 твердостью 44 HRC, шероховатость поверхности $Ra = 0,32–0,40$ мкм. Поверхности трения образцов перед испытаниями обезжиривались спиртом гидролизным. Приработка проводилась при нагрузке 100 кПа до образования полного контакта по всей поверхности трения. Коэффициент трения и интенсивность изнашивания определялись для режима установившегося трения. Каждое представленное значение триботехнических характеристик – среднее трех измерений. Микроструктурные исследования поверхности трения образцов осуществляли с использованием сканирующей электронной микроскопии (VEGA II LSH, Tescan, Чехия).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены зависимости коэффициента трения и интенсивности изнашивания наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов от давления в трибоконтакте. Установлено, что в интервале значений давления от 0,5 до 1,5 МПа не наблюдается значительного ухудшения характеристик трения и изнашивания исследуемого композита. При дальнейшем увеличении давления в контакте от 1,5 до 2,5 МПа заметен существенный рост интенсивности изнашивания и коэффициента трения, значения которых при давлении 2,5 МПа достигают соответственно 0,53–0,54 мкм/км и 0,32–0,33.

Результаты исследований также показали, что повышение скорости скольжения в интервале значений от 0,5 до 1,5 м/с также не оказывает значительного влияния на коэффициент трения и интенсивность изнашивания (рис. 2). Так, в данном интервале скоростей значения коэффициента трения составляют 0,10–0,14, а интенсивность изнашивания не превышает 0,06–0,07 мкм/км. Однако дальнейшее увеличение скорости скольжения до 2,5 м/с ведет к повышению интенсивности изнашивания в 3,5 раза при возрастании коэффициента трения до 0,33–0,34.

Анализ полученных экспериментальных данных и результатов микроструктурных исследований позволил установить механизм повышения износостойкости наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов в условиях трения без смазки, который состоит в следующем. В начальный период при вступлении в контакт двух скользящих друг относительно друга поверхностей происходит деформирование микронеровностей. При этом компоненты различного структурного уровня, расположенные на поверхности трения, испытывают различные виды деформации: металлические частицы матрицы и металлическая оболочка полимерного наполнителя – упругую и пластическую, полимерный наполнитель – вязкоупругую и вязкопластическую, наноструктурный наполнитель деформации не подвергается.

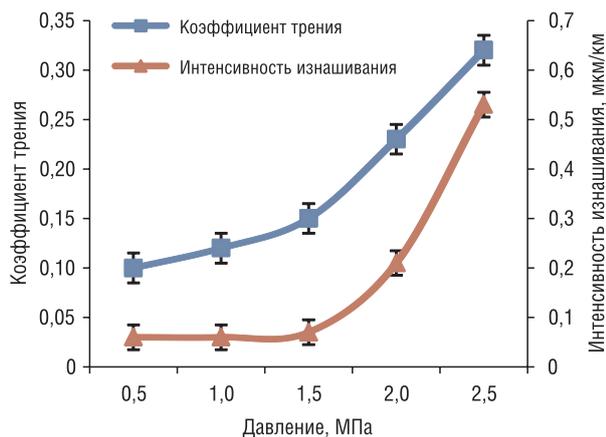


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения и интенсивности изнашивания порошковых наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся композиционных материалов от давления в трибоконтакте при скорости скольжения 1,5 м/с

Fig. 1. Dependence of the friction coefficient and the wear rate of the powder nanostructured metal-polymer self-lubricating composite materials from the tribocontact pressure at sliding velocity of 1.5 m/s

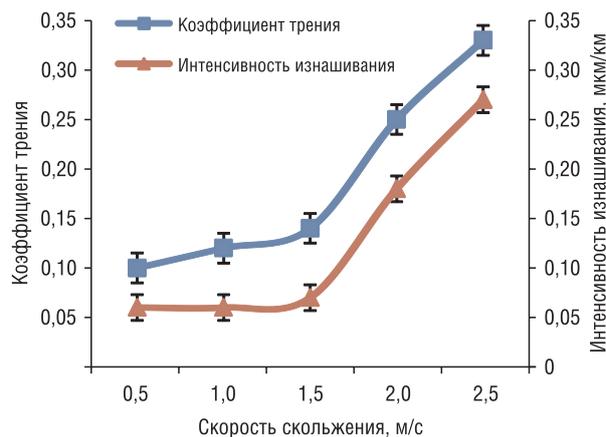


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения и интенсивности изнашивания порошковых наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов от скорости скольжения при давлении 1,5 МПа

Fig. 2. Dependence of the friction coefficient and the wear rate of the powder nanostructured metal-polymer self-lubricating composite materials from the sliding velocity at pressure of 1.5 MPa

При скольжении контртела по поверхности наноструктурированного металлополимерного композита происходит разрушение лакирующих оболочек ПТФЭ и удаление из зоны трения металлических частиц износа, отделенных от гранул лакированного полимера (рис. 3, *a*). Фрагменты лакирующей оболочки могут быть вынесены из зоны трения или поглощены ПТФЭ, имеющим способность обволакивать инородные частицы. В дальнейшем деформируемые частицы ПТФЭ создают разделительные полимерные слои на поверхности трения и частично переносятся на поверхность контртела (рис. 3, *b*).

В процессе трения на некоторых участках поверхности возможно разрушение поверхностных разделительных полимерных слоев и возникновение процессов образования связей, которые определяют адгезионную составляющую при трении. Таким образом, слои ПТФЭ не являются сплошными и из-за слабой адгезии к металлу могут уноситься из зоны трения при достижении критической толщины 10–40 нм (рис. 4, *a*). При этом продукты износа ПТФЭ можно рассматривать как граничную смазку [12]. При разрушении разделительных полимерных слоев создается возможность возникновения процессов схватывания металлической матрицы композиционного материала и контртела. Однако частицы наноструктурного наполнителя, находящиеся в зоне контактного взаимодействия поверхностей трения композиционного материала и контртела, на участках, в которых должно произойти взаимодействие поверхностей материалов, препятствуют процессу схватывания между частицами композиционного материала и контртела (см. рис. 3, *c* и 4, *b*) [13, 14].

Следует отметить, что при значениях давления в трибоконтакте выше 1,5 МПа происходит вытеснение полимерного наполнителя из зоны трения и практически полное вдавливание наноструктур углерода в открытые участки поверхности медной матрицы композита, в результате чего частицы наноструктурного углеродного наполнителя не имеют возможности перемещаться по поверхности трения и не препятствуют развитию процессов схватывания поверхностей композиционного материала и контртела (рис. 3, *d*). Повышение скорости скольжения выше 1,5 м/с сопровождается ростом температуры в трибоконтакте, что ведет к частичной термо- и термоокислительной деструкции полимерного наполнителя и потере им свойств самосмазывания. Также интенсивное тепловыделение в трибоконтакте сопровождается образованием и накоплением структурных дефектов поверхностных слоев композиционного материала с сопутствующим снижением его прочностных свойств, повышением коэффициента трения и интенсификацией процесса изнашивания контактирующих поверхностей [15]. При этом скорости скольжения выше 1,5 м/с способствуют достаточно быстрому выносу наноструктур углерода из зоны трения и, соответственно, ухудшению триботехнических характеристик композиционного материала.

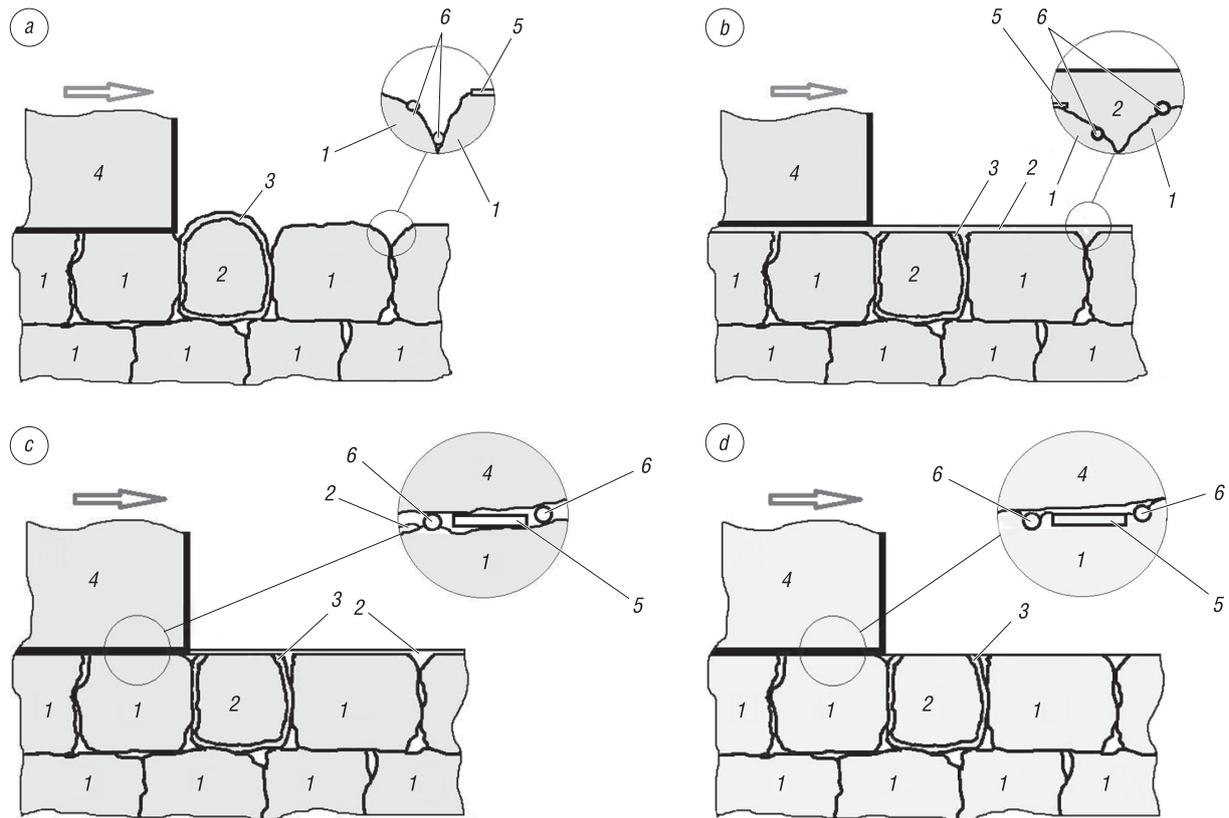


Рис. 3. Моделирование процессов трения и изнашивания наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся композиционных материалов: 1 – частицы меди, 2 – ПТФЭ, 3 – медная оболочка ПТФЭ, 4 – контртело, 5 – углеродные нанотрубки, 6 – луковичные наноструктуры углерода

Fig. 3. Simulation of friction and wear processes of nanostructured metal-polymer composite materials: 1 – copper particles, 2 – PTFE, 3 – copper shell of PTFE, 4 – counterbody, 5 – carbon nanotubes, 6 – onion carbon nanostructures

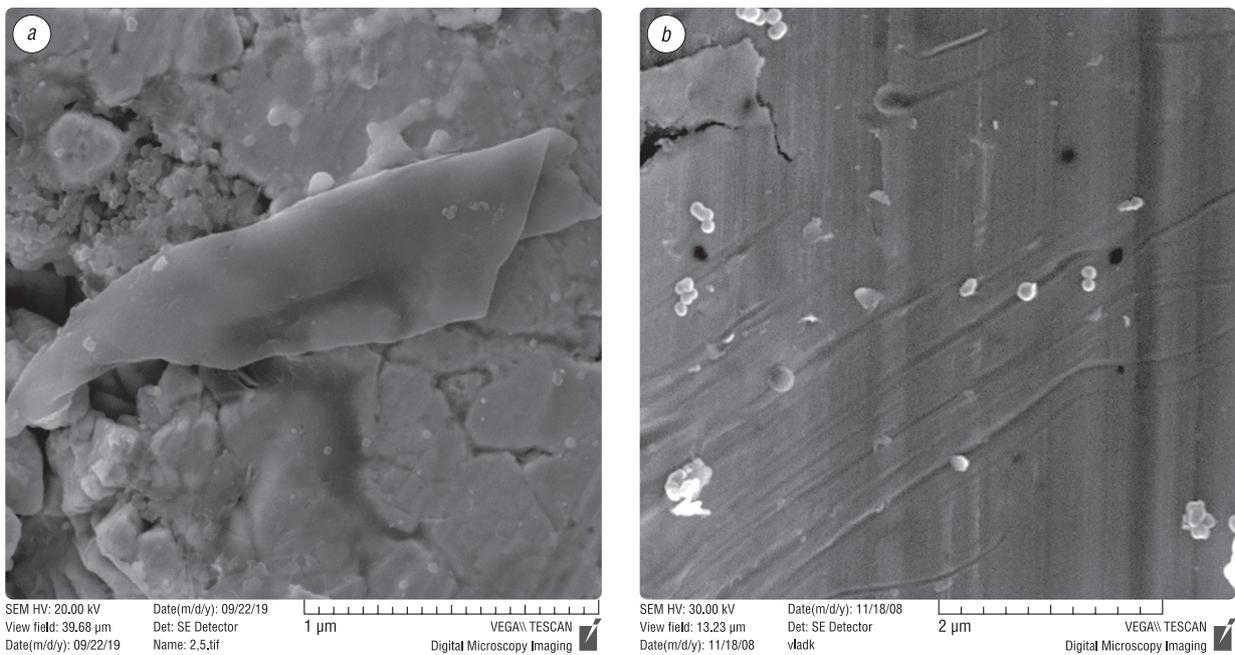


Рис. 4. Разрушение поверхностного разделительного полимерного слоя в процессе трения (а) и поверхность трения наноструктурированного металлополимерного самосмазывающегося композиционного материала (б)

Fig. 4. Destruction of the surface separating polymer layer during friction (a) and friction surface of nanostructured metal-polymer self-lubricating composite material (b)

Заклучение. Проведены триботехнические испытания и микроструктурные исследования наноструктурированных металлополимерных самосмазывающихся композитов, содержащих в своем составе порошки меди, омедненного ПТФЭ и смеси УНТ и ЛНУ. Анализ результатов исследований позволил установить механизм повышения износостойкости композиционных материалов данного класса, который заключается в том, что при трении без смазки содержащийся в материале ПТФЭ позволяет сформировать разделительные слои, находящиеся на поверхности трения, способствующие снижению коэффициента трения до 0,10–0,13 и силы трения в контакте, минимизации периода приработки деталей узлов трения и повышению допустимой нагрузки на узел трения (давления до 1,5 МПа и скорости скольжения до 1,5 м/с). При разрушении данных слоев в процессе трения наноструктуры углерода, распределенные в объеме металлополимерной матрицы, по мере изнашивания материала выходят на поверхность, перемещаются по поверхности, препятствуют развитию процессов схватывания при взаимодействии микронеровностей контактирующих поверхностей материала и контртела, что позволяет снизить интенсивность изнашивания материала до 0,06–0,07 мкм/км.

При увеличении нагрузочно-скоростных режимов до значений давления выше 1,5 МПа и скорости скольжения более 1,5 м/с происходят частичная термо- и термоокислительная деструкция, а также вытеснение полимерного наполнителя из зоны трения, вынос и вдавливание частиц наноструктур углерода в поверхность металла матрицы, что сопровождается образованием и накоплением структурных дефектов поверхностных слоев композиционного материала с сопутствующим снижением его прочностных свойств, повышением коэффициента трения и интенсификацией процесса изнашивания контактирующих поверхностей.

Результаты проведенных исследований позволили разработать новые наноструктурированные металлополимерные самосмазывающиеся композиционные материалы, защищенные патентами Республики Беларусь и Российской Федерации (BY 21703, BY 18890, RU 2374346, RU 2405848), которые внедрены и используются в узлах трения автопогрузочной, строительной и сельскохозяйственной техники, а также теплоэнергетического и пожарного аварийно-спасательного оборудования.

Список использованных источников

1. Blau, P.J. Friction Science and Technology from Concepts to Applications / P.J. Blau. – Boca Raton: CRC Press, 2019. – 436 p.
2. Madanhire, I. Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants / I. Madanhire, Ch. Mbohwa. – Geneva: Springer International Publishing AG Switzerland, 2016. – 238 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31358-0>
3. Роман, О.В. История порошковой металлургии Беларуси за 50 лет / О.В. Роман, П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: история, достижения, перспективы / редкол.: А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: ГНПО ПМ, 2010. – Гл. 1. – С. 5–33.
4. Порошковые нанокомпозиты триботехнического назначения / В.Н. Пасовец [и др.]. – Минск: КИИ, 2016. – 295 с.
5. Материалы и технологии порошковой металлургии в компонентах авиационной и космической техники / А.Ф. Ильющенко [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65, №3. – С. 272–284. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-3-272-284>
6. Ильющенко, А.Ф. Введение наноразмерных добавок при модифицировании энергонасыщенного гетерогенного композиционного материала / А.Ф. Ильющенко, Е.Е. Петюшик, О.К. Кривонос // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, №2. – С. 135–142. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-135-142>
7. Крагельский, И.В. Трение и износ / И.В. Крагельский. – М.: Машиностроение, 1968. – 430 с.
8. Семёнов, А.П. Схватывание металлов / А.П. Семёнов. – М.: Машгиз, 1958. – 280 с.
9. Мышкин, Н.К. Трение, смазка, износ: физические основы и технические приложения трибологии / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец. – М.: Физматлит, 2007. – 368 с.
10. Гаркунов, Д.Н. Триботехника / Д.Н. Гаркунов. – М.: Машиностроение, 1985. – 424 с.
11. Основы трибологии (трение, износ, смазка) / под ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2001. – 664 с.
12. Мышкин, Н.К. Трибология полимеров: адгезия, трение, изнашивание и фрикционный перенос / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец, А.В. Ковалев // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, №4. – С. 429–443.
13. Kovtun, V. Tribological properties and microstructure of the metal-polymer composite thin layer deposited on a copper plate by electrocontact sintering / V. Kovtun, V. Pasovets, T. Pieczonka // Arch. Metall. Mater. – 2017. – Vol. 62, №1. – P. 51–58. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0007>
14. Preparation and properties of 3D interconnected CNTs/Cu composites / Sh. Chen [et al.] // Nanotechnol. Rev. – 2020. – Vol. 9, №1. – P. 146–154. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0013>
15. Алеутдинова, М.И. Характеристики сухого скользящего электроконтакта металлов в условиях катастрофического изнашивания / М.И. Алеутдинова, В.В. Фадин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62, №2. – С. 103–108. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-2-103-108>

References

1. Blau P.J. *Friction Science and Technology from Concepts to Applications*. Boca Raton, CRC Press, 2019. 436 p.
2. Madanhire I., Mbohwa Ch. *Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants*. Geneva. Springer International Publishing AG Switzerland, 2016. 238 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31358-0>
3. Roman O. V., Vityaz' P. A., Il'yushchenko A. F. The history of powder metallurgy in Belarus for 50 years. *50 let poroshkovoy metallurgii Belarusi: istoriya, dostizheniya, perspektivy* [50 years of Powder Metallurgy in Belarus: History, Achievements, Prospects]. Minsk, 2010, pp. 5–33 (in Russian).
4. Pasovets V. N., Ilyuschenko A. F., Kovtun V. A., Pleskachevsky Yu. M. Tribotechnical Powder Nanocomposites. Minsk, KII, 2016. 295 p. (in Russian).
5. Il'yushchenko A. F., Krivonos O. K., Petyushik E. E., Osipov V. A., Baraj S. G. Materials and technologies of powder metallurgy in components of aviation and space engineering. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryyafizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2020, vol. 65, no. 3, pp. 272–284 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-3-272-284>
6. Il'yushchenko A. F., Petyushik E. E., Krivonos O. K. Introduction of nanoscale additives in the process of modification of energysaturated heterogeneous composite material. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 135–142 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-135-142>.
7. Kragel'skij I. V. *Friction and Wear*. Moscow. Mashinostroenie Publ., 1968. 430 p. (in Russian).
8. Semyonov A. P. *Seizure of Metals*. Moscow. Mashgiz Publ., 1958. 280 p. (in Russian).
9. Myshkin N. K., Petrokovec M. I. *Friction, Lubrication, Wear: Physical Foundations and Technical Applications of Tribology*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2007. 368 p. (in Russian).
10. Garkunov D. N. *Tribotechnics*. Moscow. Mashinostroenie Publ., 1985. 424 p. (in Russian).
11. Chichinadze A. V. (ed.) *Basics of Tribology (Friction, Wear, Lubrication)*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001. 664 p. (in Russian).
12. Myshkin N. K., Petrokovec M. I., Kovalev A. V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Trenie i iznos = Friction and Wear*, 2006, vol. 27, no. 4, pp. 429–443 (in Russian).
13. Kovtun V., Pasovets V., Pieczonka T. Tribological properties and microstructure of the metal-polymer composite thin layer deposited on a copper plate by electrocontact sintering. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2017, vol. 62, no. 1, pp. 51–58. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0007>
14. Chen Sh., Fu Sh., Liang D., Chen X., Mi X., Liu P., Zhang Y., Hui D. Preparation and properties of 3D interconnected CNTs/Cu composites. *Nanotechnology Reviews*, 2020, vol. 9, no 1, pp. 146–154. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0013>
15. Aleutdinova M. I., Fadin V. V. Characteristics of dry sliding electric contact of metals in conditions of catastrophic wearing. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2019, vol. 62, no. 2, pp. 103–108 (in Russian). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-2-103-108>

Информация об авторах

Пасовец Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск, Республика Беларусь); докторант, Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pasovets_v@mail.ru

Ковтун Вадим Анатольевич – доктор технических наук, профессор, Гомельский филиал Университета гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (пр. Речицкий, 35, 246021, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vadimkov@yandex.ru

Плескачевский Юрий Михайлович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Микро- и нанотехника», Белорусский национальный технический университет (ул. Я. Коласа, 22, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pleskym@mail.ru

Information about the authors

Vladimir N. Pasovets – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus (25, Mashinostroiteley Str., 220118, Minsk, Republic of Belarus); Doctoral Student, State Research and Production Powder Metallurgy Association (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pasovets_v@mail.ru

Vadim A. Kovtun – D. Sc. (Engineering), Professor, Gomel Branch of the University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus (35, Rechitsky Ave., 246021, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vadimkov@yandex.ru

Yury M. Pleskachevsky – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of Department, Belarusian National Technical University (22, Ya. Kolas Str, 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pleskym@mail.ru

Yury G. Aliakseyeu¹, Aleksandr Yu. Korolyov¹, Vladimir S. Niss², Alexey S. Budnitsky¹

¹Scientific and Technological Park BNTU “Polytechnic”, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

ELECTROCHEMICAL POLISHING OF MATRIX STENTS OF THE 316LVM STEEL USING MICROSECOND PULSES

Abstract. With the development of minimally invasive treatment technology, coronary stents made of corrosion-resistant steel are in demand for restoring the patency of blood vessels. The effectiveness of coronary stenting depends on various factors, but the quality of the surface of the stents is a major factor. The higher the quality of the surface of the stent is, the less negative the effect on the circulatory system, arterial walls, and the higher the biocompatibility of the stent is. The complex shape, small cross-section, size, and low rigidity of coronary stents are the main reasons for the inability to ensure high surface quality using mechanical finishing methods. Therefore, electrochemical methods are used to polish stents. For electrochemical polishing (ECP) of stents, an electric mode based on direct current is traditionally used. The disadvantages of direct current ECP are excessive metal removal and the need to use electrolytes of complex compositions, often containing toxic components. As an alternative to the traditional ECP with the use of direct current, we have proposed a method of pulsed ECP using pulses of microsecond duration for polishing stents. The use of pulsed current allows one to achieve a significant increase in the efficiency of the SEC process, when, due to the localization of the anodic dissolution, the smoothing speed of the microroughness of the treated surface, referred to the total metal removal, increases significantly. The paper presents a comparative analysis of ECP modes using direct and pulse current to change the surface roughness, removal, radius of curvature of the edges, and corrosion resistance on the example of stents made of the 316LVM stainless steel. Based on the results of the studies, technological regimes of pulsed ECP were established that provide the highest quality polishing of the stent surface with a small metal removal with a slight rounding of the edges.

Keywords: current pulse, electrochemical polishing, coronary stent, electrolyte, efficiency of smoothing microroughness, microroughness

For citation: Aliakseyeu Y. G., Korolyov A. Yu., Niss V. S., Budnitsky A. S. Electrochemical polishing of matrix stents of the 316LVM steel using microsecond pulses. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 161–168. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-161-168>

Ю.Г. Алексеев¹, А.Ю. Королев¹, В.С. Нисс², А.С. Будницкий¹

¹Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ СТЕНТОВ ИЗ СТАЛИ 316LVM С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Аннотация. С развитием технологии малоинвазивного лечения коронарные стенты из коррозионностойких сталей получили широкое распространение при восстановлении проходимости кровеносных сосудов. Эффективность стентирования коронарных сосудов зависит от различных факторов, однако основным фактором является качество поверхности стентов. Чем выше качество поверхности стента, тем меньше негативное влияние оказывается на кровеносную систему, стенки артерий и тем выше биологическая совместимость стента. Сложная форма, малое сечение, размеры и низкая жесткость коронарных стентов являются основными причинами невозможности обеспечения высокого качества поверхности с использованием механических способов финишной обработки. Поэтому для полирования стентов применяются электрохимические методы. Для электрохимического полирования (ЭХП) стентов традиционно используется электрический режим, основанный на постоянном токе. Недостатками ЭХП на постоянном токе являются чрезмерный съем металла и необходимость использования электролитов сложных составов, часто содержащих токсичные компоненты. В качестве альтернативы традиционному ЭХП с применением постоянного тока нами для полирования стентов предложен метод импульсного ЭХП с использованием импульсов микросекундной длительности. Применение импульсного тока позволяет добиться существенного повышения эффективности процесса ЭХП, когда за счет локализации анодного растворения скорость сглаживания микронеровностей обрабатываемой поверхности, отнесенная к общему съему металла, значительно возрастает. Представлен сравнительный анализ режимов ЭХП с применением постоянного и импульсного тока на изменение шероховатости поверхности, съема, радиуса закругления кромок и коррозионной стойкости на примере стентов из коррозионностойкой стали 316LVM. По результатам выполненных

исследований установлены технологические режимы импульсного ЭХП, обеспечивающие наиболее качественное полирование поверхности стентов при малом съеме металла с незначительным скруглением кромок.

Ключевые слова: импульс тока, электрохимическое полирование, коронарный стент, электролит, эффективность сглаживания микронеровности, микронеровность

Для цитирования: Электрохимическое полирование матричных стентов из стали 316LVM с использованием микросекундных импульсов / Ю.Г. Алексеев [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 161–168. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-161-168>

Introduction. To increase the biological lumen and maintain the patency of the blood vessel after percutaneous transluminal angioplasty, stents are used in medical practice [1, 2]. Stents are made from implant materials widely used in medicine, such as nitinol, titanium, cobalt-chromium alloys, and corrosion-resistant steels. These materials combine high resistance to corrosion, strength, resilience, and radiopaque properties [3]. In this case, the most important property of stents, which has a significant effect on their corrosion resistance in an aggressive environment of the body, biocompatibility and the risk of a repeated decrease in the vessel lumen in the implantation zone, is the quality of their surfaces [3–7].

Currently, for the shaping of matrix-type stents, laser cutting from a tubular blank is used, the disadvantage of which is the formation of burrs, scale, and surface defects in the cut area [8]. The main part of the burr is preliminarily removed by mechanical methods and chemical etching [8–10]; to ensure a high quality of the surface of the stent (Ra up to $0.1 \mu\text{m}$), electrochemical methods are used. Electrochemical polishing (ECP) of stents provides not only an improvement in the surface quality but also leads to the formation of a clean and uniform passive layer, the elimination of surface defects [11–14], an improvement in the mechanical properties of the treated surface and an increase in its corrosion resistance [3, 4, 6, 15–20]. In the production of stents from various implant materials, electrolytes and ECP modes are effectively used, which makes it possible to obtain a set of required performance characteristics. The processes of ECP developed to date for stents made of nitinol [7], corrosion-resistant steel [20, 21], titanium alloys [22, 23] provide high-quality polishing with a significant decrease in surface roughness and an increase in the corrosion resistance of the surface layer.

The main disadvantage of direct current ECP is excessive uncontrolled metal removal [25], which is especially unacceptable when processing small-section products such as stents. Another disadvantage is the need to use electrolytes of complex compositions containing a number of materials, including toxic components [25]. The use of a pulsed current makes it possible to achieve a significant increase in the efficiency of the ECP process, when, due to the localization of anodic dissolution, the rate of smoothing of microroughness of the treated surface, referred to the total metal removal, increases significantly. The duration of the pulses allows the influence on the thickness of the diffusion layer around the treated surface during the ECP process. Therefore, by changing the pulse duration, it becomes possible to control the rate of redox reactions and metal removal [25]. Thus, it becomes possible to high-quality polishing in electrolytes without the addition of toxic components such as fluorides, methanol and chromic anhydride. So, earlier in our work [26], it was established that the use of pulse modes in the process of ECP provides a significant decrease in surface roughness with a small removal of metal. The highest values of the efficiency of smoothing microroughness, defined as the ratio of the change in roughness ΔRa to metal mass Δm removal, are achieved for the bipolar pulse mode at a current density of $i = 0.75 \text{ A/cm}^2$ and for a unipolar pulse mode at an anode current density of $i_a = 1.0 \text{ A/cm}^2$. The efficiency values obtained for pulsed modes are two times higher than the maximum efficiency (at $i = 0.5 \text{ A/cm}^2$) for the traditional ECP using direct current. Accordingly, it is most advisable to use pulse modes for processing precision parts, products, or parts of small sections and rigidity (including stents), for which excessive metal removal from the treated surfaces is not allowed.

The purpose of this work is a comparative analysis of ECP modes with the use of direct and pulsed currents for changes in surface roughness, metal removal, changes in size, and corrosion resistance on the example of stents made of the 316LVM corrosion-resistant steel, as well as the establishment of technological ECP modes that provide the highest quality polishing of the surface with a relatively low metal removal and geometry changes (radius of curvature of edges).

Materials, equipment, and research methods. The studies were carried out on samples of coronal stents made of the 316LVM corrosion-resistant steel, obtained by laser cutting from drawn pipes with dimensions $\varnothing 2.4 \times 0.2 \text{ mm}$ (Figure 1). The surface area of the stents is 3.8 cm^2 .

As a pretreatment before ECP to remove burr formed after laser cutting, acid etching was carried out in a solution of the composition HF (1 %), HNO₃ (9 %), and H₂O (90 %) at 45 °C for 15 min in an ultrasonic bath. After acid etching, the stents were washed in water [27]. The roughness of the surface of the initial samples was *Ra* 0.22 μm.



Figure 1. The appearance of test samples

ECP of the samples was performed in an electrolyte of the following composition: 50 % – phosphoric acid, 25 % – sulfuric acid, 20 % – glycerol, 5 % – distilled water. The electrolyte temperature was maintained within 33 ± 5 °C. The required value of the current density was set by changing the voltage. To process the samples, we used experimental equipment consisting of an adjustable constant voltage source [29], a block of the system for forming pulses of a given duration, a bath with devices for heating, cooling, and stirring the electrolyte (Figure 2).



Figure 2. Experimental equipment for research

The measurement of the surface roughness of the samples before and after processing was carried out using an MII-4 micro interferometer. Electron microscopic photographs of the surface of the samples before and after processing were obtained on a VEGA II LMV scanning electron microscope. Optical photographs of the surface of thin sections of the samples before and after processing were obtained using an Altami MET1 metallographic microscope. The shape of the current pulses was monitored with an S8-46/1 oscilloscope. The mass was measured with an Ohaus PA214C weigh-scales. The control of corrosion resistance was carried out using a PI-50-Pro-3 pulse potentiostat-galvanostat in a 0.9 % sodium chloride solution.

For the treatment duration *t*, the values of 2, 4, 6, 8, 10, and 12 min were taken. The amplitude of current density for the pulsed ECP was 1.3 A/cm², and for the ECP at a direct current was of 0.65 A/cm². The accepted values of the current density ensure the equality of the amount of technological current for the investigated processes of pulsed ECP (PECP) and ECP at direct current (Figure 3). The duration of the no-current pause between pulses, equal to half of the period *T*, is compensated by twice the amplitude of the current *I*_{PECP} at a pulsed ECP relative to the ECP on a direct current *I*_{ECP}.

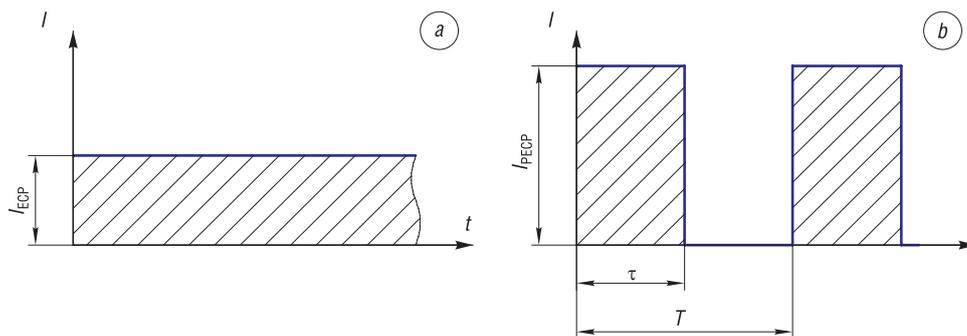


Figure 3. Diagrams of the shape of the pulses during ECP at a constant current (a) and pulse ECP (b)

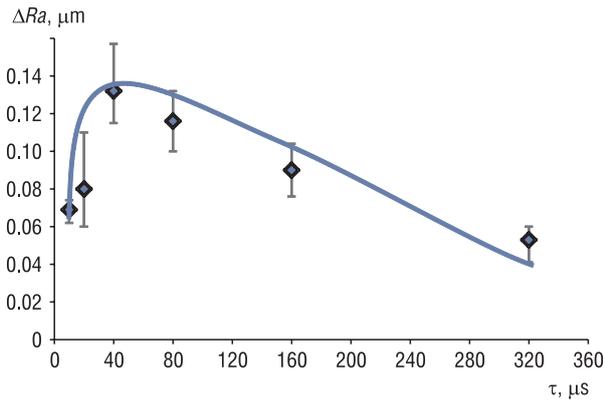


Figure 4. The effect of pulse duration in the process of pulsed ECP on the change in surface roughness of samples

Results and discussion. To establish the pulse duration that provides the best surface quality (the smallest surface roughness), the samples were preliminarily processed with the following characteristics:

- pulse duration $\tau = 10, 20, 40, 80, 160$ and $320 \mu\text{s}$;
- duty cycle $S = 2$;
- peak current density of pulses $i = 1.3 \text{ A/cm}^2$;
- processing time $t = 8 \text{ min}$.

The obtained dependence of the change in the surface roughness of the samples ΔRa on the pulse duration τ during the pulsed ECT is shown in Figure 4. The maximum improvement in surface quality is observed at a pulse duration of $40 \mu\text{s}$. High processing quality at this value of the pulse

duration is achieved by creating the most favorable conditions under which comparable and high rates of anodic dissolution and surface passivation are provided, which makes it possible to completely remove dissolution products and restore the concentration of active components in the processing zone and ensure the maximum rate of smoothing of the surface microrelief with minimal material removal. Later in this work, when processing samples in the pulsed mode, the value of the pulse duration was taken to be $40 \mu\text{s}$.

Figure 5 shows the results of experimental studies of the effect of treatment duration t on the change in surface roughness and removal of stent material in the process of pulsed ECP and ECP at direct current. From the presented dependencies it can be seen that when using both the pulsed ECP mode and the traditional ECP using direct current, an approximately equal change in the roughness parameter Ra takes place. In this case, the removal of material Δm from the treated surfaces of the stent for the pulsed mode is, on average, 2.5 times less than for the constant current mode. Less removal with an equal amount of process current is explained by the passivation of the treated surface during the no-current pause between pulses. Accordingly, when a pulse following the pause occurs, electrochemical dissolution does not begin instantly, but with a certain delay, commensurate with the duration of the acting pulse, which has the main effect on the extraction. Intensive smoothing of the microrelief at low metal removal in the pulsed mode is associated with the accelerated dissolution of primarily polarized microprotrusions on the treated surface as compared to passivated micro depressions.

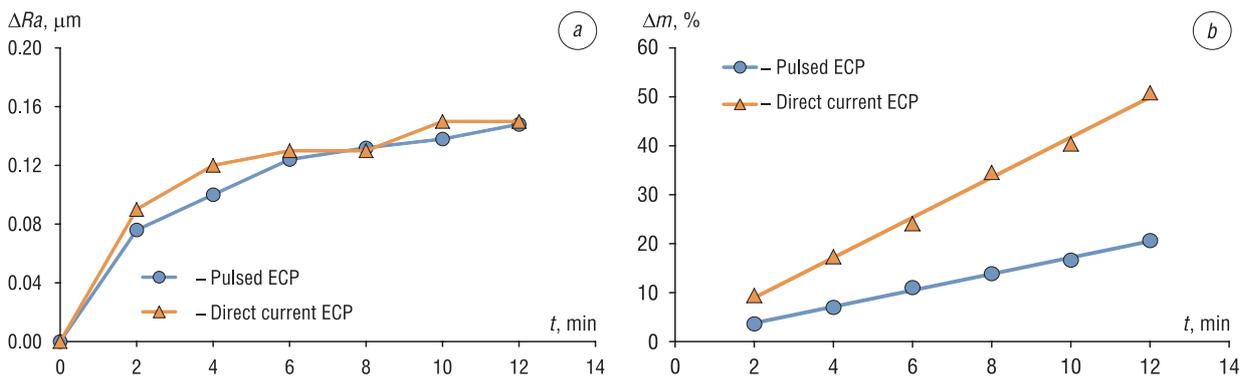


Figure 5. The effect of the processing time on the change in surface roughness (a) and material removal (b) of the samples during pulsed ECP and ECP on a direct current

Quantitatively, the efficiency of ECP of stent surfaces using a pulsed mode can be estimated by the ratio of the achieved change in roughness to the mass of metal removed during processing. As shown in Figure 6 of the diagram, it can be seen that in general, both for the pulsed mode and for the mode at constant current, with an increase in the duration, the processing efficiency decreases. At the same time, the efficiency of ECP with the use of the pulsed mode is on average 2.3 times higher than with the traditional ECP using direct current.

In the process of stent implantation using a high-pressure balloon (up to 12 atm), there is a possibility of vascular wall perforation. Therefore, the edges of the stent frame elements must be rounded [31]. On the other hand, excessive rounding of the edges, along with a decrease in the cross-section of the frame elements, leads to a significant decrease in the stiffness of the stent and, accordingly, to the loss of its ability to reinforce the vascular wall. In modern stent production processes, the main edge rounding is provided by shot blasting, prior to electrochemical polishing [5]. Therefore, directly at the stage of electrochemical polishing, significant rounding of the edges is undesirable (more than 20 microns). The use of the pulsed mode allows reducing of the rounding of edges during the polishing of stents (Figure 7). The value of the radius of rounding of the edges r after processing in the pulsed mode is on average 15 % less than when processing with direct current. This is achieved due to significantly less metal removal in the process of pulsed ECP compared to DC ECP.

From those presented in Figures 5–7 experimental dependencies, it follows that to ensure a high quality of the stents surface under the condition of small removal with a slight rounding of the edges (10–15 μm), the required duration of the pulse ECP is 6–8 min.

Figure 8 shows polarization curves obtained in 0.9 % sodium chloride solution for initial stent samples and stent samples after pulsed ECP and direct current ECP for 6 min. It was found that the type of technological current used in the process of ECP of stents does not affect the protective properties of the surface. Pulsed ECP, as well as traditional ECP using direct current, leads to a significant increase in the pitting potential ϕ of the studied stent samples – from 770 to 1370 mV.

Micrographs of the initial stent samples and samples after a 6-min pulse ECP are shown in Figure 9. The surface of the original stent samples is characterized by the presence of scratches and other defects formed as a result of preliminary mechanical, sandblasting, and chemical etching. The edges have laser-cut burrs. As a result of the pulsed ECP, the relief of microroughness is smoothed out, and a smooth surface that does not contain defects is formed. In this case, the rounding of the edges is insignificant (10–15 μm).

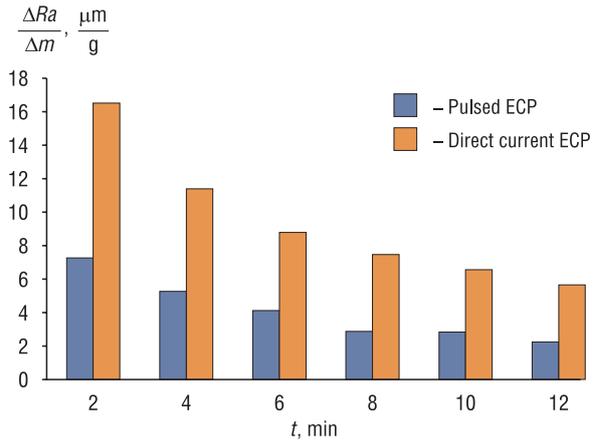


Figure 6. Change in the efficiency of the processing time with pulsed ECP and ECP on direct current

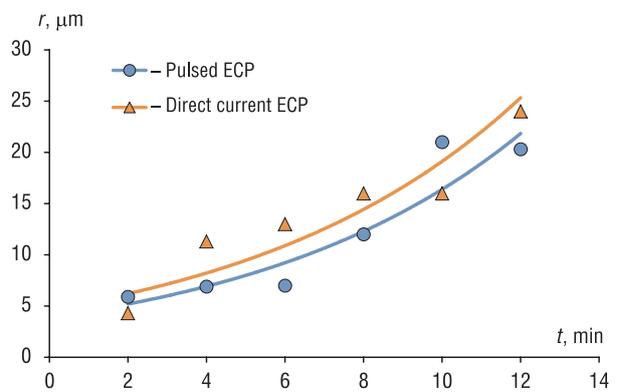


Figure 7. The influence of the processing time on the change in the radii of rounding of the edges of the stents

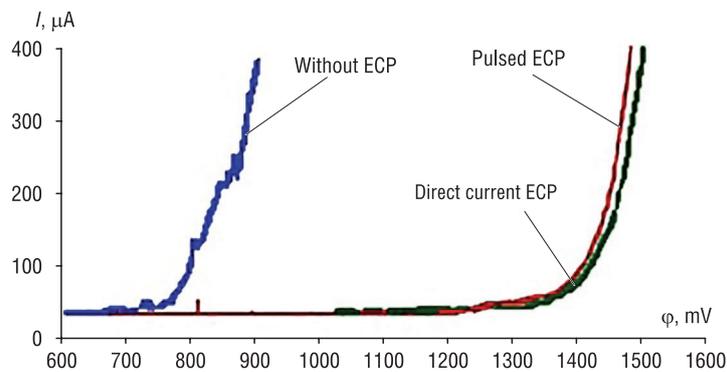


Figure 8. The effect of pulsed ECP and ECP on direct current on the change in the potential of the pitting surface of the stents

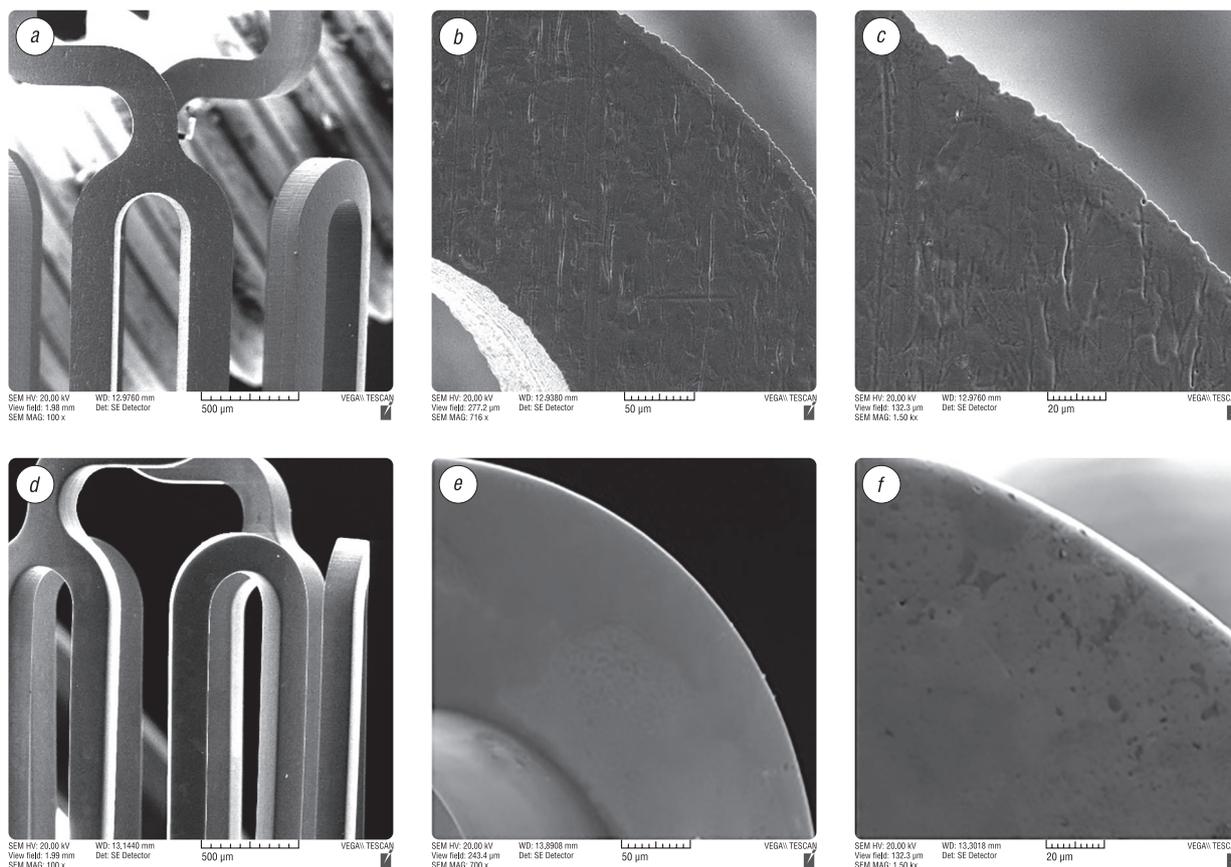


Figure 9. Microphotographs of stents before (a, b, c) and after processing (d, e, f) pulsed ECP application

Conclusion. The use of pulsed modes in the process of ECP for products of small cross-section and stiffness, for which excessive metal removal is not allowed, such as coronary stents, allows high-quality surface finishing with high efficiency, at which the intensity of smoothing the microroughness of the treated surface, referred to the total metal removal, increases significantly in comparison with traditional ECP using direct current. The efficiency of ECP in the pulsed mode is, on average, 2.3 times higher than with traditional ECP using direct current.

According to the results of the studies performed, it was found that the high quality of the surface of stents made of the 316LVM corrosion-resistant steel under the condition of low removal (11–14 %) with a slight rounding of the edges is achieved in the process of a pulsed ECP with a pulse duration of 40 μs , a current density of 1.3 A/cm^2 with a duration processing 6–8 min. Processing with such characteristics leads to an improvement in the surface roughness R_a of 0.12–0.13 μm , the formation of a smooth surface, the removal of scale and burrs formed during laser cutting, as well as an increase in the pitting potential in comparison with the initial state from 770 to 1370 mV.

References

1. Hill R. A., Dunder Y., Bakhai A., Dickson R., Walley T. Drug-eluting stents: an early systematic review to inform policy. *European Heart Journal*, 2004, vol. 25, no. 11, pp. 902–919. <https://doi.org/10.1016/j.ehj.2004.03.023>
2. Colombo A., Iakovou I. Drug-eluting stents: the new gold standard for percutaneous coronary revascularization. *European Heart Journal*, 2004, vol. 25, no. 11, pp. 895–897. <https://doi.org/10.1016/j.ehj.2004.04.004>
3. Mani G., Feldman M. D., Patel D., Agrawal C. M. Coronary stents: a materials perspective. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, no. 9, pp. 1689–1710. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.042>
4. Sojitra P., Engineer C., Kothwala D. M., Raval A. Electropolishing of 316LVM stainless steel cardiovascular stents: an investigation of material removal, surface roughness and corrosion behavior. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2010, vol. 23, no. 3, pp. 115–121.
5. Gellér Z. E., Albrecht K., Dobránszky J. Electropolishing of coronary. *Materials Science Forum*, 2008, vol. 589, pp. 367–372.

6. Ji Shi-wei, Nan H., Guo-Jiang W., Kai W. Electrochemical polishing of 316L stainless steel stent. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, 2011, vol. 15, no. 16, pp. 2851–2854.
7. Kim J., Park J. K., Kim H. K., Unnithan A. R. Optimization of electropolishing on NiTi alloy stents and its influence on corrosion behavior. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 2333–2339. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13324>
8. Chen J. H., Yang D. Z., Liu J. X., et al. The research progress of corrosion resistance of metallic implants. *Materials Science and Engineering*, 2002, vol. 18, no. 4, pp. 130–134.
9. Munroe N., Pulletikurthi C., Haider W. Enhanced biocompatibility of porous nitinol. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009, vol. 18, no. 5–6, pp. 765–767. <https://dx.doi.org/10.1007/s11665-009-9454-2>
10. Shabalovskaya S. A., Andereg J., Van Humbeeck J. Critical overview of nitinol surfaces and their modifications for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, pp. 447–467. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.01.013>
11. Simka W., Kaczmarek M., Baron-Wiecheć A., Nawrat G., Marciniak J., Zak J. Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 7, pp. 2437–2441. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.097>
12. Wong M. H., Cheng F. T., Man H. C. Comparison of corrosion resistance and apatite-forming ability of NiTi treated by different low-temperature methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 466, L5–L10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.077>
13. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. Electrochemical behavior of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, no. 14, pp. 6484–6488. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.023>
14. Robertson S. W., Pelton A. R., Ritchie R. O. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. *International Materials Reviews*, 2012, vol. 57, no. 1, pp. 1–36. <https://doi.org/10.1179/1743280411y.0000000009>
15. Vojtěch D., Voděrová M., Kubásek J., Novák P., Šedá P., Michalcová A., Fojt J., Hanuš J., Mestek O. Effects of short-time heat treatment and subsequent chemical surface treatment on the mechanical properties, low-cycle fatigue behavior and corrosion resistance of a Ni–Ti (50.9 at.% Ni) biomedical alloy wire used for the manufacture of stents. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, vol. 528, pp. 1864–1876. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.043>
16. Thierry B., Tabrizian M., Trepanier C., Savadogo O., Yahia L. H. Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, vol. 51, pp. 685–693. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20000915\)51:4<685::aid-jbm17>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20000915)51:4<685::aid-jbm17>3.0.co;2-s)
17. Rokicki R. Magnetic field and electropolished metallic implants. *Medical Device & Diagnostic Industry*, 2006, vol. 28, no. 3, pp. 116–123.
18. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K. Corrosion characteristic of medical grade AISI 316L stainless steel surface after electropolishing in magnetic field. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 2007, vol. 10, no. 45, pp. 1–10.
19. Hryniewicz T., Rokosz K., Rokicki R. Electrochemical and XPS Studies of AISI 316L Stainless Steel after Electropolishing in a Magnetic Field. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 9, pp. 2676–2681. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.048>
20. Scheerder I. D., Sohler J., Froyen L., Humbeeck J. V., Verbeken E. Biocompatibility of coronary stent materials: effect of electrochemical polishing. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2001, vol. 32, no. 2, pp. 142–148. [https://doi.org/10.1002/1521-4052\(200102\)32:2<142::aid-mawe142>3.0.co;2-n](https://doi.org/10.1002/1521-4052(200102)32:2<142::aid-mawe142>3.0.co;2-n)
21. Mei Yu, Junlan Yi, Jianhua Liu, Songmei Li. Effect of electropolishing on electrochemical behaviours of titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 2011, vol. 26, no. 3, pp. 469–477. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0251-z>
22. Biswas C. K., Bayagoob A. Y., Hussain P. bin. Electrochemical polishing of titanium alloys with ionic. *National Institute of Technology*, 2008, vol. 589, pp. 367–372.
23. Birch M. A., Johnson-Lynn S., Nouraei S., Q-B Wu, Ngalm S., W-J Lu, Watchorn C., T-Y Yang, Mccaskie A. W., Roy S. Effect of electrochemical structuring of Ti6Al4V on osteoblast behaviour *in vitro*. *Biomedical Materials*, 2012, vol. 7, no. 3, art. 035016. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/7/3/035016>
24. Bhuyan A., Gregory B., Lei H., Yee S. Y., Gianchandani Y. B. Pulse and DC electropolishing of stainless steel for stents and other devices. *IEEE Sensors*, 2005, pp. 314–317. <https://doi.org/10.1109/icsens.2005.1597699>
25. Morales A. L., McCrabb H., Miller Ph., Inman M., Taylor E. J. Electrochemical finishing of small part components: Alternative technique holds promise for complex electronics finishing applications. *Faraday Technology*, 2008, vol. 106, no. 3, pp. 27–31. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(08\)80056-6](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(08)80056-6)
26. Alekseev Yu. G., Korolev A. Yu., Niss V. S., Parshuto A. E., Budnitskii A. S. Application of pulse modes in electrochemical polishing of corrosion-resistant steels. *Nauka i tekhnika = Science & Technique*, 2019, vol. 18, no. 3, pp. 200–209 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2019-18-3-200-208>
27. Raval A., Choubey A., Engineer Ch., Kothwala D. J. Surface conditioning of 316LVM slotted tube cardiovascular stents. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, vol. 19, no. 3, p. 197. <https://doi.org/10.1177/0885328205046564>
28. Guo X. L., Yi X. Studies on electrochemical polishing of stainless steel. *Electroplating Finishing*, 2001, vol. 20, no. 5, pp. 11–13.
29. Alekseev Yu. G., Korolev A. Yu., Niss V. S., Parshuto A. E., Soroka E. V., Budnitskii A. S. Power supply for the study of pulsed electrochemical processes. *Energetika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii energeticheskikh ob"edinenii SNG = ENERGETIKA. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 2018, no. 3, pp. 246–257 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-61-3-246-257>
30. Galanin S. I., Kalinnikov I. V., Galanina A. S. Technological features of electrochemical polishing of gold alloys by pulse currents. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 85–92. <https://doi.org/10.3103/S1068375509020021>
31. Qing-Hai H., Zou Z., Yongwei Zh., Rui Zh. Vascular perforation by enterprise stent during stent-assisted coil embolization for intracranial aneurysm. *Cardiovascular and Interventional Radiology*, 2012, vol. 36, no. 3, pp. 857–859. <https://doi.org/10.1007/s00270-012-0443-8>

Information about the authors

Yury G. Aliakseyeu – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, General Manager – Vice-Rector on Production Activity, Scientific and Technological Park BNTU “Polytechnic” (24, Ya. Kolas Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-1582-004X>. E-mail: alekseev@icm.by

Aleksandr Yu. Korolyov – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Head of Prospective Technologies Department, Scientific and Technological Park BNTU “Polytechnic” (24, Ya. Kolas Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-0841-1272>. E-mail: korolyov@park.bntu.by

Vladimir S. Niss – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Head of the Innovation and Production Center of Medical Equipment and Products, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0003-2773-0110>. E-mail: niss@park.bntu.by

Alexey S. Budnitskiy – Junior Researcher, Scientific and Technological Park BNTU “Polytechnic” (24, Ya. Kolas Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-6022-7448>. E-mail: budnitskiy@park.bntu.by

Информация об авторах

Алексеев Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, генеральный директор – проректор по производственной деятельности, Научно-технологический парк БНТУ «Политехник» (ул. Я. Коласа, 24, 220013, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-1582-004X>. E-mail: y.aliakseyeu@bntu.by

Королев Александр Юрьевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий научно-исследовательским сектором перспективных технологий, Научно-технологический парк БНТУ «Политехник» (ул. Я. Коласа, 24, 220013, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-0841-1272>. E-mail: korolyov@park.bntu.by

Нисс Владимир Семенович – кандидат технических наук, доцент, заведующий инновационно-производственным центром медицинского оборудования и изделий, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0003-2773-0110>. E-mail: niss@park.bntu.by

Будницкий Алексей Сергеевич – младший научный сотрудник, Научно-технологический парк БНТУ «Политехник» (ул. Я. Коласа, 24, 220013, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-6022-7448>. E-mail: budnitskiy@park.bntu.by

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 667.61

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-169-179>

Поступила в редакцию 14.01.2021

Received 14.01.2021

А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь***БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
«ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – АМИННЫЙ ОТВЕРДИТЕЛЬ»**

Аннотация. Изучены физико-механические и барьерные свойства непигментированных эпоксидных покрытий, предназначенных для антикоррозионной защиты металлов и сформированных из различных пленкообразующих систем на основе эпоксидных смол и аминных отвердителей. Барьерные свойства покрытий оценивали по характеру частотных зависимостей емкости и сопротивления окрашенных металлических пластин при контакте с 3%-ным водным раствором хлорида натрия, а также по величине смещения потенциала разомкнутой цепи с окрашенным электродом в сравнении с неокрашенным. Экспериментально установлено, что большее содержание гель-фракции характерно для покрытий, сформированных из низковязких пленкообразующих составов. Показано, что физико-механические и защитные свойства эпоксидных покрытий зависят от содержания функциональных групп в эпоксидной смоле и природы аминного отвердителя. Обнаружено, что для получения покрытий с лучшими свойствами предпочтительнее использовать аминные отвердители, которые характеризуются невысоким содержанием аминных групп и сниженной долей вторичных аминогрупп. Выявлена взаимосвязь между защитными свойствами покрытий и величинами водопоглощения. Предложено использовать изучение особенностей водопоглощения покрытий как простой экспресс-метод оценки их барьерных свойств. Рассмотрены технологические аспекты применения исследуемых составов при производстве антикоррозионных лакокрасочных материалов и показаны преимущества применения низковязких эпоксидных пленкообразующих систем, не содержащих инертных растворителей.

Ключевые слова: эпоксидная смола, аминный отвердитель, барьерные свойства, емкость покрытия, сопротивление покрытия, потенциал разомкнутой цепи, водопоглощение

Для цитирования: Потапчик, А. Н. Барьерные свойства пленкообразующих систем «эпоксидная смола – аминный отвердитель» / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 169–179. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-169-179>

Alexander N. Potapchik, Anna L. Egorova*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus***BARRIER PROPERTIES OF “EPOXY RESIN – AMINE HARDENER” FILM-FORMING SYSTEMS**

Abstract. The article examines the physicochemical and barrier properties of non-pigmented epoxy coatings formed from various film-forming systems based on epoxy resins and amine hardeners. The barrier properties of the coatings were evaluated by the nature of the frequency dependencies of the capacitance and resistance of the painted metal plates in contact with a 3 % aqueous solution of sodium chloride, and also by the magnitude of the displacement of the open circuit potential of the painted electrode compared to unpainted. It was experimentally established that a higher content of gel fraction is observed for coatings formed from low-viscosity film-forming compositions. It is shown that the physicochemical and protective properties of epoxy coatings depend on the content of the functional groups in the epoxy resin and the nature of the amine hardener. It was found that to obtain coatings with better properties, it is preferable to use amine hardeners characterized by a low content of amine groups and a reduced proportion of secondary amino groups. A relationship was found between the protective properties of coatings and their water absorption. It is proposed to use the characteristics of water absorption of coatings as a simple method for assessing their barrier properties. The technological aspects of the use of the studied film-forming systems in the production of anticorrosive paints are considered. The advantages of using low viscosity epoxy film-forming systems without inert solvents are shown.

Keywords: epoxy resin, amine hardener, barrier properties, coating capacity, coating resistance, open circuit potential, water absorption

For citation: Potapchik A. N., Egorova A.L. Barrier properties of “epoxy resin - amine hardener” film-forming systems. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 169–179 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-169-179>

Введение. К барьерным антикоррозионным лакокрасочным материалам относят такие материалы, в составе которых содержатся инертные пигменты, не оказывающие химического воздействия на протекание коррозионных процессов. Чаще всего такие материалы наносятся относительно толстым слоем и применяются для окрашивания бетона, металлоконструкций, включая внешние и внутренние поверхности резервуаров, трубопроводы. В рецептурах лакокрасочных материалов барьерного типа используется повышенное содержание пигментов, которые могут часто придавать покрытиям хорошую абразивную устойчивость и имеют относительно низкую стоимость. Достоинствами таких материалов является более высокий уровень экологичности, обусловленный отсутствием токсичных пигментов и пониженным содержанием летучих органических соединений.

Пленкообразователь, являясь одним из основных компонентов лакокрасочного материала, оказывает существенное влияние на многие свойства сформированного покрытия. Защитное действие барьерных лакокрасочных покрытий определяется совокупностью различных факторов, к числу которых относят: силу адгезии к окрашиваемой поверхности, изоляционную способность и электрохимические свойства покрытия [1]. Поэтому создание высокоэффективного барьерного лакокрасочного материала невозможно без использования пленкообразующей системы, обеспечивающей должный уровень адгезионных и изоляционных свойств.

Большую долю пленкообразующих систем антикоррозионных лакокрасочных материалов занимают эпоксидные смолы, которые имеют хорошую адгезию и устойчивы в различных агрессивных средах. Для формирования при комнатной температуре покрытий на основе жидких эпоксидных смол применяют отвердители, содержащие первичные и вторичные аминогруппы. Поэтому при разработке рецептур барьерных эпоксидных антикоррозионных лакокрасочных материалов с целью достижения необходимого комплекса технологических, физико-механических и защитных свойств, который отвечал бы особенностям эксплуатации разрабатываемого покрытия, внимание необходимо уделять выбору не только смолы, но и отвердителя.

Мировой промышленностью выпускается большое количество эпоксидных смол и отвердителей для различных областей применения. До настоящего времени не выработаны доступные подходы к достоверному прогнозированию свойств лакокрасочных покрытий на основании характеристик эпоксидных смол и отвердителей по отдельности. Исходя из этого уровень защитных и других свойств определяется путем испытаний каждого интересующего сочетания эпоксидной смолы и отвердителя [2–5].

Цель данной работы – определение уровня физико-механических и барьерных свойств эпоксидных покрытий, отвержденных различными отвердителями, и выбор наиболее подходящего сочетания смолы и отвердителя для создания на его основе высокоэффективного антикоррозионного лакокрасочного материала барьерного типа.

Достижение поставленной цели невозможно без использования достоверных способов оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий. В литературе описаны визуальные, весовые, электрические, физические и аналитические методы [6–10]. Изучение литературных источников показало, что современным и информативным методом оценки защитных свойств полимерных покрытий является емкостно-омический (импедансный), более совершенная форма которого известна как импедансная спектроскопия [1, 11–12]. Данные методы основаны на исследовании электрохимических свойств исследуемой системы при пропускании через нее переменного тока различной частоты. Интерес также представляет сравнительно простая в аппаратном оформлении процедура измерения потенциала разомкнутой цепи, позволяющая оценивать термодинамическую устойчивость окрашенного металла [8].

Материалы и методы исследований. В ходе работы изучали доступные на рынке эпоксидные смолы на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, используемые при производстве антикоррозионных лакокрасочных материалов (табл. 1).

В качестве отвердителей эпоксидных смол применяли различные соединения, содержащие аминные группы (табл. 2).

Покрытия формировали из составов (табл. 3) нанесением аппликатором (толщина мокрого слоя 200 мкм) на механически очищенные с помощью абразивной шкурки и обезжиренные металлические пластины из стали марки 08 кп с размерами 70×150×0,8 мм согласно

Т а б л и ц а 1. Характеристики эпоксидных смол

Table 1. Characteristics of the epoxies

Эпоксидная смола	Тип смолы	Тип продукта	Массовая доля нелетучих веществ, %	Содержание эпоксидных групп, ммоль/г	Вязкость при 25 °С, Па·с
CHS Epoxy 210 (Spolchemie, Чехия)	Смола на основе бисфенола А и эпихлоргидрина	Раствор в ксилоле	76,1	1,77	10,0
Э41 (ООО «НПК «Астат», Россия)		Раствор в смеси ксилола с ацетоном в соотношении 4:3 по массе	74,1	1,43	15,0
KER 215 (Kumho P&V, Корея)		Жидкая смола с активным монофункциональным разбавителем (C12-14 алкил глицидиловый эфир)	100	4,88	1,0

ГОСТ 9.402-2004 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию», а также на стеклянные пластины с размерами 90×120×1,2 мм, подготовленные согласно ГОСТ 8832-76 «Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытаний». Составы для нанесения готовили смешением эпоксидной смолы с отвердителем, вводимым в стехиометрическом количестве, до полной однородности. (Под стехиометрическим количеством отвердителя в данной работе понимается масса отвердителя, рассчитанная по величинам содержания эпоксидных и аминных групп в продукте, выраженных в ммоль/г.)

В связи с изначально высокой вязкостью составов на основе эпоксидной смолы Э41 их дополнительно разбавляли небольшим количеством смеси ксилола с ацетоном в массовом соотношении 4:3 до вязкости 9–10 Па·с. В табл. 3 также представлены значения вязкости составов, рассчитанные на основании вязкостей отдельных компонентов и их массового содержания в смеси. Толщина покрытий после отверждения составляла 80–110 мкм. Все испытания проводили спустя 7 сут после нанесения.

Оценку физико-механических показателей сформированных покрытий осуществляли по стандартизированным методикам: твердость по ГОСТ 5233-89 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору» с помощью маятникового прибора типа ТМЛ (маятник А (Кенига)), прочность при ударе – по ГОСТ 4765-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе», адгезию – по ГОСТ 1514-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии» методом решетчатых надрезов.

Содержание гель-фракции устанавливали экстракцией неадгезированных пленок спустя 7 сут после нанесения в экстракторе Сокслета, в котором в качестве экстрагента использовали ацетон [13].

Т а б л и ц а 2. Характеристики аминных отвердителей, используемых в работе

Table 2. Characteristics of the amine hardeners used in the research

Отвердитель	Состав промышленного продукта	Содержание аминных групп, ммоль/г	Вязкость при 25 °С, Па·с
ТЭПА	Тетраэтиленпентамин	22,33	0,25
ПЭПА	Полиэтиленполиамин	18,87	0,14
КСА 4103	Изофорондиамин, бензиловый спирт	5,22	3,00
Э-45	70%-ный раствор полиамидной смолы в ксилоле	3,06	0,50

Т а б л и ц а 3. Характеристика исследуемых составов

Table 3. A description of the studied film-forming systems

№ состава	Компоненты пленкообразующей системы		Количество компонентов в составе		Расчетная вязкость при 25 °С, Па·с
	эпоксидная смола	отвердитель	эпоксидная смола, %	отвердитель, %	
1	CHS Epoxy 210	ПЭПА	91,42	8,58	9,16
2		ТЭПА	92,66	7,34	9,28
3		Э-45	63,35	36,65	7,43
4		КСА 4103	74,68	25,32	7,59
5	Э41	ПЭПА	92,96	7,04	8,38
6		ТЭПА	93,98	6,02	8,47
7		Э-45	68,15	31,85	7,09
8		КСА 4103	78,50	21,50	7,17
9	KER 215	ПЭПА	79,45	20,55	0,85
10		ТЭПА	82,07	17,93	0,85
11		Э-45	38,54	61,46	2,23
12		КСА 4103	51,68	48,32	0,76

Определение водопоглощения проводили на свободных пленках в 3%-ном водном растворе NaCl весовым методом по истечении 7 сут после нанесения [13].

В качестве одного из критериев оценки барьерных свойств покрытий использовали характер частотных зависимостей емкости и сопротивления систем «окрашенная металлических пластина–электролит». Численные значения емкости и сопротивления определяли по расчетному I – V -методу [9]. Аппаратурное оформление данного метода включает осциллограф, генератор сигналов различной частоты и резисторы с известным сопротивлением. Область испытания на покрытии ограничивали полипропиленовым цилиндром с внутренним диаметром 3 см и высотой 6 см, наполненным 3%-ным раствором NaCl. Измерения выполняли в частотном диапазоне 10^2 – 10^5 Гц. Вывод о барьерных свойствах покрытия делали на основании анализа характера частотных зависимостей емкости и сопротивления: малые и неизменные значения емкости при выраженной зависимости сопротивления от частоты тока свидетельствуют о сплошности и слабобом набухании покрытия в исследуемой среде. Если значения емкости велики и значительно зависят от частоты, а сопротивление при этом снижено, то исследуемое покрытие характеризуется слабыми барьерными свойствами.

Другим критерием оценки барьерных свойств покрытий служил потенциал разомкнутой цепи ($V_{\text{рц}}$, мВ), который определяли с помощью потенциостата-гальваностата Р-2Х относительно хлоридсеребряного электрода сравнения после выдержки металлических пластин с нанесенными на них покрытиями в 3%-ном водном растворе NaCl в течение 24 ч. Смещение потенциала в более положительную область свидетельствует о приобретении окрашенным металлическим электродом большей термодинамической устойчивости в исследуемой среде по сравнению с неокрашенным электродом. Величину смещения потенциала разомкнутой цепи $\Delta V_{\text{рц}}$, мВ, рассчитывали по формуле

$$\Delta V_{\text{рц}} = V_{\text{рц}}^{\text{O.M}} - V_{\text{рц}}^{\text{M}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{рц}}^{\text{O.M}}$ – значение потенциала разомкнутой цепи для окрашенного металла, мВ; $V_{\text{рц}}^{\text{M}}$ – значение потенциала разомкнутой цепи для неокрашенного металла, мВ.

Чем больше $\Delta V_{\text{рц}}$, тем большую термодинамическую устойчивость имеет металл с нанесенным на него покрытием, то есть тем выше защитные свойства у такого покрытия.

Результаты и их обсуждение. Физико-механические свойства покрытий. В табл. 4 приведены физико-механические свойства покрытий, сформированных из исследуемых составов.

Из всех определенных в работе физико-механических свойств наибольший интерес представляет адгезия, в меньшей степени – прочность при ударе. Твердость при определенных условиях может отражать степень отверждения покрытий, но ее значения чувствительны к состоянию поверхности: наличие неровностей, шероховатости, липкой пленки отвердителя и т. д.

Покрытия, сформированные отвердителями ПЭПА и ТЭПА, имеют высокие показатели твердости (0,61–0,75 отн. ед.), но низкие показатели адгезии (2–3 балла) и прочности при ударе (до 10 см). На поверхности данных покрытий наблюдалась липкая пленка, образованная вследствие побочного процесса карбонизации с участием аминов, влаги и углекислого газа воздуха. Хорошая твердость и низкая прочность при ударе покрытий, отвержденных ПЭПА и ТЭПА, может быть объяснена слабой кинетической гибкостью макромолекул, что обусловлено малым расстоянием между реакционноспособными группами в молекулах данных отвердителей и, как следствие, высокой плотностью сшивок в эпоксидном полимере.

Т а б л и ц а 4. Физико-механические свойства исследуемых покрытий

T a b l e 4. Physico-mechanical properties of the studied coatings

Отвердитель Смола	ПЭПА	ТЭПА	Э-45	КСА 4103
<i>Твердость, отн. ед.</i>				
CHS Ероху 210	0,72	0,61	0,54	0,17
Э41	0,69	0,64	0,47	0,17
KER 215	0,75	0,70	0,54	0,40
<i>Прочность при ударе, см</i>				
CHS Ероху 210	5	5	90	100
Э41	10	5	65	100
KER 215	<5	<5	100	25
<i>Адгезия, балл</i>				
CHS Ероху 210	3	2	1	1
Э41	3	3	1	1
KER 215	2	1	1	1

Покрyтия, отвержденные полиамидным отвердителем Э-45, характеризуются хорошей адгезией (не более 1 балла), прочностью при ударе 65–100 см и имеют твердость 0,47–0,54 отн. ед.

У покpытий с отвердителем КСА 4103 наблюдается более низкие значения твердости (0,17–0,40 отн. ед.) при максимальных показателях адгезии (не более 1 балла) и прочности при ударе (не менее 100 см). Исключение составляет пленкообразующая система KER 215–КСА 4103, для которой значение последнего показателя равно 25 см, что может быть связано с повышенной жесткостью эпоксидного полимера, обусловленной высоким содержанием эпоксидных групп в смоле KER 215 и наличием в структуре отвердителя КСА 4103 шестичленного цикла [14].

Таким образом, только покpытия, сформированные с помощью отвердителей Э-45 и КСА 4103, сочетают хорошую адгезию и прочность при ударе.

Полнота протекания химической реакции при пленкообразовании может быть оценена по содержанию гель-фракции в покpытиях, что дает представление о степени конверсии эпоксидных и аминных групп. В табл. 5 приведены значения содержания гель-фракции в покpытиях на основе исследуемых пленкообразующих систем.

Из табл. 5 видно, что содержание гель-фракции во всех покpытиях более 75 % и возрастает в ряду СНS Ероху 210, Э-41, KER 215. В этом же ряду уменьшается вязкость соответствующих композиций (см. табл. 3). Так, составы №9–12 на основе низковязкой смолы KER 215 формируют покpытия, гель-фракция которых более 86 %, в то время как степень сшивки покpытий на основе более вязких смол в сочетании со всеми исследуемыми отвердителями менее 86 %. Следовательно, более высокая степень сшивки наблюдается при формировании покpытий на основе композиций с изначально меньшей вязкостью, так как в них значительно позже проявляются диффузионные ограничения, связанные со снижением подвижности молекул в процессе отверждения.

Для проверки этого предположения на основании данных табл. 3 и 5 построена диаграмма рассеяния (рис. 1) для взаимосвязи содержания гель-фракции в покpытии от вязкости состава и рассчитан коэффициент корреляции Пирсона, который оказался равен 0,79, что говорит о достаточно высокой силе связи между указанными переменными [15].

Таким образом, установлено, что на содержание гель-фракции в исследуемых покpытиях влияние оказывает вязкость композиции «эпоксидная смола – отвердитель».

Электрохимические свойства исследуемых покpытий. На рис. 2 представлены частотные зависимости логарифма емкости систем «окрашенная металлическая пластина – электродит», сформированных из исследуемых составов.

Анализ характера частотных зависимостей емкости показывает, что значения емкостей исследуемых систем находятся в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-5} Ф. Практически полное постоянство значений емкости сохраняют системы, включающие покpытия, отвержденные Э-45 и КСА 4103. Это свидетельствует о хороших барьерных свойствах данных покpытий. Несколько сниженными барьерными свойствами обладают покpытия на основе составов

Таблица 5. Содержание гель-фракции в покpытиях на основе исследуемых составов

Table 5. The gel fraction content in coatings based on the studied film-forming systems

Отвердитель Смола	ПЭПА	ТЭПА	Э-45	КСА 4103
	Содержание гель-фракции, %			
CHS Ероху 210	79,0	77,3	85,0	74,7
Э41	82,7	83,0	85,7	77,5
KER 215	86,5	92,9	93,6	88,8

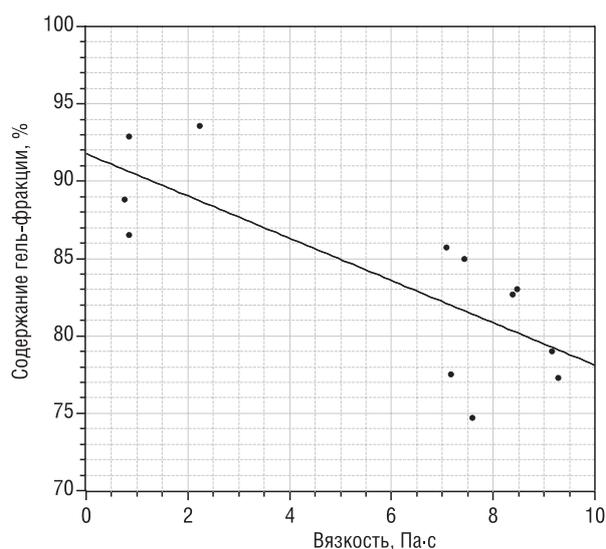


Рис. 1. Диаграмма рассеяния для взаимосвязи содержания гель-фракции в покpытии и вязкости состава

Fig. 1. Scattering diagram for the relationship between the content of the gel fraction in the coating and the viscosity of the composition

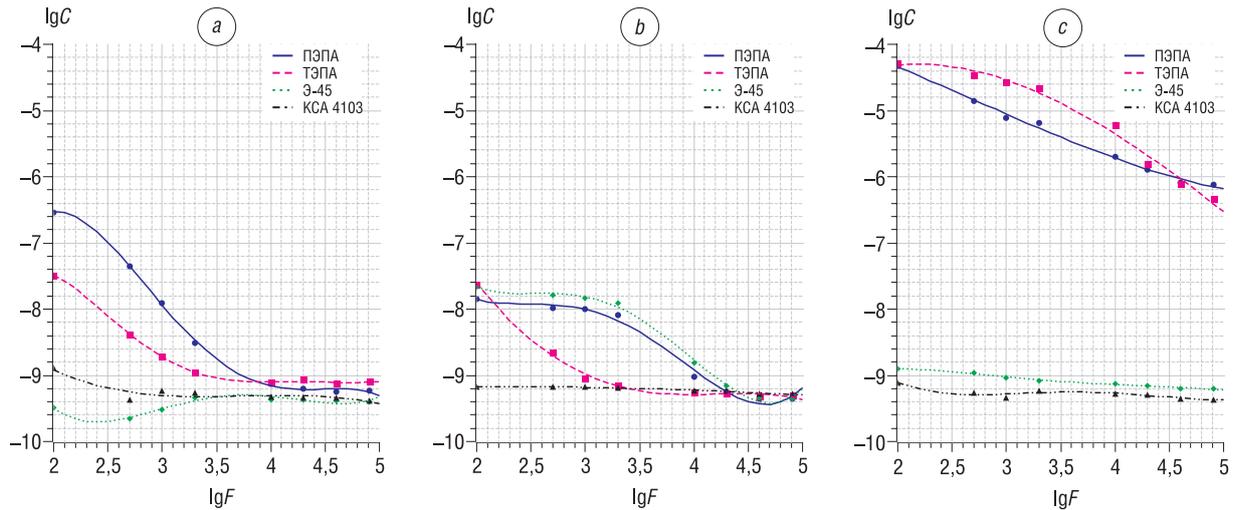


Рис. 2. Частотные зависимости емкости систем «окрашенная металлическая пластина–электролит»: составы на основе смолы CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c)

Fig. 2. Frequency dependencies of the capacitance of the “painted metal plate – electrolyte” systems: compositions based on CHS Epoxy 210 (a), E41 (b), KER 215 (c) resins

Э41–ПЭПА, Э41–Э45, что проявляется в повышенных начальных значениях емкостей и их уменьшении с ростом частоты переменного тока (рис. 2, b). Системы с покрытиями на основе составов CHS Epoxy 210–ПЭПА, CHS Epoxy 210–ТЭПА, Э41–ТЭПА, KER 215–ПЭПА, KER 215–ТЭПА, имеющие еще более выраженные частотные зависимости значений емкостей, обладают плохими изоляционными свойствами, что также было подтверждено визуальным наблюдением очагов коррозии на окрашенных металлических пластинах.

Таким образом, по значениям емкостей при частоте переменного тока 100 Гц (начальная граница частотного диапазона измерений) исследованные системы можно разделить на три группы:

- 1) с однозначно хорошими барьерными свойствами (емкость 10^{-10} – 10^{-9} Ф) – составы № 3, 4, 8, 11, 12;
- 2) с плохими барьерными свойствами (емкость 10^{-7} – 10^{-5} Ф) – составы № 1, 9, 10;
- 3) системы, занимающие промежуточное значение (емкость 10^{-8} Ф), – составы № 2, 5, 6, 7.

Следующим шагом исследования барьерных свойств покрытий являлся анализ частотных зависимостей сопротивления тех же систем (рис. 3).

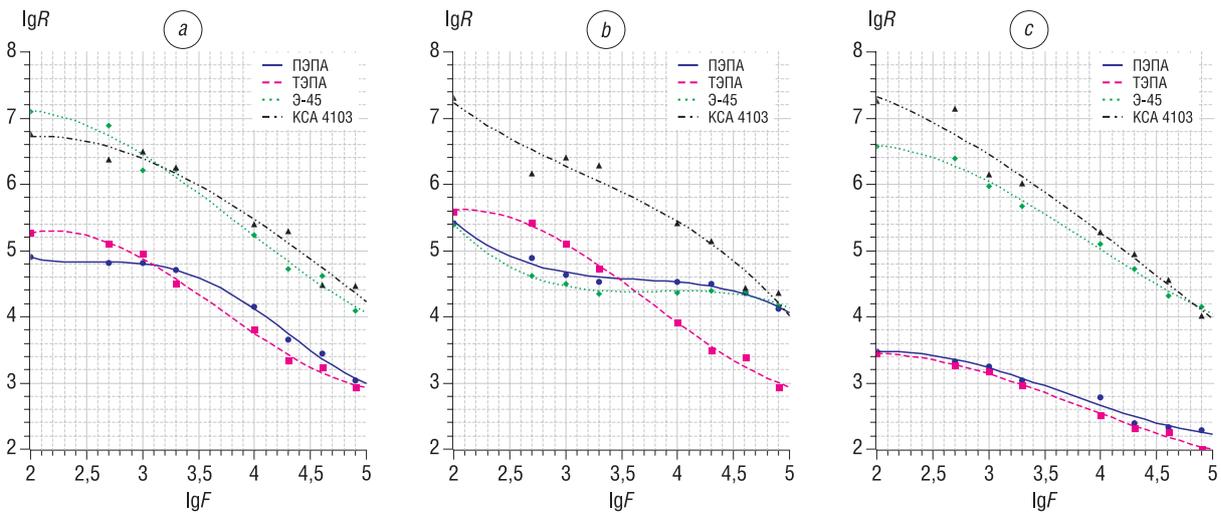


Рис. 3. Частотные зависимости сопротивления систем «окрашенная металлическая пластина – электролит»: составы на основе смолы CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c)

Fig. 3. Frequency dependencies of the resistance of the “painted metal plate – electrolyte” systems: compositions based on CHS Epoxy 210 (a), E41 (b), KER 215 (c) resins

Из рис. 3 видно, что значения сопротивления систем находятся в диапазоне от 10^2 до 10^7 Ом. Хорошие изоляционные свойства показывают все покрытия, отвержденные КСА 4103 и Э-45 (за исключением состава Э41–Э45), указанные системы имеют сопротивление 10^4 – 10^7 Ом. На графике частотной зависимости сопротивления у систем с плохими барьерными свойствами наблюдается плато в области низких частот (100–1000 Гц) и в целом сниженное сопротивление. Это характерно для систем СНС Ероху 210–ПЭПА, СНС Ероху 210–ТЭПА, Э41–ТЭПА КЕР 215–ПЭПА и КЕР 215–ТЭПА, имеющих сопротивление 10^2 – 10^5 Ом. Системы Э41–ПЭПА, Э41–Э45 занимают промежуточное значение и характеризуются сопротивлением 10^4 – 10^5 Ом.

Путем анализа частотных зависимостей емкости и сопротивления замечено, что барьерные свойства покрытий, отверждаемых ПЭПА и ТЭПА, ухудшаются при возрастании содержания эпоксидных групп в смоле. Наблюдаемая закономерность, возможно, связана с возрастающей скоростью отверждения при переходе к эпоксидным смолам с большим содержанием эпоксидных групп. Увеличение скорости экзотермической реакции повышает температуру пленкообразующей системы, что при повышении вязкости системы вследствие образования макромолекул может привести к образованию локальных перегревов и, как следствие, образованию дефектов различной природы. Следует отметить, что неоднородное по объему системы быстрое возрастание молекулярной массы и вязкости является причиной снижения термодинамической совместимости компонентов, что может вызывать фазовое разделение в системе [14].

Системы с отвердителем КСА 4103 независимо от эпоксидной смолы, на которой они сформированы, имеют частотные зависимости, характерные для покрытий с хорошими барьерными свойствами. Покрытия, отвержденные Э-45, имеют практически аналогичные свойства, исключение составляет система Э41–Э45, характеризующаяся большей емкостью и меньшим сопротивлением.

Другим методом исследования защитных свойств эпоксидных покрытий являлось определение потенциала разомкнутой цепи $V_{рц}$, мВ. В табл. 6 представлены значения $V_{рц}$ после 24 ч воздействия 3%-ного водного раствора NaCl.

Т а б л и ц а 6. Потенциал разомкнутой цепи исследуемых покрытий относительно хлорсеребряного электрода сравнения

Table 6. The open circuit potential of the studied coatings vs silver/silver chloride reference electrode

Отвердитель Смола	ПЭПА	ТЭПА	Э-45	КСА 4103
	$V_{рц}$, мВ/ $\Delta V_{рц}$, мВ			
СНС Ероху 210	-510/70	-485/95	-412/168	-454/126
Э41	-530/50	-490/90	-435/145	-358/222
КЕР 215	-475/105	-460/120	-420/160	-395/185
Неокрашенный металл	-580			

Как видно из табл. 6, для всех окрашенных электродов наблюдается смещение $V_{рц}$ в положительную сторону по сравнению с неокрашенным электродом. В зависимости от уровня защитных свойств покрытий величина смещения потенциала составляет от 50 до 222 мВ. Наибольшее смещение, равное 222 мВ, наблюдалось для металлического электрода, окрашенного составом Э41–КСА 4103. Замечено, что на величину смещения потенциала окрашенного металлического электрода влияние оказывают сила адгезии и барьерные свойства нанесенных покрытий. Так, величина смещения потенциала зависит от применяемого отвердителя и возрастает в ряду ПЭПА, ТЭПА, Э-45, КСА 4103, в этом же ряду увеличивается адгезия и улучшаются барьерные свойства покрытий.

Анализируя наблюдаемые закономерности, можно сделать вывод, что на барьерные свойства эпоксидных покрытий большое влияние оказывает природа применяемого аминного отвердителя: строение его молекул, включая расстояние между атомами азота, служащими при отверждении узлами образующейся пространственной сетки, и непосредственно содержание аминных групп. Применяемые отвердители содержат в своей структуре первичные и вторичные аминогруппы, причем соотношение между группами существенно различается, что оказывает

влияние на механизм отверждения и особенности образующейся сетки. Изофорондиамин, входящий в КСА 4103, содержит только первичные аминогруппы, а увеличение доли вторичных аминогрупп происходит в ряду Э-45, ТЕПА, ПЭПА. В этом же ряду наблюдается ухудшение защитных свойств покрытий, что может указывать на наличие взаимосвязи между долей вторичных аминогрупп в аминном отвердителе и защитными свойствами эпоксидных покрытий.

Водопоглощение исследуемых покрытий. На рис. 4 представлены графики зависимости водопоглощения покрытий на основе исследуемых составов от времени испытания.

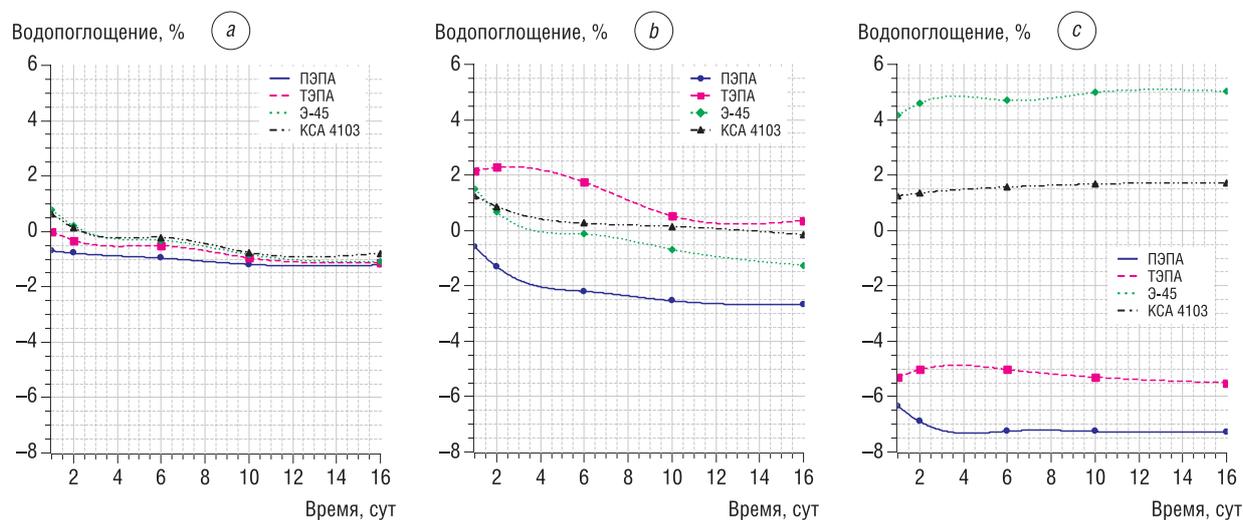


Рис. 4. Зависимость водопоглощения покрытий от времени испытания: составы на основе смолы CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c)

Fig. 4. Dependence of water absorption of coatings on test time: compositions based on CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c) resins

По величине водопоглощения покрытия на основе исследуемых пленкообразующих систем разделяются на две группы:

- 1) покрытия с отрицательным водопоглощением;
- 2) покрытия с положительным значением водопоглощения.

К первой группе относятся покрытия на основе составов ПЭПА–CHS 210, ПЭПА–Э41, ПЭПА–KER 215, ТЭПА–CHS 210, ТЭПА–KER 215. Для покрытий, сформированных из составов КСА 4103–CHS 210, Э-45–CHS 210, Э-45–Э41, КСА 4103–Э41 величина водопоглощения в начальный период была положительной, но достигла отрицательных значений спустя 6–16 сут испытаний. Снижение величины водопоглощения во всех случаях происходит, скорее всего, за счет деструкции макромолекул и вымывания дефектных слоев вследствие физико-химического взаимодействия со средой. Ко второй группе относятся покрытия на основе составов ТЭПА–Э41, Э45–KER 215, КСА 4103–KER 215, из которых Э45–KER 215 и КСА 4103–KER 215 в процессе испытания не демонстрировали снижения водопоглощения или его значительного увеличения, что говорит об их стабильности в водном растворе соли.

Анализ особенностей водопоглощения показал, что наибольшую гидрофобность в водном растворе NaCl имеют покрытия на основе составов Э45–KER 215 и КСА 4103–KER 215. Из данной пары покрытий малым значением водопоглощения (1,73 %) выделяется пленкообразующая система КСА 4103–KER 215.

Данные, полученные по определению водопоглощения, согласуются с особенностями частотных зависимостей емкости и сопротивления: покрытия с отрицательным водопоглощением имеют частотные зависимости емкости и сопротивления, характерные для покрытий с плохими барьерными свойствами. Поэтому изучение особенностей водопоглощения покрытий можно рассматривать как простой экспресс-метод оценки их барьерных свойств.

Выбор системы смола – отвердитель для создания лакокрасочного материала барьерного типа. Помимо непосредственно физико-механических и защитных свойств покрытий не меньшее значение имеют технологические свойства смеси эпоксидной смолы и отвердителя, а также удобство работы с ней. Известно, что в барьерных лакокрасочных материалах используется повышенное содержание пигментов, что может вызывать технологические трудности в процессе производства и нанесения материала по причине его высокой вязкости, вызванные высокой степенью наполнения. Вязкость может быть снижена различными путями: применением растворителей, повышением температуры, использованием низковязкого пленкообразующего вещества. Последний путь видится более оптимальным с точки зрения защитных свойств покрытий, так как исключаются возможные проявления негативного влияния растворителей на свойства формируемых покрытий: ухудшение адгезии из-за адсорбции растворителя на активных центрах поверхности окрашиваемого металла [16]; возникновение пор и пузырей в покрытии, вызванное испарением растворителя в процессе высыхания; повышенное водопоглощение и проницаемость покрытий из-за наличия остаточных растворителей, особенно при увеличении их толщины, что характерно для покрытий барьерного типа.

По данным табл. 1 видно, что эпоксидная смола KER 215 имеет наименьшую вязкость, равную 1 Па·с, а содержащийся в составе растворитель является активным, то есть он способен химически взаимодействовать с отвердителем и входит в структуру образующегося полимера. Следовательно, малая вязкость данной смолы позволит в случае необходимости использовать значительно меньшее количество инертных растворителей и разбавителей.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что наилучшим из всех исследованных в данной работе сочетаний смол и отвердителей для изготовления антикоррозионного лакокрасочного материала является эпоксидная смола KER 215 с аминным отвердителем КСА 4103 (состав №12). Покрытия на основе данного состава, демонстрируя достаточный уровень физико-механических свойств, имеют лучшие защитные свойства, что подтверждено анализом частотных зависимостей емкости и сопротивления, определением потенциала разомкнутой цепи и изучением особенностей их водопоглощения.

Заключение. Установлено, что на барьерные свойства эпоксидных покрытий влияет как содержание аминных групп в отвердителе, так и величина содержания эпоксидных групп в эпоксидной смоле. Экспериментально обнаружено, что при отверждении аминными отвердителями с большим содержанием аминокгрупп эпоксидных смол с большим содержанием эпоксидных групп формирующиеся покрытия имеют плохие физико-механические и защитные свойства, что может быть вызвано перегревом и фазовым расслоением таких пленкообразующих систем. Замечено, что при увеличении доли вторичных аминокгрупп в аминном отвердителе происходит ухудшение защитных свойств эпоксидных покрытий.

Подтверждена информативность метода анализа частотных зависимостей емкости и сопротивления при оценке барьерных свойств покрытий на основе различных сочетаний эпоксидных смол и отвердителей. Показано, что применение полиамидного отвердителя Э-45 и аминного отвердителя КСА 4103 позволяет получить покрытия с наилучшими защитными свойствами.

Обнаружено, что содержание гель-фракции в отвержденных покрытиях зависит от вязкости пленкообразующей системы.

Экспериментально показано, что полимерные пленки с плохими барьерными свойствами имеют отрицательное водопоглощение, которое может быть обусловлено деструкцией макромолекул и вымыванием дефектных слоев. Поэтому изучение особенностей водопоглощения покрытий может служить простым экспресс-методом оценки их барьерных свойств и стабильности в выбранной жидкой среде.

Доказано, что эпоксидная пленкообразующая система, состоящая из эпоксидной смолы KER 215 и отвердителя КСА 4103, имеет оптимальное сочетание технологических, физико-механических и защитных свойств из всех исследованных в данной работе пленкообразующих систем, что делает ее лучшим выбором для создания барьерных антикоррозионных лакокрасочных материалов.

Список использованных источников

1. Розенфельд, И. Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
2. Получение нового материала на основе эпоксидных олигомеров для формирования защитного антикоррозионного покрытия / А. В. Пестов [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2020. – Т. 93, № 3. – С. 385–391.
3. Зиганшина, М. Р. Влияние отвердителей на антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий / М. Р. Зиганшина, Ф. А. Конов, А. В. Вахин // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 11. – С. 228–229.
4. Галкина, Ю. В. Отвердители для эпоксидных систем / Ю. В. Галкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 10. – С. 19–21.
5. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия / В. А. Кузнецова [и др.] // Все материалы. – 2012. – № 11. – С. 38–41.
6. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий / А. В. Сороков [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 24. – С. 68–75.
7. Murray, J. N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part I: Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings. / J. N. Murray // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol. 30, iss. 4. – P. 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(96\)00677-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(96)00677-7)
8. Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings [Electronic Resource]. – Mode of access: <https://www.intechopen.com/books/coatings-and-thin-film-technologies/electrochemical-evaluation-technologies-of-organic-coatings> – Date of access: 07.06.2020.
9. Murray, J. N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part II: Single test parameter measurements. / J. N. Murray // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol. 31, iss. 3. – P. 255–264, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00084-2)
10. Murray, J. N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements. / J. N. Murray // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol. 31, iss. 4. – P. 375–391, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00099-4)
11. Loveday, D. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy / D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers // *JCT Coatings Tech*. – 2004. – № 1. – P. 46–52.
12. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. – John Wiley & Sons, 2005. – 595 p. <https://doi.org/10.1002/0471716243>
13. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
14. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
15. Гайдышев, И. П. Анализ и обработка данных / И. П. Гайдышев. – СПб.: Питер, 2001. – 752 с.
16. Дринберг, А. С. Антискоррозионные грунтовки / А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко, Т. В. Калининская. – СПб.: ООО «НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП», 2006. – 168 с.

References

1. Rozenfel'd I. L., Rubinshtejn F. I. *Anticorrosion Primers and Inhibited Coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 200 p. (in Russian).
2. Pestov A. V., Osipova V. A., Koryakova O. V., Gorbunova T. I., Smirnov S. V., Veretennikova I. A. Obtaining a new material based on epoxy oligomers to form a protective anti-corrosion coating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 400–405. <https://doi.org/10.1134/s107042722003012x>
3. Ziganshina M. R., Konov F. A., Vahin A. V. The effect of hardeners on the anticorrosive properties of epoxy coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2013, vol. 16, no. 11, pp. 228–229 (in Russian).
4. Galkina Yu. V. Hardeners for epoxy systems. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coating Journal*, 2016, no. 10, pp. 19–21 (in Russian).
5. Kuznecova V. A., Deev I. S., Kondrashov E. K., Kuznecov G. V. The effect of hardeners on the microstructure and properties of the modified epoxy binder for a fuel-resistant coating. *All Materials*, 2012, no. 11, pp. 38–41 (in Russian).
6. Sorokov A. V., Stepin S. N., Kayumov A. A., Sitnov S. A., Kuznecova O. P. Methods for assessing the anticorrosive effectiveness of paint coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2012, vol. 15, no. 24, pp. 68–75 (in Russian).
7. Murray J. N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part I: Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 30, iss. 4, pp. 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(96\)00677-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(96)00677-7)
8. *Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings*. Available at: <https://www.intechopen.com/books/coatings-and-thin-film-technologies/electrochemical-evaluation-technologies-of-organic-coatings> (accessed 7 June 2020).
9. Murray J. N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part II: Single test parameter measurements. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 31, iss. 3, pp. 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00084-2)

10. Murray J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 31, iss. 4, pp. 375–391. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00099-4).
11. Loveday D., Peterson P., Rodgers B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part I: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *JCT Coatings Tech*, 2004, no. 1, pp. 46–52.
12. Barsoukov E., Ross Macdonald J. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005. 595 p. <https://doi.org/10.1002/0471716243>
13. Karyakina M.I. *Testing of Paints and Coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 272 p. (in Russian).
14. Zajcev Yu. S., Kochergin Yu. S., Pakter M. K., Kucher R.V. *Epoxy Oligomers and Adhesive Compositions*. Kiev, Naukova dumka Publ, 1990, 200 p. (in Russian).
15. Gaidyshev I.P. *Analysis and Data Processing*. St. Petersburg, Piter Publ., 2001. 752 p. (in Russian).
16. Drinberg A. S., Icko E. F., Kalinskaya T.V. *Anticorrosion Primers*. St. Petersburg, ООО “NIPROINS LKM i P s OP” Publ., 2006. 168 p. (in Russian).

Информация об авторах

Потапчик Александр Николаевич – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-8409-2955>. E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Егорова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a_l_egorova@mail.ru

Information about the authors

Alexander N. Potapchik – Postgraduate Student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str. 220006, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-8409-2955>. E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Anna L. Egorova – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Department of Polymer Composite Materials, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str. 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a_l_egorova@mail.ru

Viktar V. Varapayeu, Uladzimir G. Barsukou, Yauheniya T. Varapayeva

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus

EVALUATION OF INFLUENCE OF METHOD FOR PREPARING ON MICROPOROSITY OF SINTERED POLYTETRAFLUOROETHYLENE-BASED COMPOSITIONS

Abstract. The aim of the work is to assess the influence of the method for preparing on the porosity of sintered polytetrafluoroethylene blanks as well as PTFE mixtures with carbon fiber and additives of powdered graphite. The article provides a comparative analysis of the method for preparing influence on the microporosity of sintered blanks made of filled and unfilled polytetrafluoroethylene. Microporosity has been determined through the comparison of the actual and theoretical (for a non-porous material) density of blanks, calculated by the methods of structural mechanics of composites. The studies made it possible to establish that the porosity of the unfilled polytetrafluoroethylene blanks pressed at a pressure of 70...80 MPa stands at 1.3 to 5.9 %. An exception was a specimen obtained by sintering in a jig, which has reached apparent density 2200 kg/m³ equal to theoretical density. It has been established, that the porosity of blanks obtained from polytetrafluoroethylene filled with shredded carbon fiber and powdered graphite stood at 0.4 to 3.9 %. An exception was a specimen with a high mass content of filler (40 %), in which the porosity was 16 %. It has been ascertained that sintering in a constrained state helps to reduce the residual microporosity for both the filled and unfilled polytetrafluoroethylene. This shows the technical efficiency of sintering in a constrained state, despite the increased labor intensity of the manufacturing process and the sophistication of technical equipment.

Keywords: polytetrafluoroethylene, raw pressing composition, carbon fiber, graphite, density, porosity

For citation: Varapayeu V. V., Barsukou U. G., Varapayeva Ya. T. Evaluation of influence of method for preparing on microporosity of sintered polytetrafluoroethylene-based compositions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 180–185. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-180-185>

В. В. Воропаев, В. Г. Барсуков, Е. Т. Воропаева

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ НА МИКРОПОРИСТОСТЬ СПЕЧЕННЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Аннотация. Представлены результаты работы, целью которой являлась оценка влияния способа подготовки на пористость формованных заготовок из порошкообразного политетрафторэтилена, а также его смесей с углеродным волокном и добавками пылевидного графита. Для достижения поставленной цели был выполнен сравнительный анализ влияния способа подготовки на микропористость спеченных заготовок из наполненного и ненаполненного пресс-материала на основе политетрафторэтилена. Методология определения микропористости заключалась в расчете соотношения фактической плотности заготовок и теоретической для беспористого материала, определенной методами структурной механики композитов. Результаты выполненных исследований показали, что заготовки из ненаполненного фторопласта, спрессованные при давлении 70...80 МПа, как правило, имеют пористость от 1,3 до 5,9 %. Исключение составляет образец, полученный спеканием в условиях всестороннего сжатия, у которого была достигнута нулевая пористость. Пористость заготовок, полученных из фторопласта, наполненного измельченным углеродным волокном и пылевидным графитом, составляет в абсолютном большинстве случаев от 0,4 до 3,9 %. Исключение представляет образец с содержанием наполнителя 40 мас.%, у которого пористость равна 16 %. Как для исходного, так и для наполненного политетрафторэтилена спекание в условиях всестороннего сжатия во всех опытах способствовало уменьшению остаточной микропористости. Это свидетельствует о технической эффективности такого метода получения изделий, несмотря на повышение трудоемкости процесса и усложнение средств технического оснащения.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, пресс-композиция, углеродное волокно, графит, плотность, пористость

Для цитирования: Воропаев, В. В. Оценка влияния способа подготовки на микропористость спеченных заготовок из композиций на основе политетрафторэтилена / В. В. Воропаев, В. Г. Барсуков, Е. Т. Воропаева // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 180–185. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-180-185>

Introduction. Composite materials based on polytetrafluoroethylene (PTFE) have a complex of unique properties including abnormally low coefficient of friction when working without lubrication, in vacuum and at cryogenic temperatures as well as high chemical resistance to the action of reagents and biofluids, and they are widely used in various industries. Products of PTFE are used in friction units in mechanical engineering [1–6], including chemical machines and units [7, 8], in compressor technique [9], electrical engineering [10] and medicine [11]. Products from PTFE-based compositions are manufactured by pressing blanks from a pre-prepared mixture of components (raw pressing composition) followed by sintering [12].

Despite the progress achieved in the field of creating fluorine composites, many phenomena occurring during pressing and sintering processes are insufficiently studied [13–16]. In particular, the scientific and technical literature does not say enough about the issues of possible existence of residual microporosity in the blanks. The existence of such microporosity in fluorine composites was experimentally established in a number of papers [17–20]. However, the patterns of its formation have not been adequately studied. It is known that the process of pressing powder materials includes several successive stages [21, 22]: elastic deformation of filler particles and polymer matrix, emergence of a plastic state area (stage of constrained elastic-plastic deformation), shift of this area to the surface of particles (free plastic flow with an intensive change in the porosity and volume of the pressed material, an increase of its density). At the final stage of the deformation process the deformable material “blocks” the remaining pores and thus hinders the release of gaseous products contained in them, which is the reason for the preservation of the residual microporosity of the pressed material after removing the load. Subsequently, while sintering blanks, this microporosity can not only persist, but even increases, since sealed air remaining in the micropores expands in volume with a rise of temperature. This final stage of blanks deformation has not been adequately studied.

The aim of the work is to assess the influence of the method for preparing on the porosity of sintered polytetrafluoroethylene blanks as well as PTFE mixtures with carbon fiber and additives of powdered graphite.

Methodology for theoretical and experimental research. Experimental studies were carried out in two phases. At the first phase, the influence of the methods for preparing blanks of unfilled PTFE on their density and microporosity was assessed, and at the second phase a similar series of experiments on composites containing carbon fibers and powdered graphite was carried out. As the object of research composites based on PTFE of brand PN-90 according to State Branch Standard 10 007-80 (density $\rho_m = 2200 \text{ kg/m}^3$) were used. The following materials were used as fillers: carbon fiber (CF) of brand LO-1-12N produced by JSC SvetlogorskKhimvolokno (density $\rho_f = 1500 \text{ kg/m}^3$) and powdered graphite (PG) according to Technical Conditions 48-4802-20-90 (density $\rho_g = 2250 \text{ kg/m}^3$).

The theoretical density of non-porous composite ρ_{klim} was determined by the methods of structural mechanics under the condition of conservation the mass of the system. The mass of gaseous products inside the pores was neglected while evaluation the porosity of the specimens due to its insignificance in comparison with the mass of the resulting products.

The schemes of the specimen preparation are shown in Table 1.

Table 1. Compound and manufacturing technology of specimens from PTFE-based composites

Compo- site symbol	Compound of the composite	Technology particularities
K1	PTFE – 83 %; CF – 16.5 %; PG – 0.5 %	Tribostatic spray deposition of ultrafine PTFE on carbon fiber tape followed by exposure at 340 °C for 20 min; normal sintering mode
K2	PTFE – 70 %; CF – 29.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; normal sintering mode
K3	PTFE – 75 %; CF – 24.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; normal sintering mode
K4	PTFE – 70 %; CF – 29.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; sintering in the jig
K5	PTFE – 75 %; CF – 24.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; sintering in the jig
K6	PTFE – 70 %; CF – 29.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; sintering in the jig; compression of the blank in the pressing mold after sintering
K7	PTFE – 60 %; CF – 39.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; sintering in the jig
K8	PTFE – 75 %; CF – 24.5 %; PG – 0.5 %	Mechanical activation of the compound by rolling; sintering in the jig; compression of the blank in the pressing mold after sintering

The technological operations shown in Table 1 were carried out in accordance with technical regulation, which embraced at the initial stage the preparation of raw materials. This readying included shredding a carbon fiber tape to obtain fragments of carbon fibers of the required length, as well as mechanical activation of PTFE in a paddle mixer with paddle rotation frequency of not more than 1500 s^{-1} . Further, the prepared fillers (CF and PG) were loaded into the paddle mixer, which already contained the mechanically activated PTFE.

Upon manufacturing of the composite, conventionally marked in Table 1 as “K1”, the carbon tape fiber was coated with the ultrafine PTFE by spraying it from a tribostatic gun. Afterward the powder-coated carbon fiber tape was kept at $340 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min, and then shredded.

In order to reduce the porosity of the composite and increase the efficiency of the sintering process, the compound was mechanically activated by rolling before pressing blanks (in Table 1 – “mechanical activation of the compound by rolling”, specimens K2–K8). The prepared portion of the composite material was passed between two rotating rolls at roll-speed-ratio of 1 : 1.25. Thus, the brittle film of the composite material was obtained, which then was grinded in a four-paddle mixer. The compound was dried in drying ovens with forced air circulation in trays at a temperature of $150 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h.

The blanks pressing process was carried out in steel pressing molds with a hydraulic press in all cases. Weighed dosing was used to obtain the exact height of the blanks. After drying in the oven and weighing the compound was freely filled in the pressing mold and carefully leveled with a soft-metal plate in order to achieve uniform density.

Three stops were made from the moment of initial compression of the compound until the moment when the manometer begins to register the final target pressure. After each stop, a 5 s exposure was carried out. Upon reaching the final target pressure, the exposure was carried out for 3 min. The gauge pressure was adjusted to achieve a specific compression pressure of 70–80 MPa.

The blanks were sintered in electric furnaces with a rotating hearth and forced air circulation in a free state as shown in [19], or under conditions of all-round compression using jigs [17]. The blanks were loaded into the furnace at a temperature of 20 to $50 \text{ }^\circ\text{C}$. The heat treatment of the blanks was carried out according to the regime providing for heating to $360 \text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of 0.5 deg/min and exposure upon reaching $150 \text{ }^\circ\text{C}$ and $312 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. Sintering was performed at a temperature of $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Further, the blank was cooled at a rate of 0.5 deg/min to a temperature of $\leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ with exposures for 3 h at a temperature of $325 \text{ }^\circ\text{C}$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Specimens K6 and K8 after the heat treatment were exposed under the pressure level of 70–80 MPa in a pressing mold with specified geometric dimensions in accordance with the approach described in [23].

The apparent density of the composite after sintering the blanks was assessed according to State Branch Standard 15139-69 by the method of measurement and weighing. Specimens were rods with geometric dimensions $\varnothing 23 \times 70$. The mass of the specimens fluctuated from 51 to 55 g, and the volume was from 27.75 to 29.64 cm^3 .

The experimental data were processed using standard statistical methods. The arithmetic mean values of the indicators, the standard deviation were defined. The confidence interval according to a Student’s T-test was determined at a confidence level of 0.95. The number of tests in experiments was at least 5 for each kind of material. The experimental data were processed on a computer using the standard Microsoft Office 11 software.

The theoretical (limit) density of a non-porous composite was calculated by the formula

$$\rho_{kt} = \frac{\rho_m}{c_m + c_f \frac{\rho_m}{\rho_f} + c_g \frac{\rho_m}{\rho_g}}, \quad (1)$$

where c_m , c_f , c_g – the mass content of the matrix, carbon fibers and graphite respectively in wt.%; ρ_{kt} , ρ_m , ρ_f , ρ_g – the densities of the ideal non-porous composite, matrix, carbon fibers and graphite respectively.

The porosity of the composite can be described by the formula

$$\theta_p = 1 - \frac{V_{up}}{V_k} = 1 - \frac{m_k}{\rho_{kt}} \cdot \frac{\rho}{m_k} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{kt}}, \quad (2)$$

where θ_p – the porosity of composite; V_{up} – the volume of the non-porous (monolithic) part of composite; V_k – the volume of the composite; m_k – the mass of the ideal non-porous composite; ρ – actual density of the composite.

Formula (2) is the alternative to State Branch Standard P 56679-2015 and makes it possible to calculate the porosity of blanks and products. It can be used under the conditions of the known composite compound, theoretical and actual density. In doing so, the theoretical density is calculated via formula (1) and actual density should be measured experimentally.

Research results and discussion. The Table 2 shows the effect of various technologies of specimen preparation on the density and microporosity of unfilled PTFE.

Mechanical activation of powdered PTFE by rolling and sintering in a jig were carried out according to the technology similar to the mentioned in the Table 1 above.

Table 2. Actual values of density and porosity in unfilled PTFE

Technology particularities	Actual density, kg/m ³	Relative density, %	Porosity, %
Mechanical activation of powdered PTFE by rolling + quench hardening	2071	94.1	5.9
Normal sintering mode	2113	96.0	4.0
Quench hardening	2171	98.7	1.3
Mechanical activation of powdered PTFE by rolling + normal sintering mode	2137	97.1	2.9
Sintering in the jig	2200	100.0	0.0
Mechanical activation of powdered PTFE by rolling + sintering in the jig	2160	98.2	1.8

Quench hardening of unfilled PTFE was carried out in water at 20 °C in order to improve the physical and mechanical properties due to reduce in the degree of material crystallinity. The obtained value of the actual density was 2171 kg/m³ and exceeded the level considered normal for the hardened PTFE (2150 kg/m³) [24]. The most likely cause for the increased density was that the degree of crystallinity of the specimen was above 50 % due to the relatively considerable thickness of the specimen (23 mm). In this case the low thermal conductivity of PTFE has led to the fact that hardening had not occurred in the entire volume of the specimen.

Analysis of the data in Table 2 shows that the porosity of the blanks from unfilled PTFE fluctuated from 1.3 to 5.9 %. An exception was a specimen manufactured by sintering in a jig, which has reached the zero porosity (density 2200 kg/m³). This density value indicates both the monolithic state and a high degree of crystallinity of the blanks' material. In combination, it allows expecting a relatively high hardness and resistance to loads of the product, which is in line with the test results.

The Table 3 shows the results of calculating the theoretical (limit) and relative density, as well as porosity of PTFE filled with carbon fibers and powdered graphite in dependence of technology particularities.

The analysis of the data in Table 3 shows that the porosity of the specimens of PTFE filled with carbon fiber and powdered graphite varied in the great majority of cases from 0.4 to 3.9 %. An exception was a specimen K7, which had the 16 % porosity rate. However, this should not be considered as an experimental error, since similar porosity parameters ($\theta_p = 15.4$ – 15.9 %) were also recorded by other researchers during free sintering of composites [22]. Apparently, such a large gap in the value of the porosity between the specimen K7 and the rest of the blanks could be explained by the existence of a certain limit content value of fillers at which PTFE of PN-90 brand can perform the function of monolithic

Table 3. The results of calculating the theoretical (limiting) density, as well as the relative density and porosity of composites

Composite symbol	Density of specimens			Calculated porosity, %
	theoretical for non-porous material, kg/m ³	actual, kg/m ³	relative, %	
K1	1962.70	1887	96.1	3.9
K2	1861.93	1814	97.4	2.6
K3	1899.44	1858	97.8	2.2
K4	1861.93	1801	96.7	3.3
K5	1899.44	1892	99.6	0.4
K6	1861.93	1821	97.8	2.2
K7	1971.19	1655	84.0	16.0
K8	1899.44	1892	99.6	0.4

matrix in a polymer composite material. When the content of the filler exceeds the 30–40 wt.%, it becomes extremely difficult to avoid the formation of microclusters of the fibrous modifier, which cannot be destroyed by any of the existing technological methods. Further the microclusters become a zone of accumulation of air microinclusions, which increase in volume with a rise in temperature while sintering, and cause the increased porosity of products. The influence of the mass content of the filler on the possibility of forming a non-porous blank from a PTFE-based composite is confirmed by the fact that the calculated porosity of the blanks with 25 wt.% filler turned out to be significantly lower than the calculated porosity of the blanks with 30 wt.% filler, while manufacturing technology was identical ($K_3 < K_2$, $K_5 < K_4$, $K_8 < K_6$). Nevertheless, the relatively high porosity of specimen K1 (filler content 17 wt.%), as well as unfilled PTFE specimens (see Table 2), indicates that up to 30 wt.% the technology is crucial for the formation of a non-porous structure of blanks made of PTFE-based composites.

Applying such techniques as mechanical activation of the compound by rolling, sintering in a jig and compression of a blank in the pressing mold after sintering makes it possible to reduce the porosity of the products of filled PTFE even below the products of unfilled PTFE.

The result can be considered to be obtained due to a decrease of size and quantity of pores, which, in the authors' opinion, were the result of significant differences in the parameters of electrophysical, thermophysical, mass and dimensional characteristics of the particles in the pressing compound. Sintering in the jig creates the conditions for the elimination of microcavities due to the peculiarities of the thermo-physical characteristics of PTFE particles and CF fragments. Thermal expansion of the components in a jig causes strain stresses, which then presumably lead to the generation of interfacial layer PTFE–CF with lower defectiveness of structure. The absolute majority of CF fragments become to be connected by polymer interlayers, which increase the strengthening effect of the filler due to the rise of the proportion of the mechanical component of the adhesive force at the interfacial layer [23].

Application of the developed techniques allows increasing the parameters of stress-strain and tribotechnical characteristics of PTFE-based composites 1.5–2 times in comparison with current technical regulation. Testing of seals made of PTFE-based composites in compressor equipment at chemical enterprises (e.g., JSC “Grodno Azot”) have shown that the application of technique of compression of the blank in the pressing mold after sintering can increase the service life of seals at least by 2 times. And piston rings made by sintering in the jig worked 3 times more than similar products obtained by normal sintering mode (e.g., at JSC “SMNPO – Engineering” compressors).

Conclusion. The effect of the method for preparing on the microporosity of sintered blanks of filled and unfilled polytetrafluoroethylene was evaluated by the methods of structural mechanics of composites and experimentally. Microporosity was calculated as the ratio of the actual measured density to the theoretical density of a non-porous material, evaluated by the methods of structural mechanics of composites. The research findings allowed claiming that the porosity of the pressed at a pressure of 70–80 MPa unfilled PTFE blanks was from 1.3 to 5.9 %. An exception was a specimen obtained by sintering in a jig, which has reached zero porosity (density 2200 kg/m³). The porosity of blanks from PTFE filled with carbon fiber and powdered graphite was from 0.4 to 3.9 %. An exception was a specimen with a high mass content of carbon fibers (compound: PTFE – 60 %; CF – 39.5 %; PG – 0.5 %), in which the porosity was 16 %. Sintering in a constrained state (in a jig) in all experiments led to the reduction of the residual microporosity for both the unfilled and filled PTFE. That proves the technical efficiency of this technique, despite the increased labor intensity of the process and the sophistication of technical equipment.

References

1. Kenko V.M. *Non-Metallic Materials and Methods of Their Processing*. Minsk, Design PRO, 1998. 240 p. (in Russian).
2. Goryainova A. V., Bozhkov G. K., Tikhonov M. S. *Fluoroplastics in Mechanical Engineering*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1971. 233 p. (in Russian).
3. Mashkov Yu. K., Ovchar Z. N., Surikov V. I. *Composite Materials Based on Polytetrafluoroethylene. Structural Modification*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2005. 240 p. (in Russian).
4. Istomin N. P., Semenov A.P. *Antifriction Properties of Composite Materials Based on Fluoropolymers*. Moscow, Nauka Publ., 1981. 146 p. (in Russian).
5. Bijwe J., Neje S., Indumathi J., Fahim M. Friction and wear performance evaluation of carbon fibre reinforced PTFE composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2002, vol. 21, no. 13, pp. 1221–1240. <https://doi.org/10.1177/073168402128987743>

6. Ebnesajjad S. Filled fluoropolymer compounds. *Fluoroplastics*. 2nd ed. Oxford, William Andrew Publishing, 2015, pp. 336–381. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3199-2.00016-1>
7. Shi Y. J., Feng X., Wang H. Y., Lu X. H. Tribological and mechanical properties of PTFE composites filled with the combination of short carbon fiber and carbon nanofiber. *Key Engineering Materials*, 2007, vol. 334–335, pp. 689–692. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.334-335.689>
8. Kim Y. S., Kim H. Y., Ju C. S. A study on the wear and lubricating properties of porous PTFE composite. *Journal of the Korea Society for Power System Engineering*, 2011, vol. 15, no. 6, pp. 81–85. <https://doi.org/10.9726/kspse.2011.15.6.081>
9. Grakovich P. N. Effective antifriction material “Superfluviss” for use in compressor construction. *Tekhnicheskie gazy = Industrial Gases*, 2006, no. 3, pp. 68–72 (in Russian).
10. He R., Chang Q., Huang X., Bo J. Improved mechanical properties of carbon fiber reinforced PTFE composites by growing graphene oxide on carbon fiber surface. *Composite Interfaces*, 2018, vol. 25, no. 11, pp. 995–1004. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1451677>
11. Dehl R. E., Grant W. H., Cassel J. M. *Evaluation of Methods of Characterizing the Porosity of Porous Polymeric Implant Materials: a Review of the Current Status of Porosity Measurements*. Gaithersburg, U. S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology, 1981. 58 p.
12. Panda A., Dyadyura K., Valiček J., Harničárová M., Zajac J., Modrák V., Pandová I., Vrábel P., Nováková-Marcinčinová E., Pavelek Z. Manufacturing technology of composite materials-principles of modification of polymer composite materials technology based on polytetrafluoroethylene. *Materials*, 2017, vol. 10, no. 4, app. 377. <https://doi.org/10.3390/ma10040377>
13. Joseph T., Sitiaesah U., Jacob Ph., Mailadil S. Electrical and thermal properties of PTFE-Sr₂ZnSi₂O₇ composites. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2011, vol. 22, no. 8, pp. 1000–1009. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0250-4>
14. Zhang Y., Kou K., Pan C., Li Z., Ji T. Effect of tensile rates on thermal and mechanical properties of porous PTFE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 136, no. 44, app. 48175. <https://doi.org/10.1002/app.48175>
15. Shelestova V. A. Plasma deposition of fluoropolymer coating on carbon fibers to improve the properties of fluoroplastic composites. *Materialy, tekhnologii, instrumenty = Materials, Technologies, Tools*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 39–51 (in Russian).
16. Voropaev V. V. Technology of highly filled fluoroplastic composites. *Nauka i innovatsii = Science and Innovations*, 2009, no. 5, pp. 48–49 (in Russian).
17. Gorbatshevich G. N., Voropaev V. V., Avdeichik S. V., Antanovich N. A. Technology of tribotechnical composite materials based on polytetrafluoroethylene. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2010, no. 4, pp. 19–25 (in Russian).
18. Voropaev V. V., Skaskevich A. A., Lesun A. N., Sorokin V. G., Yankov E. On the effect of intermediate pressing of preforms on the formation of a defect-free structure of finished products from carbon fiber-filled polytetrafluoroethylene. *Machines. Technologies*. *Materials*, 2019, vol. 13, no. 11, pp. 511–514.
19. Pugachev A. K., Roslyakov O. A. *Processing of Fluoroplastics Into Products: Technology and Equipment*. Leningrad, Khimia Publ., 1987. 168 p. (in Russian).
20. Barsukov V. V., Krupich B., Ignatovskii M. I., Barsukov V. G. Comparative micromechanical analysis of contact problems during deformation of powders and determination of material hardness. *Vesnik Grodzenskaga dziazhaŭnaga ūniversiteta imia Ianki Kupaly, Seriya 6, Tekhnika = Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6, Technics*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 36–46 (in Russian).
21. Barsukov V. V., Tarasiuk V., Grakovich P. N., Barsukov V. G. Estimation of friction parameters and pressure drops during pressing of composites based on polytetrafluoroethylene. *Vesnik Grodzenskaga dziazhaŭnaga ūniversiteta imia Ianki Kupaly, Seriya 6, Tekhnika = Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6, Technics*, 2015, no. 1 (198), pp. 74–82 (in Russian).
22. Kropotin O. V., Egorova V. A. Optimization of sintering conditions for a composite material by the method of modeling contact interaction taking into account the viscoelastic properties of the polymer. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*, 2011, no. 3 (103), pp. 60–64 (in Russian).
23. Voropaev V. V., Struk V. A., Gorbatshevich G. N., Lavriniuk I. L. Technology of high-strength composite materials based on modified polytetrafluoroethylene. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2012, no. 3, pp. 31–38 (in Russian).
24. Kataev V. M., Popov V. A., Sazhin B. I. (eds.) *Handbook of Plastics. Volume 1*. Ed. 2nd. Moscow, Khimia Publ. 448 p. (in Russian).

Information about the authors

Viktar V. Varapayeu – Ph. D. (Engineering), Deputy Dean of the Faculty of Innovative Mechanic Engineering Technologies, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: voropaev_vv@grsu.by

Uladzimir G. Barsukou – D. Sc. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Technical Mechanics, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: v.g.barsukov@grsu.by

Yauheniya T. Varapayeva – Senior Lecturer, Department of Mechanical Engineering and Technical Operation of Cars, Faculty of Innovative Mechanic Engineering Technologies, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: frezaz@yandex.ru

Информация об авторах

Воропаев Виктор Викторович – кандидат технических наук, заместитель декана факультета инновационных технологий машиностроения, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: voropaev_vv@grsu.by

Барсуков Владимир Георгиевич – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технической механики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: v.g.barsukov@grsu.by

Воропаева Евгения Тимофеевна – старший преподаватель, кафедра машиноведения и технической эксплуатации автомобилей факультета инновационных технологий машиностроения, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: frezaz@yandex.ru

МАШИНОСТРОЕНИЕ, МЕХАНИКА
MECHANICAL ENGINEERING, MECHANICS

УДК 539.214
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-186-193>

Поступила в редакцию 28.10.2020
Received 28.10.2020

О. М. Дьяконов

Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

**ПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ИЗОТРОПНОГО ЖЕСТКОПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЛА
ПРИ ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Аннотация. Выполнен математический анализ процессов пластического течения при однородной плоской, осесимметричной и объемной деформации. В основу анализа положено наружное формоизменение тела, определяющее перемещение материальных точек. Показано, что пластическое течение изотропного жесткопластического тела при плоской деформации подчинено гиперболическому закону, при осесимметричной и объемной – закону обратных квадратов. Пространственно-геометрические выражения этих законов позволили раскрыть и по-новому объяснить физическую сущность пластического сдвига. Доказано, что напряженное состояние тела при однородной деформации растяжения-сжатия является сложным и не может определяться как «линейное». Нормальное напряжение, совпадающее с направлением результирующего усилия деформирования, не является главным, так как в площадках, перпендикулярных этому направлению, касательные напряжения не равны нулю. Приведены примеры решения технологических задач: экструзии цилиндрических заготовок и волочения проволоки, прокатки широкой полосы прямоугольного профиля. Показано, что задачи по определению напряженно-деформированного состояния изотропных жесткопластических тел по известным траекториям перемещения материальных точек являются статически определяемыми.

Ключевые слова: закон, пластический, течение, металл, напряжение, деформация, точка, траектория, перемещение, однородный, сдвиг, напряженно-деформированное, состояние

Для цитирования: Дьяконов, О. М. Пластическое течение изотропного жесткопластического тела при однородной деформации / О. М. Дьяконов // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 186–193. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-186-193>

Oleg M. Dyakonov

Belarusian National Technical University, Minsk. Republic of Belarus

PLASTIC FLOW OF ISOTROPIC RIGID BODY AT UNIFORM DEFORMATION

Abstract. The mathematical analysis of plastic flow processes under uniform plane, axisymmetric and volumetric deformation is carried out. The analysis is based on the external shape change of the body, which determines the movement of material points. It is shown that the plastic flow of an isotropic rigid-plastic body under plane deformation obeys the hyperbolic law, and for axisymmetric and volumetric deformations – the inverse square law. Spatial-geometric expressions of these laws made it possible to reveal and explain in a new way the physical essence of plastic shear. It is proved that the stressed state of a body under uniform tension-compression deformation is complex and cannot be defined as “linear”. The normal stress, which coincides with the direction of the resulting deformation force, is not the main one, since in the areas perpendicular to this direction, the shear stresses are not equal to zero. Examples of solving technological problems are given: extrusion of cylindrical billets and wire drawing, rolling of a wide strip of rectangular profile. It is shown that the problems of determining the stress-strain state of isotropic rigid-plastic bodies along the known trajectories of movement of material points are statically definable.

Keywords: law, plastic, flow, metal, stress, deformation, point, trajectory, displacement, homogeneous, shear, stress-strain, state

For citation: Dyakonov O.M. Plastic flow of isotropic rigid body at uniform deformation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 186–193 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-186-193>

Введение. В основу современной теории пластичности положена гипотеза, согласно которой пластическое течение деформируемого тела осуществляется по поверхностям (линиям) скольжения под действием максимальных сдвигающих напряжений постоянной величины, равной константе пластичности. Линии скольжения определяются не как траектории результирующих, а как траектории главных касательных напряжений. Общее решение задачи о плоской деформации, не согласующееся с кинематическими условиями, сводится к определению напряжений вдоль этих траекторий [1].

В случае осесимметричной деформации трехмерные уравнения математической теории пластичности решаются совместно с упрощенным условием пластичности Треска и ассоциированным с ним законом течения для напряженных состояний, соответствующих ребру поверхности текучести [2]. Системы дифференциальных уравнений в частных производных гиперболического типа и краевые задачи для них сводятся к нелинейным уравнениям для областей с неизвестными границами. Решение этих уравнений обычно связано с принципиальными математическими трудностями, что вынуждает прибегать к ограничениям в виде гипотез и допущений.

Очевидно, что дальнейшее развитие теории пластичности и разрушения неразрывно связано с решением пространственно-геометрических задач формоизменения при условии «единственности» пластического течения [3]. Безусловно, сдвигающие напряжения в деформируемом металле присутствуют, зерна-кристаллиты поворачиваются и вытягиваются в направлении действия результирующих напряжений вплоть до образования волокнистых структур. В этом и заключается природа пластического сдвига, однако никакого скольжения слоев металла друг относительно друга в действительности не происходит. Слои металла деформируются и перемещаются совместно, опережая или затормаживая друг друга, но при этом межатомное взаимодействие в деформируемых кристаллических решетках не прекращается. Всякий макроскопический сдвиг или скольжение по атомным плоскостям с наибольшей плотностью атомов и накопленных дефектов по достижении определенного критического значения приводит к срезу или сколу, то есть к разрушению металла. Примерами могут служить явления трещинообразования в заготовках при применении инструментов прямоугольной конфигурации: в процессах выдавливания полостей цилиндрическими пуансонами, протягивания прутков через прямоугольную матрицу или волоку, вырубки-пробивки заготовок и др.

Таким образом, математическое моделирование процессов пластического формоизменения металлов на основе концепции скольжения слоев друг относительно друга при допущении разрыва скоростей по траекториям главных касательных напряжений противоречит физической природе пластического сдвига. В основу теории пластичности должны быть положены законы пластического течения при определяющем наружном формоизменении совместно с уравнениями механики сплошной среды: равновесия, пластичности, несжимаемости и неразрывности. Под пластическим сдвигом следует понимать последовательное перемещение, перестроение материальных точек или однородных объемов по единственно возможным траекториям без нарушения сплошности тела. Материальная точка в механике – это элементарный объем, движущийся по своей единственной траектории и претерпевающий при этом деформацию сдвига. Вектор перемещения точки в каждый фиксируемый момент времени направлен в сторону действия результирующего, но никак не главного касательного напряжения. Результирующее или сдвигающее напряжение равно константе пластичности и направлено по касательной к траектории в данной точке.

Закон пластического течения. Рассмотрим случай идеальной однородной деформации образца – одноосное растяжение или сжатие (рис. 1). Напряженно-деформированное состояние, пластическое течение металла при этих двух видах нагружения отличаются лишь направлением действия сил, то есть знаком и ничем более. Прямые линии или плоскости остаются прямыми и плоскими, параллельные прямые и параллельные плоскости остаются параллельными после деформации. Геометрически подобные и подобно расположенные элементы тела остаются геометрически подобными. Перемещения материальных точек являются линейными функциями координат, величины относительных деформаций постоянны.

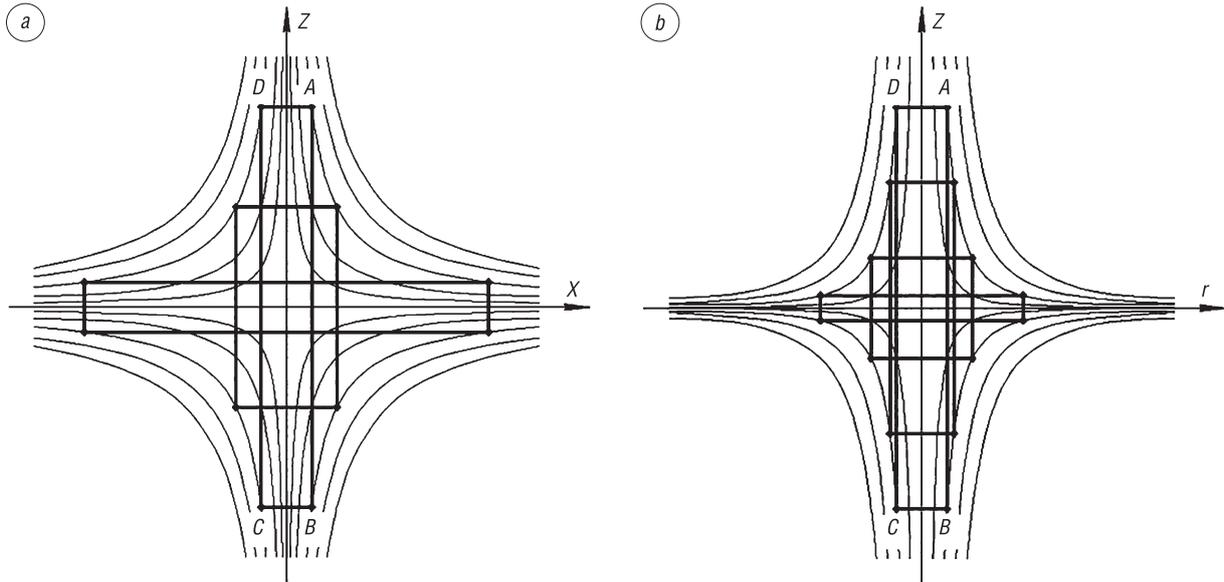


Рис. 1. Пластическое течение металла при однородной деформации: *a* – плоская, *b* – осесимметричная деформация
 Fig. 1. Plastic flow of metal with uniform deformation: *a* – flat, *b* – axisymmetric deformation

Деформируемый образец сохраняет форму прямоугольного параллелепипеда при плоской или объемной деформации (рис. 1, *a*) и форму цилиндра при осесимметричной деформации (рис. 1, *b*). Выделим внутри образца некоторую точку *A* с начальными координатами x_0, y_0, z_0 или r_0, φ_0, z_0 , траекторию перемещения которой мы хотим определить, а также кинематически запрещенный объем *ABCD*, в который точка *A* попасть не может. Исходя из условия постоянства объема *ABCD*, имеем:

при плоской деформации в декартовых координатах

$$z_0 x_0 = zx \text{ или } z = \frac{z_0 x_0}{x} = \frac{C_f}{x}; \quad (1)$$

при объемной деформации

$$x_0 y_0 z_0 = xyz \text{ или } z = \frac{z_0 y_0 x_0}{xy} = \frac{C_v}{xy}; \quad (2)$$

при осесимметричной деформации в цилиндрических координатах

$$\pi r_0^2 z_0 = \pi r^2 z \text{ или } z = \frac{z_0 r_0^2}{r^2} = \frac{C_s}{r^2}. \quad (3)$$

Во всех случаях траектория точки определена ее начальными координатами, а именно константами *C*. При плоской деформации перемещение точки подчинено гиперболическому закону, при осесимметричной или объемной – закону обратных квадратов.

Формула (1) является уравнением равнобочной гиперболы и представляет собой траекторию перемещения материальных точек образца в плоскостях, перпендикулярных оси *y*. Формулы (2) и (3) – обратно квадратичные траектории точек соответственно в диагональных и меридианных плоскостях, проходящих через ось *z*. В силу осевой симметрии нагружения траектории перемещения точек являются семейством кривых во всех четырех квадрантах.

При плоской деформации (рис. 2, *a*) уравнение касательной в точке к кривой (1) имеет вид:

$$\frac{dz}{dx} = \operatorname{tg}(180^\circ - \alpha) = -\operatorname{tg}\alpha = \left(\frac{C_f}{x}\right)' = -\frac{C_f}{x^2}; \quad (4)$$

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{C_f}{x^2}; \quad \cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\alpha}} = \frac{x^2}{\sqrt{x^4 + C_f^2}}; \quad \sin\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2\alpha}} = \frac{C_f}{\sqrt{x^4 + C_f^2}}; \quad (5)$$

при осесимметричной (рис. 2, *b*) – к кривой 3:

$$\frac{dz}{dr} = \operatorname{tg}(180^\circ - \alpha) = -\operatorname{tg}\alpha = \left(\frac{C_s}{r^2}\right)' = -\frac{2C_s}{r^3}; \tag{6}$$

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{2C_s}{r^3}; \quad \cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\alpha}} = \frac{r^3}{\sqrt{r^6 + 4C_s^2}}; \quad \sin\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2\alpha}} = \frac{2C_s}{\sqrt{r^6 + 4C_s^2}}. \tag{7}$$

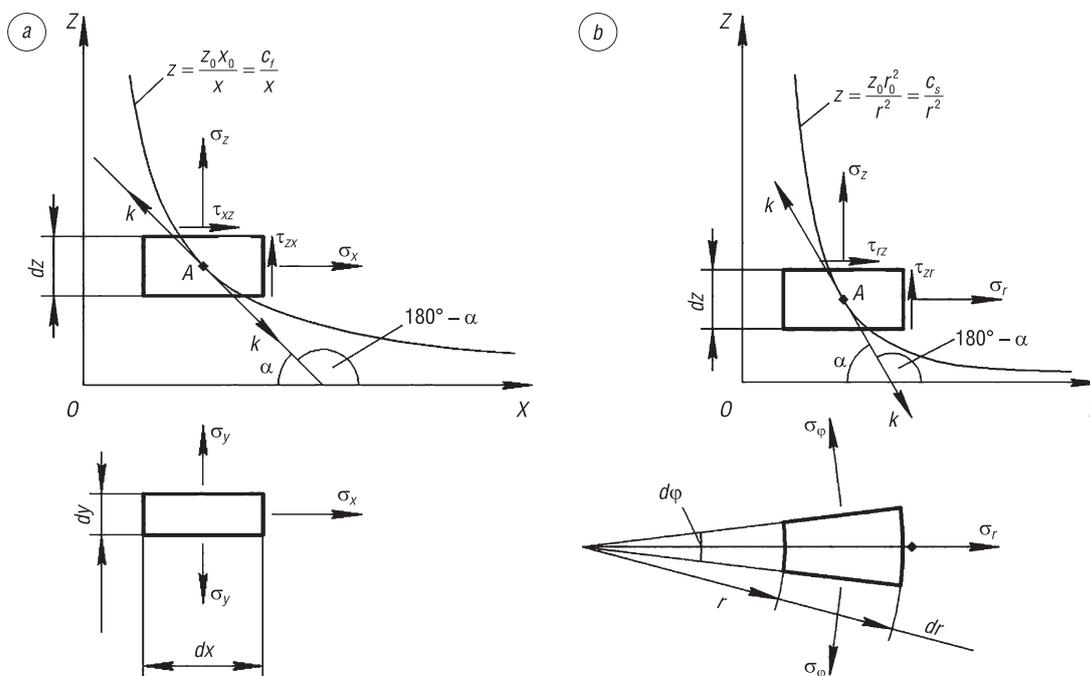


Рис. 2. Напряженное состояние материальной точки вдоль траектории перемещения: *a* – плоская деформация, *b* – осесимметричная деформация

Fig. 2. Stress state of a material point along the trajectory of movement: *a* – flat deformation, *b* – axisymmetric deformation

Особенность идеальной однородной пластической деформации растяжения-сжатия заключается в том, что она протекает при отсутствии угловых деформаций. Изменяются размеры образца при сохранении его формы: параллелепипед переходит в параллелепипед, цилиндр в цилиндр. Материальные точки, лежащие на вертикальной прямой *AB* или горизонтальной *AD* (см. рис. 1), перемещаются по различным траекториям и преодолевают различные расстояния, но при этом остаются на этих прямых, перемещаясь синхронно, не отрываясь друг от друга.

Под синхронным перемещением точек, слоев или объемов деформируемого тела следует понимать перемещение, при котором сохраняется геометрическое подобие как наружной формы тела, так и его внутренних элементов. Чем меньше величина угловых деформаций, тем большую пластичность проявляет металл и тем энергетически менее затратен процесс пластического деформирования. Синхронность перемещения материальных точек как единственно возможное перемещение при однородной деформации обеспечивается благодаря пространственно-геометрическим свойствам функций (1)–(3).

Наблюдаемые на поверхности образца при растяжении полосы (линии) Людерса–Чернова (ПЧЛ) есть следствие незначительного отклонения от синхронности перемещения слоев металла. Следы перемещения становятся видимыми. Их форма однозначно подтверждает гиперболический закон пластического течения при плоской деформации и обратно квадратичный закон – при осесимметричной.

Наиболее тщательное и достоверное исследование деформаций Людерса–Чернова проведено группой ученых под руководством профессора В. И. Данилова [4]. Авторы отмечают, что зарождение полосы начинается с формирования клина деформированного материала в средней

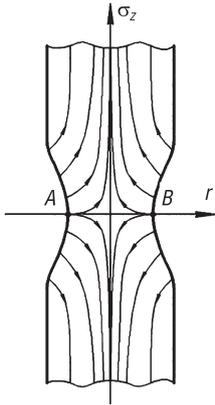


Рис. 3. Пластическое течение металла по обратно квадратичным траекториям при растяжении цилиндрического образца – процесс образования «шейки»

Fig. 3. Plastic flow of metal along inverse quadratic trajectories under tension of a cylindrical specimen – the process of “neck” formation

части образца, который, расширяясь, распространяется к противоположному краю образца. Прораствание полосы в виде клина происходит до пересечения всего сечения образца. Так заканчивается формирование ПЧЛ и начинается расширение; фронты полосы перемещаются в противоположные стороны относительно друг друга. Наклон фронтов к оси растяжения меняется в пределах от 60° в момент формирования до 90° перед остановкой. Следовательно, от одного зародыша всегда формируется пара фронтов ПЧЛ, которые затем перемещаются в противоположные стороны.

Данное описание пластического течения металла при однородной деформации подтверждает приведенные выше математические построения (см. рис. 1).

В одном из поперечных сечений цилиндрического образца при растяжении (AB), при наличии дефекта-концентратора напряжений, расход металла, перемещаемого по эллиптическим траекториям вверх и вниз в направлении оси z , удваивается (рис. 3). Соседние слои увлекаются этим течением – образуется шейка, которая приводит к росту напряжения вследствие уменьшения площади сечения. Образец разрушается, при этом поверхность разрушения ортогональна к оси z , то есть к растягивающему напряжению.

Данный экспериментально подтверждаемый факт не согласуется с теорией линий скольжения, согласно которой разрушение образца должно было бы произойти под углом 45° , то есть под углом действия максимального главного касательного напряжения при главном нормальном напряжении σ_z .

Отклонения от синхронности перемещения материальных точек приводят к макроскопическим угловым деформациям тела. Например, при осадке цилиндрического образца торможение металла силами трения на контактных поверхностях приводит к искривлению боковой поверхности – образец приобретает форму «бочки». В самом металле появляется сетка симметричных разнонаправленных обратно квадратичных траекторий (3), ортогональных к поверхностям нагружения. В приконтактных областях образуются застойные зоны, у боковой поверхности – зона действия растягивающих напряжений.

Сформулированный закон пластического течения, равно как и его математические выражения (1)–(3), является фундаментальным, представляет собой основу для расчета любого процесса пластической деформации, так как любой процесс пластической деформации состоит из процессов «растяжения-сжатия».

Сформулированный закон пластического течения, равно как и его математические выражения (1)–(3), является фундаментальным, представляет собой основу для расчета любого процесса пластической деформации, так как любой процесс пластической деформации состоит из процессов «растяжения-сжатия».

Деформированное состояние изотропного жесткопластического тела. Для полноты изложения материала и обоснования дальнейших математических расчетов приведем известные формулы для расчета деформаций [5]. В любой точке деформируемого тела при однородной плоской деформации

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u_x}{\partial x} = -\varepsilon_z = -\frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{\Delta h}{h}; \varepsilon_y = \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0; \quad (8)$$

при однородной осесимметричной деформации

$$\varepsilon_z = \frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{\Delta h}{h}; \varepsilon_r = \frac{\partial u_r}{\partial r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta h}{h}; \varepsilon_\varphi = \frac{u_r}{r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta h}{h}; \varepsilon_r = \varepsilon_\varphi. \quad (9)$$

Окружная степень деформации равна радиальной. Это упрощает расчеты напряженного состояния, исходя из условий соосности и пропорциональности векторов напряжений и деформаций.

Определение напряженного состояния материальной точки по траектории ее перемещения для расчетов в механике. Предположим, что точка A с начальными координатами (z_0, x_0) расположена в центре массы элементарного параллелепипеда, грани которого параллельны координатным осям x, z (см. рис. 2, a). При однородной плоской деформации эта точка перемещается по траектории в виде равносторонней гиперболы (1) под действием результирующего сдвигающего напряжения, равного константе пластичности $\tau = k$. Элементарный объем, представляющий собой материальную точку, перемещается параллельно самому себе, сохраняя свое

положение в пространстве. В каждый фиксированный момент времени вектор перемещения точки A совпадает с направлением касательной к гиперболе (1).

Уравнения равновесия элементарного объема имеют вид:

$$\begin{aligned} k \cos \alpha dydz &= \sigma_x dydz + \tau_{xz} dydx; \\ k \sin \alpha dydx &= \sigma_z dydx + \tau_{zx} dydz. \end{aligned} \tag{10}$$

После преобразований и сокращений, с учетом (4), (5) получим:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= x^2 \left(\frac{\tau_{xz}}{C_f} + \frac{k}{\sqrt{x^4 + C_f^2}} \right); \\ \sigma_z &= C_f \left(\frac{\tau_{xz}}{x^2} + \frac{k}{\sqrt{x^4 + C_f^2}} \right). \end{aligned} \tag{11}$$

Решая совместно систему уравнений (11) с условием пластичности Мизеса для плоской деформации

$$(\sigma_x - \sigma_z)^2 + 4\tau_{xz}^2 = 4k^2, \tag{12}$$

получаем квадратное уравнение, из которого находим величину касательных напряжений:

$$\left[\frac{(x^4 - C_f^2)^2}{C_f^2 x^4} + 4 \right] \tau_{xz}^2 + \frac{2k(x^2 - C_f)^2 (x^2 + C_f)}{C_f x^2 \sqrt{x^4 + C_f^2}} \tau_{xz} + k^2 \left[\frac{(x^2 - C_f)^2}{x^4 + C_f^2} - 4 \right] = 0$$

или

$$\left(\frac{a^2 b^2}{c^2} + 4 \right) \tau_{xz}^2 + \frac{2ka^2 b}{c\sqrt{d}} \tau_{xz} + k^2 \left(\frac{a^2}{d} - 4 \right) = 0, \tag{13}$$

где $a = x^2 - C_f$; $b = x^2 + C_f$; $c = C_f x^2$; $d = x^4 + C_f^2$.

Подстановкой $\tau_{xz} = \tau_{zx}$ в уравнения (11) определяем величину нормальных напряжений σ_x и σ_z .

Для осесимметричного напряженного состояния (см. рис. 2, b) уравнения равновесия элементарного объема запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} k \cos \alpha r d\varphi dz &= \sigma_r (r + dr) d\varphi dz + \tau_{rz} r d\varphi dr - \sigma_\varphi d\varphi r dr dz; \\ k \sin \alpha r d\varphi dr &= \sigma_z r d\varphi dr + \tau_{zr} (r + dr) d\varphi dz. \end{aligned} \tag{14}$$

После сокращений на $r d\varphi dz$ и $r d\varphi dr$ получим:

$$\begin{aligned} k \cos \alpha &= \sigma_r + (\sigma_r - \sigma_\varphi) \frac{dr}{r} + \tau_{rz} \frac{dr}{dz}; \\ k \sin \alpha &= \sigma_z + \tau_{zr} \frac{dz}{dr} + \tau_{zr} \frac{dz}{r}. \end{aligned}$$

Пренебрегая слагаемыми, содержащими бесконечно малые $\frac{dr}{r}$ и $\frac{dz}{z}$, произведем замену тригонометрических функций выражениями (6), (7):

$$\begin{aligned} \sigma_r &= r^3 \left(\frac{\tau_{rz}}{2C_s} + \frac{k}{\sqrt{r^6 + 4C_s^2}} \right); \\ \sigma_z &= 2C_s \left(\frac{\tau_{zr}}{r^3} + \frac{k}{\sqrt{r^6 + 4C_s^2}} \right). \end{aligned} \tag{15}$$

Выражения (15) не содержат окружную компоненту напряжений σ_φ . Это обстоятельство является вполне закономерным, так как с учетом (9) $\sigma_r = \sigma_\varphi$. В уравнении равновесия (14) слагаемое, содержащее разность этих напряжений, обращается в нуль.

Решая совместно систему уравнений (15) с условием пластичности Мизеса для осесимметричной деформации ($\sigma_r = \sigma_\phi$):

$$(\sigma_r - \sigma_z)^2 + 3\tau_{rz}^2 = 3k^2, \quad (16)$$

получаем квадратное уравнение, из которого находим величину касательных напряжений:

$$\left[\frac{(r^6 - 4C_s^2)^2}{4C_s^2 r^6} + 3 \right] \tau_{rz}^2 + \frac{2k(r^3 - 2C_s)^2 (r^3 + 2C_s)}{2C_s r^3 \sqrt{r^6 + 4C_s^2}} \tau_{rz} + k^2 \left[\frac{(r^3 - 2C_s)^2}{r^6 + 4C_s^2} - 3 \right] = 0$$

или

$$\left(\frac{a^2 b^2}{c^2} + 3 \right) \tau_{rz}^2 + \frac{2ka^2 b}{c\sqrt{d}} \tau_{rz} + k^2 \left(\frac{a^2}{d} - 3 \right) = 0, \quad (17)$$

где $a = r^3 - 2C_s$; $b = r^3 + 2C_s$; $c = 2C_s r^3$; $d = r^6 + 4C_s^2$.

Подстановкой $\tau_{rz} = \tau_{zr}$ в уравнения (15) определяем величину нормальных напряжений σ_r и σ_z .

Вычисления по формулам (11), (13), (15), (17) показывают, что напряжения при однородной деформации растяжения-сжатия представляют собой функции координат, напряженное состояние является сложным и не может определяться как «линейное». В площадках действия нормального напряжения σ_z , перпендикулярных оси z , касательные напряжения не равны нулю, следовательно, напряжение σ_z не является главным.

Примеры технологических задач. Примерами идеальной однородной пластической деформации без трения являются процессы волочения и экструзии в волоках и матрицах, профиль которых выполнен по обратно квадратичной зависимости (3) (рис. 4). Эти процессы отличаются от процессов растяжения или сжатия цилиндрических заготовок лишь направлением пластического течения, которое так же, как и в ранее рассмотренных случаях, подчинено закону обратных квадратов. Траектории перемещения материальных точек представляют собой семейство кривых (3). При отсутствии трения плоские сечения прутков или проволоки (AB , CD , EF и др.) остаются плоскими.

Для увеличения коэффициента редукиции ($K = D/d$) целесообразно применять комбинированный профиль матрицы. Профиль матрицы, выполненный по кривой первого квадранта, плавно переходит в такую же кривую третьего квадранта (строится поворотом кривой на 180°). Координата точки перехода C определяется по формуле $r = (D + d)/4$.

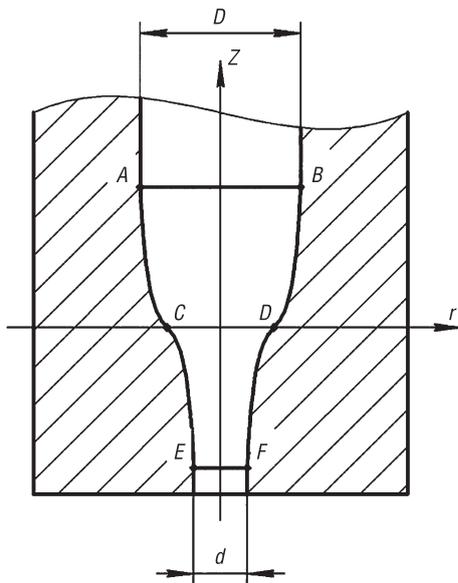


Рис. 4. Матрица с обратно квадратичным профилем (3) для экструзии цилиндрических заготовок: $K = D/d = 3$ ($D = 30$ мм, $d = 10$ мм)

Fig. 4. Inverse quadratic die (3) for extrusion of cylindrical billets: $K = D/d = 3$ ($D = 30$ mm, $d = 10$ mm)

Расчет напряженно-деформированного состояния металла в процессах волочения или экструзии производится по тем же формулам, что и для однородного «растяжения-сжатия». Всякие отклонения от закона обратных квадратов, в частности при проектировании инструмента, приводят к образованию либо застойных зон, либо трещин в деформируемом металле.

Примером однородной плоской деформации следует считать также прокатку широкой прямоугольной полосы (рис. 5). Дуга AD круглого вала практически совпадает по профилю с гиперболой ABC (1). Поперечные сечения полосы и, в частности, ее плоский торец EF при малых и средних толщинах S и степенях обжатия S/s остаются плоскими.

Выводы

Пластическое течение изотропного жесткопластического тела при однородной плоской деформации подчинено гиперболическому закону, при однородной осесим-

метричной и объемной деформации – закону обратных квадратов. Математические пространственно-геометрические выражения этих законов обеспечивают синхронность перемещения смежных потоков и, таким образом, позволяют раскрыть физическую сущность пластического деформирования.

Напряженное состояние тела при однородной деформации является сложным и не может определяться как «линейное». Нормальное напряжение, совпадающее с направлением результирующего усилия деформирования, не является главным, так как в площадках, перпендикулярных этому направлению, касательные напряжения не равны нулю.

Задачи по определению напряженно-деформированного состояния изотропных жесткопластических тел по известным траекториям перемещения материальных точек являются статически определимыми, имеют замкнутое аналитическое решение.

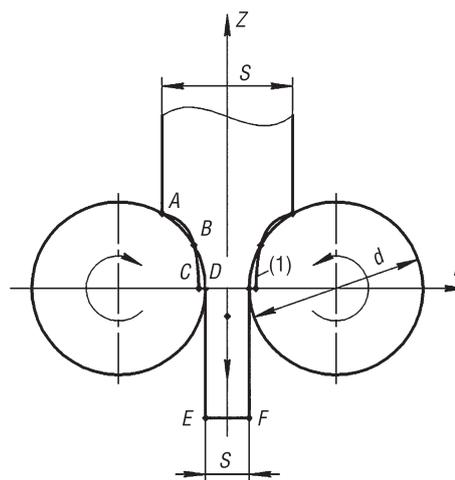


Рис. 5. Прокатка широкой прямоугольной полосы (плоская деформация)
Fig. 5. Rolling a wide rectangular strip (flat deformation)

Обозначения, принятые в статье

σ , τ – нормальное и касательное напряжения; u – перемещение материальной точки; ε – степень деформации; h – высота образца; Δh – путь деформирования; k – константа пластичности.

Список использованных источников

1. Ивлев, Д. Д. Теория идеальной пластичности / Д. Д. Ивлев. – М.: Физматлит, 1966. – 232 с.
2. Радаев, Ю. Н. Пространственная задача математической теории пластичности / Ю. Н. Радаев. – Самара: Самар. ун-т, 2004. – 140 с.
3. Буханько, А. А. Теория пластического течения в механике разрушения и ее приложения: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А. А. Буханько. – Самара, 2015. – 205 л.
4. Исследование деформаций Людерса в малоуглеродистой стали / В. И. Данилов [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60, № 10. – С. 831–838.
5. Филимонов, В. И. Теория обработки металлов давлением: учеб. пособие / В. И. Филимонов, О. В. Мищенко. – Ульяновск: УлГТУ, 2012. – 208 с.

References

1. Ivlev D. D. *The Theory of Ideal Plasticity*. Moscow, Fizmatlit Publ., 1966. 232 p. (in Russian).
2. Radaev Yu. N. *The Spatial Problem of the Mathematical Theory of Plasticity*. Samara, Samara University, 2004. 140 p. (in Russian).
3. Bukhanko A. A. *The Theory of Plastic Flow in Fracture Mechanics and Its Applications*. Samara, 2015. 205 p. (in Russian).
4. Danilov V. I., Gorbatenko V. V., Zuev L. B., Orlova D. V., Danilova L. V. Research of Luders deformations in low-carbon steel. *Steel in Translation*, 2017, vol. 60, no. 10, pp. 662–668. <https://doi.org/10.3103/s0967091217100035>
5. Filimonov V. I., Mishchenko O. V. *The Theory of Metal Pressure Processing*. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Technical University, 2012. 208 p. (in Russian).

Информация об авторе

Дьяконов Олег Михайлович – доктор технических наук, профессор, кафедры порошковой металлургии, сварки и технологии материалов, Белорусский национальный технический университет (ул. Я. Коласа, 24, корп. 7, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: deaconco@mail.ru

Information about the author

Oleg M. Dyakonov – D. Sc. (Engineering), Professor, Department of Powder Metallurgy, Welding and Technology of Materials, Belarusian National Technical University (24, bilding 7, Ya. Kolas Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: deaconco@mail.ru

В. С. Ковалевич, И. В. Качанов, И. М. Шаталов, В. В. Веремениук, А. В. Филипчик

Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

ОПТИМИЗАЦИЯ УГЛА КОНУСНОСТИ КОНФУЗОРА СТРУЙНОГО АППАРАТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ РЕВЕРСИВНО-СТРУЙНОЙ ОЧИСТКИ ГРЕБНЫХ ВИНТОВ ОТ КОРРОЗИИ

Аннотация. Приведена новая технология реверсивно-струйной очистки (PCO), разработанная авторами, с помощью которой можно весьма эффективно удалять продукты коррозии с различных поверхностей, в том числе и с металлической поверхности гребного винта. В основу данной технологии положен физический принцип, заключающийся в том, что струя рабочей жидкости (пульпа на основе речного песка либо бентонитовой глины) при соударении с очищаемой поверхностью разворачивается на 180°, что приводит к усилению струйного воздействия на очищаемую поверхность в 1,5–2 раза за счет возникновения реактивной составляющей. Для обеспечения отмеченного разворота струи была разработана оригинальная конструкция корпуса. Одним из основных элементов в этой конструкции является струеформирующее устройство, имеющее форму конфузора. Приведенные теоретические исследования потерь напора рабочей жидкости в канале конфузора основаны на исследовании функции потерь напора на экстремум. Это позволило получить зависимость для расчета оптимального угла конусности в широком диапазоне чисел Рейнольдса, характеризующих турбулентный режим движения с учетом влияния плотности рабочей жидкости, ее динамической вязкости, средней скорости движения рабочей жидкости, радиуса конфузора. Также определена зависимость от коэффициента эквивалентной шероховатости, то есть от постепенного износа канала конфузора. Полученное авторами выражение для расчета оптимального угла конусности конфузора может быть рекомендовано при проектировании аппаратов струйной очистки и других установок струйной техники.

Ключевые слова: гидробразивная очистка, конфузор, угол конусности, реверсивно-струйная очистка, металлическая поверхность, коррозия, эквивалентная шероховатость

Для цитирования: Оптимизация угла конусности конфузора струйного аппарата, используемого для реверсивно-струйной очистки гребных винтов от коррозии / В. С. Ковалевич [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 194–201. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-194-201>

Vitaly S. Kovalevich, Igor V. Kachanov, Igor M. Shatalov, Valentin V. Veremenyuk, Alexey V. Filipchik

Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

OPTIMIZATION OF THE TAPER ANGLE OF THE JETTER CONFUSER USED FOR REVERSIBLE BLAST CLEANING OF PROPELLERS FROM CORROSION

Abstract. It is shown that it is very effective to remove corrosion products from various surfaces, including the metal surface of the propeller, using the new technology of reverse-jet cleaning (RJC) developed by the authors. The RJS technology is based on the physical principle that the jet of the working fluid (pulp based on river sand or bentonite clay), upon impact with the surface to be cleaned, turns 180°, which leads to an increase in the jet effect on the surface to be cleaned by 1.5–2 times due to the occurrence of the reactive component. To ensure the marked turn of the jet, an original design of the body was developed, which is distinguished by a patent novelty. One of the main elements in this design is a jet-forming device in the form of a confuser. The presented theoretical studies of the pressure loss of the working fluid in the confuser channel, based on the study of the pressure loss function to the extremum, which made it possible to obtain a dependence for calculating the optimal taper angle in a wide range of Reynolds numbers characterizing the turbulent mode of motion taking into account the influence of the working fluid density and its dynamic viscosity, the average speed of movement of the working fluid, the radius of the confuser, as well as the coefficient of equivalent roughness, i.e. from gradual wear of the confuser channel. The resulting dependence can be recommended for calculation in the design of jet cleaning devices and other installations of jet technology.

Keywords: hydro abrasive cleaning, confuser, taper angle, reverse-jet cleaning, metal surface, corrosion, equivalent roughness

For citation: Kovalevich V. S., Kachanov I. V., Shatalov I. M., Veremenyuk V. V., Filipchik A. V. Optimization of the taper angle of the jetter confuser used for reversible blast cleaning of propellers from corrosion. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 194–201 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-194-201>

Введение. Наиболее универсальным и эффективным методом очистки металлических поверхностей, в том числе и поверхностей гребных винтов от коррозии, является способ гидроабразивной очистки с реверсивно-струйным режимом обработки. Основным рабочим элементом установки реверсивно-струйной очистки (РСО) является конфузор (патент Республики Беларусь 19543 «Устройство для очистки от коррозии плоской стальной поверхности», автор – И. В. Качанов).

Аналитический обзор литературных источников [1–8] показывает, что корректного решения задачи по определению оптимального угла конусности конфузора до настоящего момента найдено не было. Конфигурация канала конфузора, а также соотношение площадей входного и выходного отверстий напрямую определяют процесс формирования потока рабочей жидкости. Для создания высокоскоростного потока рабочей жидкости струеформирующий аппарат РСО должен обладать оптимальным профилем конфузора, который тесно связан с углом конусности α .

Проведенные ранее исследования по определению оптимального угла конусности конфузоров [1] позволяют сделать следующие выводы:

коэффициент скорости φ с увеличением угла конусности конфузора α от 0 до 45° возрастает от 0,82 до 0,98;

коэффициент расхода μ при увеличении угла конусности от 0–13° резко возрастает, а при дальнейшем изменении α коэффициент μ медленно убывает;

коэффициент скорости φ достигает максимального значения при угле конусности 45°, а максимальный коэффициент расхода μ отмечается при угле конусности, равном 13°.

Анализ ранее полученных выводов, показывает, что они получены эмпирическим путем и достаточно противоречивы. Поэтому *целью данной работы* явилось детальное уточнение, а также теоретическое (математическое) обоснование выбора оптимального угла конусности конфузора струйного аппарата.

Методика определения оптимального угла конусности. С целью теоретического (математического) обоснования оптимального угла конусности α конфузора струеформирующего устройства была решена вариационная задача по минимизации потерь напора в потоке жидкости, который проходит через канал конфузора. При расчете конфузора полная потеря напора на трение определялась как сумма двух видов потерь напора (исходя из классических представлений о потерях напора): потери напора на трение по длине $h_{тр}$ и местные потери напора на плавное сужение $h_{п.с}$ [9, 10]:

$$h = h_{тр} + h_{п.с}. \tag{1}$$

Потеря напора на трение по длине рассчитывалась с использованием формулы Дарси–Вейсбаха, записанной в дифференциальном виде. Для расчета принимался конфузор круглого сечения с прямолинейной образующей и с углом α при вершине. Обозначим радиус входного отверстия конфузора через r_1 , а выходного – r_2 (рис. 1).

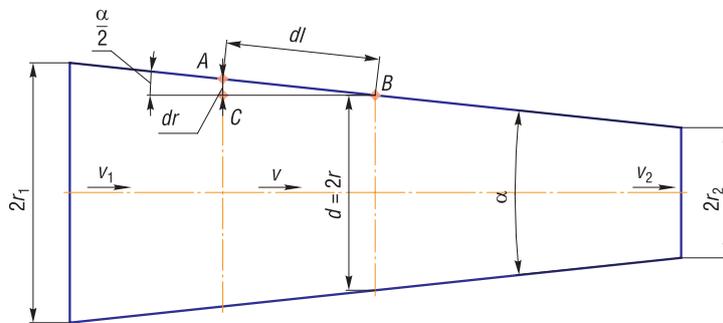


Рис. 1. Расчетная схема конфузора, принятая для определения оптимального угла конусности $\alpha_{опт}$

Fig. 1. Design scheme of the confuser, adopted to determine the optimal angle tapers α_{opt}

Так как радиус сечения конфузора и средняя скорость движения жидкости вдоль конфузора являются величинами переменными, то для элементарного отрезка конфузора можно записать следующую формулу для определения потерь напора на трение по длине:

$$dh_{\text{тр}} = \lambda \frac{dl}{2r} \cdot \frac{v^2}{2g}, \quad (2)$$

где λ – гидравлический коэффициент трения; v – средняя скорость в произвольно взятом сечении r ; dl – элементарная длина участка образующей конфузора, величина которой определяется из прямоугольного треугольника ABC (рис. 1) по формуле

$$dl = \frac{dr}{\sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (3)$$

где dr – приращение радиуса конфузора на бесконечно малом расстоянии dl между его живыми сечениями; α – угол конусности конфузора, $\alpha \in (0; 180^\circ)$.

Используя уравнение неразрывности и сплошности потока жидкости при установившемся движении, можно записать выражение для определения значения средней скорости на элементарном участке dl

$$v = v_2 \left(\frac{r_2}{r} \right)^2, \quad (4)$$

где v_2 – скорость на выходе из конфузора (рис. 1).

Подставив выражения (3) и (4) в (2), получаем:

$$dh_{\text{тр}} = \lambda \frac{v_2^2}{4g \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{r_2^4 dr}{r^5}. \quad (5)$$

Как показывает инженерная практика эксплуатации трубопроводных систем, гидравлический коэффициент трения λ в широком диапазоне чисел Рейнольдса Re является величиной переменной.

Определение оптимального угла конусности с учетом влияния износа внутренней поверхности конфузора. Ранее предложенные решения [1–3] по определению оптимального угла α конусности конфузоров, использующихся в устройствах струйной очистки, не учитывают постепенный износ внутренних стенок канала конфузоров. Для учета влияния износа внутренней поверхности конфузора на оптимальный угол конусности нами предлагается для определения коэффициента λ использовать формулу А. Д. Альтшуля [9, 10]

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{K_{\text{Э}}}{d} + \frac{68}{Re} \right)^{0,25}, \quad (6)$$

где $K_{\text{Э}}$ – эквивалентная равнозернистая шероховатость, определяемая по справочной литературе в зависимости от марки материала, например [9, 10]; Re – число Рейнольдса, определяемое из формулы

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} = \frac{2\rho v_2 \cdot r_2^2}{\mu \cdot r}, \quad (7)$$

где $v = v_2 \left(\frac{r_2}{r} \right)^2$ – средняя скорость движения жидкости на участке dl конфузора; ρ – плотность жидкости; μ – динамический коэффициент вязкости жидкости; $d = 2r$ – диаметр поперечного сечения конфузора на элементарном участке dl .

Подставляя (6) и (7) в уравнение (5), получаем

$$dh_{\text{тр}} = 0,0275 \frac{v_2^2}{g \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \left(\frac{K_{\text{Э}}}{2r} + \frac{34\mu \cdot r}{\rho v_2 \cdot r_2^2} \right)^{0,25} \frac{r_2^4 dr}{r^5}. \quad (8)$$

Для того чтобы найти значение потерь на трение по длине $h_{\text{тр}}$, необходимо проинтегрировать выражение (8) по отрезку $[r_2; r_1]$. В явном виде данный интеграл вычислить невозможно. Поэтому сделаем определенные преобразования.

Рассмотрим функцию $f(x) = \left(1 + \frac{68}{x}\right)^{0,25}$, $x = \text{Re} \cdot \frac{K_{\text{Э}}}{d} = \frac{\rho v_2 \cdot r_2^2 K_{\text{Э}}}{\mu \cdot r^2}$ на промежутке $7,55 \leq x < \infty$.

На данном промежутке, используя метод наименьших квадратов, эту функцию аппроксимируем выражением $g(x) = 0,995 - \frac{44,3}{x} + 44,52 \cdot x^{-0,94}$. Для $7,55 \leq x < \infty$ максимальная абсолютная погрешность составляет 0,006, а максимальная относительная погрешность – всего 0,5 %. Тогда, используя (8), будем иметь

$$dh_{\text{тр}} = 0,0275 \frac{v_2^2 \cdot r_2^4}{g \sin \frac{\alpha}{2}} \sqrt[4]{\frac{K_{\text{Э}}}{2r}} \left(1 + \frac{68}{x}\right)^{0,25} \frac{dr}{r^5} = 0,0275 \frac{v_2^2 r_2^4 K_{\text{Э}}^{0,25}}{\sqrt[4]{2} g \sin \frac{\alpha}{2}} \left(0,995 - \frac{44,3}{x} + 44,52 \cdot x^{-0,94}\right) \cdot \frac{dr}{r^{5,25}}.$$

Представим это выражение в виде, удобном для интегрирования:

$$dh_{\text{тр}} = 0,0231 \frac{v_2^2 r_2^4 K_{\text{Э}}^{0,25}}{g \sin \frac{\alpha}{2}} \left(\frac{0,995}{r^{5,25}} - \frac{44,3\mu}{K_{\text{Э}} \rho v_2 \cdot r_2^2} \cdot \frac{1}{r^{3,25}} + 44,52 \left(\frac{\mu}{K_{\text{Э}} \rho v_2 \cdot r_2^2} \right)^{0,94} \cdot \frac{1}{r^{3,37}} \right) \cdot dr. \quad (9)$$

В целях сокращения дальнейших выкладок введем в рассмотрение следующие обозначения:

$n = \frac{r_2}{r_1} < 1$ – степень сужения конфузора, $A = \frac{\mu}{K_{\text{Э}} \rho v^2}$ и

$$C_{\text{тр}} = 0,0231 \frac{v_2^2}{g} \left(\frac{K_{\text{Э}}}{r_2} \right)^{0,25} \left(0,2341 \cdot (1 - n^{4,25}) - 19,68A \cdot (1 - n^{2,25}) + 18,78A^{0,94} \cdot (1 - n^{2,37}) \right). \quad (10)$$

Тогда после интегрирования (9) по отрезку $[r_2; r_1]$ находим выражение для потерь напора по длине:

$$h_{\text{тр}} = \frac{C_{\text{тр}}}{\sin \frac{\alpha}{2}}. \quad (11)$$

При расчете местных потерь напора на плавное сужение используем формулу Вейсбаха [9]

$$h_{\text{п.с}} = \zeta_{\text{п.с}} \frac{v_2^2}{2g}, \quad (12)$$

где $\zeta_{\text{п.с}}$ – коэффициент гидравлического сопротивления на плавное сужение, который в соответствии с рекомендациями [9, 10] можно определить следующим образом:

$$\zeta_{\text{п.с}} = k_{\text{п.с}} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^2, \quad (13)$$

где $k_{\text{п.с}}$ – коэффициент смягчения; ε – коэффициент сжатия струи, равный по данным [5, 6]

$$\varepsilon = 0,57 + \frac{0,043}{1,1 - n^2}. \quad (14)$$

По графической зависимости $k_{п.с} = f(\alpha)$, установленной А. Д. Альтшулем и А. И. Калицуном [9, 10], получено следующее выражение для определения коэффициента смягчения:

$$k_{п.с} = 0,6 \cdot \left(\sin \frac{\alpha}{2} \right)^{3,45} + \frac{0,0138}{\sin \frac{\alpha}{2}} + 0,13. \quad (15)$$

Выражение (1) для определения полной потери напора на трение в конфузоре с учетом формул (11)–(15) запишется в следующем виде:

$$h(\alpha) = \frac{C_{тр}}{\sin \frac{\alpha}{2}} + \left(0,6 \cdot \left(\sin \frac{\alpha}{2} \right)^{3,45} + \frac{0,0138}{\sin \frac{\alpha}{2}} + 0,13 \right) \cdot C_n, \quad (16)$$

где

$$C_n = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^2 \cdot \frac{v_2^2}{2g} = 0,2059 \frac{(1-n^2)^2}{(1-0,851 \cdot n^2)^2} \cdot \frac{v_2^2}{g}. \quad (17)$$

Для определения оптимального угла конусности $\alpha_{опт}$, при котором полные потери напора на трение будут минимальными, исследуем на экстремум выражение (16), которое имеет такой же вид, как и выражение (17) в [3]. Следовательно, возможно использовать полученные в [3] результаты для нахождения точки минимума функции потерь:

$$\alpha_{опт} = 2 \arcsin \left(\frac{C_{тр} + 0,0138 C_n}{2,07 C_n} \right)^{\frac{1}{4,45}} = 2 \arcsin \left(\frac{C_{тр}}{2,07 C_n} + 0,0067 \right)^{\frac{1}{4,45}}. \quad (18)$$

Учитывая равенства (10) и (17), можно предложить при нахождении угла $\alpha_{опт}$ по формуле (18) использовать выражение

$$\frac{C_{тр}}{2,07 C_n} = N_0 \cdot (N_1 - N_2 \cdot A + N_3 \cdot A^{0,94}), \quad (19)$$

где $A = \frac{\mu}{K_{Э} \rho v_2}$; $N_0 = 0,0542 \frac{(1-0,851 n^2)^2}{(1-n^2)^2} \left(\frac{K_{Э}}{r_2} \right)^{0,25}$; $N_1 = 0,2341 \cdot (1-n^{4,25})$; $N_2 = 19,68 \cdot (1-n^{2,25})$; $N_3 = 18,78 \cdot (1-n^{2,37})$.

Анализ расчетов по формуле (18) показывает, что для конструктивно обоснованных значений параметров, входящих в данное выражение, условие разрешимости из [3] выполняется, а при различных значениях выходной скорости v_2 минимальные потери напора и, как следствие, максимальное воздействие струи рабочей жидкости будут отмечаться при значении угла конусности $\alpha = 40-45^\circ$ (рис. 2).

Анализ проведенного теоретического (математического) исследования. Проведенные теоретические исследования оптимального угла конусности струеформирующего конфузора позволили получить математическую зависимость (18) для определения оптимального по энергозатратам угла конусности конфузора $\alpha_{опт}$ с учетом широкого диапазона чисел Re и коэффициента эквивалентной шероховатости $K_{Э}$.

Отличительной особенностью формулы (18) следует считать возможность учета влияния на величину угла $\alpha_{опт}$ таких важных гидродинамических и конструктивных параметров, как динамическая вязкость μ и плотность рабочей жидкости ρ ; средняя скорость струи на выходе из конфузора v_2 , входной r_1 и выходной r_2 радиусы конфузора и величины эквивалентной шероховатости $K_{Э}$. Анализ полученных математических и графических зависимостей показывает следующее:

1. При изменении степени сужения конфузора n (рис. 3) в пределах 0–0,9 оптимальный угол конфузора $\alpha_{опт}$ изменяется незначительно и находится в пределах $40-42^\circ$, то есть оптимальным углом в этом случае можно считать $\alpha_{опт} = 41^\circ$.

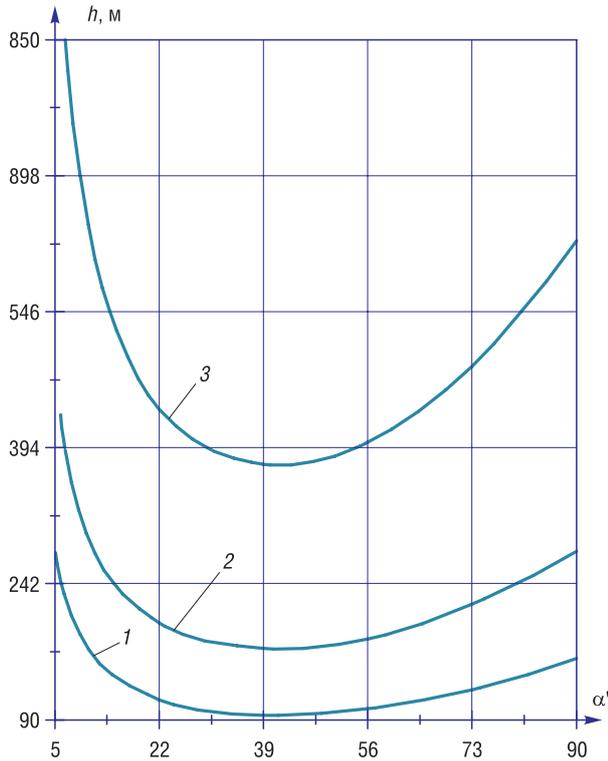


Рис. 2. Зависимость полных потерь напора h (м) от угла конусности α (град) при следующих параметрах: $n = 0,3125$, $r_2 = 0,625$ мм, $\nu = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $K_3 = 10^{-3}$ мм, и изменении выходной скорости: 1 – $v_2 = 150$ м/с, 2 – $v_2 = 200$ м/с, 3 – $v_2 = 300$ м/с

Fig. 2. Dependence of the total head loss h (m) on the taper angle α (deg) with the following parameters: $n = 0.3125$, $r_2 = 0.625$ mm, $\nu = 3.5 \cdot 10^{-6}$ m²/s, $K_3 = 10^{-3}$ mm, and the output speed: 1 – $v_2 = 150$ m/s, 2 – $v_2 = 200$ m/s, 3 – $v_2 = 300$ m/s

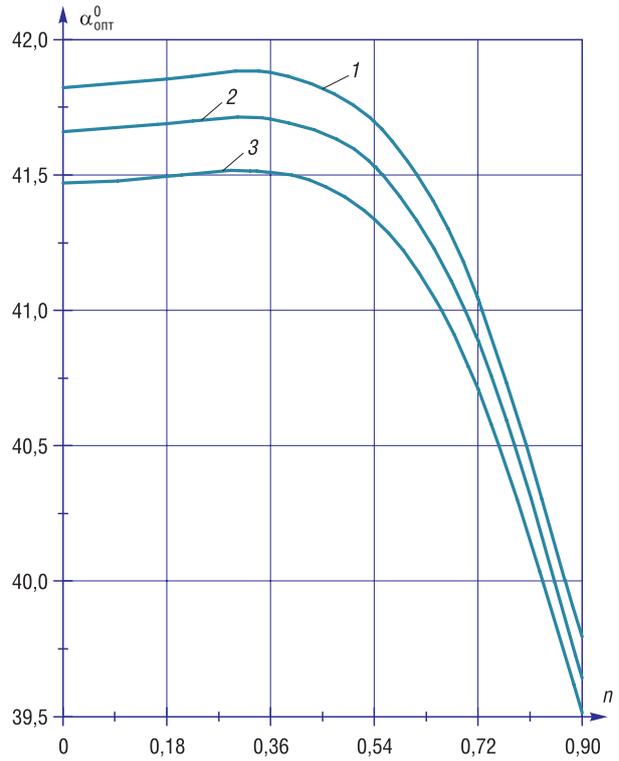


Рис. 3. Зависимость оптимального угла $\alpha_{\text{опт}}$ (град) от степени сужения конфузора $n = r_2/r_1$ при следующих параметрах: $r_2 = 0,625$ мм, $\nu = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $K_3 = 10^{-3}$ мм, и изменении выходной скорости: 1 – $v_2 = 150$ м/с, 2 – $v_2 = 200$ м/с, 3 – $v_2 = 300$ м/с

Fig. 3. Dependence of the optimal angle α_{opt} (deg) on the degree of confuser narrowing $n = r_2/r_1$ with the following parameters: $r_2 = 0.625$ mm, $\nu = 3.5 \cdot 10^{-6}$ m²/s, $K_3 = 10^{-3}$ mm, and the output speed: 1 – $v_2 = 150$ m/s, 2 – $v_2 = 200$ m/s, 3 – $v_2 = 300$ m/s

2. Изменение (повышение) коэффициента эквивалентной шероховатости K_3 приводит к увеличению значения оптимального угла конусности $\alpha_{\text{опт}}$ (рис. 4), который изменяется в диапазоне значений от 41 до 42°, то есть в среднем оптимальным углом конусности конфузора можно считать $\alpha_{\text{опт}} \approx 41,5^\circ$.

3. Изменение (повышение) динамической вязкости μ и плотности ρ рабочей жидкости, которые можно выразить универсальным коэффициентом кинематической вязкости $\nu = \frac{\mu}{\rho}$, приводит к увеличению значения оптимального угла конусности $\alpha_{\text{опт}}$ (рис. 5), который также изменяется в небольшом диапазоне значений от 41 до 42°, то есть в среднем оптимальным углом конусности конфузора можно считать $\alpha_{\text{опт}} \approx 41,5^\circ$.

4. Размеры выходного сечения конфузора, которые выражают через диаметр или радиус r_2 , применяемые на практике при очистке металлических поверхностей в пределах 0,5–2,0 мм, что соответствует оптимальному углу конусности конфузора (согласно рис. 6) $\alpha_{\text{опт}} = 41\text{--}42^\circ$, то есть в среднем $\alpha_{\text{опт}} \approx 41,5^\circ$.

Рассмотренный анализ изменения значений оптимального угла конусности конфузора $\alpha_{\text{опт}}$ установки РСО в зависимости от геометрических параметров конфузора (n , r_2), физических параметров рабочей жидкости (ρ , ν , ν_2 , μ), а также от эквивалентной шероховатости K_3 показывает, что этот оптимальный угол конусности находится в пределах 41–42° и хорошо согласуется с оптимальным углом конусности конфузора ($\alpha_{\text{опт}} = 40\text{--}45^\circ$), выбранным из условия минимальных гидравлических потерь h_{min} при работе установки РСО. Отсюда можно сделать вывод, что оптимальным диапазоном углов конусности конфузора, который можно рекомендовать для использования в промышленных установках струйной очистки, является $\alpha_{\text{опт}} = 41\text{--}42^\circ$ ($\bar{\alpha} = 41,5^\circ$).

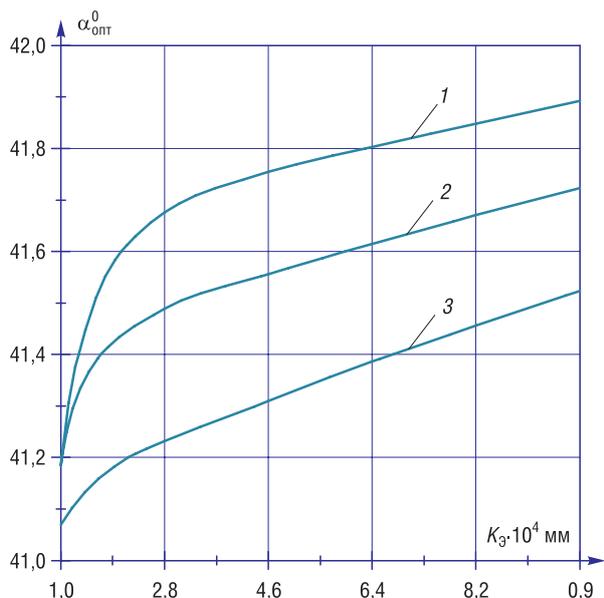


Рис. 4. Зависимость оптимального угла $\alpha_{\text{опт}}$ (град) от эквивалентной шероховатости K_3 (мм) при следующих параметрах: $r_2 = 0,625$ мм, $n = 0,3125$, $\nu = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, и изменении выходной скорости: 1 – $v_2 = 150$ м/с, 2 – $v_2 = 200$ м/с, 3 – $v_2 = 300$ м/с

Fig. 4. Dependence of the optimal angle α_{opt} (deg) on the equivalent roughness K_3 (mm) with the following parameters: $r_2 = 0.625$ mm, $n = 0.3125$, $\nu = 3.5 \cdot 10^{-6}$ m²/s, and the output speed: 1 – $v_2 = 150$ m/s, 2 – $v_2 = 200$ m/s, 3 – $v_2 = 300$ m/s

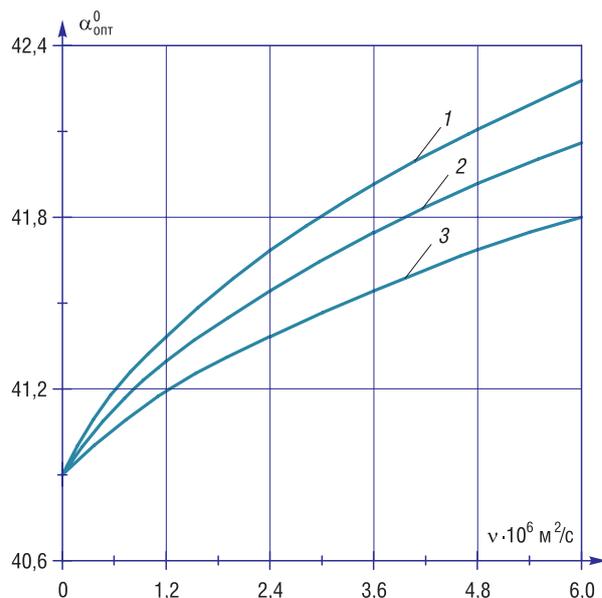


Рис. 5. Зависимость оптимального угла $\alpha_{\text{опт}}$ (град) от кинематического коэффициента вязкости $\nu = \mu/\rho$ при следующих параметрах: $r_2 = 0,625$ мм, $n = 0,3125$, $K_3 = 10^{-3}$ мм, и изменении выходной скорости: 1 – $v_2 = 150$ м/с, 2 – $v_2 = 200$ м/с, 3 – $v_2 = 300$ м/с

Fig. 5. Dependence of the optimal angle α_{opt} (deg) on the kinematic coefficient of viscosity $\nu = \mu/\rho$ with the following parameters: $r_2 = 0.625$ mm, $n = 0.3125$, $K_3 = 10^{-3}$ mm, and the output speed: 1 – $v_2 = 150$ m/s, 2 – $v_2 = 200$ m/s, 3 – $v_2 = 300$ m/s

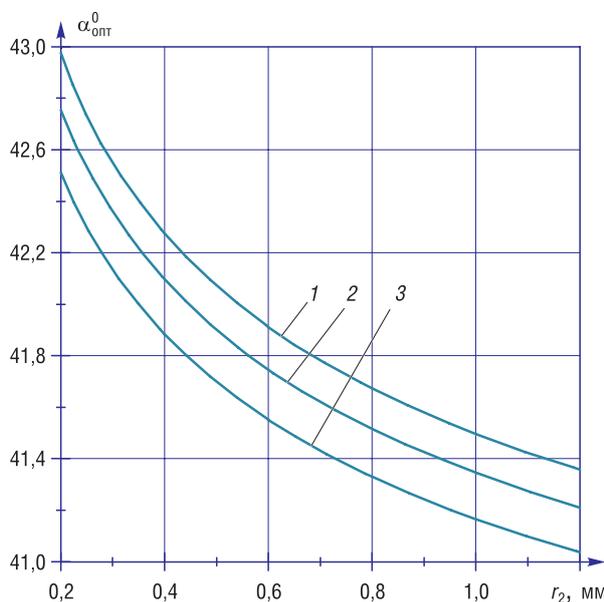


Рис. 6. Зависимость оптимального угла $\alpha_{\text{опт}}$ (град) от выходного радиуса отверстия конфузора r_2 (мм) при следующих параметрах: $\nu = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $n = 0,3125$, $K_3 = 10^{-3}$ мм и изменении выходной скорости: 1 – $v_2 = 150$ м/с, 2 – $v_2 = 200$ м/с, 3 – $v_2 = 300$ м/с

Fig. 6. Dependence of the optimal angle α_{opt} (deg) on the outlet radius of the confuser opening r_2 (mm) with the following parameters: $K_3 = 10^{-3}$ mm, $n = 0.3125$, $\nu = 3.5 \cdot 10^{-6}$ m²/s, and the output speed: 1 – $v_2 = 150$ m/s, 2 – $v_2 = 200$ m/s, 3 – $v_2 = 300$ m/s

Заклучение. Получена математическая зависимость (18) для определения оптимального (по потерям напора h) угла конусности конфузора $\alpha_{\text{опт}}$ с учетом степени сжатия n и коэффициента гидравлического трения. На основании полученной зависимости построены кривые изменения оптимального угла конусности конфузора $\alpha_{\text{опт}} = f(h)$, $\alpha_{\text{опт}} = f(n)$, $\alpha_{\text{опт}} = f(\nu)$, $\alpha_{\text{опт}} = f(K_3)$, $\alpha = f(r_2)$, которые согласуются с результатами ряда исследований [3, 5, 7].

Полученное выражение может применяться для расчета при проектировании конфузоров и струйных аппаратов, предназначенных для использования в промышленных установках струйной очистки, гидромониторах, установках пожаротушения и других установках струйной техники.

Список использованных источников

1. Технология струйной гидроабразивной очистки и защиты от коррозии стальных изделий с применением бентонитовой глины / И. В. Качанов [и др.]. – Минск: БНТУ, 2016. – 168 с.
2. Расчет оптимального угла конусности конфузора / И. В. Качанов [и др.] // Агропанорама. – 2016. – №5. – С. 7–10.
3. Расчет оптимального угла конусности конфузора, используемого для реверсивно-струйной очистки металлических поверхностей от коррозии / И. В. Качанов [и др.] // Наука и техника. – 2019. – №3. – С. 216–222.
4. Агасарян, Р. Р. Струйно-абразивная обработка металлов / Р. Р. Агасарян, Р. Т. Дохинян. – Ереван: АтрНИИТИ, 1990. – 51 с.
5. Меркулов, В. Н. Перспективные процессы гидрообработки материалов в машиностроении (зарубежный опыт) / В. Н. Меркулов. – Киев: УкрНИИТИ, 1987. – 10 с.
6. Гидрорезание судостроительных материалов / Г. А. Тихомиров [и др.]. – Л.: Судостроение, 1987. – 164 с.
7. Бадах, В. Н. Особенности гидродинамики проточной части гидравлических струйных усилителей и их влияние на выходные характеристики: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. Н. Бадах. – Киев, 1984. – 18 с.
8. Бочаров, В. П. Расчет и проектирование устройств гидравлической струйной техники / В. П. Бочаров. – Киев: Техник, 1987. – 127 с.
9. Альтшуль, А. Д. Гидравлика и аэродинамика (Основы механики жидкости) / А. Д. Альтшуль, П. Г. Киселев. – М.: Стройиздат, 1975. – 323 с.
10. Альтшуль, А. Д. Гидравлические сопротивления / А. Д. Альтшуль. – М.: Недра, 1982. – 224 с.

References

1. Kachanov I. V., Filipchik A. V., Babich V. E., Zhuk A. N., Ushev S. I. *Technology of Jet Hydroabrasive Cleaning and Corrosion Protection of Steel Products Using Bentonite Clay*. Minsk, BNTU, 2016. 168 p. (in Russian).
2. Kachanov I. V., Veremenyuk V. V., Moysa A. S., Filipchik A. V. Calculation of the optimal taper angle of the confuser. *Agropanorama*, 2016, no. 5, pp. 7–10 (in Russian).
3. Kachanov I. V., Zhuk A. N., Shatalov I. M., Veremenyuk V. V., Filipchik A. V. Calculation of the Optimum Cone Angle of a Confuser Used for Reversible-Jet Cleaning of Metal Surfaces against Corrosion. *Nauka i tekhnika = Science & Technique*, 2019, vol. 18 no. 3, pp. 216–222. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2019-18-3-216-222>
4. Agasaryan R. R., Dohinyan R. T. *Blast-Abrasive Treatment of Metals*. Yerevan, AtrNIINTI Publ., 1990. 51 p. (in Russian).
5. Merkulov V. N. *Perspective Processes of Hydro-Processing of Materials in Mechanical Engineering (Foreign Experience)*. Kiev, UkrNIINTI Publ., 1987. 10 p. (in Russian).
6. Tikhomirov G. A. *Hydrocutting of Shipbuilding Materials*. Leningrad, Sudostroenie Publ., 1987. 164 p. (in Russian).
7. Badakh V. N. *Features of the Hydrodynamics of the Flow Path of Hydraulic Jet Amplifiers and Their Influence on the Output Characteristics*. Kiev, 1984. 18 p. (in Russian).
8. Bocharov V. P. *Calculation and Design of Hydraulic Jet Equipment Devices*. Kiev, Tekhnika Publ., 1987. 127 p. (in Russian).
9. Altshul' A. D., Kiselev P. G. *Hydraulics and Aerodynamics (Fundamentals of Fluid Mechanics)*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1975. 323 p. (in Russian).
10. Altshul' A. D. *Hydraulic Resistance*. Moscow, Nedra Publ., 1982. 224 p. (in Russian).

Информация об авторах

Ковалевич Виталий Сергеевич – аспирант, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitalikovalevich@gmail.com

Качанов Игорь Владимирович – доктор технических наук, профессор, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ihar.kachanau@bntu.by

Шаталов Игорь Михайлович – старший преподаватель, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ishatalau@bntu.by

Веремеюк Валентин Валентинович – кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: well_ver@mail.ru

Филипчик Алексей Вячеславович – кандидат технических наук, доцент, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aflipchik@bntu.by

Information about the authors

Vitaly S. Kovalevich – Postgraduate Student, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitalikovalevich@gmail.com

Igor V. Kachanov – D. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ihar.kachanau@bntu.by

Igor M. Shatalov – Senior Lecturer, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ishatalau@bntu.by

Valentin V. Veremenyuk – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: well_ver@mail.ru

Alexey V. Filipchik – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aflipchik@bntu.by

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН
POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER

УДК 535.391:621.376
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-202-211>

Поступила в редакцию 23.02.2021
Received 23.02.2021

С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, А. В. Копыцкий, А. Л. Ситкевич

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь

**РАЗВИТИЕ ПАРОПЛАЗМЕННОГО ОБЛАКА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
НА ОБРАЗЕЦ, НАХОДЯЩИЙСЯ В ЖИДКОСТИ**

Аннотация. Экспериментально исследован процесс формирования парогазового образования у поверхности облучаемого металла. Изучены особенности изменения формы и размеры парогазового «пузыря» на разных стадиях процесса, в том числе и после завершения лазерной обработки материала. Установлено, что при использовании излучения лазера ГОР-100М, работающего в режиме свободной генерации (длительность импульса – 1,2 мс, плотность потока $\sim 10^6$ Вт/см²), форма поверхности кратера, формирующегося на поверхности расположенного в воде облучаемого образца, принципиально отличается от топографии лунки, которая сформировалась в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении (10^5 Па). Показано, что существенное отличие формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с одинаковыми параметрами на одинаковые образцы, окруженные воздухом и водой, определяется принципиально различным характером течения плазмы и парогазовой смеси в указанных случаях.

Ключевые слова: импульсное лазерное излучение, скоростная голографическая киносъемка, кратер, парогазовое образование, продукты эрозии, различие течения парогазовой смеси

Для цитирования: Развитие пароплазменного облака при лазерном воздействии на образец, находящийся в жидкости / С. В. Васильев [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 202–211. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-202-211>

Sergey V. Vasiliev, Aleksey Yu. Ivanov, Andrey V. Kopytskiy, Anastasia L. Sitkevich

Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Republic of Belarus

STEAM AND PLASMA BUBBLE EVOLUTION ON LASER TREATING OF A SAMPLE BEING IN LIQUID

Abstract. An object of investigation is pointed - the metal articles being in water and exposed to pulse laser treating. The purpose of research was the investigation of the processes occurring near the metal target treated by pulse laser radiation with flux density $\sim 10^6$ W/cm². The results of the experimental investigation of the pulse laser treating of a led target being in water are described. The process of steam and gas plume generation on the surface of the irradiated metal was investigated experimentally. The features of steam and gas plume form and dimensions evolution on different stages of the process (even after completion of laser treating of the material) were investigated. It is shown that when using GOR-100M operating in free oscillating regime (pulse duration 1.2 ms, laser radiation flux density $\sim 10^6$ W/cm²), the form of a crater developed on the irradiated target surface being in water essentially differs from the topography of the crater developed on the analogical target surrounded by air at normal pressure (10^5 Pa). It is pointed in the conclusions that the substantial difference of the forms of crater surfaces developed as a result of processing of the identical targets being in water or air by laser pulses with the identical parameters, determines by principally different character of plasma and steam and gas mixture flow in the mentioned cases.

Keywords: pulse laser radiation, fast holographic filming, crater, steam and gas plume, erosion products, different steam and gas mixture flow

For citation: Vasiliev S. V., Ivanov A. Yu., Kopytskiy A. V., Sitkevich A. L. Steam and plasma bubble evolution on laser treating of a sample being in liquid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 202–211 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-202-211>

Введение. За четыре последних десятилетия лазерные и, в частности, лазерно-плазменные технологии нашли широкое применение прежде всего в резке, сварке, сверлении отверстий, упрочнении, распылении, термораскалывании. Следует отметить также лазерные фотохимические процессы и разделение изотопов [1–4].

В наши дни заложены основные представления о механизмах разрушения твердых тел, находящихся в газовой среде, лазерным излучением с плотностью потока $\sim 10^5\text{--}10^{10}$ Вт/см² [5]. Установлено, что конечный результат воздействия лазерного излучения на материал весьма чувствителен к параметрам излучения (длина волны, пространственно-временная структура), а также к состоянию поверхности обрабатываемого вещества и его составу; при этом внутренняя взаимосвязь перечисленных процессов приводит к весьма сложной картине протекания лазерно-плазменной обработки материалов.

Однако реальная картина взаимодействия импульсного лазерного излучения с конденсированными средами не сводится лишь к развитым представлениям и моделям. Еще менее изучены процессы, инициируемые взаимодействием лазерного излучения умеренной интенсивности с веществом, находящимся в жидкости.

Цель данной работы – исследование процессов, протекающих вблизи мишени при воздействии излучения импульсного лазера с плотностью потока $\sim 10^6$ Вт/см² на металлический образец, расположенный в воде.

Методика исследований и экспериментальная установка. Схема экспериментальной установки, которая использовалась при проведении экспериментальных исследований, приведена на рис. 1.

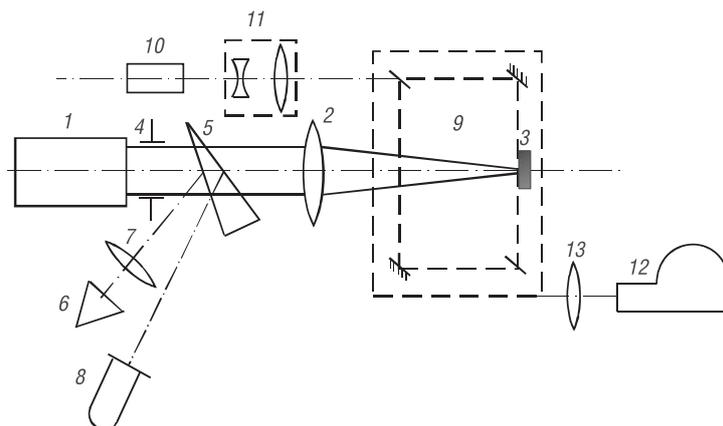


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Experimental setup diagram

Излучение рубинового лазера ГОР-100М 1, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс, длина волны $\lambda = 0,694$ мкм; временная форма импульса излучения приведена на рис. 2), пройдя через фокусирующую систему 2, направлялось на расположенный в кювете с водой образец 3. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, которые позволяли строить изображение диафрагмы 4 на поверхности образца 3. Это давало возможность формировать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр D полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Часть ($\sim 4\%$) лазерного излучения (далее – ЛИ) направлялась передней гранью стеклянного клина 5 в измеритель энергии ИМО-2Н 6, входной зрачок которого располагался в фокальной плоскости линзы 7. Энергия лазерных импульсов E_0 варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14 8, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13, применялся для регистрации временной формы лазерного импульса.

Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки [6].

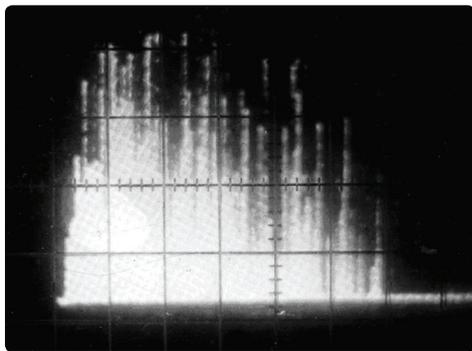


Рис. 2. Осциллограмма импульса излучения лазера GOR-100M. Скорость развертки 200 мкс/дел

Fig. 2. Oscillogram of the GOR-100M laser radiation pulse. Sweep rate 200 μ s/increment

Кювета с облучаемым образцом помещалась в одно из плеч интерферометра Маха–Цендера 9. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера 10 ($\lambda = 0,694$ мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри–Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор 11, который обеспечивал получение параллельного светового пучка диаметром до 3 см, что позволяло наблюдать за развитием пароплазменного облака.

Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М 12, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействовавшего на образец лазерного луча

при помощи объектива 13. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение 0,8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта ≈ 50 мкм. Дифракционная эффективность голограмм позволяла в стационарных условиях восстанавливать и регистрировать интерференционные и теневые картины исследуемого процесса.

Экспериментальные результаты. Исследования показали, что топография кратера, полученного при воздействии лазерного излучения на погруженный в воду свинцовый образец (рис. 3), существенно отличается от формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении (10^5 Па, рис. 4). Для изучения формы поверхности образовавшегося на пластине кратера использовался метод проекции полос [7]. Установлено, что в первом случае поверхность кратера пемзообразная, вспененная, макроскопическая лунка практически отсутствует. Во втором случае «внутренняя» зона кратера (лунка) имеет ровную поверхность, буртики и лучи, причина формирования которых описана в [8]. При этом топография кратера (рис. 4, *b*) обусловлена распределением энергии по пятну фокусировки лазерного излучения [8].

На рис. 5 представлены теневые картины, восстановленные с голограмм, которые зарегистрированы описанным методом в различные моменты времени после начала воздействия излучения на вещество. Видно, что у поверхности облучаемого образца формируется парогазовое образование («пузырь»), форма которого первоначально близка к сферической. Образование

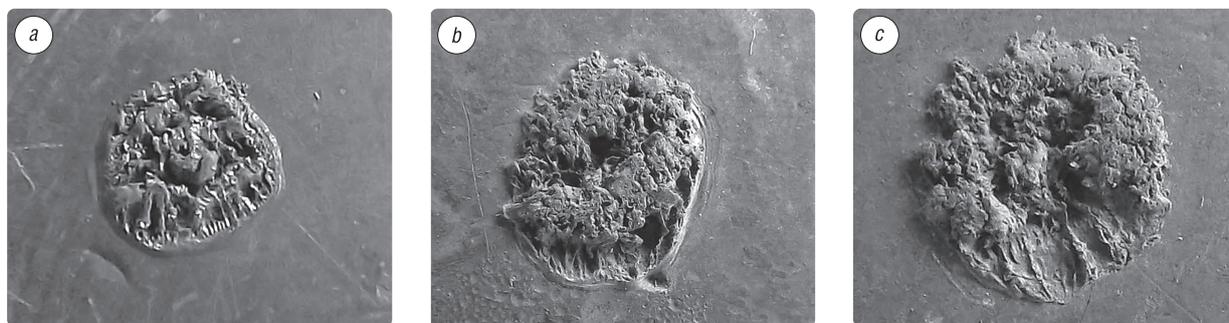


Рис. 3. Фотографии кратеров, полученных при воздействии на свинцовый образец, расположенный в воде, лазерных импульсов с энергией 10 Дж (*a*), 20 Дж (*b*), 40 Дж (*c*)

Fig. 3. Photographs of craters obtained when a lead sample located in water was exposed to laser pulses with an energy of 10 J (*a*), 20 J (*b*), 40 J (*c*)

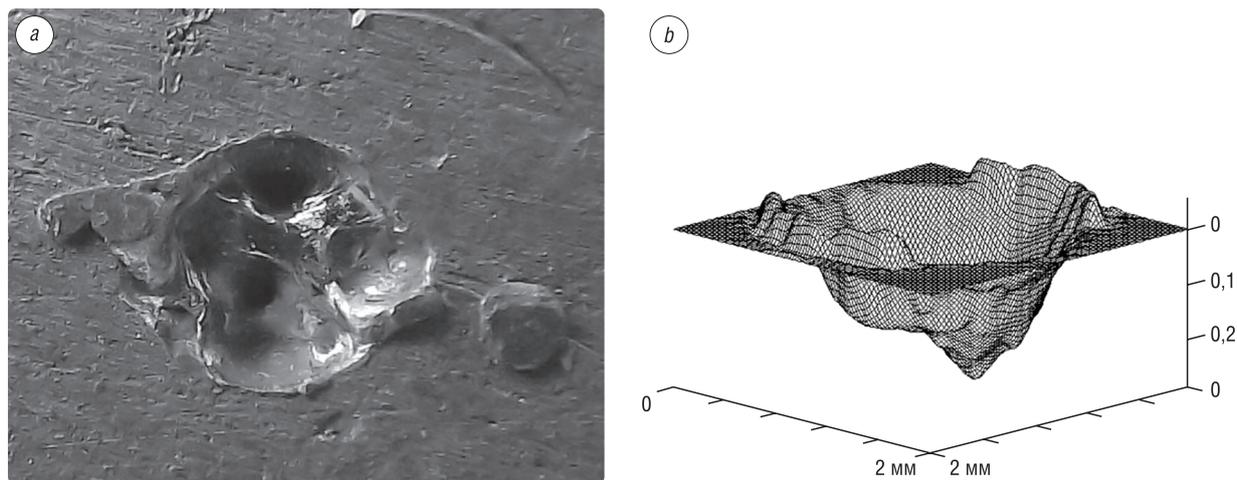


Рис. 4. Фотография кратера, полученного при воздействии лазерного импульса с энергией 40 Дж на расположенный в воздухе свинцовый образец (a), и топограмма кратера (b)

Fig. 4. Photo of a crater obtained by exposure of a lead sample located in air to a laser pulse with an energy of 40 J (a) and a topogram of the crater (b)

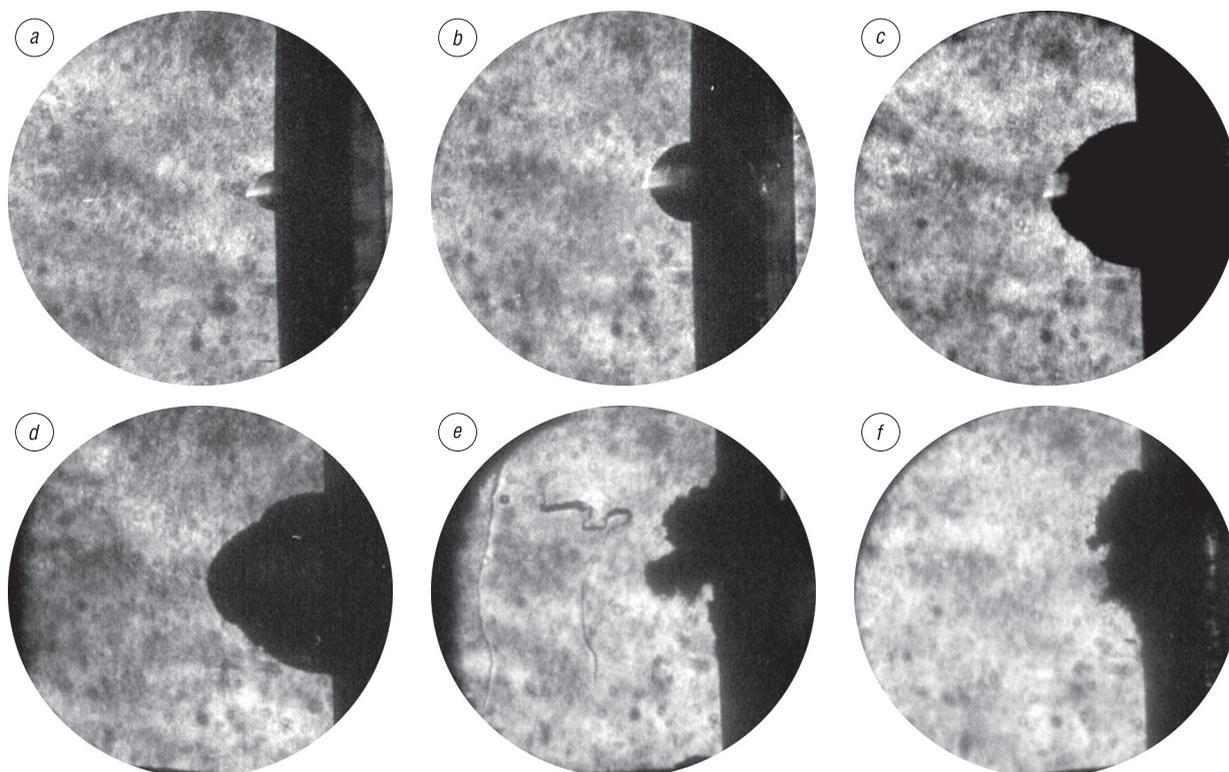


Рис. 5. Теневые картины парогазового образования, зарегистрированные через 10 мкс (a), 50 мкс (b), 500 мкс (c), 1200 мкс (d), 2000 мкс (e), 3000 мкс (f) после начала лазерного воздействия на свинцовый образец. Диаметр поля зрения 4 см

Fig. 5. Shadow patterns of a vapor-gas formation recorded in 10 μs (a), 50 μs (b), 500 μs (c), 1200 μs (d), 2000 μs (e), 3000 μs (f) after the start of laser exposure to a lead sample. Field of view diameter is 4 cm

быстро увеличивается в размерах, особенно на ранних стадиях процесса. В таблице представлены определенные по теневым картинам зависимости радиуса «пузыря» и скорости его роста от времени. Выбор значений времен от начала воздействия лазерного излучения на металлический образец, как будет указано далее, соответствует разделам между стадиями развития «пузыря».

Приблизительно через 1 мс после начала воздействия форма «пузыря» начинает изменяться, на оси лазерного пучка формируется выпуклость. После прекращения воздействия ($\sim 1,2$ мс)

Зависимости определенного по теневым картинам радиуса парогазового образования и скорости его роста от времени

Dependencies of the radius of the vapor-gas formation and the rate of its growth on time, determined from the shadow patterns

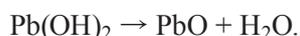
Время, прошедшее от начала воздействия, мкс	10	50	500	1200
Размер «пузыря» вдоль луча лазера, мм	2,2	4,0	7,5	9,5
Диаметр «пузыря», мм	2,3	3,9	6,2	7,1
Скорость перемещения границы «пузыря», м/с	220	45	8	2,5

пропускания 0,69–2,7 мкм) на фотопленке свечения капель не наблюдается. Видна только область горения у поверхности металла. Можно предположить, что капли подсвечиваются излучением лазера. При этом капли диагностируются на всех этапах лазерного воздействия на металлический образец.

После извлечения облученного свинцового образца на его поверхности вблизи кратера (в зоне распространения основания парогазового образования) виден белый налет (порошок), который на воздухе быстро меняет цвет – становится желтовато-бурым. При облучении свинца в воздушном окружении формирования подобных порошков не наблюдается. Очевидно, белый порошок – это гидроксид свинца, которая образовалась в ходе контакта разогретого металла с кислородом и водяным паром:



В дальнейшем $\text{Pb}(\text{OH})_2$ разлагается с образованием оксида свинца:



После проведения эксперимента, как показывают химический анализ и анализ с использованием рентгеновского спектрометра ElvaX, в воде появляется некоторое количество свинца. На рис. 6 представлены рентгенограммы растворов воды, в котором находились образцы при однократном (а) и четырехкратном (б) воздействии на образец лазерных импульсов с энергией 30 Дж. Установлено, что при однократном лазерном воздействии концентрация свинца в воде составляла 0,686 %, при двукратном – 1,582 %, при четырехкратном – 2,328 %.

Однако масса вынесенного металла, даже с учетом массы затвердевших свинцовых капель, собранных на дне кюветы, невелика и существенно уступает выносу массы из лунки при воздействии лазерного излучения на образец, расположенный в воздухе. Об этом же свидетельствует и разница в форме и размерах кратера (см. рис. 4).

Обсуждение результатов. Известно, что при воздействии на образец лазерного излучения с параметрами, соответствующими описанному эксперименту, у поверхности мишени формируется пароплазменное образование (лазерный факел). При лазерном воздействии на металл, окруженный газом при давлении 10^5 Па, плазменное образование может достигать размеров нескольких сантиметров [6]. При воздействии на окруженный водой образец светящаяся область лазерного факела имеет значительно меньший размер – ~ 1 мм; температура на его границе равна ~ 7000 К [9]. Данное различие связано с интенсивным нагреванием и испарением воды, что и приводит к образованию парогазового «пузыря». Содержимое «пузыря» состоит из двух компонент – продуктов эрозии облучаемого образца (в нашем случае – паров свинца) и водяного пара. Уравнения движения этих компонент имеют следующий вид:

уравнения Эйлера для каждой из компонент:

$$\rho_1 \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho_1 (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\nabla p, \quad \rho_2 \frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + \rho_2 (\vec{U} \cdot \nabla) \vec{U} = -\nabla p;$$

размеры парогазового образования стабилизируются, и только через $\sim 1,5$ мс начинается его медленный распад. Существенно, что при этом не только уменьшаются размеры «пузыря», но и случайным (не повторяющимся от одного эксперимента к другому) образом изменяется его форма. Но даже через 3 мс после начала воздействия лазерного излучения на поверхность металла (то есть через $\sim 1,8$ мс после прекращения воздействия) пароплазменное образование не исчезает.

Следует отметить, что при размещении в схеме экспериментальной установки перед объективом 13 светофильтра КС-17 (область

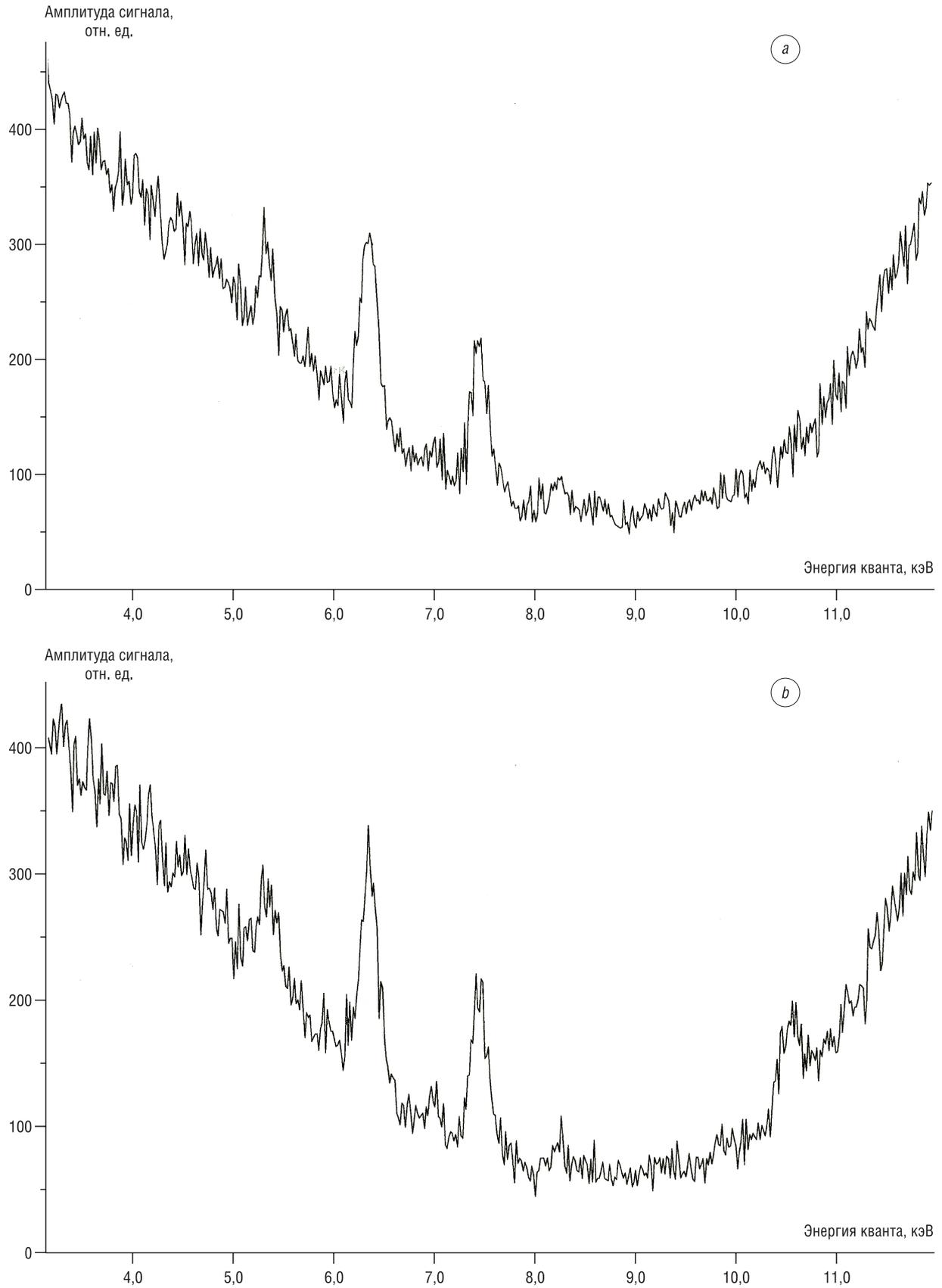


Рис. 6. Рентгенограммы растворов воды, в которых находились образцы при однократном (a) и четырехкратном (b) воздействии на образец лазерных импульсов с энергией 30 Дж
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of water solutions in which the samples were located upon single (a) and four-fold exposure of the sample to laser pulses with an energy of 30 J

уравнения непрерывности для каждой из компонент:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_1 \vec{V}) = A(t) \delta(r - r_0), \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_2 \vec{U}) = B(t) \delta(r - r_b);$$

уравнения состояния для каждой из компонент:

$$p = p_1 + p_2, \quad p_1 = \rho_1 \frac{R_u T}{\mu_1}, \quad p_2 = \rho_2 \frac{R_u T}{\mu_2};$$

уравнения тепломассопереноса для каждой из компонент:

$$\rho_1 c_{p1} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_1 c_{p1} \vec{V} \cdot \nabla T = \operatorname{div}(\alpha_1 \nabla T), \quad \rho_2 c_{p2} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_2 c_{p2} \vec{U} \cdot \nabla T = \operatorname{div}(\alpha_2 \nabla T),$$

которые при сложении дают

$$(\rho_1 c_{p1} + \rho_2 c_{p2}) \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_1 c_{p1} \vec{V} + \rho_2 c_{p2} \vec{U}) \cdot \nabla T = \operatorname{div}((\alpha_1 + \alpha_2) \nabla T).$$

Здесь ρ_1 – плотность газа продуктов абляции, ρ_2 – плотность водяного пара, \vec{V} – скорость течения газа продуктов абляции, \vec{U} – скорость течения водяного пара, $A(t)$ – плотность мощности источника продуктов абляции (временная форма повторяет форму воздействующего импульса), $r = r_0$ – уравнение границы плазменного образования у поверхности мишени, $B(t)$ – плотность мощности источника водяного пара, $r = r_b$ – уравнение границы парогазового пузыря, p_1 – парциальное давление газа продуктов абляции, p_2 – парциальное давление водяного пара, T – температура системы, μ_1 – молярная масса продуктов эрозии, μ_2 – молярная масса водяного пара, R_u – универсальная газовая постоянная, c_{p1} – теплоемкость при постоянном давлении продуктов эрозии, c_{p2} – теплоемкость при постоянном давлении водяного пара, α_1 – коэффициент теплопроводности продуктов эрозии, α_2 – коэффициент теплопроводности водяного пара, h – удельная теплота парообразования воды, p_a – атмосферное давление, M – масса воды в кювете, S_b – площадь поверхности парогазового пузыря, a – ускорение поверхности парогазового пузыря,

$B(t) = D \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) |\nabla T|}{h} \Big|_{r=r_b}$, D – коэффициент, определяющийся исходя из массы водяного пара в момент максимальности размеров пузыря, определяемого по теневым картинам. Значения r_b в различные моменты времени определялись по теневым картинам, подобным приведенным на рис. 5 (как уже указано, они регистрировались через каждые 0,8 мкс). Значения r_0 определялись как радиус светящейся области у поверхности мишени, зарегистрированной при размещении в схеме экспериментальной установки перед объективом I3 светофильтра КС-17.

Решая данную систему уравнений с граничными условиями: $T|r = r_0 = 7000$ К, $T|r = r_b = 373$ К, $V_n|z = 0 = U_n|z = 0 = 0$, $(p - p_a)|r = r_b = a \cdot M/S_b$, получим следующий характер движения парогазовой смеси.

Поток горячих продуктов эрозии эмитируется небольшим плазменным образованием (поперечные размеры потока не превышают диаметра пятна фокусировки излучения) навстречу лазерному лучу. На первой стадии ($t < 10$ мкс) ввиду высоких плотности и температуры продуктов эрозии ($T|r = r_0 = 7000$ К) разлет плазмы подобен наблюдаемому при воздействии лазерного излучения на образец, расположенный в воздухе. Движение продуктов эрозии сверхзвуковое и практически одномерное (вещество радиально разлетается от центра пятна фокусировки излучения). При этом подукты эрозии охлаждаются, испаряя воду. Скорость перемещения границы пароплазменного «пузыря» \vec{U}_b также сверхзвуковая. Из зоны эрозии наблюдается интенсивный вылет капель свинца в конденсированном состоянии.

На второй стадии процесса ($10 \text{ мкс} < t < 50 \text{ мкс}$) движение продуктов эрозии по-прежнему сверхзвуковое. Однако на этой стадии масса водяного пара уже значительно превышает массу продуктов эрозии, содержащихся в «пузыре». Скорость перемещения границы пароплазменного «пузыря» \vec{U}_b становится дозвуковой, скорость течения пара \vec{U} также дозвуковая и существенно меньше \vec{U}_b , но среднее значение $|\vec{U}|$ постепенно увеличивается. Движение содержимого «пузыря» по-прежнему практически одномерное. Часть испаренных продуктов эрозии выходит за пределы «пузыря» и образует водяной гель.

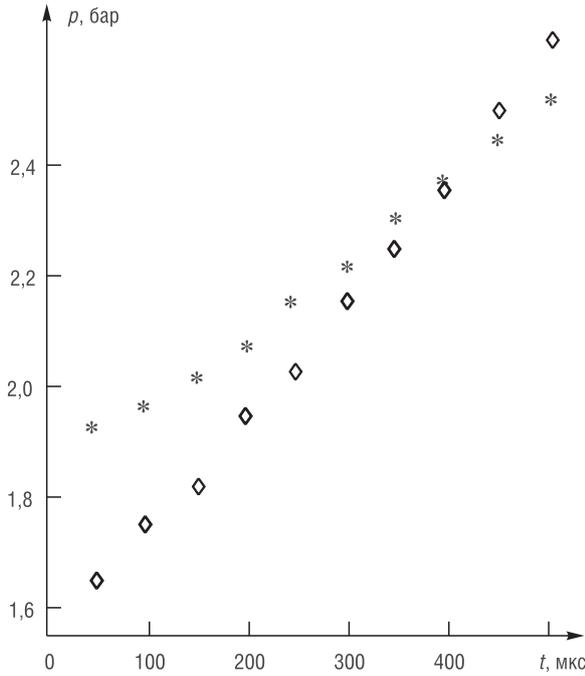


Рис. 7. Зависимости парциального давления газа продуктов абляции (*) и водяного пара (◇) от времени
 Fig. 7. Dependences of the partial pressure of the gas of ablation products (*) and water vapor (◇) on time

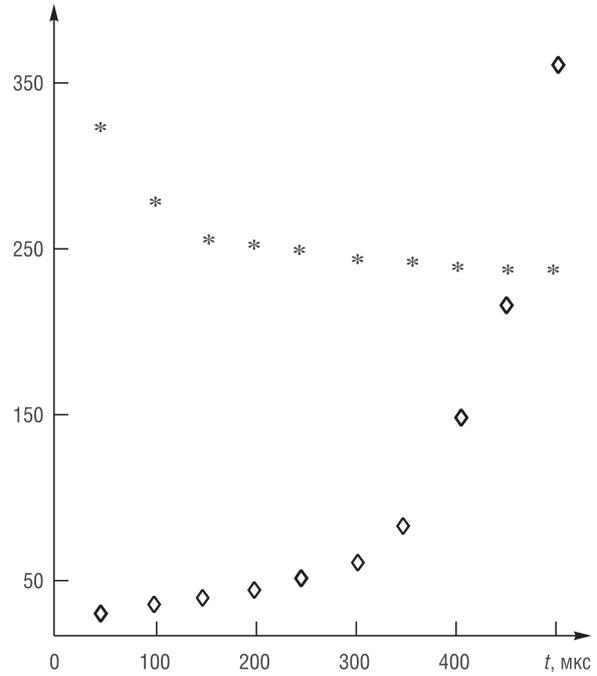


Рис. 8. Зависимости скорости течения газа продуктов абляции (*) и водяного пара (◇) на расстоянии $r = \Delta r/2$ от поверхности парогазового образования от времени
 Fig. 8. Dependences of the flow rate of the gas of ablation products (*) and water vapor (◇) at a distance $r = \Delta r/2$ from the surface of the vapor-gas formation on time

На третьей стадии процесса ($50 \text{ мкс} < t < 500 \text{ мкс}$) скорости всех компонент, наполняющих «пузырь», становятся дозвуковыми. Их перемещение по-прежнему практически одномерное. Система уравнений движения компонент системы допускает линеаризацию.

На рис. 7 и 8 приведены зависимости от времени парциальных давлений газа продуктов абляции p_1 и водяного пара p_2 и скоростей течения газа продуктов абляции \vec{V} и водяного пара \vec{U} соответственно на расстоянии $r = \Delta r/2$ от поверхности «пузыря». Существенно, что в конце рассматриваемой стадии процесса течение водяного пара становится сверхзвуковым, и, следовательно, линеаризация уравнений движения компонент системы становится недопустимой.

На четвертой стадии процесса ($t > 500 \text{ мкс}$) течение водяного пара перестает быть одномерным. Достигнув границы «пузыря», поток водяного пара перемещается по касательной парогазового образования к мишени, достигает ее, идет вдоль мишени к центру вплоть до плазменного образования, нагревается и направляется навстречу лучу лазера вместе с продуктами эрозии. Таким образом, поток водяного пара, идущий к центру кратера, не дает вытекать жидкому металлу из лунки и вспенивает его.

Следует отметить, что при действии на тот же образец одиночного пика лазера ГОР-100М (режим модулированной добротности) длительностью $\sim 1 \text{ мкс}$ с энергией $\sim 1,5 \text{ Дж}$ поверхность кратера оставалась гладкой (рис. 9), подобной представленной на рис. 4, а, но сам кратер был гораздо менее глубоким. При этом в ходе развития парогазового образования наблюдалась только

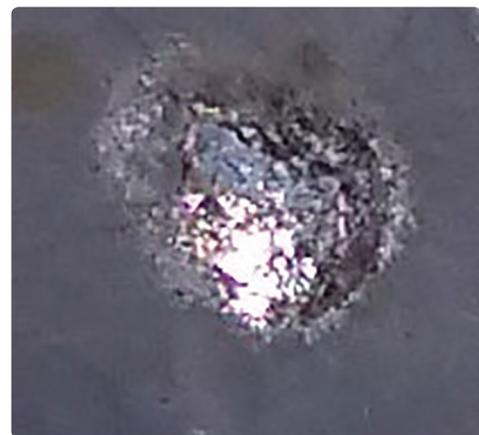


Рис. 9. Фотография кратера, полученного при воздействии на свинцовый образец, расположенный в воде, одиночного лазерного импульса с энергией 1 Дж

Fig. 9. Photo of a crater obtained by exposing a lead sample located in water to a single laser pulse with an energy of 1 J

первая стадия. После завершения роста «пузыря» его размеры медленно уменьшались без существенного изменения формы.

Следовательно, «вспененность» поверхности кратера, которая наблюдалась при воздействии на поверхность металлического образца излучения лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс), появляется только после нарушения одномерности (радиальности) течения пара.

Кроме того, вероятно, на четвертой стадии процесса ($t \geq 500$ мкс) в зоне соприкосновения «прямого» и «обратного» течений пара образуются вихри, которые заполняют почти весь объем «пузыря». Этим объясняется случайный (не повторяющийся от одного эксперимента к другому) характер распада парогазового образования.

Заключение. В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что при использовании излучения лазера ГОР-100М, работающего в режиме свободной генерации (длительность импульса – 1,2 мс, плотность потока $\sim 10^6$ Вт/см²), форма поверхности кратера, формирующегося на поверхности облучаемого образца, расположенного в воде, принципиально отличается от топографии лунки, сформировавшейся в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении (10^5 Па). Показано, что существенное отличие формы поверхности кратера, который сформировался в результате воздействия лазерного импульса с одинаковыми параметрами на одинаковые образцы, окруженные воздухом и водой, определяется принципиально различным характером течения плазмы и парогазовой смеси в указанных случаях.

Полученные результаты могут быть применены на промышленных предприятиях и в организациях, использующих лазерную обработку материалов.

Список использованных источников

1. Гладуш, Г.Г. Особенности сварки металлов излучением импульсно-периодического Nd:YAG-лазера малой мощности / Г.Г. Гладуш, А. Ф. Глова, С. В. Дробязко // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36, № 11. – С. 1080–1082.
2. Лазерная прошивка сверхглубоких микронных отверстий в различных материалах при программируемом управлении параметрами лазерной генерации / Т.Т. Басиев [и др.] // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37, № 1. – С. 99–102.
3. Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции / В.В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35, № 3. – С. 252–256.
4. Вейко, В.П. Лазерная аморфизация стеклокерамик: основные закономерности и новые возможности изготовления микрооптических элементов / В.П. Вейко, К.К. Киеу // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37, № 1. – С. 92–98.
5. Взаимодействие лазерного излучения с металлами / А.М. Прохоров [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 537 с.
6. Барихин, Б.А. Скоростная голографическая киносъемка лазерной плазмы / Б.А. Барихин, А.Ю. Иванов, В.И. Недолугов // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 11. – С. 1477–1480.
7. Вест, Ч. Голографическая интерферометрия / Ч. Вест. – М.: Мир, 1982. – 504 с.
8. Особенности формирования кратера на поверхности металла, облучаемого повторяющимися лазерными импульсами / Н.А. Босак [и др.] // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 27, № 1. – С. 69–72.
9. Spectroscopic characterization of laser ablation in liquids / A. Butsen [et al.] // VII International conference “Plasma physics and plasma technology” (Minsk, September 17–21, 2012): contributed papers: in 2 vol. – Minsk: Kovcheg, 2012. – Vol. 1. – P. 220–223.

References

1. Gladush G. G., Glova A. F., Drobiasko S. V. Peculiarities of metals welding by radiation of pulse-periodical Nd:YAG-laser of small power. *Quantum Electronics*, 2006, vol. 36, no. 11, pp. 1080–1082. <https://doi.org/10.1070/qe2006v-036n11abeh013260>
2. Basiev T. T., Gavrilov A. V., Osiko V. V., Smetanin S. N., Fedin A. V. Laser broaching of super-deep micron apertures in different materials on programed AAA of laser generatio parameters. *Quantum Electronics*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1070/qe2007v037n01abeh013310>
3. Kononenko V. V., Kononenko T. V., Pimenov S. M., Sin’avskiy M. N., Konov V. I., Dausinger F. Pulse duration influence on diamond graphitation during laser ablation process. *Quantum Electronics*, 2005, vol. 35, no. 3, pp. 252–256. <https://doi.org/10.1070/qe2005v035n03abeh002900>
4. Veiko V. P., Kieu K. K. Laser amorphisation of glass-ceramics: main regularities and new possibilities of micro-optical elements production. *Quantum Electronics*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 92–98. <https://doi.org/10.1070/qe2007v037n01abeh008992>
5. Prohorov F. M., Konov V. I., Ursu I., Mihalesku I. N. *Interaction of Laser Radiation with Metals*. Moscow, Nauka Publ., 1982. 537 p. (in Russian).

6. Barihin B. A., Ivanov A. Yu., Nedolugov V. I. Fast holographic filming of laser plasma. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1990, vol. 20, no. 11, pp. 1386–1388. <https://doi.org/10.1070/qe1990v020n11abeh007538>

7. Vest Ch. *Holographic Interferometry*. Moscow, Mir Publ., 1982. 504 p. (in Russian).

8. Bosak N. A., Vasiliev S. V., Ivanov A. Yu., Min'ko L. Ya., Nedolugov V. I., Chumakov A. N. Characteristic features of the formation of a crater on the surface of a metal irradiated with repeated laser pulses. *Quantum Electronics*, 1999, vol. 29, no. 4, pp. 351–354. <https://doi.org/10.1070/qe1999v029n04abeh001486>

9. Butsen A., Burakov V., Kiris V., Tarasenko N. Spectroscopic characterization of laser ablation in liquids. *VII International Conference "Plasma physics and plasma technology" (Minsk, September 17–21, 2012). Contributed papers. Volume 1*. Minsk, Kovcheg Publ., 2012, pp. 220–223.

Информация об авторах

Васильев Сергей Валерьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры электротехники и электроники, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: s.v.vasiliev@inbox.ru

Иванов Алексей Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и теплотехники, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: ion_ne@mail.ru

Копыцкий Андрей Витальевич – магистр естественных наук, преподаватель кафедры медицинской и биологической физики, Гродненский государственный медицинский университет (ул. Горького, 70, 230029, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: Andrey_Cop@tut.by

Ситкевич Анастасия Леонидовна – магистр физико-математических наук, аспирант физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: girl-physicist@mail.ru

Information about the authors

Sergey V. Vasiliev – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Electrical Engineering and Electronics, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: s.v.vasiliev@inbox.ru

Aleksey Yu. Ivanov – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Theoretical Physics and Heat Engineering, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: ion_ne@mail.ru

Andrey V. Kopytskiy – Master of Sciences, Lecturer of the Department of Medical and Biological Physics, Grodno State Medical University (70, Gorky Str., 230029, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: Andrey_Cop@tut.by

Anastasiya L. Sitkevich – Master of Physics and Mathematics, Postgraduate Student of the Faculty of Physics and Technology, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: girl-physicist@mail.ru

Р. Е. Первенёнок, А. Л. Сицко

Военная академия Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь

ФАЗОВАЯ синхронизация в системе коррекции параметров питающего напряжения методом адаптивной фильтрации

Аннотация. Рассмотрена адаптивная фазовая автоподстройка частоты, которая позволяет улучшить стабильность синхронизации активного фильтра, добиться качественной компенсации высших гармонических составляющих тока, потребляемого автономными объектами. Следовательно, применение такого активного фильтра существенно улучшит качества электроэнергии и нормальное безаварийное функционирование оборудования в целом. Система управления с адаптивной фазовой автоподстройкой частот имеет достоинства, выражаемые в надежной и эффективной системе управления, дает возможность оперативно реагировать на динамические изменения нагрузки, что характерно для работы функционального оборудования автономных объектов. Система управления становится в более гибкой, надежной, эффективной и обеспечивает получение мгновенного значения тока компенсации по измеренным значениям кривой тока нагрузки. Вычисления возможно проводить в режиме реального времени. Алгоритмы LMS, NLMS, RLS рассмотрены в качестве настройки весовых коэффициентов адаптивной фазовой автоподстройки частоты в системе коррекции параметров питающего напряжения. На основе имитационного моделирования алгоритмов, проведенного в среде MATLAB, сделан сравнительный анализ их эффективности. Показано, что наивысшее качество подавления и минимальное время переходного процесса имеет алгоритм NLMS. Этот алгоритм работает в режиме реального времени и рекомендуется для применения в системе коррекции показателей питающего напряжения.

Ключевые слова: система автономного электроснабжения, автономный объект, система управления, устройство синхронизации, активный фильтр, адаптивная фазовая автоподстройка частоты

Для цитирования: Первенёнок, Р. Е. Фазовая синхронизация в системе коррекции параметров питающего напряжения методом адаптивной фильтрации / Р. Е. Первенёнок, А. Л. Сицко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 212–219. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-212-219>

Roman E. Pervianenak, Alexander L. Sitsko

Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

PHASE SYNCHRONIZATION IN THE SYSTEM OF SUPPLY VOLTAGE PARAMETERS CORRECTION BY THE ADAPTIVE FILTRATION METHOD

Abstract. An adaptive phase-locked loop is considered, which makes it possible to improve the stability of synchronous active filters, to achieve compensation for high-quality harmonic components of the current consumed by autonomous objects. Therefore, the use of such an active filter will improve the power quality and the normal trouble-free operation of the equipment in general. A control system with an adaptive phase-locked loop often has the advantages of a reliable and efficient control system. It makes it possible to quickly respond to dynamic changes in the load, which is typical for the operation of functional equipment of autonomous objects. The control system becomes more flexible, reliable, efficient and provides an instantaneous value of the compensation current from the measured values of the load current curve. Calculations can be carried out in real time. LMS, NLMS, RLS algorithms are considered as adjusting the weighted adaptive phase-locked loop in the system for correcting the supply voltage parameters. Based on the simulation of algorithms carried out in the MATLAB environment, a comparative analysis of their effectiveness is made. It is shown that the NLMS algorithm has the highest suppression quality and minimum transient time. The NLMS algorithm works in real time and is recommended for use in the supply voltage correction system.

Keywords: autonomous power supply system, autonomous object, control system, synchronization device, active filter, adaptive phase-locked loop

For citation: Pervianenak R. E., Sitsko A. L. Phase synchronization in the system of supply voltage parameters correction by the adaptive filtration method. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 212–219 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-212-219>

Введение. Система автономного электроснабжения (САЭС) является неотъемлемой частью автономных объектов (АО). Ее задачей как функциональной системы АО является бесперебойное обеспечение потребителей электрической энергией с требуемым качеством во всех режимах работы.

В состав функционального оборудования АО входят электрические нагрузки (ЭН) с нелинейной вольтамперной характеристикой. Главная особенность таких ЭН – потребление несинусоидального тока. При сравнимых мощностях САЭС переменного тока и импульсной (нелинейной) нагрузки искажается форма синусоидального напряжения. Данные искажения оказывают отрицательное влияние на функциональное оборудование АО, что выражается в сокращении срока службы изоляции электрических машин и аппаратов электрооборудования, в снижении коэффициента мощности и электромагнитного момента на валу асинхронных двигателей и др. [1].

Современная силовая электроника позволяет создавать системы коррекции качества питающего напряжения на основе параллельных активных фильтров (АФ) [2]. Принцип действия АФ основан на анализе гармоник тока или напряжения нелинейной нагрузки и генерации в систему электроснабжения САЭС таких же гармоник тока или напряжения, но с противоположной фазой. При этом контроль показателей качества электрической энергии, измерение активной и реактивной мощности требуют синхронизации. Для синхронизации используется напряжение, которое может быть искажено из-за наличия гармоник, коммутационных помех и др.

Синхронизацию чаще всего выполняют по сигналу основной частоты прямой последовательности. Эту задачу решают, применяя фильтры низких частот [3, 4], фильтр Калмана [5], системы фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) [6]. Однако эти подходы имеют ряд недостатков, не позволяющих их применять при дисбалансе нагрузки между фазами, гармонических искажений, вариации частоты.

Повышение эффективности устройства синхронизации в системе управления активно-го фильтра. В статье предлагается рассмотреть процесс адаптивной синхронизации в системе управления (СУ) АФ, который позволяет функционировать АФ в режиме реального времени при изменении характеристик нелинейной нагрузки.

В большинстве случаев устройство синхронизации (УС) находится вне замкнутого контура регулирования СУ АФ, и поэтому любой дестабилизирующий фактор, изменяющий напряжение САЭС, приводит к отклонению ее выходных характеристик. Если АОВ работает от промышленной сети «большой» мощности (минимальные искажения и стабильные параметры сети), то в этом случае можно получить устойчивый неискаженный сигнал синхронизации. Однако в случае сети «малой» мощности, которой в большинстве практических случаев является САЭС АОВ, получение неискаженного сигнала синхронизации является достаточно сложной задачей, так как такой сигнал должен точно совпадать по фазе с первой гармоникой напряжения САЭС.

Первые устройства синхронизации строились по разомкнутому принципу и представляли собой последовательное включение, например, апериодического фильтра первого порядка и релейного элемента с симметричными относительно нулевого уровня порогами переключения [7]. Главным недостатком подобных УС является то, что в них заданный угол синхронизации существенно меняется при отклонении амплитуды и частоты напряжения сети [8], что неизбежно приводит к аварийным ситуациям и сбоям в работе не только силовых АФ, но и в целом оборудования АО.

Применение полосовых фильтров, которые выделяют полезную составляющую частоты напряжения сети без фазового сдвига, может быть эффективно при работе АФ в сети «малой» мощности. Однако основным недостатком этих схем является генерирование ими неканонических гармоник, вызывающих проблемы гармонической неустойчивости [9]. Поэтому полосовые фильтры в системах управления АФ не используются. В связи с этим для улучшения качества сигнала синхронизации в САЭС предлагается воспользоваться ФАПЧ на основе адаптивной фильтрации (АФАПЧ). Составной частью адаптивного фильтра, которая отвечает за изменение его параметров, является применяемый алгоритм адаптации.

Существует множество алгоритмов, различающихся быстротой сходимостью и вычислительной сложностью. Нами проведен сравнительный анализ трех алгоритмов: LMS, NLMS, RLS. В качестве критериев сравнения были выбраны коэффициент подавления помехи, скорость сходимости к установившемуся режиму и вычислительная сложность [11].

Принцип действия АФАПЧ состоит в подстройке тактовой частоты системы под частоту основной гармоники сети. При этом такой подход основан на преобразованиях Парка–Горева и Кларка, часто используемых для управления компенсаторами реактивной мощности [10].

Преобразования Парка–Горева и Кларка лежат в основе теории «мгновенной мощности», которая обосновывает возможность использования системы ФАПЧ вместо отдельной системы синхронизации [10]. Однако при наличии высших гармоник и шумов в сигналах токов и напряжений требуется, чтобы преобразования Парка–Горева были синхронизированы как по фазе, так и по частоте с фазными напряжениями сети.

Математическая модель АФАПЧ. Известно, что система ФАПЧ состоит из следующих элементов: фазового детектора (ФД), фильтра низких частот (ФНЧ) и управляемого генератора (УГ). Структура ФАПЧ представлена на рис. 1. На ФД поступают входные сигналы и сигналы с выхода УГ. ФД сравнивает фазы сигнала измерительной системы САЭС и УГ, и на его выходе формируется сигнал ошибки.

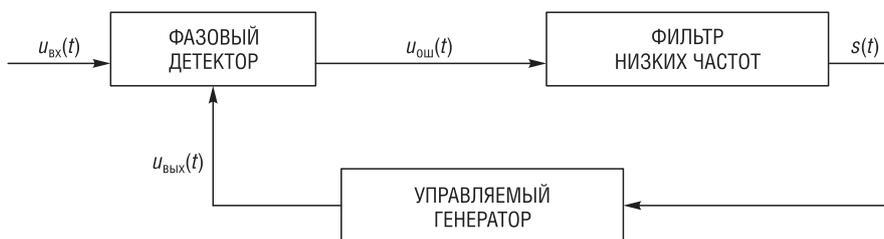


Рис. 1. Структурная схема системы фазовой автоподстройки частоты: $u_{вх}(t)$ – входной сигнал; $u_{вых}(t)$ – выходной сигнал управляемого генератора; $u_{ош}(t)$ – сигнал, пропорциональный разности фаз сигнала $u_{вх}(t)$ и $u_{вых}(t)$; $s(t)$ – выходной сигнал фильтра низких частот, предназначенный для управления частотой управляемого генератора

Fig. 1. Block diagram of the phase-locked loop system: $u_{вх}(t)$ – input signal; $u_{вых}(t)$ – output signal of the controlled generator; $u_{ош}(t)$ – signal proportional to the phase difference of the signal $u_{вх}(t)$ and $u_{вых}(t)$; $s(t)$ – the output signal of the low-pass filter, designed to control the frequency of the controlled generator

Для повышения эффективности работы системы ФАПЧ в условиях нестационарности входных воздействий предложена система АФАПЧ [13], в которой ФД синтезирован на основе алгоритма адаптивной фильтрации. Для повышения качества регулирования схемы, уменьшения ошибки регулирования и времени переходного процесса вместо ФНЧ использован пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор (ПИД-регулятор).

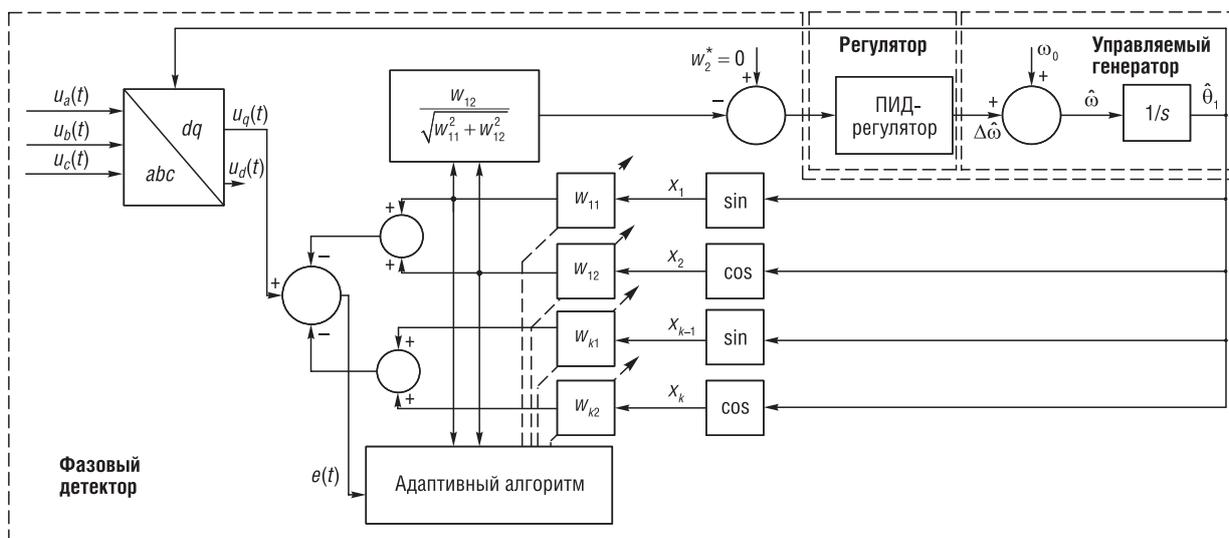


Рис. 2. Схема системы адаптивной фазовой автоподстройки частоты

Fig. 2. Diagram of the adaptive phase-locked loop

Рассмотрим процедуру синтеза системы АФАПЧ с алгоритмами LMS, NLMS, RLS, которая заключается в нахождении коэффициентов вектора весов, минимизирующего фазового сигнала рассогласования между сигналами на входе ФД и сигналами на выходе УГ [13].

После преобразования Парка–Горева и Кларка сигнал напряжения сети можно представить в виде ряда Фурье:

$$U_q(t) = U_1 \sin(\omega_0 t + \varphi_1) + \sum_{n=2}^N U_n \sin(n\omega_0 t + \varphi_n), \quad (1)$$

где $U_q(t)$ – напряжение на входе ФД; U_1 и U_n – амплитуда первой и n -й гармоники соответственно; φ_1 и φ_n – начальная фаза первой и n -й гармоники соответственно; ω_0 – угловая частота сети; N – количество гармоник.

Фазовый угол первой гармоники φ_1 напряжения сети определяется по формуле

$$\varphi_1 = \theta_1 + \Delta\theta_1, \quad (2)$$

где θ_1 и $\Delta\theta_1$ представляют оцененный фазовый угол напряжения основной гармоники напряжения и ошибку оценивания соответственно.

Тогда гармонический компонент n -го порядка можно представить следующим образом:

$$n\omega_0 t + \varphi_n = n(\omega_0 t + \theta_1) + \varphi_n - n\theta_1 = n(\omega_0 t + \theta_1) + n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1). \quad (3)$$

Подставив выражение (2) и (3) в выражение (1), получаем:

$$U_q(t) = U_1 \cos(\Delta\theta_1) \sin(\omega_0 t + \theta_1) + U_1 \sin(\Delta\theta_1) \cos(\omega_0 t + \theta_1) + \sum_{n=2}^N \left\{ U_n [\cos(n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1)) \sin(n(\omega_0 t + \theta_1))] + \right. \\ \left. + \sin(n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1)) \cos(n(\omega_0 t + \theta_1)) \right\}. \quad (4)$$

Напряжение $U_q(t)$ (4) представим в виде произведения двух векторов: вектора тригонометрических функций X и вектора весов W :

$$W = [U_1 \cos(\Delta\theta_1), U_1 \sin(\Delta\theta_1), \dots, U_n \cos(n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1)), U_n \sin(n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1))]^T; \quad (5)$$

$$X = [\sin(\omega_0 t + \theta_1), \cos(\omega_0 t + \theta_1), \dots, \sin[n(\omega_0 t + \theta_1)], \cos[n(\omega_0 t + \theta_1)]]^T. \quad (6)$$

Тогда уравнение (4) примет следующий вид:

$$U_q = W^T X, \quad (7)$$

где U_q – оценка выходного напряжения.

Обозначим составляющие вектора весов $w_{11} = U_1 \cos(\Delta\theta_1)$, $w_{12} = U_1 \sin(\Delta\theta_1), \dots$, $w_{k1} = U_n \cos(n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1))$, $w_{k2} = U_n \sin(n\Delta\theta_1 + (\varphi_n - n\varphi_1))$, тогда

$$W = [w_{11}, w_{12}, \dots, w_{n1}, w_{n2}]^T. \quad (8)$$

Пусть W_k обозначает вектор весовых коэффициентов системы АФАПЧ на k -м шаге, а W_{k+1} – вектор весовых коэффициентов на $(k+1)$ -шаге. Тогда размер шага весовых коэффициентов

$$\delta W_{k+1} = W_{k+1} - W_k. \quad (9)$$

Для каждой пары (X, U_q) существует по крайней мере один вектор весовых коэффициентов W_{k+1} такой, что выполняется следующее условие:

$$U_{qk} = W_{k+1}^+ X_k, \quad (10)$$

где W_{k+1}^+ – эрмитово сопряженная матрица.

Ошибка оценки алгоритмов формулируется в соответствии с выражением

$$e_k = U_{qk} - \hat{W}_k^+ X_k. \quad (11)$$

Особенности вычислительных процедур алгоритмов [13, 15] LMS, NLMS и RLS и их вычислительная сложность сведены в таблицу.

Характеристики адаптивных алгоритмов
Characteristics of adaptive algorithms

Алгоритм	Вычислительная процедура (k – число итераций)	Вычислительная сложность
Наименьших средних квадратов (LMS)	$\hat{W}_{k+1} = \hat{W}_k + \eta e_k X_k$	2N сложений, 2N умножений
Нормализованный средних квадратов (NLMS)	$\hat{W}_{k+1} = \hat{W}_k + \frac{\eta}{\delta^2 + X_k^+ X_k} X_k e_k$	3N сложений, 3N умножений, деление
Рекурсивный наименьших квадратов (RLS)	$\hat{W}_{k+1} = \hat{W}_k + g_k e_k$ $g_k = \frac{R_k^{-1} X_k}{\lambda + R_k^{-1} X_k^+ X_k}$ $R_{k+1}^{-1} = \lambda^{-1} [R_k^{-1} - g_k X_k^+ R_k^{-1}]$	$2N^2 + 3N$ сложений, $3N^2 + 3N$ умножений, деление

Примечание: λ – коэффициент забывания, η – шаг сходимости, R_k^{-1} – матрица, вычисляемая рекурсивно на каждой итерации, g_k – вектор коэффициентов Калмана, являющийся по существу набором переменных шагов сходимости для каждого весового коэффициента, δ^2 – малое действительное число, $\delta^2 \geq 0, 01\sigma_x^2$, σ_x^2 – дисперсия входного сигнала адаптивного фильтра.

Входной сигнала для ПИД-регулятора АФАПЧ принимает значение

$$U_{\text{вх ПИД}} = \frac{w_{12}}{\sqrt{w_{11}^2 + w_{12}^2}} = \frac{U_1 \sin(\Delta\theta_1)}{\sqrt{U_1^2 \sin^2(\Delta\theta_1) + U_1^2 \cos^2(\Delta\theta_1)}} = \sin(\Delta\theta_1). \quad (11)$$

Исследование модели системы АФАПЧ. Для моделирования работы адаптивных алгоритмов в АФАПЧ был использован программный комплекс MATLAB [14].

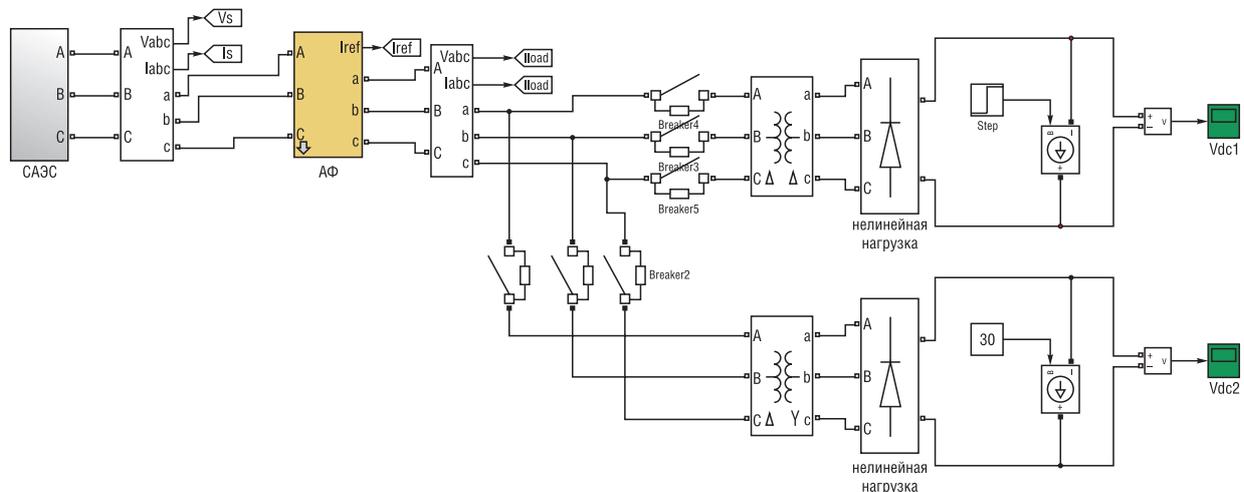


Рис. 3. Имитационная модель активного фильтра с нелинейной нагрузкой
 Fig. 3. Simulation model of an active filter with a non-linear load

Моделирование выполнено при следующих условиях:

- 1) При подключении нелинейной нагрузки в промежутке времени 0,1–0,8 с происходит провал напряжения в 20 В (рис. 4).
- 2) Число весовых коэффициентов 32, шаг сходимости LMS-алгоритма $\eta = 0,1$, NLMS-алгоритма $\eta = 0,35$; коэффициент забывания в RLS-алгоритме $\lambda = 1$, начальные значения векторов нулевые [11].
- 3) Коэффициенты ПИД-регулятора K_p, K_i, K_d равны значениям 300, 10000 и 1 соответственно.

Как видно из рис. 5, RLS-алгоритм и LMS-алгоритм будут сходиться после 100-й итерации, NLMS-алгоритм сходится на 60-й итерации.

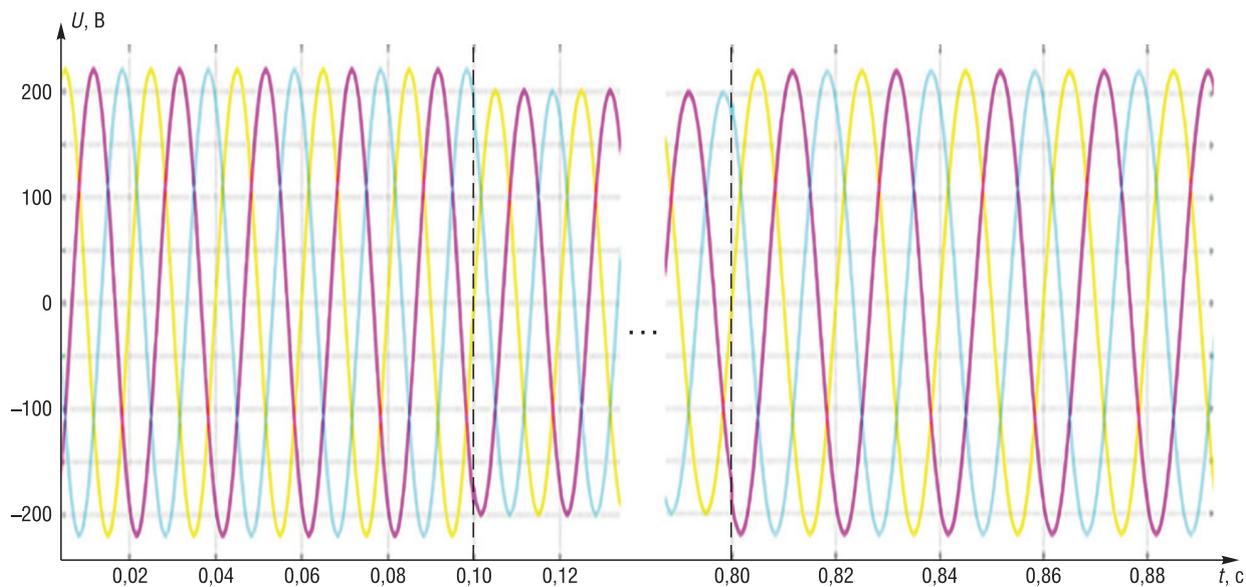


Рис. 4. График изменения напряжения при подключении нелинейной нагрузки
 Fig. 4. The graph of voltage changes when connecting a non-linear load

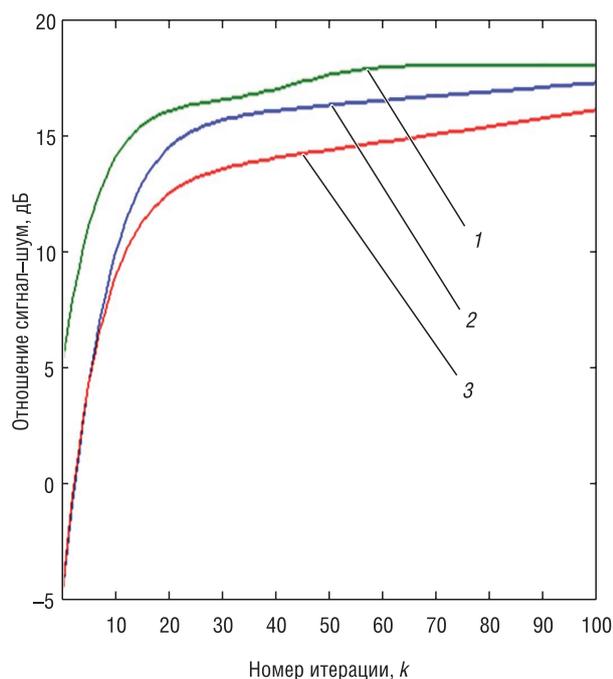


Рис. 5. Зависимость сигнал-шум от номера итерации:
 1 – NLMS, 2 – LMS, 3 – RLS
 Fig. 5. Signal-to-noise versus iteration number: 1 – NLMS, 2 – LMS, 3 – RLS

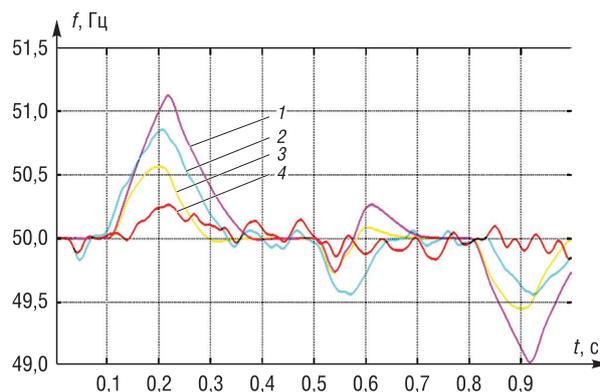


Рис. 6. График изменения частоты сети от времени:
 1 – изменение частоты сети; 2 – изменение частоты фазовой автоподстройки частоты на основе адаптивной фильтрации с RLS; 3 – изменение частоты фазовой автоподстройки частоты на основе адаптивной фильтрации с LMS; 4 – изменение частоты фазовой автоподстройки частоты на основе адаптивной фильтрации с NLMS
 Fig. 6. Schedule of network frequency change from time to time: 1 – network frequency change; 2 – changing the frequency of the phase-locked loop based on adaptive filtering with RLS; 3 – changing the frequency of the phase-locked loop based on adaptive filtering with LMS; 4 – changing the frequency of the phase-locked loop based on adaptive filtering with NLMS

Из рис. 6 видно, что при изменении частоты сети относительно $f = 50$ Гц в диапазоне $\pm 1,2$ Гц соответствующие изменения соответствуют в АФАПЧ с RLS $\pm 0,9$ Гц, в АФАПЧ с LMS $\pm 0,6$ Гц, в АФАПЧ с NLMS $\pm 0,2$ Гц. Изменение частоты в АФАПЧ с NLMS имеет наименьшее значение, что соответствует ГОСТ 32144–2013.

Заклучение. На основе имитационного моделирования алгоритмов адаптации LMS, NLMS и RLS в среде MATLAB сделан сравнительный анализ их эффективности. Показано, что наивысшее качество подавления и лучшую сходимость имеет алгоритм NLMS. Данный алгоритм имеет промежуточную вычислительную сложность (между LMS и RLS), работает в режиме реального времени, поэтому может быть рекомендован для коррекции показателей питающего напряжения.

Список использованных источников

1. Электромагнитная совместимость потребителей / И. В. Жежеленко [и др.]. – М.: Машиностроение, 2012. – 351 с.
2. Зиновьев, Г. С. Силовая электроника / Г. С. Зиновьев. – 5-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2012. – 667 с.
3. Grid Synchronization Method Based on a Quasi-Ideal Low-Pass Filter Stage and a Phase-Locked Loop / E. Robles [et al.] // IEEE Power Electronics Specialists Conference, Jun. 15–19, 2008, Rhodes, Greece, p. 4056–4061. <https://doi.org/10.1109/pesc.2008.4592588>
4. Hsieh, G. Phase-Locked Techniques – A Survey / G. Hsieh, J. Hung // IEEE Transaction on Industrial Electronics. – 1996. – Vol 43, №6. – P. 609–615. <https://doi.org/10.1109/41.544547>
5. Design and Operation of a Phase-Locked Loop with Kalman Estimator-Based Filter for Single-Phase Applications / K. Brabandere [et al.] // IECON 2006 – 32nd Annual Conference on IEEE Industrial Electronics, p. 525–530. <https://doi.org/10.1109/iecon.2006.348099>
6. Jovcic, J. Phase Locked Loop System for FACTS / J. Jovcic // IEEE Transaction on Power Systems. – 2003. – Vol. 18, №3. – P. 1116–1124. <https://doi.org/10.1109/tpwrs.2003.814885>
7. Борисов, П. А. Синхронизация трехфазных активных выпрямителей напряжения с питающей сетью / П. А. Борисов, Н. А. Поляков // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012. – №4 (80). – С. 55–60.
8. Kaura, V. Operation of a phase locked loop system under distorted utility conditions / V. Kaura, V. Blasko // IEEE Transactions on Industry Application. – 1997. – Vol. 33, iss. 1. – P. 58–63. <https://doi.org/10.1109/28.567077>
9. Chung, S.-K. Phase-locked loop for grid connected three-phase power conversion systems / S.-K. Chung. // IEEE Proceeding Electric Power Application. – 2000. – Vol. 147, iss. 3. – P. 213–219. <https://doi.org/10.1049/ip-epa:20000328>
10. Чижима, С. Н. Совершенствование методов и средств контроля качества электроэнергии и составляющих мощности в электроэнергетических системах с тяговой нагрузкой: дис. ... д-ра техн. наук: 05.14.02 / С. Н. Чижима. – Новосибирск, 2014. – 367 л.
11. Джиган, В. И. Адаптивная фильтрация сигналов: теория и алгоритмы / В. И. Джиган. – М.: Техносфера, 2013. – 528 с.
12. Akagi, H. Generalized Theory of the Instantaneous Reactive Power in Three-Phase Circuits / H. Akagi, Y. Kanazawa, A. Nabae // IPEC'83 – Int. Power Electronics Conf. – Tokyo, 1983. – P. 1375–1386.
13. Han, Y. A novel harmonic-free power factor corrector based on T-type APF with adaptive linear neural network (ADALINE) control / Y. Han, M. M. Khan, C. Chen // Simulation Modeling Practice & Theory. – 2008. – Vol. 16, №9. – P. 1215–1238. <https://doi.org/10.1016/j.simpat.2008.06.002>
14. Дьяконов, В. MATLAB. Обработка сигналов и изображений / В. Дьяконов. – СПб.: Питер, 2002. – 608 с.
15. Бычков, Б. И. Синхронизация трехфазных активных выпрямителей напряжения с питающей сетью / Б. И. Бычков, А. С. Романовский, В. Я. Хартонов // Радиооптика. – 2016. – №5. – С. 11–25.

References

1. Zhezhenko I. V., Shidlovskii A. K., Pivnyak G. G., Saenko Yu. L., Noiberger N. A. *Electromagnetic Compatibility of Consumers*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2012. 351 p. (in Russian).
2. Zinov'ev G. S. *Power Electronics*. 5th ed., rev. and add. Moscow, Jurajt Publ., 2012. 667 p. (in Russian).
3. Robles E., Ceballos S., Pou J., Zaragoza J., Gabiola I. Grid Synchronization Method Based on a Quasi-Ideal Low-Pass Filter Stage and a Phase-Locked Loop. *IEEE Power Electronics Specialists Conference, Jun. 15–19, 2008, Rhodes, Greece*, pp. 4056–4061. <https://doi.org/10.1109/pesc.2008.4592588>
4. Hsieh G., Hung J. Phase-Locked Techniques – A Survey. *IEEE Transaction on Industrial Electronics*, 1996, vol. 43, no. 6, pp. 609–615. <https://doi.org/10.1109/41.544547>
5. Brabandere K., Loix T., Engelen K., Bolsens B., Van den Keybus J., Driesen J., Belmans R. Design and Operation of a Phase-Locked Loop with Kalman Estimator-Based Filter for Single-Phase Applications. *IECON 2006 – 32nd Annual Conference on IEEE Industrial Electronics*, pp. 525–530. <https://doi.org/10.1109/iecon.2006.348099>
6. Jovcic J. Phase Locked Loop System for FACTS. *IEEE Transaction on Power Systems*, 2003, vol. 18, no. 3, pp. 1116–1124. <https://doi.org/10.1109/tpwrs.2003.814885>
7. Borisov P. A., Poljakov N. A. Synchronization of three-phase active voltage rectifiers with the mains. *Nauchno-tehnicheskii vestnik informacionnyh tehnologii, mehaniki i optiki = Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2012, no. 4 (80), p. 55–60 (in Russian).
8. Kaura V., Blasko V. Operation of a phase locked loop system under distorted utility conditions. *IEEE Transactions on Industry Application*, 1997, vol. 33, iss. 1, pp. 58–63. <https://doi.org/10.1109/28.567077>

9. Chung, S.-K. Phase-locked loop for grid connected three-phase power conversion systems. *IEEE Proceeding Electric Power Application*, 2000, vol. 147, iss. 3, pp. 213–219. <https://doi.org/10.1049/ip-epa:20000328>
10. Chizhima S.N. *Improvement of Methods and Means of Quality Control of Electricity and Power Components in Electric Power Systems with Traction Load*. Novosibirsk, 2014. 367 p. (in Russian).
11. Dzhigan V.I. *Adaptive Signal Filtering: Theory and Algorithms*. Moscow, Tehnosfera Publ., 2013. 528 p. (in Russian).
12. Akagi H., Kanazawa Y., Nabae A. Generalized Theory of the Instantaneous Reactive Power in Three-Phase Circuits. *IPEC'83 – International Power Electronics Conference*. Tokyo, 1983, pp. 1375–1386.
13. Han Y., Khan M. M., Chen C. A novel harmonic-free power factor corrector based on T-type APF with adaptive linear neural network (ADALINE) control. *Simulation Modeling Practice & Theory*, 2008, vol. 16, iss. 9, pp. 1215–1238. <https://doi.org/10.1016/j.simpat.2008.06.002>
14. D'yakonov V. *MATLAB. Signal and Image Processing*. St. Petersburg, Piter Publ., 2002. 608 p. (in Russian).
15. Bychkov B. I., Romanovskii A. S., Hartonov V. Ja. Synchronization of three-phase active voltage rectifiers with the mains. *Radiooptika [Radio Optics]*, 2016, no. 5, pp. 11–25 (in Russian).

Информация об авторах

Первенёнок Роман Евгеньевич – магистр технических наук, адъюнкт кафедры электротехники и систем электропитания, Военная академия Республики Беларусь (пр. Независимости, 220, 220057, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ronnn.08@mail.ru

Сицко Александр Леонидович – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры электротехники и систем электропитания, Военная академия Республики Беларусь (пр. Независимости, 220, 220057, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Roman E. Pervenyonok – Master of Engineering, Adjunct of the Department of Electrical Engineering and Power Supply Systems, Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ronnn.08@mail.ru

Alexander L. Sitsko – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Professor of the Department of Electrical Engineering and Power Supply Systems, Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus).

Э. К. Бучилко

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ВНЕШНИЙ ТЕПЛООБМЕН В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ КВАЗИБИДИСПЕРСНОМ ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ

Аннотация. Приведены результаты экспериментального исследования внешнего теплообмена с трубным пучком в псевдоожигенном бидисперсном слое с выраженной бимодальностью распределения частиц по размерам. Установлены зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости фильтрации воздуха, влияние массовой доли крупных частиц в смеси на максимальный коэффициент теплоотдачи. Получена интерполяционная зависимость для расчета оптимальной скорости фильтрации исследуемых смесей. В качестве эквивалентного диаметра при расчете теплоотдачи рекомендовано использовать среднеповерхностный диаметр частиц полидисперсной смеси. Разработана методика расчета максимального коэффициента теплоотдачи и оптимальной скорости фильтрации для квазидисперсного кипящего слоя. Метод основан на использовании коэффициентов теплоотдачи и оптимальных скоростей фильтрации отдельных составляющих бидисперсной смеси. Получены уравнения для расчета максимального коэффициента теплоотдачи и оптимальной скорости фильтрации в бидисперсной смеси.

Ключевые слова: теплообмен, кипящий слой, бидисперсный слой, эквивалентный диаметр, максимальный коэффициент теплоотдачи, оптимальная скорость фильтрации

Для цитирования. Бучилко, Э.К. Внешний теплообмен в псевдоожигенном квазидисперсном зернистом слое / Э.К. Бучилко // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 220–226. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-220-226>

Eduard K. Buchilko

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus.

EXTERNAL HEAT-EXCHANGE IN A QUASI-BIDISPERSE GRANULAR FLUIDIZED BED

Abstract. This paper presents the results of an experimental study of the external heat-exchange with a tube bundle in a bidisperse fluidized bed with marked bimodality of particle size distribution. The dependence of the maximum heat-transfer coefficient on the rate of air filtration was determined. The influence of the mass fraction of large particles on the heat-transfer coefficient in a mixture has been established. An interpolation dependence for calculating the optimal filtration rate of the investigated mixtures has been obtained. It is recommended to use the average surface diameter of the polydisperse particles mixture as the equivalent diameter when calculating the heat-exchange. A method for calculating the maximum heat-transfer coefficient and the optimal filtration rate for a quasi-bidisperse fluidized bed has been developed. The method is based on the use of heat transfer coefficients and optimal filtration rates of individual components of the bidisperse mixture. The equations for calculating the maximum heat-transfer coefficient and the optimal filtration rate in the bidisperse mixture has been obtained.

Keywords: heat-exchange, fluidized bed, bidisperse bed, equivalent diameter, maximum heat-transfer coefficient, optimal filtration rate

For citation: Buchilko E. K. External heat-exchange in a quasi-bidisperse granular fluidized bed. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 220–226 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-220-226>

Введение. Техника псевдоожигения, как известно, получила широкое распространение в различных отраслях промышленности. Псевдоожигенный (кипящий) слой твердых частиц обладает такими уникальными свойствами, как высокие коэффициенты теплопроводности, высокая изотермичность слоя и практически идеальное перемешивание твердой фазы. Высокие коэффициенты теплообмена с погруженными поверхностями и стенками аппарата значительно упрощают организацию отвода и подвода тепла [1].

В последние годы появился интерес к использованию технологии псевдооживления для термической переработки различных видов биоотходов (торрефикация, газификация, сжигание). В таких процессах кипящий слой зачастую представляет собой смесь двух полидисперсных сортов частиц, которые могут существенно отличаться формой, размерами и плотностью: частиц инерта размером порядка $0,2 \div 2,0$ мм и частиц перерабатываемого материала. Данный кипящий слой условно можно назвать квазибидисперсным. Смеси частиц разного размера и плотности – особый класс зернистых слоев, гидродинамика и теплообмен в которых изучен недостаточно.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование внешнего теплообмена псевдооживленного полидисперсного слоя с погруженным горизонтальным пучком труб при различных массовых соотношениях компонентов, составляющих слой.

Методика исследования. Исследование теплообмена полидисперсного слоя частиц с трубным пучком выполнено на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1. Основным элементом экспериментальной установки является прозрачная цилиндрическая камера псевдооживленного (кипящего) слоя (КС) диаметром 172/180 мм, выполненная из

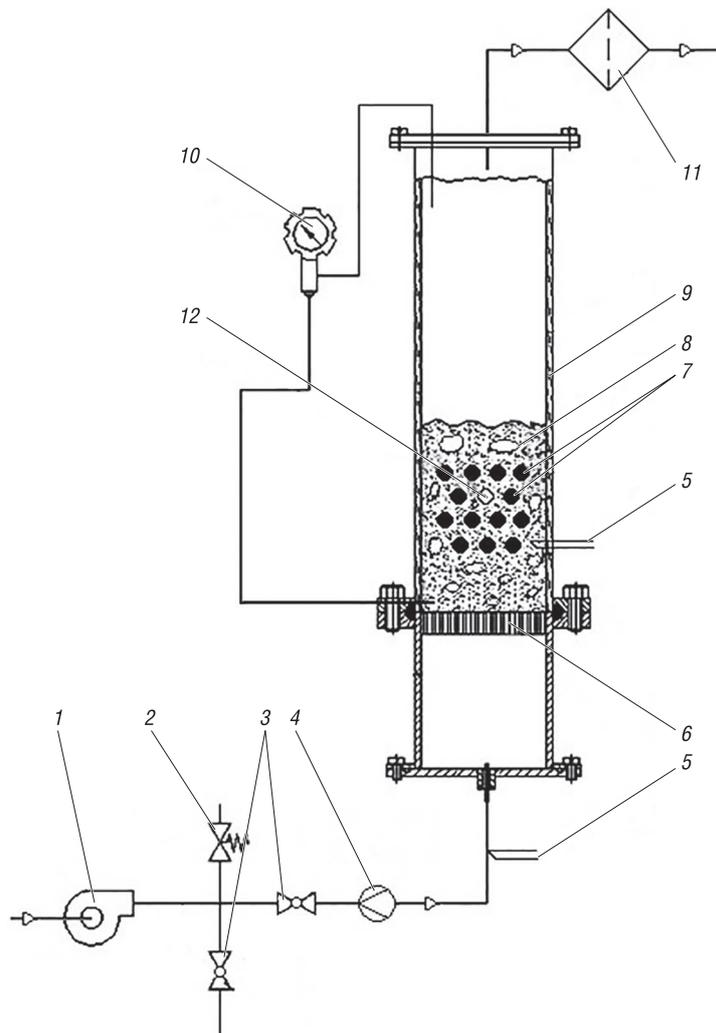


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – воздуходувка, 2 – клапан предохранительный, 3 – регулирующая арматура, 4 – расходомер, 5 – термопара, 6 – газораспределительная решетка, 7 – трубный пучок, 8 – кипящий слой, 9 – камера кипящего слоя, 10 – датчик перепада давления, 11 – фильтр, 12 – датчик теплообмена

Fig. 1. Scheme of the experimental setup: 1 – blower, 2 – relief valve, 3 – control valves, 4 – flow meter, 5 – thermocouple, 6 – gas distribution grid, 7 – tube bundle, 8 – fluidized bed, 9 – fluidized bed chamber, 10 – differential pressure sensor, 11 – filter, 12 – heat-exchange sensor

органического стекла. Высота камеры – 1,2 м. Газораспределительная решетка представляет собой спеченный порошок нержавеющей стали толщиной 10 мм и живым сечением $\approx 3\%$.

В камеру КС экспериментального стенда была установлена кассета из горизонтальных цилиндрических элементов, имитирующих трубный пучок. Наружный диаметр цилиндрических элементов составлял 30 мм. Трубный пучок имел шахматную схему расположения элементов. Шаг труб $S_{\Gamma} \times S_{\text{В}} = 55 \times 50$ мм. Число горизонтальных рядов труб в пучке равнялось 4. В третьем ряду пучка был установлен датчик теплообмена (рис. 2), представляющий собой медную трубку с внутренним нагревателем и подключенный к регулируемому источнику питания. Температура поверхности датчика измерялась хромель-копелевой термопарой. Для исключения торцевых потерь концы датчика были теплоизолированы фторопластовыми пробками.

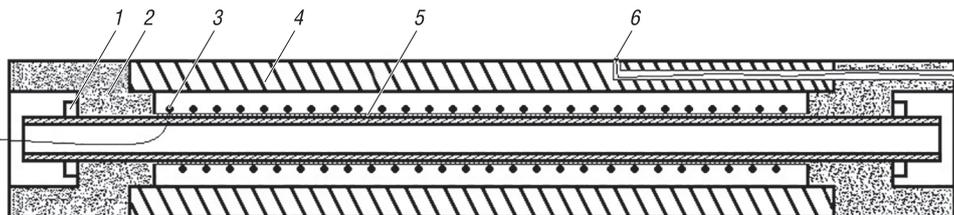


Рис. 2. Датчик теплообмена: 1 – гайка стягивающая, 2 – колпачок теплоизолирующий, 3 – спираль электронагревателя, 4 – медный цилиндр, 5 – трубка из нержавеющей стали, 6 – термопара

Fig. 2. Heat-exchange sensor: 1 – tightening nut, 2 – heat-insulating cap, 3 – electric heater spiral, 4 – copper cylinder, 5 – stainless steel tube, 6 – thermocouple

Для исследования теплообмена между кипящим слоем и поверхностью использовался метод стационарного теплового потока, по которому коэффициент теплоотдачи определялся по формуле [2]

$$\alpha = \frac{P}{F \cdot \Delta T} = \frac{U \cdot I}{F \cdot \Delta T}, \quad (1)$$

где P – мощность, выделяемая нагревателем, Вт; U – напряжение, В; I – сила тока, А; F – площадь теплоотдающей поверхности, м^2 ; ΔT – разность температур между поверхностью датчика и псевдооживленным слоем, $^{\circ}\text{C}$.

Для исследования теплоотдачи трубного пучка был выбран метод локального (местного) моделирования, который заключается в том, что в опытах участвует только одна из труб, расположенная в том месте, где производится исследование теплоотдачи [3].

В качестве объектов исследования были взяты смеси двух сортов полифракционных частиц: оливиновый – кварцевый пески (смесь I); оливиновый песок – пеллеты из соломы (смесь II). Доля крупных частиц в смеси (ϕ) в экспериментах варьировалась от 0 до 100 %. Гистограммы распределений частиц в исследуемых полидисперсных слоях приведены на рис. 3.

Обсуждение результатов. На рис. 4, 5 представлены экспериментальные зависимости коэффициента теплоотдачи от скорости фильтрации в псевдооживленном слое смесей I и II при разных массовых долях крупных частиц.

Как видно из рис. 4, 5, с ростом доли крупных частиц в смеси максимальный коэффициент теплоотдачи α_{max} падает, что, очевидно, связано с ростом эквивалентного диаметра частиц слоя и подтверждается экспериментальными данными [4, 5].

В соответствии с уравнением (1) и правилом определения погрешностей косвенных измерений [2] относительная погрешность измерения коэффициентов теплоотдачи определялась по формуле

$$\delta_{\alpha} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2}, \quad (2)$$

где ΔI , ΔU , ΔT , ΔF – соответственно допустимая абсолютная погрешность измерения силы тока, напряжения, температурного напора, площади поверхности датчика, определяемая характеристиками измерительного прибора.

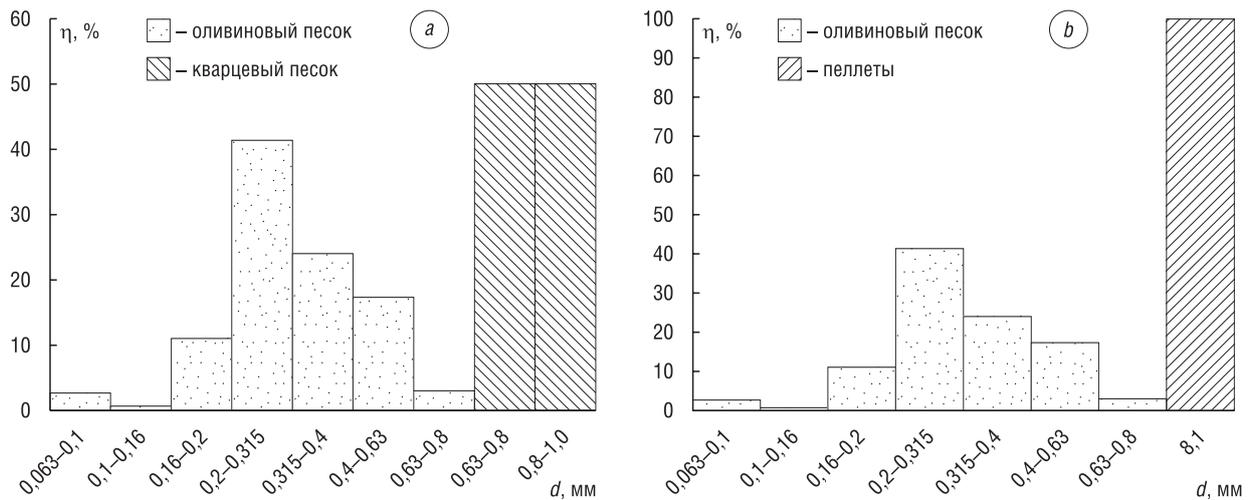


Рис. 3. Гистограммы распределений частиц исследуемых смесей: *a* – оливиновый песок – кварцевый песок, *b* – оливиновый песок – pellets

Fig. 3. Histograms of particle distributions of the studied mixtures: *a* – olivine sand – quartz sand, *b* – olivine sand – pellets

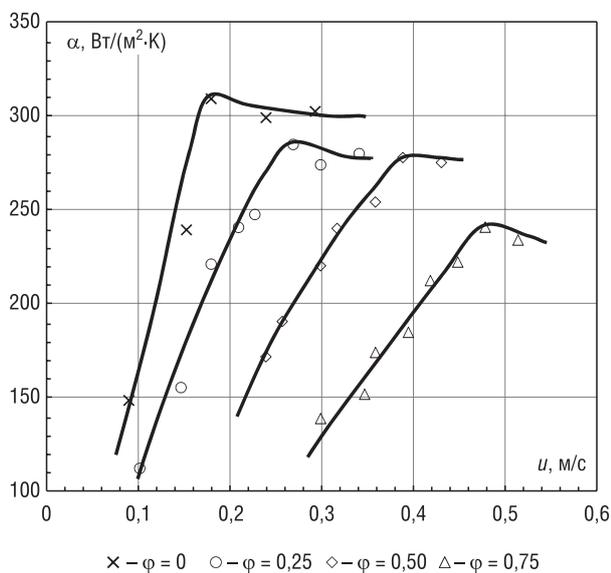


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости фильтрации для смеси I при разных массовых долях крупных частиц

Fig. 4. Dependence of the heat transfer coefficient on the filtration rate for mixture I at different mass fractions of large particles

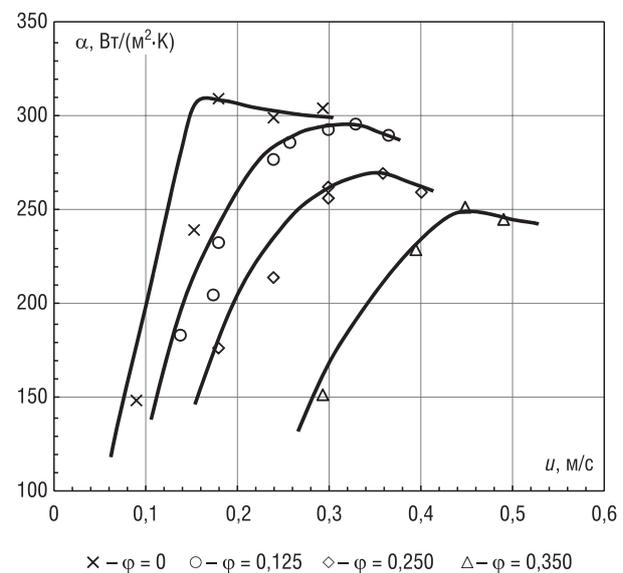


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости фильтрации для смеси II при разных массовых долях крупных частиц

Fig. 5. Dependence of the heat transfer coefficient on the filtration rate for mixture II at different mass fractions of large particles

В результате максимальная относительная погрешность измерения коэффициента теплоотдачи в псевдооживленном квазибидисперсном слое составила не более 8 %.

Сложность расчета теплоотдачи в псевдооживленном слое полидисперсных смесей с широким фракционным составом заключается в необходимости выбора эквивалентного диаметра частиц. Существуют разные способы нахождения эквивалентного диаметра, среди которых наибольшее распространение получил метод усреднения различных степеней диаметров частиц отдельных фракций [1]:

$$d_m^K = \sum \eta_i d_i^K. \tag{3}$$

При $K = 1$ определяется средневесовой диаметр, а при $K = -1$ – среднеповерхностный диаметр. Применительно к исследуемым квазибидисперсным системам формула (3) примет вид:

$$d_m = d_1 = \varphi \left(\sum_{i=1}^{N^{(1)}} d_i^{(1)} \eta_i^{(1)} \right) + (1 - \varphi) \left(\sum_{i=1}^{N^{(2)}} d_i^{(2)} \eta_i^{(2)} \right) - \text{средневесовой диаметр}; \quad (4)$$

$$d_m = d_2 = \frac{1}{\left(\varphi \sum_{i=1}^{N^{(1)}} \frac{\eta_i^{(1)}}{d_i^{(1)}} + (1 - \varphi) \sum_{i=1}^{N^{(2)}} \frac{\eta_i^{(2)}}{d_i^{(2)}} \right)} - \text{среднеповерхностный диаметр}. \quad (5)$$

В [6] установлено, что средневесовой диаметр в качестве эквивалентного дает существенно заниженные значения коэффициента теплоотдачи и предпочтительно использовать среднеповерхностный диаметр. Анализ полученных экспериментальных данных также показал, что использование (5) для расчета эквивалентного диаметра лучше описывает опытные данные.

Для обобщения полученных опытных данных использовался метод обобщения с помощью максимальных коэффициентов теплоотдачи отдельных составляющих смеси α_{\max}^I и α_{\max}^{II} , которые в большинстве случаев можно рассчитать по одной из известных эмпирических формул [1, 5, 6]. При этом полученные данные были обобщены в виде двух простых уравнений:

$$(\alpha_{\max})_{\text{mix}} = \varphi \cdot \alpha_{\max}^I + (1 - \varphi) \cdot \alpha_{\max}^{II}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{(\alpha_{\max})_{\text{mix}}} = \frac{\varphi}{\alpha_{\max}^I} + \frac{1 - \varphi}{\alpha_{\max}^{II}}. \quad (7)$$

Аналогичным образом были обобщены опытные данные по оптимальным (по теплообмену) скоростям фильтрации исследуемых смесей:

$$(u_{\text{opt}})_{\text{mix}} = \varphi \cdot u_{\text{opt}}^I + (1 - \varphi) \cdot u_{\text{opt}}^{II}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{(u_{\text{opt}})_{\text{mix}}} = \frac{\varphi}{u_{\text{opt}}^I} + \frac{1 - \varphi}{u_{\text{opt}}^{II}}. \quad (9)$$

Для нахождения оптимальной скорости фильтрации отдельных компонентов, составляющих смесь, на основе опытных данных (рис. 6) была получена интерполяционная зависимость вида

$$\text{Re}_{\text{opt}} = 0,004 \text{Ar}^{0,88}. \quad (10)$$

Для сравнения на рис. 6 показаны зависимости максимума коэффициента теплоотдачи от критерия Архимеда для рассматриваемых бидисперсных смесей частиц, которые были рассчитаны по другим известным формулам.

В таблице приведены измеренные величины максимального коэффициента теплоотдачи $(\alpha_{\max})_{\text{эксп}}$, оптимальной скорости фильтрации $(u_{\text{opt}})_{\text{эксп}}$ и рассчитанные по (6)–(9). Для расчета коэффициента теплоотдачи отдельных составляющих смеси выбрана формула, предложенная Баскаковым [5]:

$$\text{Nu}_{\max} = 0,85 \text{Ar}^{0,19} + 0,006 \text{Ar}^{0,5} \text{Pr}^{0,33}. \quad (11)$$

Другие распространенные зависимости для нахождения коэффициента теплоотдачи

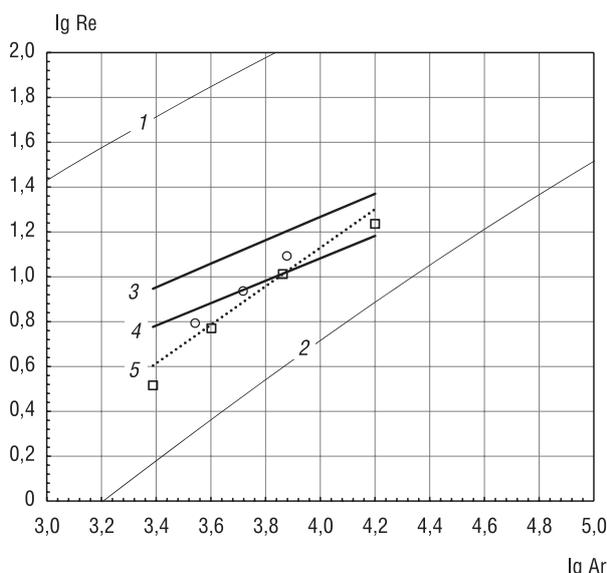


Рис. 6. Зависимость положения максимума коэффициента теплоотдачи от критерия Архимеда:

$$1 - \text{Re}_t = \frac{\text{Ar}}{18 + 0,61\sqrt{\text{Ar}}} [1]; \quad 2 - \text{Re}_{\text{mf}} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}} [1];$$

$$3 - \text{Re}_{\text{opt}} = \frac{\text{Ar}}{18 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}} [1]; \quad 4 - \text{Re}_{\text{opt}} = 0,121 \text{Ar}^{0,5} [1];$$

$$5 - \text{Re}_{\text{opt}} = 0,004 \text{Ar}^{0,88} \text{ (экспериментальные данные)}$$

Fig. 6. Dependence of the maximum heat transfer coefficient position on the Archimedes criterion:

$$1 - \text{Re}_t = \frac{\text{Ar}}{18 + 0,61\sqrt{\text{Ar}}} [1]; \quad 2 - \text{Re}_{\text{mf}} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}} [1];$$

$$3 - \text{Re}_{\text{opt}} = \frac{\text{Ar}}{18 + 5,22\sqrt{\text{Ar}}} [1]; \quad 4 - \text{Re}_{\text{opt}} = 0,121 \text{Ar}^{0,5} [1];$$

$$5 - \text{Re}_{\text{opt}} = 0,004 \text{Ar}^{0,88} \text{ (experimental data)}$$

к погруженным в слой телам (формула Забродского [7], Варыгина–Матюшина [1]) дают сопоставимые с (11) результаты.

Расчетные и экспериментальные данные для исследуемых смесей
Calculated and experimental data for the mixtures under study

Смесь	φ	d_m по (5), мм	α_{\max} по (11), Вт/(м ² ·К)	$(\alpha_{\max})_{\text{эксп}}$, Вт/(м ² ·К)	$(u_{\text{орт}})_{\text{эксп}}$, м/с	α_{\max} по (6), Вт/(м ² ·К)	α_{\max} по (7), Вт/(м ² ·К)	$u_{\text{орт}}$ по (8), м/с	$u_{\text{орт}}$ по (9), м/с
I	0	0,27	378	310	0,18	378	378	0,21	0,21
	0,25	0,33	351	285	0,27	346	336	0,40	0,26
	0,50	0,41	321	278	0,38	314	301	0,60	0,35
	0,75	0,54	288	241	0,48	282	274	0,79	0,51
	1,0	0,80	251	–	–	251	251	0,98	0,98
II	0	0,27	378	310	0,18	378	378	0,21	0,21
	0,125	0,31	358	292	0,30	350	318	3,05	0,25
	0,250	0,36	337	270	0,36	322	275	5,89	0,29
	0,350	0,42	318	250	0,45	299	249	8,16	0,32
	1,0	8,10	152	–	–	152	152	22,90	22,90

Из таблицы видно, что экспериментальные и расчетные величины коэффициента теплоотдачи лучше согласуются при расчете по формуле (7), чем (6). Особенно это характерно для смеси II $\left(\frac{d_I}{d_{II}} \geq 20\right)$. Расчетные значения оптимальной скорости фильтрации также лучше соответствуют экспериментальным при использовании для ее расчета зависимости вида (9). В этом случае лучшее совпадение показывает смесь I $\left(\frac{d_I}{d_{II}} = 2,5\right)$.

Заключение. Разработан метод расчета максимального коэффициента теплоотдачи и оптимальной скорости фильтрации для зернистого слоя двух сортов полидисперсных частиц, которые могут существенно отличаться формой, размерами и плотностью. При расчете теплоотдачи в таких полидисперсных слоях рекомендовано использовать среднеповерхностный диаметр в качестве эквивалентного. Для нахождения оптимальной скорости фильтрации отдельных составляющих, рассматриваемых бидисперсных смесей, предложена интерполяционная зависимость (10).

Полученные зависимости для расчета максимального коэффициента теплоотдачи (7) и оптимальной скорости фильтрации (9) позволяют удовлетворительно описать опытные данные.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T19PM-009).

Acknowledgments

This work was carried out with financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. T19PM-009).

Обозначения, принятые в статье

$$Ar = \frac{\rho_f g d_s^3}{\mu_f^2} (\rho_s - \rho_f) - \text{число Архимеда}; Re = \frac{u d_s}{\nu_f} - \text{число Рейнольдса}; \mu - \text{динамическая вязкость газа, кг/(м·с)}; \nu -$$

кинематическая вязкость газа, м²/с; d_m – эквивалентный диаметр смеси, мм; d_1 – средневесовой диаметр смеси, м; d_2 – среднеповерхностный диаметр смеси, м; $d_1^{(1)}$ – средневесовой диаметр крупных частиц, м; $d_1^{(2)}$ – средневесовой диаметр мелких частиц, м; $d_i^{(1)}$ – диаметр частиц i -й фракции первого материала бидисперсной смеси, м; $d_i^{(2)}$ – диаметр частиц i -й фракции второго материала бидисперсной смеси, м; η_i – массовая доля i -й фракции; φ – массовая доля крупных частиц бидисперсной смеси; u – скорость фильтрации газа, м/с; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К).

Индексы: s – частицы; f – газ; t – витание; mf – начало псевдооживления; mix – смесь частиц; opt – оптимальный; max – максимальный; эксп – экспериментальный.

Список использованных источников

1. Аэров, М. Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем / М. Э. Аэров, О. М. Тодес. – Л.: Химия, 1968. – 512 с.
2. Осипова, В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
3. Исаченко, В. П. Теплопередача / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. – М.: Энергия, 1975. – 488 с.
4. Гельперин, Н. И. Основы техники псевдоожижения / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша. – М.: Химия, 1967. – 664 с.
5. Баскаков, А. П. Котлы и топки с кипящим слоем / А. П. Баскаков, В. В. Мацнев, И. В. Распопов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 352 с.
6. Теплицкий, Ю. С. Гидродинамика и тепломассоперенос в свободном и заторможенном псевдоожиженных слоях: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.14 / Ю. С. Теплицкий; Ин-т теплофизики СО АН СССР. – Новосибирск, 1990. – 65 с.
7. Забродский, С. С. Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном (кипящем) слое. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 488 с.

References

1. Aerov M. E., Todes O. M. *Hydraulic and Thermal Principles of Operation of Apparatuses with Fixed and Fluidized Granular Bed*. Leningrad, Khimiya Publ., 1968. 510 p. (in Russian).
2. Osipova V. A. *Experimental Study Processes of Heat Transfer*. Moscow, Energia Publ., 1979. 488 p. (in Russian).
3. Isachenko, V. P., Osipova, V. A. Sukomel', A. S. *Heat Transfer*. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 416 p. (in Russian).
4. Gel'perin N. I., Ainshtein V. G., Kvasha V. B. *Fundamentals of Fluidization Techniques*. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 664 p. (in Russian).
5. Baskakov A. P., Matsnev I. V. *Boilers and Furnaces with a Fluidized Bed*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1996. 352 p. (in Russian).
6. Teplickij Yu. S. *Hydrodynamics and Heatmass Transfer in Free and Delayed Fluidized Beds*. Novosibirsk, 1990. 65 p. (in Russian).
7. Zabrodskii S. S. *Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Bed*. Moscow–Leningrad, Gosenergoizdat Publ., 1963. 488 p. (in Russian).

Информация об авторе

Бучилко Эдуард Казимирович – научный сотрудник, Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ebuchilko@gmail.com

Information about the author

Eduard K. Buchilko – Researcher, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ebuchilko@gmail.com

РАДИОЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ
RADIOELECTRONICS AND INSTRUMENT-MAKINGUDC 621.38-03(06)
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-227-233>Received 07.05.2021
Поступила в редакцию 07.05.2021**Irina F. Medvedeva¹, Vladimir P. Markevich², Katsiaryna A. Talkachova³, Alena A. Fadzeyeva⁴,
Dzmitry N. Zhdanovich⁴, Leonid I. Murin⁴**¹Belarusian State Medical University, Minsk, Republic of Belarus²Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester,
Manchester, United Kingdom³Scientific and Practical Center of the State Committee for Forensic Expertise of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus⁴Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic
of Belarus**CALIBRATIONS COEFFICIENTS FOR DETERMINATION OF CONCENTRATIONS
OF VACANCY-OXYGEN-RELATED COMPLEXES AND OXYGEN DIMER IN SILICON
BY MEANS OF INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY**

Abstract. Vacancy-oxygen complexes V_nO_m ($n, m \geq 1$) in crystalline silicon are nucleation centers for oxygen precipitates, which are widely used as internal getters in modern technologies of production of silicon-based electronic devices and integrated circuits. For the controllable formation of oxygen precipitates in Si crystals in the technology processes the methods of determination of concentrations of the V_nO_m complexes are required. The aim of the present work was to find values of the calibration coefficients for determination of concentrations of the V_nO_m defects in Si from intensities of infrared (IR) absorption bands associated with the local vibrational modes (LVM) of these complexes. A combined electrical (Hall effect) and optical (IR absorption) study of vacancy-oxygen defects in identical silicon crystals irradiated with 6 MeV electrons was carried out. Based on the analysis of the data obtained, the values of the calibration coefficient for the determination of concentration of the vacancy-oxygen (VO) complex in silicon by the infrared absorption method were established: for measurements at room temperature (RT) – $N_{VO} = 8.5 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_{VO-RT} \text{ cm}^{-3}$, in the case of low-temperature (LT, $T \cong 10 \text{ K}$) measurements – $N_{VO} = 3.5 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_{VO-LT} \text{ cm}^{-3}$, where $\alpha_{VO-RT(LT)}$ are absorption coefficients in maxima of the LVM bands due to the VO complex in the spectra measured at corresponding temperatures. Calibration coefficients for the determination of concentrations of other V_nO_m (VO_2, VO_3, VO_4, V_2O and V_3O) complexes and the oxygen dimer (O_2) from an analysis of infrared absorption spectra measured at room temperature have been also determined.

Keywords: silicon, vacancy-oxygen complexes, oxygen dimers, vibrational absorption bands, calibration coefficients

For citation: Medvedeva I. F., Markevich V. P., Talkachova K. A., Fadzeyeva A. A., Zhdanovich D. N., Murin L. I. Calibrations coefficients for determination of concentrations of vacancy-oxygen-related complexes and oxygen dimer in silicon by means of infrared absorption spectroscopy. *Vestsi Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 227–233. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-227-233>

И. Ф. Медведева¹, В. П. Маркевич², Е. А. Толкачева³, Е. А. Фадеева⁴, Д. Н. Жданович⁴, Л. И. Мурин⁴¹Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Республика Беларусь²Институт фотоники Университета г. Манчестер, Манчестер, Великобритания³Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, Минск,
Республика Беларусь⁴Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь**КАЛИБРОВОЧНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИОННО-
КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ И КИСЛОРОДНОГО ДИМЕРА В КРЕМНИИ МЕТОДОМ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ**

Аннотация. Вакансионно-кислородные комплексы V_nO_m ($n, m \geq 1$) в кристаллах кремния являются центрами зарождения кислородных преципитатов, которые широко используются в качестве внутренних геттеров нежелательных примесей в современных технологиях изготовления кремниевых электронных приборов и интегральных ми-

кросхем. Для контролируемого формирования кислородных преципитатов в кристаллах Si в технологических процессах необходимы методы измерения концентрации комплексов V_nO_m . Целью настоящей работы было нахождение калибровочных коэффициентов для определения концентрации вакансионно-кислородных дефектов в кремнии из интенсивностей полос инфракрасного (ИК) поглощения, связанных с локальными колебательными модами (ЛКМ) этих комплексов. С использованием электрических (эффект Холла) и оптических (ИК поглощение) измерений проведено комплексное исследование вакансионно-кислородных центров в кристаллах кремния, облученных электронами с энергией 6 МэВ. На основе анализа полученных данных установлены значения калибровочных коэффициентов для определения концентрации комплекса вакансия-кислород (VO) в кремнии методом инфракрасного поглощения: для измерений при комнатной температуре (RT) – $N_{VO} = 8,5 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_{VO-RT} \text{ см}^{-3}$, в случае низкотемпературных (LT, $T \cong 10 \text{ K}$) измерений – $N_{VO} = 3,5 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_{VO-LT} \text{ см}^{-3}$, где $\alpha_{VO-RT(LT)}$ – коэффициенты поглощения в максимумах полос ЛКМ комплекса VO в спектрах, измеренных при соответствующей температуре. Установлены также калибровочные коэффициенты для определения концентраций других вакансионно-кислородных комплексов V_nO_m (VO_2 , VO_3 , VO_4 , V_2O и V_3O) и кислородного димера (O_2) из анализа спектров поглощения измеренных при комнатной температуре.

Ключевые слова: кремний, вакансионно-кислородные комплексы, кислородные димеры, колебательные полосы поглощения, калибровочные коэффициенты

Для цитирования: Калибровочные коэффициенты для определения концентрации вакансионно-кислородных комплексов и кислородного димера в кремнии методом ИК-поглощения / И. Ф. Медведева [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 227–233. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-227-233>

Introduction. Oxygen is one of the most abundant and technologically important impurities in silicon [1]. Oxygen concentration in silicon crystals grown by the Czochralski technique (Cz-Si) is in the range of $(5-10) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, often exceeding concentrations of other impurity atoms. In as-grown Si crystals oxygen is mainly present in the form of interstitial (O_i) atoms [1]. The O_i concentration in crystalline Si is usually determined from room temperature (RT) measurements of the intensity of the infrared (IR) absorption band at 1107 cm^{-1} [1, 2] with the use of the following equation: $[O_i] = K_{\alpha-O_i} \cdot \alpha_{1107} \text{ cm}^{-3}$, where $K_{\alpha-O_i}$ is a calibration coefficient and α_{1107} is an absorption coefficient at the maximum of the band at 1107 cm^{-1} . The most widely used value of the calibration coefficient is $K_{\alpha-O_i} = 3.14 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [2, 3].

Although interstitial oxygen atoms in Si are electrically neutral and immobile at RT, they effectively interact with intrinsic lattice defects, vacancies and self-interstitials, other impurity atoms and themselves upon radiation and thermal treatments, so contributing to the formation of a large variety of electrically and optically active oxygen-related radiation- and thermally-induced defects [1, 2]. Nearly all these oxygen-related centers give rise to local vibrational mode (LVM) lines, which can be detected by the IR absorption spectroscopy [2, 4]. Fourier-transform infrared (FT-IR) absorption spectroscopy has been successfully used in the studies of many oxygen-related aggregates including vacancy-oxygen-related complexes V_nO_m ($n = 1-3$, $m = 1-4$) [2, 4–10]. Among the VO_m defects only the VO complex (A-center) [11] and the VO_2 complex being in a metastable state [8] can be detected by electrical measurements in n -type Si crystals. On the other hand, absorption lines due to many of the V_nO_m defects have been identified in the FT-IR absorption spectra [2]. For prediction of changes in electrical and optical properties of Cz-Si crystals upon radiation and thermal treatments it is necessary to know the absolute values of defect concentrations. However, the available information on calibration coefficients for the determination of concentrations of the vacancy-oxygen related complexes by IR absorption is very limited [12–14].

In 1986 Oates and Newman [12] determined the calibration coefficient for determination of concentration of the vacancy-oxygen complex from magnitude of the VO related absorption peak at 830 cm^{-1} (measurements at RT). According to their work, $[VO] = (6.1 \cdot 10^{16}) \cdot \alpha_{830} \text{ cm}^{-3}$, where α_{830} is an amplitude of the vibrational absorption band at 830 cm^{-1} . Oxygen-rich Si samples doped with tin and irradiated with 2 MeV electrons at RT were studied in the work. After the irradiation the main vacancy-related defects were tin-vacancy complexes. Upon further annealing at about $160 \text{ }^\circ\text{C}$ these complexes started to dissociate and the released vacancies were captured by O_i atoms to form VO defects. The concentration of removed O_i was measured and assumed to be equal to the concentration of the generated VO complexes. Such procedure seems to be rather reliable. A very similar calibration coefficient for the determination of the VO concentration in Si was later obtained by Davies et al. [13] in their work on modeling the generation kinetics of radiation-induced defects. However, in both cases [12, 13] the IR absorption measurements were carried out with a rather low spectral resolution, the measured full width at half of maximum (FWHM) of the 830 cm^{-1} band was about 9 cm^{-1} in the spectra presented. The actual FWHM of this band in the spectra measured at RT is less than 6 cm^{-1} (about 5.3 cm^{-1} [9, 15]) and

therefore the values of the calibration coefficients determined in Refs. [12] and [13] for the 830 cm^{-1} line are questionable. IR absorption measurements with a higher resolution are required for the correct determination of an absorption coefficient for this line.

In the present work, in order to determine the calibration coefficient for calculation of concentration of the VO complex from intensity of the absorption line due to this defect, direct measurements of the concentration of A centers by the Hall effect method were carried out, and IR absorption spectra were measured on identical samples irradiated with the same doses of 6 MeV electrons. Furthermore, based on the consideration of positions and geometry of oxygen atoms in the lattice for a number of other vacancy-oxygen related centers and the oxygen dimer the calibration coefficients for determination of concentrations of these defects from infrared absorption measurements at room temperature are proposed.

Experimental details. We have used two similar sets of oxygen-rich Czochralski-grown phosphorus-doped *n*-type Si crystals with a resistivity of about $1\ \Omega\cdot\text{cm}$. Both sets were irradiated with 6 MeV electrons at RT with the same doses in the range of $(1\text{--}5)\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$.

The VO concentration (concentration of the defect with $E_C - 0.18\text{ eV}$ energy level in the gap) in one set of samples was determined by an analysis of the temperature dependences of free carriers, n , obtained by means of the Hall effect measurements in the temperature range 77–400 K. The dependences of n were calculated taking into account the temperature dependence of the Hall factor and analyzed by the application of the conventional method based on the solution of the electrical neutrality equation [16]. Besides, to determine the parameters of radiation-induced defects in the samples used, the differential method [17] has been also used, according to which a position of the energy level (E_D) and the concentration of a defect (N) can be determined from the dependence of the value $Y = kT(dn/dF)$ on $F = E_C - E_F$, where E_F is the Fermi level position. Ionization of a defect results in appearance of a peak in the $Y(F)$ dependence, and if the levels of various defects are located far enough from each other ($\Delta E_D > 3.5\text{ kT}$), then multiple peaks occur in the $Y(F)$ dependences. For ordinary defects with positive values of electron correlation energy ($U > 0$), the ordinate of the band maximum is $Y_{\text{max}} = 1/4 N$, where N is concentration of a defect, and the abscissa of the band maximum, F_{max} , corresponds to the energy level position in the band gap [17].

Another set of samples was used for FTIR absorption measurements. For optical measurements the samples were polished to an optical surface on two sides and the dimensions were $10\times 6\times 3\text{ mm}^3$. The IR absorption spectra in the wavenumber range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ were measured using a Bruker IFS 113v spectrometer at temperatures of 20 and 300 K with a spectral resolution of 0.5 or 1 cm^{-1} , respectively. The concentrations of interstitial oxygen ($[\text{O}_i] = 1\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) and substitutional carbon ($[\text{C}_s] = 2\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$) atoms were determined from measurements of intensities of absorption bands at 1107 and 605 cm^{-1} using calibration coefficients $3.14\cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ and $0.94\cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$, respectively [2, 3].

Absorption coefficients of the bands due to vacancy-oxygen complexes were determined by fitting the relevant absorption lines with Lorentzian components with contributions due to silicon isotopes (^{29}Si and ^{30}Si) being taken into account [15, 18].

Results and discussion. Figure 1 shows, as an example, the temperature dependences of the free electron concentration $\{n(T)\}$ measured for an as-grown Si sample (curve 1), and a sample irradiated at room temperature to a dose of $1.3\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ (curve 2) and further annealed at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min (curve 3). It is known that irradiation of moderately doped *n*-type Cz-Si crystals with fast electrons results in the formation of vacancy-oxygen and vacancy-phosphorus centers, divacancies (V_2) and defects with an energy level at $E_C - 0.125\text{ eV}$, which is related to a complex consisting of the Si self-interstitial atom and two oxygen atoms, IO_2 [19, 20].

A precise determination of the A-center concentration by an analysis of the $n(T)$ dependences measured after irradiation is rather difficult because of the presence of divacancies (the second acceptor level of V_2 is at $E_C - 0.21\text{ eV}$ [21–23]) and the IO_2 defect. Divacancies contribute to the value of the total concentration of defects with energy levels in the range $E_C - 0.18\text{--}0.21\text{ eV}$ and because of the close positions of the $\text{VO}(-/0)$ and $V_2(-2/-)$ levels a careful analysis of the experimental $n(T)$ dependences is required for the separation of contributions of the VO and V_2 defects. The IO_2 defect is known to annihilate upon heat-treatments in the temperature range of $100\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$. To eliminate the contribution of the IO_2 defect into the $n(T)$ dependences, the 30-min annealing was performed at $150\text{ }^\circ\text{C}$.

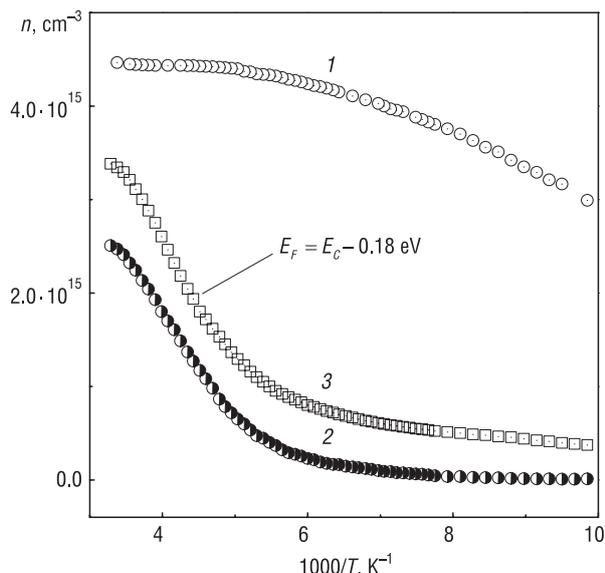


Figure 1. Temperature dependences of carrier concentration in Cz-Si crystal: 1 – before irradiation, 2 – after irradiation with 6 MeV electrons at $T = 293$ K to a dose of $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 3 – after 30-min annealing at $T = 150$ °C

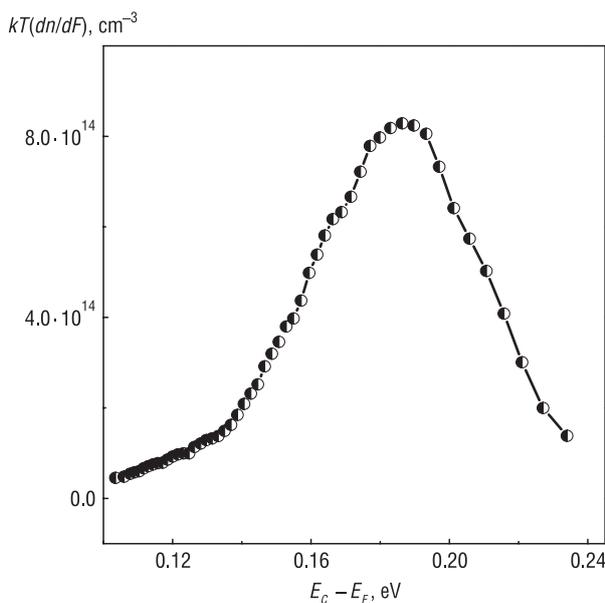


Figure 2. Dependence of the quantity $Y = kT(dn/dF)$ on $F = E_C - E_F$, obtained by a numerical differentiation of the dependence 3, shown in Figure 1

After that we have carried out an analysis of the measured $n(T)$ dependences (Figure 1, curve 3), taking into account the well-known position of the A-center level, $E_C - 0.18$ eV [21]. The concentration of A-centers determined from an analysis of the $n(T)$ dependence was found to be $N_A = (3.05 \pm 0.2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

In another way the concentration of A-centers can be determined from the differential $Y(F)$ dependences [17]. The $Y(F)$ dependence presented in Figure 2 for the Si sample irradiated with electrons and annealed at 150 °C indicates the presence of only one peak with its maximum at about $E_C - 0.18$ eV. The contribution of divacancy results only in a slight change of the peak shape. Based on the fact that for ordinary defects the ordinate of maximum $Y_{\text{max}} = 1/4 N$, the value of the concentration of the radiation-induced A-centers was found to be $N_A = (3.15 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The average value of the A-center concentration deduced from the analysis of the data obtained by means of electrical measurements for a few Cz-Si samples irradiated with 6 MeV electrons to a dose of $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ is found to be $N_A = (3.1 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

The absorption bands related to VO in the neutral charge state (lines with their maxima at 830 and 836 cm^{-1} in the spectra measured at room temperature and low temperature, respectively) as well as in the negative charge state (lines at 877 and 885 cm^{-1} in the RT and LT spectra, respectively [2]) were detected in the absorption spectra recorded at 20 K and room temperature (Figure 3). It is found that the values of half-width at half of the maximum of the bands due to VO^0 and VO^- are very close and are equal to 2.35 cm^{-1} and 5.3 cm^{-1} in the low-temperature and room-temperature spectra, respectively. The sum of the absorption coefficients of the lines at 836 and 885 cm^{-1} (spectrum 1 in Figure 3) has been determined as 0.089 cm^{-1} , while the sum of absorption coefficients of the lines at 830 and 877 cm^{-1} (spectra 2 and 3 in Figure 3) is 0.036 cm^{-1} .

The combined analysis of the obtained electrical and optical data has allowed us to deduce the

following values of calibration coefficient for the determination of the VO concentration in silicon by IR absorption: RT measurements – $[\text{VO}] = 8.5 \cdot 10^{16} \cdot (\alpha_{830} + \alpha_{877}) \text{ cm}^{-3}$, LT measurements (≤ 20 K) – $[\text{VO}] = 3.5 \cdot 10^{16} \cdot (\alpha_{836} + \alpha_{885}) \text{ cm}^{-3}$.

We have also estimated the calibration coefficients for determination of concentration of the VO complex from the values of integrated absorption coefficient (IA, area under absorption bands) due to the VO related absorption lines. It has been found that values of the integrated absorption due to the VO related bands are very close in the RT and LT absorption spectra, about 0.21 cm^{-2} for the samples irradiated to a dose of $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. So, we can alternatively write $[\text{VO}] = 1.5 \cdot 10^{16} \cdot \text{IA}_{\text{VO}} \text{ cm}^{-3}$, where IA_{VO} is the integrated absorption coefficient of the bands due to the VO defect.

Based on the calibration data obtained for the VO center and assuming that the oscillator strength of the oxygen atom vibrations as well as the shape of absorption bands are the same for the oxygen atoms located in the Si vacancy with different environments we have also estimated calibration coefficients for the determination of concentrations of the VO₂ (LVM related band with its maximum at 889 cm⁻¹ in the RT absorption spectra [2, 7]), VO₃ (bands at 905 and 969 cm⁻¹ [7]), VO₄ (band at 985 cm⁻¹ [7]), V₂O (band at 826 cm⁻¹ [15]) and V₃O (band at 839 cm⁻¹ [15]) complexes in silicon by infrared absorption measurements at room temperature. The concentrations of the above mentioned complexes can be determined as: [VO₂] = 4.25 · 10¹⁶ · α₈₈₉ cm⁻³, [VO₃] = 8.5 · 10¹⁶ · (α₉₀₅ + α₉₆₉)/2 cm⁻³, [VO₄] = 4.25 · 10¹⁶ · α₉₈₅ cm⁻³, [V₂O] = 8.5 · 10¹⁶ · α₈₂₆ cm⁻³, [V₃O] = 8.5 · 10¹⁶ · α₈₃₉ cm⁻³.

The oxygen dimer (O_{2i}) is expected to play a key role in a number of oxygen diffusion and precipitation phenomena [1, 4, 24], including the formation of the center responsible for the light-induced degradation of silicon-based solar cells [25–28]. The control of concentration of the dimer is required for prediction of changes in electrical and optical properties of Si:O crystals upon different radiation- and heat-treatments. In the most stable “staggered” configuration [29, 30] the oxygen dimer gives rise to two LVM-related absorption bands with their maxima at 1012 and 1060 cm⁻¹ in the spectra measured at LT and at 1013 and 1062 cm⁻¹ in the RT spectra [2, 24, 31]. The configurations of two oxygen atoms in the staggered configuration resemble those for the single interstitial oxygen atoms [29, 30], so, it can be expected that the oscillator strengths for vibrations of each oxygen atom involved in O_{2i} are close to that for the O_i atom. However, the calibration coefficient $K_{\alpha} = 3.14 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ cannot be used for calculations of the dimer concentration in the same way as for single interstitial oxygen atoms, because of different HWHM values for the bands due to O_i and O_{2i}. In the absorption spectra measured at room temperature the HWHM value of the band at 1107 cm⁻¹ due to O_i is 34 cm⁻¹ [2], while that of the band at 1013 cm⁻¹ due to O_{2i} is 7.8 cm⁻¹ [2, 24]. For calculation of the dimer concentration it is necessary to use the calibration coefficient for integrated absorption of the O_i-related band at 1107 cm⁻¹. This coefficient has been determined as $K_{\text{IA-O}_i} = 0.94 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ [32]. Otherwise, it is possible to use the value of absorption coefficient of the O_{2i}-related band at 1013 cm⁻¹ and $K_{\alpha\text{-O}_i} = 3.14 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, but the obtained value should be corrected by the ratio of HWHM values of the 1013 and 1107 cm⁻¹ absorption bands. This approach gives [O_{2i}] = 3.14 · 10¹⁷ · (7.8/34) · α₁₀₁₃ = 7.2 · 10¹⁶ · α₁₀₁₃ cm⁻³.

Conclusions. From a comparison of the data obtained by means of electrical and optical measurements the following expressions for determining the concentration of A-centers in silicon by IR absorption have been derived: for measurements at room temperature $N_{\text{VO}} = 8.5 \cdot 10^{16} \cdot (\alpha_{830} + \alpha_{877}) \text{ cm}^{-3}$, in the case of low-temperature measurements, $N_{\text{VO}} = 3.5 \cdot 10^{16} \cdot (\alpha_{836} + \alpha_{885}) \text{ cm}^{-3}$. The calibrations coefficients for determination of concentration of a number of more complex vacancy-oxygen related defects (VO₂, VO₃, VO₄, V₂O and V₃O) and the oxygen dimer from optical absorption measurements at room temperature are proposed.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project F 20-111).

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект F 20-111).

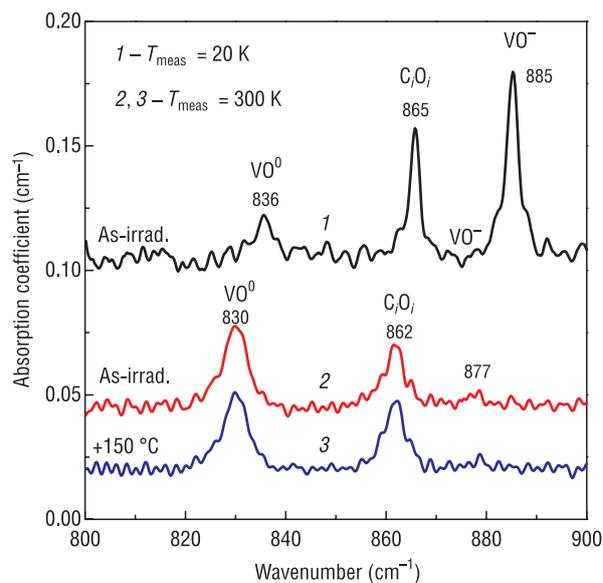


Figure 3. Fragments of absorption spectra measured at 20 K (1) and at room temperature (2, 3) for a Cz-Si sample ([O_i] = 1.0 · 10¹⁸, [C_s] = 2 · 10¹⁶, [P] = 5 · 10¹⁵ cm⁻³), which was subjected to (1, 2) irradiation with 6 MeV electrons to a dose of 1.3 · 10¹⁶ cm⁻² and (3) subsequent annealing at 150 °C for 30 min

References

1. Newman R.C. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, vol. 12, no. 25, pp. R335–R365. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/25/201>
2. Pajot B., Clerjaud B. *Optical Absorption of Impurities and Defects in Semiconducting Crystal: Electronic Absorption of Deep Centres and Vibrational Spectra*. Berlin, Springer, 2013. 510 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18018-7>
3. Baghdadi A., Bullis W. M., Croarkin M. C., Yue Zhen Li, Scace R. I., Series R. W., Stallhofer P., Watanabe M. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption. *Journal of The Electrochemical Society*, 1989, vol. 136, no. 7, pp. 2015–2024. <https://doi.org/10.1149/1.2097135>
4. Chroneos A., Sgourou E. N., Londos C. A., Schwingenschlögl U. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium. *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, no. 2, pp. 021306-(1-16). <https://doi.org/10.1063/1.4922251>
5. Londos C. A., Fytros L. G., Georgiou G.J. IR studies of oxygen-vacancy related defects in irradiated silicon. *Defect and Diffusion Forum*, 1999, vol. 171–172, pp. 1–32. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.171-172.1>
6. Lindström J. L., Murin L. I., Hallberg T., Markevich V. P., Kleverman M., Hermansson J., Svensson B.G. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, vol. 186, pp. 121–125. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00871-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00871-0)
7. Murin L. I., Lindström J. L., Svensson B. G., Markevich V. P., Londos C.A. VO_n (n³) defects in irradiated and heat-treated silicon. *Solid State Phenomena*, 2005, vols. 108–109, pp. 267–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.108-109.267>
8. Murin L. I., Lindström J. L., Markevich V. P., Medvedeva I. F., Torres V.J. B., Coutinho J. Metastable VO₂ complexes in silicon: experimental and theoretical modeling studies. *Solid State Phenomena*, 2005; vols. 108–109, pp. 223–228. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.108-109.223>
9. Murin L. I., Svensson B. G., Lindström J. L., Markevich V. P., Londos C. A. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Local Vibrational Mode studies. *Solid State Phenomena*, 2010, vols. 156–158, pp. 129–134. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.129>
10. Tolkacheva E. A., Markevich V. P., Murin L.I. Optical properties and the mechanism of the formation of V₂O₂ and V₃O₂ vacancy-oxygen complexes in irradiated silicon crystals. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 9, pp. 1097–1103. <https://doi.org/10.1134/S1063782618090221>
11. Watkins G. D., Corbett J.W. Defects in irradiated silicon. I. Electron spin resonance of the Si – A center. *Physics Reviews*, 1961, vol. 121, no. 4, pp. 1001–1014. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.1001>
12. Oates A. S., Newman R. C. Involvement of oxygen-vacancy defects in enhancing oxygen diffusion in silicon. *Applied Physics Letters*, 1986, vol. 49, no. 5, pp. 262–264. <https://doi.org/10.1063/1.97190>
13. Davies G., Lightowlers E. C., Newman R. C., Oates A. S. A model for radiation damage effects in carbon-doped crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 1987, vol. 2, no. 8, pp. 524–532. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/2/8/009>
14. Quemener V., Raeissi B., Herklotz F., Murin L. I., Monakhov E. V., Svensson B.G. Kinetics study of the evolution of oxygen-related defects in mono-crystalline silicon subjected to electron-irradiation and thermal treatment. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 118, no. 13, pp. 135703-(1-9). <https://doi.org/10.1063/1.4932019>
15. Tolkacheva E. A., Markevich V. P., Murin L.I. Local vibrational modes of vacancy-oxygen-related complexes at room temperature. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 480–487 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-4-480-487>
16. Blakemore J.S. *Semiconductor Statistics*. Oxford, Pergamon Press, 1962. 380 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01678-7>
17. Hoffman H.J. Defect-level analysis of semiconductors by a new differential evaluation of $n(1/T)$ – characteristics. *Applied Physics*, 1979, vol. 19, no. 3, pp. 307–312. <https://doi.org/10.1007/BF00900474>
18. Tolkacheva E. A., Murin L.I. Influence of isotopic composition of natural silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complexes. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 80, no. 4, pp. 571–575. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9807-3>
19. Markevich V. P., Murin L. I., Lastovskii S. B., Medvedeva I. F., Komarov B. A., Lindström J. L., Peaker A. R. Electrically active radiation-induced defects in Czochralski-grown Si with low carbon content. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, vol. 17, no. 22, pp. S2331–S2340. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/22/022>
20. Markevich V. P., Murin L. I., Lastovskii S. B., Medvedeva I. F., Lindström J. L., Peaker A. R., Coutinho J., Jones R., Torres V.J. B., Bridson P.R. Electronic properties and structure of a complex incorporating a self-interstitial and two oxygen atoms in silicon. *Solid State Phenomena*, 2005, vols. 108–109, pp. 273–278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.108-109.273>
21. Korshunov F. P., Markevich V. P., Medvedeva I. F., Murin L.I. Acceptor levels of a divacancy in silicon. *Soviet Physics of Semiconductors*, 1992, vol. 26, no. 11, pp. 1129–1131.
22. Evwaraye A. O., Sun E. Electron-irradiation-induced divacancy in lightly doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 1976, vol. 47, no. 9, pp. 3776–3780. <https://doi.org/10.1063/1.323260>
23. Markevich V. P., Peaker A. R., Lastovskii S. B., Murin L. I., Lindström J.L. Defect reactions associated with divacancy elimination in silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, vol. 15, no. 39, pp. S2779–S2789. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/39/002>
24. Murin L. I., Hallberg T., Markevich V. P., Lindström J.L. Experimental evidence of the oxygen dimer in silicon. *Physical Review Letters*, 1998, vol. 73, no. 1, pp. 93–96. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.93>

25. Bothe K., Schmidt J. Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, no. 1, pp. 013701-(1-11). <https://doi.org/10.1063/1.2140584>
26. Voronkov V. V., Falster R. Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, no. 5, pp. 053509-(1-8). <https://doi.org/10.1063/1.1851593>
27. Murin L. I., Tolkacheva E. A., Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B., Svensson B. G., Lindström J. L., Santos P., Coutinho J., Carvalho A. The oxygen dimer in Si: its relationship to the light-induced degradation of Si solar cells? *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, no. 18, pp. 182101–182104. <https://doi.org/10.1063/1.3584138>
28. Vaqueiro-Contreras M., Markevich V. P., Coutinho J., Santos P., Crowe I. F., Halsall M. P., Hawkins I., Lastovskii S. B., Murin L. I., Peaker A. R. Identification of the mechanism responsible for the boron oxygen light induced degradation in silicon photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 125, no. 18, pp. 185704-(1-16). <https://doi.org/10.1063/1.5091759>
29. Coutinho J., Jones R., Briddon P. R., Öberg S. Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: Density-functional calculations. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, no. 16, pp. 10824–10840. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.10824>
30. Pesola M., Boehm J. von, Nieminen R. M. Vibrations of the interstitial oxygen pairs in silicon. *Physical Review Letters*, 1999, vol. 82, no. 20, pp. 4022–4025. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4022>
31. Hallberg T., Lindström J. L., Murin L. I., Markevich V. P. The oxygen dimer in silicon: some experimental observations. *Materials Science Forum*, 1997, vols. 258–263, pp. 361–366. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.258-263.361>
32. Newman R. C. The initial stages of oxygen aggregation in silicon: dimer, hydrogen and self-interstitials. Jones R. (ed.) *Early stages of oxygen precipitation in silicon*. (Kluwer Academic Publ.) Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, Exeter, UK, March 1996, pp. 19–39. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0355-5_2

Information about the authors

Irina F. Medvedeva – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associated Professor, Belarusian State Medical University (83, Dzerzinski Ave., 220016, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-8099-6236>. E-mail: medvedeva@ifftp.bas-net.by

Vladimir P. Markevich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Research Fellow, Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester (Manchester M13 9PL, United Kingdom). <https://orcid.org/0000-0002-2503-6144>. E-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk

Katsiaryna A. Talkachova – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, State Institution Scientific and Practical Center of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus (25, Filimonov Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-2085-5407>. E-mail: talkachova@physics.by

Alena A. Fadzeyeva – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-0486-1348>. E-mail: fadzeyeva@physics.by

Dzmitry N. Zhdanovich – Junior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-4423-2351>. E-mail: zhdanovich_d@physics.by

Leonid I. Murin – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0001-8448-8573>.

Информация об авторах

Медведева Ирина Федоровна – кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный медицинский университет (пр. Дзержинского, 83, 220016, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-8099-6236>. E-mail: medvedeva@ifftp.bas-net.by

Маркевич Владимир Павлович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт фотоники Университета г. Манчестер (Manchester M13 9PL, United Kingdom). <https://orcid.org/0000-0002-2503-6144>. E-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk

Толкачева Екатерина Анатольевна – кандидат физико-математических наук, заместитель начальника центра, Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь (ул. Филимонова, 25, 220114, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-2085-5407>. E-mail: talkachova@physics.by

Фадеева Елена Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-0486-1348>. E-mail: fadzeyeva@physics.by

Жданович Дмитрий Николаевич – младший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-4423-2351>. E-mail: zhdanovich_d@physics.by

Мурин Леонид Иванович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0001-8448-8573>.

И. Р. Гулаков¹, А. О. Зеневич¹, О. В. Кочергина¹, А. М. Лемешевская², С. А. Сорока³

¹Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь

²Филиал НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск, Республика Беларусь

³ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЕВЫХ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Аннотация. Изучены зависимости характеристик от температуры окружающей среды трех типов кремниевых фотоумножителей. В качестве объектов исследования использовались опытные образцы Si-ФЭУ со структурой p^+-p-n^+ производства ОАО «Интеграл» (Республика Беларусь), серийно выпускаемые Si-ФЭУ КЕТЕК PM3325 и ON Semi FC 30035. Приведена схема установки и методика исследования. Выполнены измерения величины фототока от интенсивности засветки, расчеты критической и пороговой интенсивности, динамического диапазона регистрируемого оптического излучения. Представлены зависимости фототока от интенсивности засветки при разных температурах окружающей среды. Установлено, что данные зависимости имеют линейный участок, длина которого характеризует значение критической интенсивности излучения, а угол наклона линейного участка к оси интенсивности – чувствительность Si-ФЭУ к оптическому излучению. Определено, что рост температуры приводит к росту величины критической интенсивности и снижению чувствительности. Представлены зависимости пороговой интенсивности излучения от перенапряжения при разных температурах окружающей среды. Наиболее сильно зависимость пороговой интенсивности от перенапряжения проявляется при напряжении питания ниже напряжения пробоя. Установлено, что пороговая интенсивность излучения повышается с ростом температуры и зависимость пороговой интенсивности от температуры одинакова для всех исследуемых Si-ФЭУ. Определено, что значение динамического диапазона с ростом температуры уменьшается, что вызвано более значительным изменением пороговой интенсивности по сравнению с критической. Результаты исследований могут найти применение при разработке и конструировании приборов и устройств для регистрации оптического излучения на основе Si-ФЭУ.

Ключевые слова: кремниевый фотоумножитель, динамический диапазон, критическая и пороговая интенсивность

Для цитирования: Зависимости характеристик кремниевых фотоумножителей от температуры / И. Р. Гулаков [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 234–240. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-234-240>

Ivan R. Gulakov¹, Andrey O. Zenevich¹, Olga V. Kochergina¹, Alla M. Lemeshevskaya², Syargey A. Saroka³

¹Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Republic of Belarus

²Branch of STC “Belmikrosystems” OJSC “INTEGRAL” – Managing Company of the Holding “INTEGRAL”, Republic of Belarus

³State Scientific and Practical Association “Optics, Optoelectronics and Laser Technology” of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

CHARACTERISTICS DEPENDENCE OF THE SILICON PHOTOELECTRONIC MULTIPLIERS ON TEMPERATURE

Abstract. The characteristics dependence on the ambient temperature for three types of silicon photoelectronic multipliers have been studied in this research. The prototypes of Si-photoelectronic multipliers with a p^+-p-n^+ structure produced by JSC Integral (Republic of Belarus), serially produced silicon photoelectronic multipliers KETEK PM3325 and ON Semi FC 30035 have been used as objects of research. We present the setup diagram and research technique. Measurements of the photocurrent magnitude versus the illumination intensity, calculations of the critical and threshold intensities, and the dynamic range have been performed. We also present the photocurrent dependences on the illumination intensity at different ambient temperatures. As it was found, these dependences have a linear section, the length of which characterizes the critical intensity value, and the inclination angle of the linear section to the intensity axis characterizes the photodetector sensitivity to optical radiation. It has been determined that the temperature increase leads to an increase in the critical intensity value and to a decrease in the sensitivity value. We present the dependences of the threshold intensity on the overvoltage at different ambient temperatures. The dependence of the threshold intensity – overvoltage is most strongly pronounced when the supply

voltage is below the breakdown voltage. It was found that the threshold intensity is increased with the temperature increase and the threshold intensity dependence on the temperature is the same for all investigated photodetectors. It was found that the dynamic range value is decreased with the temperature increase, which is caused by a more significant change in the threshold intensity as compared to the critical one. The results given in this article can be applied when developing and designing the tools and devices for recording optical radiation based on silicon photoelectronic multipliers.

Keywords: silicon photoelectronic multiplier, dynamic range, critical and threshold intensity

For citation: Gulakov I. R., Zenevich A. O., Kochergina O. V., Lemeshevskaya A. M., Saroka S. A. Characteristics dependence of the silicon photoelectronic multipliers on temperature. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 234–240 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-234-240>

Введение. Наиболее часто для регистрации оптического излучения малой интенсивности используются электровакуумные фотоэлектронные умножители и одноэлементные лавинные фотоприемники [1]. В последние годы для детектирования оптического излучения начинают применяться многоэлементные лавинные фотоприемники, которые получили название кремниевые фотоумножители (Si-ФЭУ). Эти фотоприемники по сравнению с электровакуумными фотоэлектронными умножителями имеют более низкое напряжение питания и высокую чувствительность в видимой и ближней инфракрасной области спектра, обладают достаточно хорошей механической прочностью. В отличие от одноэлементных лавинных фотоприемников Si-ФЭУ имеет большую площадь фоточувствительной поверхности, а также более высокий коэффициент усиления фототока. Структура Si-ФЭУ – это матрица $p-n$ -переходов, каждый из которых является лавинным фотодиодом. Все $p-n$ -переходы подключены параллельно друг к другу и к общей нагрузке [1]. При одновременном поглощении нескольких фотонов в разных $p-n$ -переходах в каждом из них формируется импульс тока. В результате сигнал на выходе Si-ФЭУ представляет собой суммарный импульс тока всех $p-n$ -переходов.

Одной из наиболее важных характеристик лавинного фотоприемника является динамический диапазон (ГОСТ 17772–88 «Приемники излучения полупроводниковые фотоэлектрические и фотоприемные устройства. Методы измерения фотоэлектрических параметров и определения характеристик»). Однако несмотря на большое количество публикаций по изучению характеристик Si-ФЭУ [2–5], отсутствуют сведения о влиянии на величину их динамического диапазона, пороговую и критическую интенсивность такого фактора, как температура. Поэтому *цель исследования* – изучение зависимости характеристик Si-ФЭУ от температуры окружающей среды.

Экспериментальная установка и методика исследований. В качестве объектов исследования были использованы опытные образцы Si-ФЭУ со структурой p^+-p-n^+ производства ОАО «Интеграл» (Республика Беларусь), серийно выпускаемые кремниевые фотоумножители КЕТЕК РМ3325 и ON Semi FC 30035.

На рис. 1 представлена структурная схема экспериментальной установки, на которой выполнялись исследования. В качестве источника оптического излучения используется светодиод С с длиной волны излучения 650 нм. Данная длина волны оптического излучения соответствует максимуму спектральной чувствительности исследуемых Si-ФЭУ. Оптическое излучение от светодиода С через оптическое волокно ОВ направляется к аттенюатору АТ. Аттенюатор ослабляет интенсивность излучения, распространяющегося по оптическому волокну, в интервале от 10^{-10} до 10^{-5} Вт/см². Выход аттенюатора соединен оптическим волокном с входом модулятора М. Работой модулятора управляет устройство управления УП. В случае, когда на управляющий вход модулятора от устройства управления подается напряжение, соответствующее логическому нулю, излучение не проходит через модулятор в оптическое волокно и не поступает на Si-ФЭУ. Когда на управляющий вход модулятора от устройства управления подается напряжение, соответствующее логической единице, оптическое излучение проходит через модулятор и поступает в оптическое волокно и на Si-ФЭУ.

Si-ФЭУ помещен в камеру тепла и холода КТХ, которая позволяет изменять температуру среды от 243 до 313 К. Выбранный температурный диапазон определяется условиями, при которых наиболее часто эксплуатируются Si-ФЭУ. Отметим, что в этом диапазоне температур физические свойства используемого оптического волокна не изменялись.

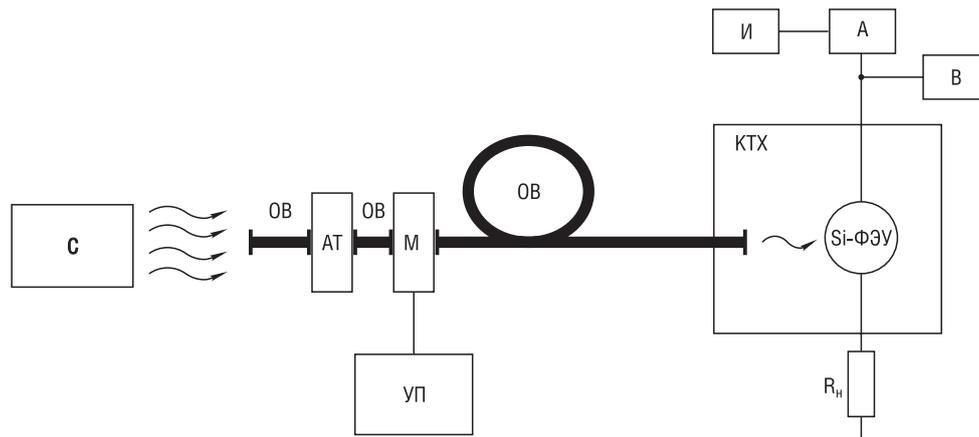


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки: И – источник постоянного напряжения, С – светодиод, АТ – аттенюатор, ОБ – оптическое волокно, А – амперметр, В – вольтметр, УП – устройство управления, М – модулятор, R_н – резистор нагрузки, КТХ – камера тепла и холода

Fig. 1. Structural diagram of the experimental setup: И – DC power supply, С – light-emitting diode, АТ – attenuator, ОБ – optical fibre, А – ammeter, В – voltmeters, УП – control device, М – modulator, R_н – load resistor, КТХ – heat and cold chamber

Напряжение на Si-ФЭУ подавалось от источника питания И и контролировалось вольтметром В. Амперметр А использовался для измерения величины электрического тока, протекающего через Si-ФЭУ. Последовательно с Si-ФЭУ был подключен нагрузочный резистор R_н = 1 кОм, ограничивающий ток, протекающий через Si-ФЭУ.

В случае, когда на управляющий вход модулятора подавалось напряжение, соответствующее логическому нулю, амперметр регистрировал темновой ток I_т, протекающий через Si-ФЭУ в отсутствие падающего на него оптического излучения. Если на управляющий вход модулятора подавалось напряжение, соответствующее логической единице, то амперметр регистрировал общий ток I_{тс} = I_ф + I_т, протекающий через Si-ФЭУ при воздействии на него оптического излучения.

Согласно ГОСТ 17772–88, для измерения динамического диапазона устанавливается начальное значение интенсивности оптического излучения, при котором фототок в 2 раза больше, чем темновой ток. Измеряют соответствующую величину интенсивности излучения J и значение фототока. После чего интенсивность оптического излучения повышают на фиксированное значение, и вновь измеряют соответствующие величины фототока и интенсивности излучения. Затем опять повышают интенсивность на такое же фиксированное значение и повторяют измерение. Фиксированное значение интенсивности излучения подбиралось так, чтобы количество этих измерений было равно десяти. По результатам измерений определялась зависимость фототока от интенсивности оптического излучения: I_ф = f(J).

На основании энергетической характеристики I_ф = f(J) установлена критическая интенсивность излучения J_к, для которой отклонение фототока от линейного закона зависимости I_ф = f(J) соответствует 20 % (ГОСТ 17772–88).

При определении пороговой интенсивности J_п использовалась следующая формула:

$$J_{п} = \frac{J_1 I_{ш}}{I_{1ф}}, \quad (1)$$

где J₁ – среднее квадратическое отклонение величины интенсивности излучения; I_ш – ток шума; I_{1ф} – фототок, соответствующий J₁ [2]. Пороговая интенсивность – это минимальная интенсивность оптического излучения, которую может зарегистрировать Si-ФЭУ.

Величина динамического диапазона D находилась следующим образом [2]:

$$D = \frac{J_{к}}{J_{п}}. \quad (2)$$

Напряжение пробоя фотоприемников устанавливалось по вольтамперной характеристике согласно методике, описанной в [1]. Исследуемые Si-ФЭУ имеют различные напряжения пробоя $U_{пр}$, поэтому при сравнении их характеристик использовали величину перенапряжения, определяемую следующим образом: $\Delta U = U_{п} - U_{пр}$, где $U_{п}$ – напряжение питания Si-ФЭУ.

Результаты измерения и их обсуждение. Напряжение пробоя для данных Si-ФЭУ составляло:

$U_{пр} = 27,0$ В – для КЕТЕК РМ3325;

$U_{пр} = 24,7$ В – для ON Semi FC 30035;

$U_{пр} = 37,5$ В – для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл».

На рис. 2 представлены типичные зависимости фототока от интенсивности оптической засветки, полученные для фотоприемника ON Semi FC 30035 при перенапряжении $\Delta U = 0$ В и длине волны оптического излучения 650 нм для разных температур окружающей среды. Отметим, что остальные виды фотоприемников имели аналогичные зависимости.

Из полученных зависимостей (см. рис. 2) следует, что при одинаковых значениях интенсивности регистрируемого оптического излучения увеличение температуры приводит к уменьшению значения фототока. Это обусловлено тем, что с понижением температуры уменьшается вероятность рассеяния свободных носителей заряда на колебаниях кристаллической решетки в полупроводниковой структуре фотоприемника. В результате увеличивается вероятность того, что в области лавинного умножения носитель заряда приобретет энергию, необходимую для ударной ионизации. Это приводит к увеличению коэффициента усиления и фототока. Также с уменьшением температуры наблюдается рост квантовой эффективности регистрации Si-ФЭУ.

Возрастание температуры приводит к увеличению критической интенсивности излучения. Так, для фотоприемника ON Semi FC 30035 при $\Delta U = 0$ В и $T = 243$ К величина $J_k = 7,5 \cdot 10^{-6}$ Вт/см², а при том же значении перенапряжения и температуре 313 К $J_k = 11,0 \cdot 10^{-6}$ Вт/см². При $\Delta U = 0$ В и температурах 243 К и 313 К для КЕТЕК РМ3325 критические значения интенсивности составляли $J_k = 4,0 \cdot 10^{-6}$ Вт/см² и $J_k = 6,0 \cdot 10^{-6}$ Вт/см² соответственно.

Для того же значения перенапряжения критические интенсивности Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл» составляли $J_k = 12,0 \cdot 10^{-6}$ Вт/см² при $T = 243$ К и $J_k = 13,6 \cdot 10^{-6}$ Вт/см² при $T = 313$ К. Наибольшие значения критической интенсивности характерны для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл», наименьшие – для КЕТЕК РМ3325.

В исследуемом интервале температур зависимость J_k от T является линейной. Для оценки этой зависимости использовали отношение $\Delta J_k / \Delta T$, где ΔJ_k – изменение критической интенсивности, соответствующее изменению температуры ΔT . Так, величина $\Delta J_k / \Delta T$ в исследуемом диапазоне температур при $\Delta U = 0$ В имела следующие значения:

$\Delta J_k / \Delta T = 4,3 \cdot 10^{-9}$ Вт/(см²·К) – для ON Semi FC 30035,

$\Delta J_k / \Delta T = 2,9 \cdot 10^{-9}$ Вт/(см²·К) – для КЕТЕК РМ3325,

$\Delta J_k / \Delta T = 2,0 \cdot 10^{-9}$ Вт/(см²·К) – для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл».

Таким образом, наиболее сильная зависимость J_k от T наблюдается для ON Semi FC 30035, а наименьшая зависимость – для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл». Как следует из полученных значений $\Delta J_k / \Delta T$, для поддержания постоянного значения критической интенсивности излучения при $\Delta U = 0$ В для ON Semi FC 30035 требуется более высокая стабилизация температуры, чем для других Si-ФЭУ.

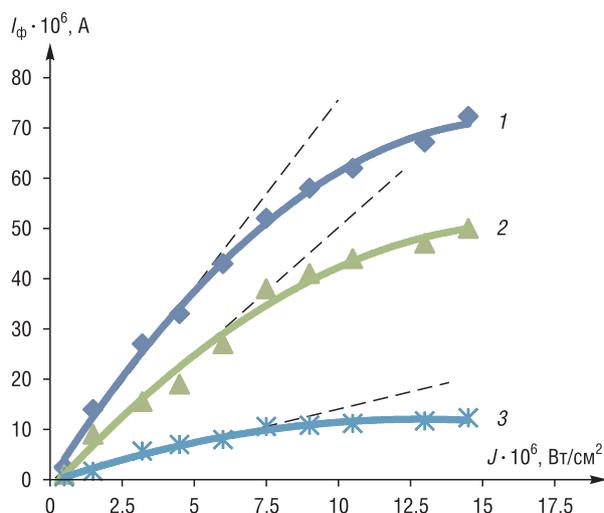


Рис. 2. Типичные зависимости фототока от интенсивности засветки: 1 – при температуре 243 К, 2 – при температуре 278 К, 3 – при температуре 313 К

Fig. 2. Typical dependences of the photocurrent on the illumination intensity: 1 – for temperature 243 K, 2 – for temperature 278 K, 3 – for temperature 313 K

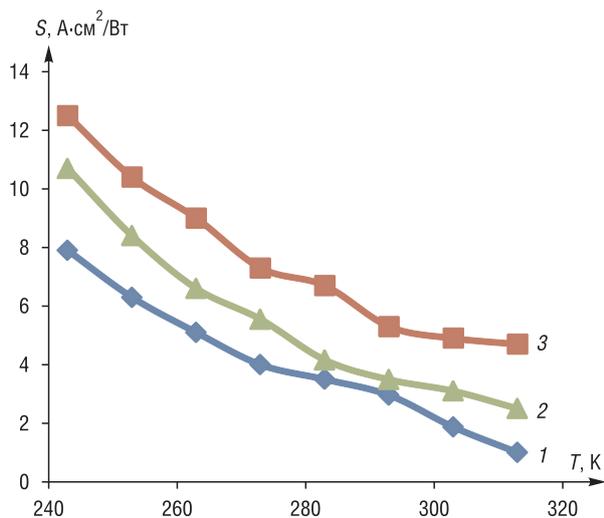


Рис. 3. Зависимость чувствительности от температуры: 1 – ON Semi FC 30035, 2 – КЕТЕК РМ 3325, 3 – Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл»

Fig. 3. Dependence of sensitivity on temperature: 1 – ON Semi FC 30035, 2 – KETEK PM 3325, 3 – Si-PEM OJSC “INTEGRAL”

пряжения критические интенсивности Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл» составляли $S = 12,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ при $T = 243 \text{ K}$, $S = 4,7 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ при $T = 313 \text{ K}$ и имели наибольшие значения во всем исследуемом интервале температур по сравнению с другими Si-ФЭУ.

На рис. 4 представлены зависимости пороговой интенсивности излучения от перенапряжения для фотоприемника ON Semi FC 30035 при разных температурах окружающей среды. Для других Si-ФЭУ данные зависимости были аналогичными. Наиболее сильная зависимость $J_{\text{п}}$ от ΔU

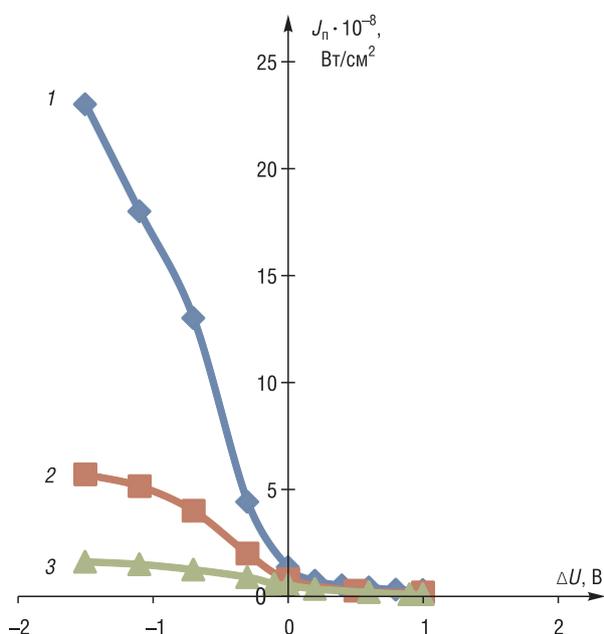


Рис. 4. Типичные зависимости пороговой интенсивности излучения от перенапряжения фотоприемника для различных температур: 1 – 313 К, 2 – 278 К, 3 – 243 К

Fig. 4. Typical dependence of the threshold intensity of the surge of the photodetector for different temperatures: 1 – 313 K, 2 – 278 K, 3 – 243 K

Все зависимости, показанные на рис. 2, имеют разный угол наклона линейного участка к оси J , что говорит о том, что изменение температуры влечет изменение чувствительности фотоприемника к оптическому излучению. Под чувствительностью понимается величина $S = \Delta I_{\text{ф}}/\Delta J$, где $\Delta I_{\text{ф}}$ – изменение фототока, соответствующее изменению интенсивности ΔJ . Зависимость чувствительности от температуры при $\Delta U = 0 \text{ В}$ представлена на рис. 3.

Как следует из представленных зависимостей, при уменьшении температуры увеличивается чувствительность у всех исследуемых Si-ФЭУ. Например, для фотоприемника ON Semi FC 30035 при $\Delta U = 0 \text{ В}$ и $T = 243 \text{ K}$ чувствительность составляет $S = 8,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$, а при том же значении перенапряжения и температуре $T = 313 \text{ K}$ $S = 1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$. При $\Delta U = 0 \text{ В}$ и температурах 243 К и 313 К для КЕТЕК РМ3325 значения чувствительности составляли $S = 10,7 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ и $S = 2,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ соответственно. Для того же значения перенапряжения критические интенсивности Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл» составляли $S = 12,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ при $T = 243 \text{ K}$, $S = 4,7 \text{ A} \cdot \text{cm}^2/\text{Вт}$ при $T = 313 \text{ K}$ и имели наибольшие значения во всем исследуемом интервале температур по сравнению с другими Si-ФЭУ. Данная оценка показала, что с понижением температуры величина $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}}$ уменьшается. Так, эти величины для диапазона перенапряжений $\Delta U = -1,5 \div 0 \text{ В}$ имеют следующие значения:

для фотоприемника ON Semi FC 30035 – при температуре 243 К $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{cm}^2 \cdot \text{В})$, при 313 К $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}} = 25,9 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{cm}^2 \cdot \text{В})$;

для фотоприемника КЕТЕК РМ3325 – при температуре 243 К $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{cm}^2 \cdot \text{В})$, при 313 К $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{cm}^2 \cdot \text{В})$;

для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл» – при температуре 243 К $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{cm}^2 \cdot \text{В})$, при 313 К $\Delta J_{\text{п}}/\Delta U_{\text{п}} = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{cm}^2 \cdot \text{В})$.

Таким образом, из полученных результатов следует, что с повышением температуры для обеспечения постоянства значения $J_{\text{п}}$

в этом диапазоне перенапряжений необходимо предъявлять более высокие требования к стабильности напряжения питания Si-ФЭУ.

Авторами установлено, что в исследуемом интервале температур зависимость пороговой интенсивности излучения от температуры является линейной для всех исследуемых Si-ФЭУ. Для оценки зависимости пороговой интенсивности излучения от температуры окружающей среды использовалась величина, равная отношению изменения пороговой интенсивности $\Delta J_{п}$ к соответствующему изменению температуры ΔT . Величина $\Delta J_{п}/\Delta T = 1,1 \cdot 10^{-10}$ Вт/(см²·К) для всех исследуемых фотоприемников при $\Delta U = 0$ В, то есть зависимость пороговой интенсивности от температуры у всех исследуемых фотоприемников была одинаковой при этом перенапряжении.

На рис. 5 показаны типичные зависимости динамического диапазона от перенапряжения при разных температурах Si-ФЭУ. Все представленные характеристики имеют ярко выраженный максимум, соответствующий напряжению пробоя. Появление данного максимума обусловлено поведением критической и пороговой интенсивностей. При изменении температуры тенденции сохраняются для всех исследуемых видов фотоприемников, а именно динамический диапазон также имеет максимум, соответствующий напряжению пробоя, и с ростом температуры величина динамического диапазона уменьшается.

Зависимости динамического диапазона регистрируемого оптического излучения от температуры имеют линейный характер. Наиболее сильная зависимость динамического диапазона от температуры наблюдается у КЕТЕК РМ3325, а слабая – у Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл». Так, значения отношения изменения величин динамического диапазона ΔD и температуры окружающей среды ΔT при $\Delta U = 0$ В для исследуемых фотоприемников равны:

для КЕТЕК РМ3325 $\Delta D/\Delta T = -17,9$ К⁻¹,

для ON Semi FC 30035 $\Delta D/\Delta T = -9,7$ К⁻¹,

для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл» $\Delta D/\Delta T = -5,6$ К⁻¹.

Как следует из полученных значений $\Delta D/\Delta T$, для поддержания постоянной величины динамического диапазона при $\Delta U = 0$ В для КЕТЕК РМ3325 требуется более высокая стабилизация температуры, чем для других Si-ФЭУ.

Заключение. Исследования характеристик Si-ФЭУ показали, что рост температуры приводит к увеличению критической и пороговой интенсивностей регистрируемого оптического излучения. Зависимость пороговой интенсивности от температуры для всех исследуемых фотоумножителей одинакова. Наиболее сильная зависимость критической интенсивности от температуры наблюдается для Si-ФЭУ ON Semi FC 30035, а слабая – для Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл».

Величина динамического диапазона с ростом температуры уменьшается. Наиболее сильная зависимость динамического диапазона от температуры наблюдается у Si-ФЭУ КЕТЕК РМ3325, а слабая – у Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл».

Рост температуры приводит к уменьшению чувствительности Si-ФЭУ. Наибольшие значения чувствительности во всем исследуемом интервале температур наблюдались у Si-ФЭУ производства ОАО «Интеграл», а наименьшие – у ON Semi FC 30035.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке и конструировании приборов и устройств для регистрации оптического излучения на основе Si-ФЭУ.

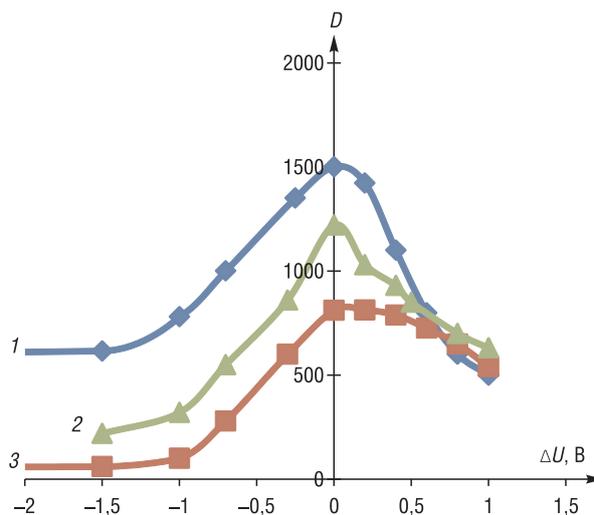


Рис. 5. Типичная зависимость динамического диапазона от перенапряжения для разных температур на примере фотоприемника ON Semi FC 30035: 1 – 243 К, 2 – 278 К, 3 – 313 К

Fig. 5. Typical dependence of the dynamic range on overvoltage for different temperatures on the example of a photodetector ON Semi FC 30035: 1 – 243 K, 2 – 278 K, 3 – 313 K

Список использованных источников

1. Гулаков, И. Р. Фотоприемники квантовых систем / И. Р. Гулаков, А. О. Зеневич. – Минск: УО ВГКС, 2012. – 276 с.
2. Влияние параметров оптического излучения на амплитудные характеристики кремниевых фотоэлектронных умножителей / М. А. Асаенок [и др.] // Вес. Нац. акад. Навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 104–109. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-104-109>
3. Comprehensive Model of the Response of Silicon Photomultipliers / H. T. van Dam [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – Vol. 57, iss. 4. – P. 2254–2266. <https://doi.org/10.1109/TNS.2010.2053048>
4. Two-photon imaging with silicon photomultipliers / M. N. Modi [et al.] // Optics Express. – 2019. – Vol. 27, iss. 24. – P. 35830–35841. <https://doi.org/10.1364/OE.27.035830>
5. Асаенок, М. А. Температурные характеристики кремниевых фотоэлектронных умножителей / М. А. Асаенок, О. Ю. Горбадей, А. О. Зеневич // Доклады БГУИР. – 2018. – № 2. – С. 54–58.

References

1. Gulakov I. R., Zenevich A. O. *Photodetectors of Quantum Systems*. Minsk, VGKS Publ., 2012. 276 p. (in Russian).
2. Asayonak M. A., Zenevich A. O., Novikau Ya. V., Saroca S. A. Influence of optical radiation parameters on the amplitude characteristics of silicon photoelectron multipliers. *Vestsi Natsyynal'най akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 104–109 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-104-109>
3. Dam H. T. van, Seifert S., Vinke R., Dendooven P., Löhner H., Beekman F. J., Schaart D. R. A Comprehensive Model of the Response of Silicon Photomultipliers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, vol. 57, iss. 4, pp. 2254–2266. <https://doi.org/10.1109/TNS.2010.2053048>
4. Modi M., Daie K., Turner G. C., Podgorski K. Two-photon imaging with silicon photomultipliers. *Optics Express*, 2019, vol. 27, iss. 24, pp. 35830–35841. <https://doi.org/10.1364/OE.27.035830>
5. Asayonak M. A., Gorbadey O. Yu., Zenevich A. O. Temperature characteristics of silicon photoelectronic multipliers. *Doklady BGUIR*, 2018, no. 2, pp. 54–58 (in Russian).

Информация об авторах

Гулаков Иван Романович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры математики и физики, Белорусская государственная академия связи (ул. Ф. Скорины, 8/2, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gulakov@bsu.by

Зеневич Андрей Олегович – доктор технических наук, профессор, ректор Белорусской государственной академии связи (ул. Ф. Скорины, 8/2, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.zenevich@bsac.by

Кочергина Ольга Викторовна – аспирант кафедры математики и физики, Белорусская государственная академия связи (ул. Ф. Скорины, 8/2, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: o.kochergina@bsac.by

Лемешевская Алла Михайловна – заместитель начальника отдела, филиал НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (ул. Казинца, 121А, 220108, Минск, Республика Беларусь).

Сорока Сергей Александрович – ведущий инженер ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси (Логойский тракт, 22, 220090, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soroca@oelt.basnet.by

Information about the authors

Ivan R. Gulakov – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor of the Mathematics and Physics Department, Belarusian State Academy of Communications (8/2, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gulakov@bsu.by

Andrey O. Zenevich – D. Sc. (Engineering), Professor, Rector of the Belarusian State Academy of Communications (8/2, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.zenevich@bsac.by

Olga V. Kochergina – Postgraduate Student of the Mathematics and Physics Department, Belarusian State Academy of Communications (8/2, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.kochergina@bsac.by

Alla M. Lemeshevskaya – Deputy Head of the Department Branch of STC “Belmikrosystems” OJSC “INTEGRAL” – Managing Company of the Holding “INTEGRAL” (121a, Kazinets Str., 220108, Republic of Belarus).

Syargey A. Saroka – Leading Engineer, State Scientific Production Association “Optics, Optoelectronics and Laser Technology” of the National Academy of Sciences of Belarus (22, Logoiskij tract, 220090, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soroca@oelt.basnet.by

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СИСТЕМЫ
INFORMATION TECHNOLOGIES AND SYSTEMS

УДК 629.7.062.2:629.7.054.04+629.7.058.47+681.532.8+527.8
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-241-249>

Поступила в редакцию 07.05.2020
Received 07.05.2020

Ю. Ф. Яцына, Ю. В. Гриднев, А. А. Щавлев

Научно-производственный центр многофункциональных беспилотных комплексов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

**ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ
БЕСПИЛОТНОГО ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНЫХ
ПОМЕХ**

Аннотация. Рассмотрен подход к решению проблемы повышения точности системы автоматического управления беспилотных летательных аппаратов (БЛА) в условиях нестационарных помех. Такие помехи обусловлены случайными изменениями шумов измерительных датчиков, которые установлены в планере БЛА, при смене курса, крена и высоты полета БЛА за счет перестройки или трансформации режима работы двигательной установки БЛА. Нестационарные шумы не позволяют получить максимального эффекта применения теории оптимальной фильтрации, основанной на классическом фильтре Калмана. Предложен метод стабилизации шумов датчиков за счет применения схемы шумовой автоматической регулировки усиления, установленной перед фильтром Калмана. Для его количественной оценки авторами разработана компьютерная модель и проведено динамическое моделирование по тестовым сигналам, которое показало применимость классического фильтра Калмана в нестационарных условиях и уменьшение ошибок фильтрации системы автоматического управления.

Ключевые слова: фильтр Калмана, система автоматического управления, беспилотный летательный аппарат, компьютерная модель, автопилот, линейные стационарные и нестационарные системы управления, схема шумовой автоматической регулировки усиления

Для цитирования: Яцына, Ю. Ф. Повышение точности системы автоматического управления беспилотного летательного аппарата в условиях нестационарных помех / Ю. Ф. Яцына, Ю. В. Гриднев, А. А. Щавлев // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 241–249. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-241-249>

Yury F. Yatsyna, Yury V. Gridnev, Aliasandr A. Shchauleu

Scientific-and-Production Centre of Multifunctional Unmanned Systems of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk Republic of Belarus

**INCREASING THE ACCURACY OF THE AUTOMATIC CONTROL SYSTEM OF UNMANNED AIRCRAFT
UNDER CONDITIONS OF NON-STATIONARY INTERFERENCE**

Abstract. An approach to solving the problem of improving the accuracy of an automatic control system for unmanned aerial vehicles (UAVs) in conditions of non-stationary interference is considered. Such interference is caused by random changes in the noise of the measuring sensors, which are installed in the UAV, when changing the yaw, roll and flight altitude of the UAV due to restructuring or transformation of the operating mode of the propulsion system of the UAV. Non-stationary noises do not allow obtaining the maximum effect of applying the theory of optimal filtration based on the classical Kalman filter. The authors proposed a method of stabilizing sensor noise by using a noise automatic gain control circuit installed in front of the Kalman filter. For its quantitative assessment, a team of authors developed a computer model and carried out dynamic modeling based on test signals, which showed the applicability of the classical Kalman filter in non-stationary conditions and a decrease in the filtering errors of the automatic control system.

Keywords: Kalman filter, automatic control system, unmanned aerial vehicle, computer model, autopilot, linear stationary and non-stationary control systems, noise automatic gain control circuit

For citation: Yatsyna Y. F., Gridnev Yu. V., Shchauleu A. A. Increasing the accuracy of the automatic control system of unmanned aircraft under conditions of non-stationary interference. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 241–249 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-241-249>

Введение. Проектирование системы автоматического управления для решения специфических задач полета беспилотных летательных аппаратов (БЛА) по заданной траектории является приоритетной задачей. В состав беспилотных авиационных комплексов (БАК) входят включенные в общий контур управления БЛА бортовая аппаратура наземного пункта управления (НПУ) с человеком-оператором и аппаратура линии связи и радиоуправления между НПУ и БЛА. На борту БЛА находятся пилотажно-навигационный комплекс (ПНК) с пятиканальной системой автоматического управления (САУ) по трем углам Эйлера (курса, тангажа, крена) по скорости и высоте полета. ПНК также обеспечивает управление целевой нагрузкой (ЦН) в виде оптической или инфракрасной камеры с гиросtabilizированной платформой. Такая система БАК с наземным и бортовым оборудованием представляет собой общий контур управления полетом БЛА и малый контур наведения ЦН с гиropлатформой и планером БЛА.

Управление полетом БЛА с помощью основного контура заключается в выдерживании заданной траектории центра масс БЛА, а также в ориентации и стабилизации планера БЛА относительно этого центра масс. Маршрут полета БЛА задается оператором на электронной карте с использованием географической системы координат, которая на борту трансформируется в связанную систему координат планера БЛА. Для прокладывания маршрута оператор в НПУ на карте задает пространственное движение БЛА в виде поворотных пунктов маршрута (ППМ) с указанием долготы, широты, высоты и скорости полета БЛА в каждой точке ППМ. Маршрутное задание по линии радиоуправления через аппаратуру приема-передачи данных (АППД) посылается на борт БЛА в блок навигации и траекторного управления САУ. На выходе данного блока формируются задающие навигационные сигналы требуемых углов Эйлера, скорости и высоты полета, которые можно представить в виде транспонированного вектора управления $U^T = [\psi, \upsilon, \gamma, v, H]$ для пяти каналов САУ. Каждый канал представляет собой самостоятельную систему автоматического управления с отрицательной обратной связью и включает последовательно соединенные автопилот (АП) со схемой разности, формирующий фильтр на основе пропорционально-интегрально-дифференциального регулятора (ПИД-регулятора), рулевой привод со схемой широтно-импульсной модуляции (ШИМ), планер БЛА с датчиками, блок комплексирования, фильтр Калмана и блок бесплатформенной инерциально-навигационной системы (БИНС). Три канала САУ углов Эйлера обеспечивают стабилизацию углового положения планера БЛА при прямолинейном полете в пространстве по курсу ψ , тангажу υ и крену γ , а также координированный разворот при нулевом угле скольжения.

Проблема применения автопилота (АП) в САУ с известными жесткими неизменными параметрами. На рис. 1 представлена схема САУ канала тангажа с АП в виде схемы разности и с ПИД-регулятором, который обеспечивает необходимые динамические свойства контура САУ. Закон управления АП для руля высоты канала тангажа с демпфером описывается уравнением

$$\delta_{PB} = K_P (\upsilon - \hat{\upsilon}) + \frac{K_u}{P} (\upsilon - \hat{\upsilon}) - K_\omega \omega, \quad (1)$$

где K_P , K_u и K_ω – коэффициенты передачи ПИД-регулятора АП.

Передаточную характеристику канала тангажа планера БЛА можно представить в виде

$$K_\upsilon(p) = \frac{\hat{\upsilon}(p)}{\delta_{PB}} = \frac{K_\upsilon (1 + pT_\upsilon)}{p(1 + 2\xi_0 T_0 p + T_0^2 p^2)}, \quad (2)$$

а общую передаточную характеристику САУ канала тангажа без учета влияния рулевого привода возможно записать следующим образом:

$$K_\Sigma(p) = \frac{\hat{\upsilon}(p)}{\upsilon(p)} = K_{\text{ПИД}}(p) \frac{K_\upsilon (1 + pT_\upsilon)}{p(1 + 2\xi_0 T_0 p + T_0^2 p^2)}. \quad (3)$$

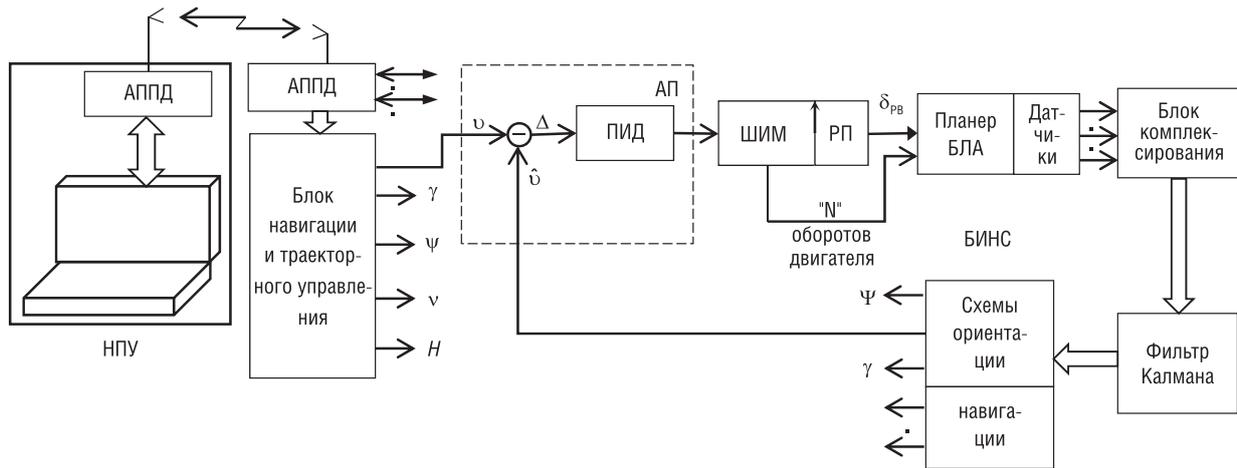


Рис. 1. Система автоматического управления канала тангажа в контуре беспилотного авиационного комплекса
 Fig. 1. Automatic control system of pitch channel in the circuit of the unmanned aerial system

Недостатком такой схемы САУ является ухудшение точностных характеристик АП с постоянными коэффициентами K_p , K_u и K_ω при изменении параметров передаточной характеристики (2) планера БЛА за счет изменения его веса, конструкции, центров масс и аэродинамических сил. Для компенсации всех этих преобразований в САУ вводят робастный АП с различными динамическими схемами цепей обратной связи. В робастном автопилоте его коэффициенты подстраиваются под изменяющиеся параметры планера БЛА так, чтобы обеспечить минимальные ошибки переходного и установившегося режимов управления полетом.

Вторая проблема точности САУ канала тангажа проявляется в возрастании ошибок управления при резком изменении числа оборотов двигателя самолета. Известно, что ошибки управления в САУ в основном определяются двумя видами: динамическими ошибками системы при обработке полезного сигнала и флуктуационными ошибками за счет шумов линии радиуправления и датчиков планера летательного аппарата [1–4]. Реальные полеты БЛА показали, что непостоянство оборотов двигателя самолета приводит к резкому возрастанию шумов датчиков и к увеличению флуктуационных ошибок.

Рассмотрим влияние этих ошибок по схеме модели САУ БЛА, представленной на рис. 2.

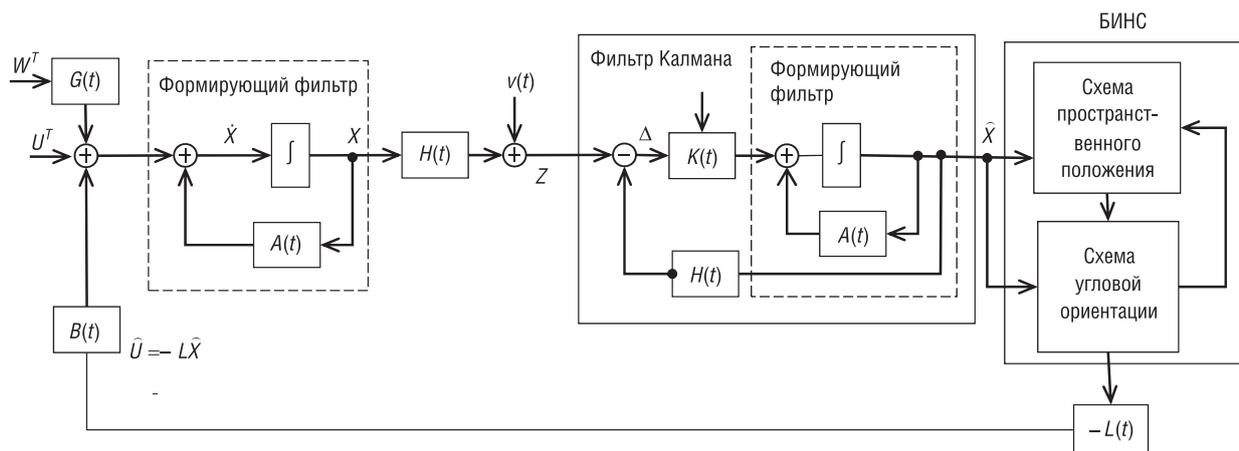


Рис. 2. Структурная схема модели системы автоматического управления беспилотным летательным аппаратом
 Fig. 2. Structural diagram of the unmanned aerial system automatic control system model

Задающие входные сигналы с блока навигации подаются на вход САУ в виде вектора управления $U^T = (u_1, u_2, \dots, u_m)$ и измеренного значения вектора $\hat{U} = -L\hat{X}$ с учетом матрицы управления $B(t)$ размера $n \times m$. Также по линии радиуправления на вход САУ поступают шумы в виде вектора возмущения $W^T = (w_1, w_2, \dots, w_m)$ с учетом матрицы возмущения $G(t)$ размера $n \times m$. Модель АП,

рулевого привода, планера БЛА и цепей обратной связи представляет собой динамическую модель объекта САУ, которая описывается векторно-матричным дифференциальным уравнением

$$\dot{X}(t) = A(t)X(t) + G(t)W(t) + B(t)U(t), \quad (4)$$

где $X(t)$ – мерный вектор состояния системы (матрица-столбец), $A(t)$ – матрица состояния размера $n \times n$.

Уравнение (4) модулируется с помощью формирующего фильтра (ФФ), представленного в модели объекта системы, и фильтра Калмана.

Учитывая принцип управления по обратной связи замкнутой системы, линейное уравнение вектора управления обратной связи можно записать таким образом: $\hat{U} = -L\hat{X}$, где матрица L выбирается исходя из задачи управления, которая обеспечивает запас устойчивости или требования к качеству переходного процесса. Тогда для замкнутой системы получим уравнение переменного состояния $\dot{X}(t)$ для переменных управления и возмущения:

$$\dot{X}(t) = [A(t) - B(t)L(t)]X(t) + G(t)W(t). \quad (5)$$

Выходные измеренные сигналы с датчиков планера самолета можно записать вектором измерения:

$$Z(t) = H(t)X(t) + v(t), \quad (6)$$

где $Z(t)$ – m -вектор измерения выходных параметров системы, который определяется количеством датчиков; $H(t)$ – матрица измерения $m \times n$; $v(t)$ – m -вектор ошибок (шумов) измерения.

По измеренному вектору $Z(t)$ определяют вектор состояния $X(t)$ САУ, который зависит от ширины спектров полезного сигнала и шумов. Естественным критерием качества системы измерения сигналов является минимум динамической и флуктуационной ошибки. А это задача оптимальной линейной фильтрации, при которой достигается минимум дисперсии ошибки фильтрации:

$$M \left[(X - \hat{X})^T (X - \hat{X}) \right] = \min. \quad (7)$$

Основными требованиями к оптимальной калмановской фильтрации являются допущения относительно входных шумов $W(t)$ и шумов измерения $v(t)$, которые должны быть гауссовскими белыми шумами с нулевым математическим ожиданием $M[W(t)] = 0$, $M[v(t)] = 0$ и корреляционными матрицами:

$$\begin{aligned} M \left[W(t)W^T(t') \right] &= Q(t)\delta(t' - t), \\ M \left[v(t)v^T(t') \right] &= R(t)\delta(t' - t), \end{aligned} \quad (8)$$

где $Q(t)$, $R(t)$ – матрицы входных шумов и ошибок измерения, $\delta(t' - t)$ – символ Кронекера.

Известно, что оптимальная оценка вектора состояния системы (4) определяется уравнением

$$\dot{\hat{X}}(t) = A(t)\hat{X}(t) + K(t)[Z(t) - H(t)\hat{X}(t)], \quad (9)$$

где $K(t) = \frac{P(t)}{R(t)}H^T(t)$ – матрица коэффициента передачи фильтра Калмана, $P(t)$ – корреляционная матрица ошибки фильтрации $\Delta X(t) = X(t) - \hat{X}(t)$, которая определяется матричным дифференциальным уравнением

$$\dot{P} = A(t)P + PA^T(t) - PH^T(t)R^{-1}(t)H(t)P(t) + G(t)Q(t)G^T(t). \quad (10)$$

Структурная схема фильтра Калмана в составе САУ приведена на рис. 2, откуда видно, что фильтр Калмана представляет собой модель динамики системы $\dot{X}(t) = A(t)X(t)$ в виде ФФ, на вход которого поступает ошибка $\Delta(t)$ оценки вектора $Z(t)$ через перестраиваемый коэффициент фильтра $K(t)$:

$$\Delta(t) = K(t)[Z(t) - H(t)\hat{X}(t)]. \quad (11)$$

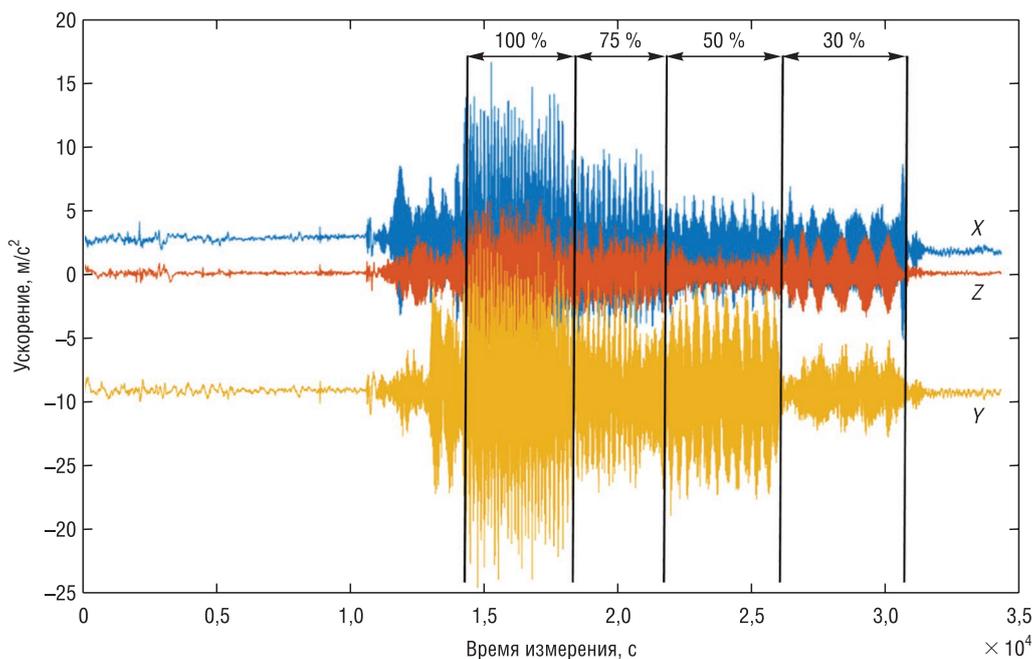


Рис. 3. Сигналы шумов датчиков линейных ускорений по осям X, Y, Z
 Fig. 3. Noise signals for linear accelerometer along the axes X, Y, Z

Для реализации фильтра Калмана необходима априорная информация о математической модели объекта (ФФ), о статистике и мощности входных и измерительных шумов. Неточность этой информации приводит к возрастанию ошибок фильтрации, что в свою очередь увеличивает общие ошибки САУ.

Также описанные алгоритмы фильтра Калмана пригодны для стационарных объектов и стационарных входных и измеренных шумов. Измеренные шумы (мощность и «окрашенность») определяются бортовыми датчиками полезных сигналов пространственного движения БЛА. При наборе высоты или изменении курса полета БЛА значительно растут обороты двигателя, что приводит к резкому возрастанию мощности шумов датчиков и к ухудшению точности работы САУ, фильтра Калмана и БИНС. Реальные измеренные шумы датчиков линейных ускорений (ДЛУ) и их спектры для двигателя с $N = 9700$ об/мин БЛА в полете «Бусел М40» показаны на рис. 3 и 4 по трем осям для различной тяги двигателя: 100 %, 75, 50 и 30 %

Для устранения этого явления авторами предлагается полезные сигналы с шумами датчиков перед фильтром Калмана пропускать через схему шумовой автоматической регулировки усиления (ШАРУ), которая стабилизирует мощность шумов на входе фильтра Калмана и всей схемы управления. Схема ШАРУ и принцип ее работы аналогичен схеме автоматической регулировки усиления (АРУ), но полоса фильтра первой схемы минимум на порядок больше второй.

Схема ШАРУ представляет собой регулируемый усилитель с обратной связью по сигналу шума (рис. 5).

Принцип работы такой схемы описывается уравнением

$$\left(P_c + P_{ш}^{\uparrow} \right)_{вх} \cdot K(E_{ШАРУ})_{\downarrow} = (P_c + P_{ш})_{вых} = const, \tag{12}$$

где $P_c, P_{ш}$ – мощности сигнала и шума, $K(E_{ШАРУ}) = \frac{K_{max}}{K_0 + \alpha v_{ШАРУ}}$ – коэффициент усиления регулируемого усилителя.

Если мощность шума на входе усилителя увеличится, то мгновенно увеличится мощность этого шума на его выходе, которая в цепи ШАРУ детектируется, фильтруется и в виде управляющего напряжения на втором входе усилителя уменьшает его коэффициент усиления. В итоге мощность шумов на выходе усилителя уменьшается, что приводит к стабилизации шумов на входе фильтра Калмана. Таким образом, любое изменение мощности шумов на входе усилителя

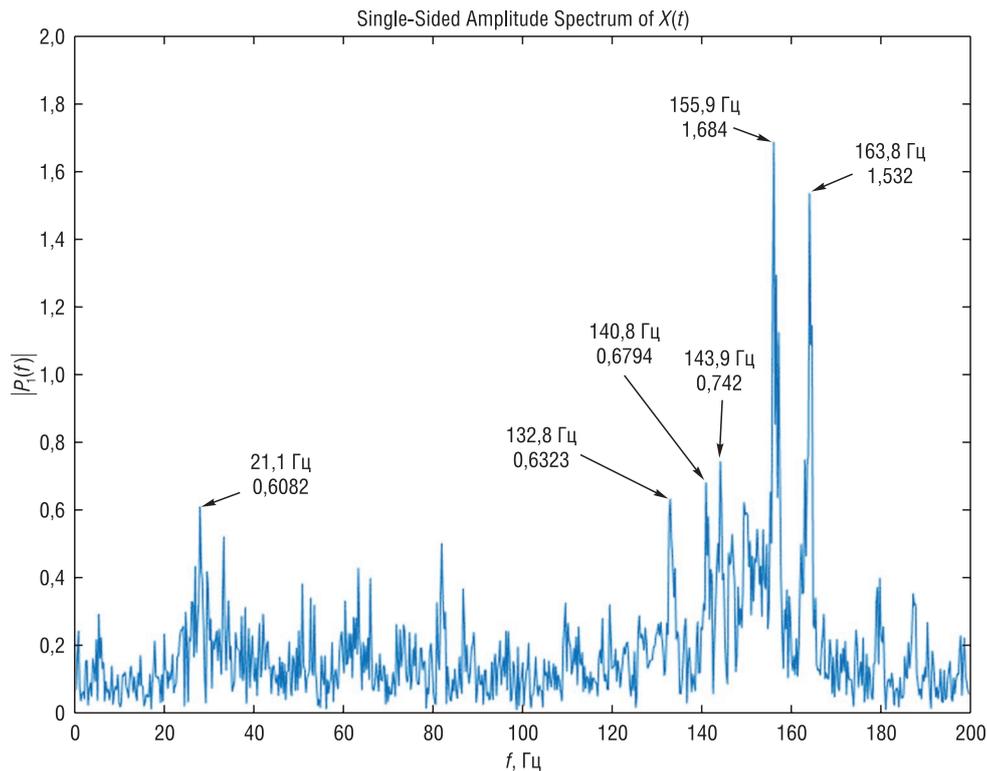


Рис. 4. Спектр шумов датчиков линейных ускорений по оси X
 Fig. 4. X-axis noise spectrum of the linear accelerometer

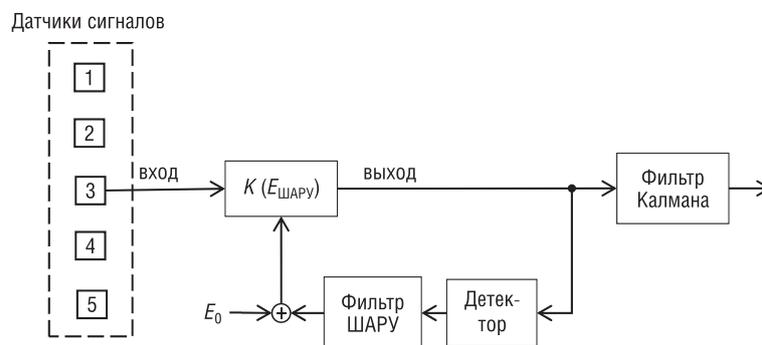


Рис. 5. Схема шумовой автоматической регулировки усиления
 Fig. 5. The noise automatic gain control system

схемы ШАРУ приводит на его выходе к стабилизации этих шумов без искажения спектра полезного сигнала при правильно выбранной полосе фильтра ШАРУ.

Методика эксперимента. Согласно рис. 1 и 2 разработана компьютерная модель трехканальной САУ по углам Эйлера (рис. 6) и проведено компьютерное моделирование трех каналов САУ БЛА при полете в реальной атмосфере.

На рис. 7 показаны эпюры сигналов трех каналов Эйлера при воздействии на вход САУ стандартных сигналов СТЕР. Эпюра 1 отображает сигнал СТЕР-единичная функция с входными шумами W ; эпюра 2 – шумы датчиков V по мощности на три порядка выше входных шумов, эпюра 3 – сигнал и шумы САУ на входе фильтра Калмана, эпюра 4 – сигнал на выходе фильтра Калмана, эпюра 5 – сигнал ошибки фильтрации фильтром Калмана.

На рис. 8 показаны эпюры фильтра Калмана в составе САУ канала тангажа. Эпюра 1 отображает полезный сигнал и шумы на входе САУ, эпюра 2 – шумы датчиков на входе схемы фильтра Калмана, эпюра 3 – полезный сигнал с входными шумами САУ и шумами датчиков,

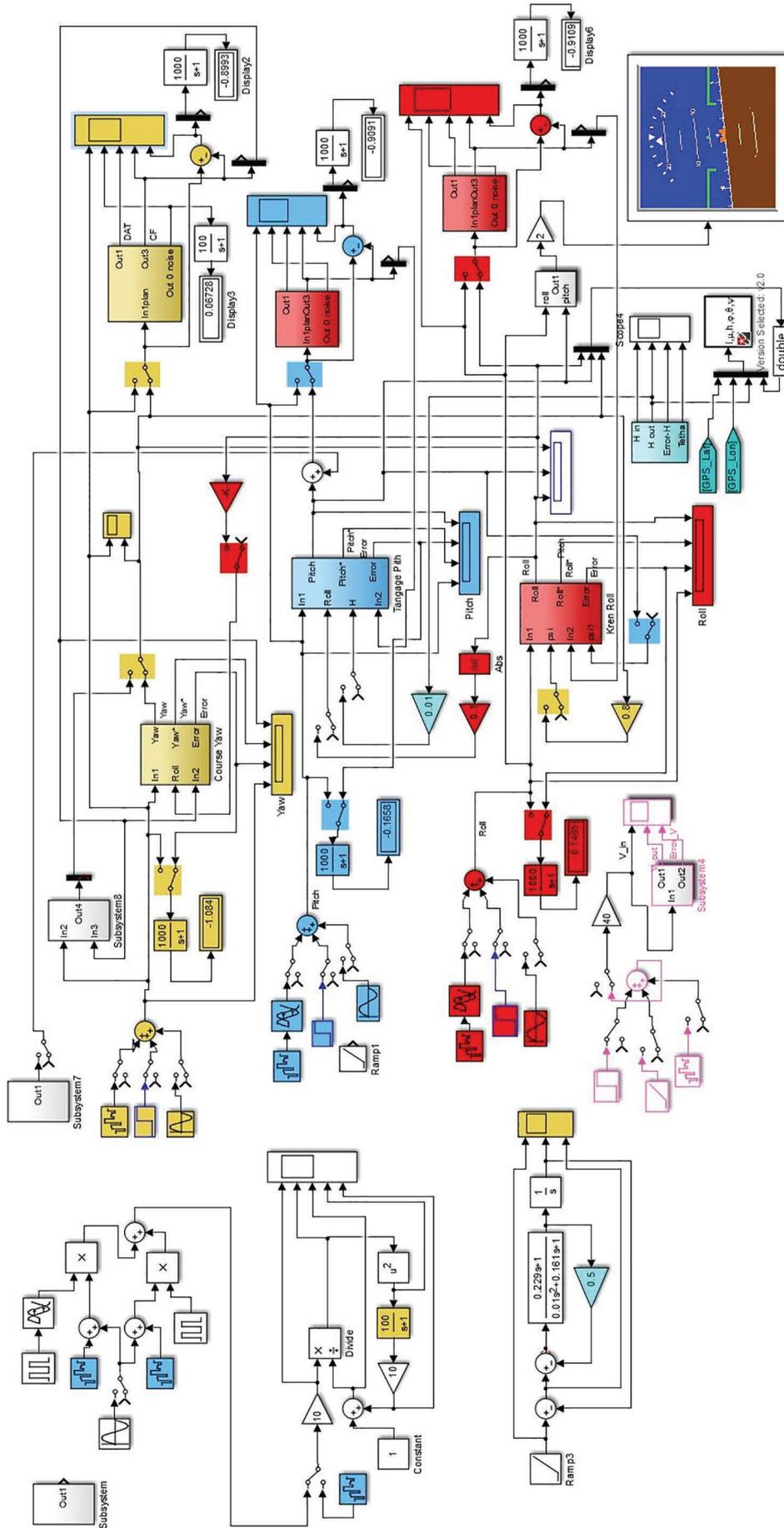


Рис. 6. Компьютерная модель системы автоматического управления беспилотного летательного аппарата
 Fig. 6. Computer model of the automatic control system of an unmanned aerial vehicle

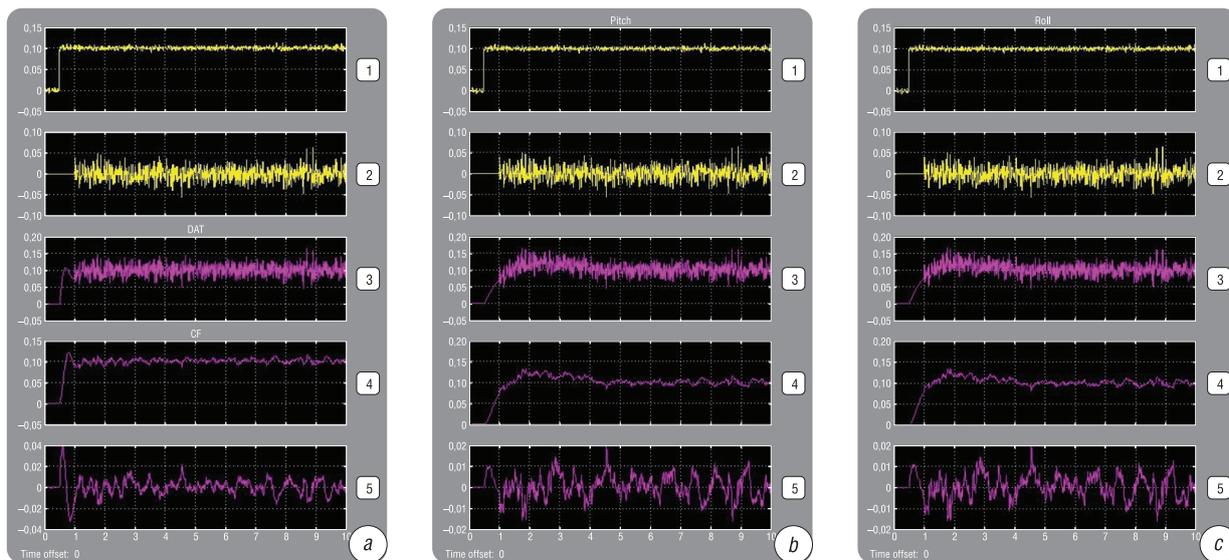


Рис. 7. Эпюры сигналов курса (а), тангажа (b) и крена (с) системы автоматического управления беспилотного летательного аппарата без маневра

Fig. 7. Curve of heading (a), pitch (b) and roll signals (c) of the automatic control system of an unmanned aerial vehicle without maneuvering

эпюра 4 – полезный сигнал с шумами на выходе фильтра Калмана, эпюра 5 – шумы сигнала ошибки фильтрации фильтра Калмана. Использование схемы ШАРУ уменьшает эти ошибки более чем в 10 раз.

На рис. 9 эпюры 1 и 2 отображают входной и выходной сигналы схемы ШАРУ, эпюры 3–5 – сигнал регулирования коэффициента $K(E_{\text{ШАРУ}})$.

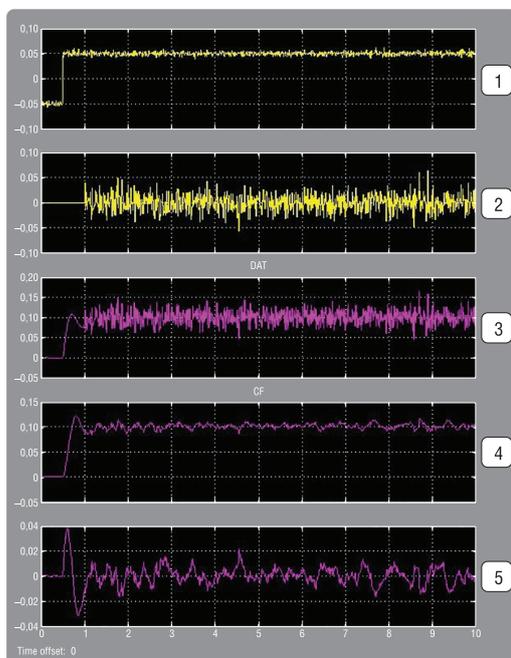


Рис. 8. Эпюры сигнала тангажа фильтра Калмана

Fig. 8. Curve for the pitch signal of the Kalman filter

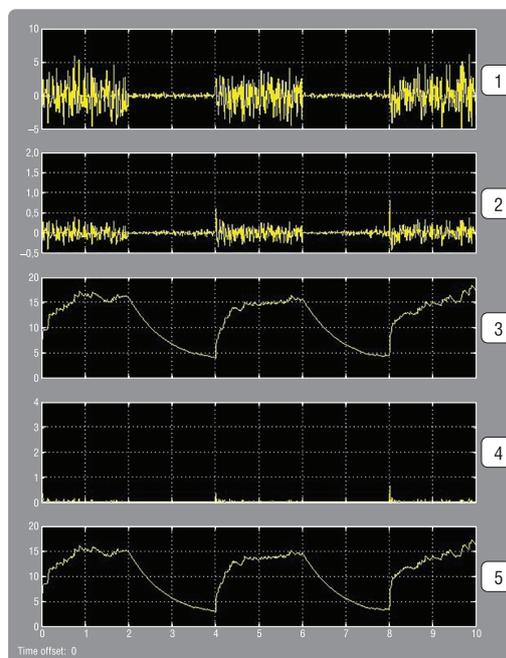


Рис. 9. Эпюры нестационарных сигналов в системе автоматического управления с шумовой автоматической регулировкой усиления

Fig. 9. Curve of non-stationary signals in an automatic control system with automatic noise control of gain

Выводы. Схема ШАРУ при правильно выбранной полосе регулирования позволяет стабилизировать мощность шумов на входе фильтра Калмана и повысить точность работы следящей системы за счет выполнения требований к фильтру Калмана. Рассмотрен переход к решению проблемы повышения точности САУ БЛА в условиях нестационарных помех. Известно, что при реальных полетах БЛА по маршруту при изменении курса, крена, высоты режим работы двигателя резко изменяется. Это приводит к резкому скачку шумов датчиков, которые установлены на корпусе планера БЛА. Также нестационарные шумы не позволяют применить теорию оптимальной фильтрации и соответственно классический фильтр Калмана. Выход из данной ситуации может быть получен путем применения адаптивной фильтрации либо стабилизации шумов техническими средствами. Авторами предложен второй метод стабилизации шумов датчиков за счет применения схемы ШАРУ перед фильтром Калмана. Для его количественной оценки разработана компьютерная модель и проведено динамическое моделирование, которое показало применимость классического фильтра Калмана в нестационарных условиях и уменьшение ошибок САУ.

Список использованных источников

1. Воробьев, В.Г. Автоматическое управление полетом самолетов / В.Г. Воробьев, С.В. Кузнецов. – М.: Транспорт, 1995. – 447 с.
2. Веремеенко, К.К. Управление и наведение беспилотных маневренных летательных аппаратов на основе современных информационных технологий / К.К. Веремеенко, А.Н. Головинский, В.В. Инсаров. – М.: Физматлит, 2013. – 280 с.
3. Харин, Е.Г. Комплексная обработка информации навигационных систем летательных аппаратов / Е.Г. Харин. – М.: МАИ, 2002. – 260 с.
4. Kalman, R.E. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems / R.E. Kalman // J. of Basic Engineering. – 1960. – Vol. 82, iss. 1. – P. 35–45. <http://doi.org/10.1115/1.3662552>

References

1. Vorobyov V. G., Kuznetsov S. V. *Automatic aircraft flight control*. Moscow, Transport Publ., 1995. 447 p. (in Russian).
2. Veremeenko K. K., Golovinsky A. N., Insarov V. V. *Control and Guidance of Unmanned Maneuverable Aircraft Based on Modern Information Technologies*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2013. 280 p. (in Russian).
3. Kharin E. G. Complex information processing of navigation systems of aircraft. Moscow, Moscow Aviation Institute, 2002. 260 p. (in Russian).
4. Kalman R. E. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems. *Journal of Basic Engineering*, 1960, vol. 82, iss. 1, pp. 35–45. <http://doi.org/10.1115/1.3662552>

Информация об авторах

Яцына Юрий Францевич – кандидат технических наук, доцент, директор Научно-производственного центра многофункциональных беспилотных комплексов Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10/7, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yanvad008@gmail.com

Гриднев Юрий Васильевич – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Научно-производственный центр многофункциональных беспилотных комплексов Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10/7, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Щавлев Александр Алексеевич – кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе, Научно-производственный центр многофункциональных беспилотных комплексов Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10/7, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s-alexandr2007@yandex.by

Information about the authors

Yury F. Yatsyna – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Director of the Scientific-and-Production Centre of Multifunctional Unmanned Systems of the National Academy of Sciences of Belarus (10/7, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanvad008@gmail.com

Yury V. Gridnev – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Scientific-and-Production Centre of Multifunctional Unmanned Systems of the National Academy of Sciences of Belarus (10/7, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Aliasandr A. Shchauleu – Ph. D. (Engineering), Deputy Director, Scientific-and-Production Centre of Multifunctional Unmanned Systems of the National Academy of Sciences of Belarus (10/7, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s-alexandr2007@yandex.by

ДИАГНОСТИКА И БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

DIAGNOSTICS AND SAFETY OF TECHNICAL AND ENVIRONMENT SYSTEMS

УДК 614.841

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-250-256>

Поступила в редакцию 30.03.2021

Received 30.03.2021

А. И. Кицак

НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОГЕННОГО ИНГИБИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПЛАМЕНИ СТРУЙНОЙ ГОРЯЩЕЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦАМИ ОГНЕТУШАЩЕГО ПОРОШКА

Аннотация. Актуальность работы обусловлена отсутствием на настоящее время физической интерпретации процесса тушения струйных горящих систем огнетушащими порошками, важной для обеспечения эффективного тушения пожаров на газонефтяных комплексах и опасных химических производствах. Рассмотрена математическая модель кинетики реакции гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйной горящей системы частицами огнетушащего порошка в неустановившемся режиме в приближении чисто молекулярного переноса вещества в зоне реакции. Установлены общие закономерности механизма гетерогенного ингибирования активных центров пламени частицами огнетушащего порошка в условиях, когда активные частицы продуктов горения участвуют не только в диффузионном, но и в конвективном переносе. Показано, что конвективное движение активных центров пламени повышает скорость реакции гетерогенного ингибирования их частицами огнетушащего вещества. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия подачи огнетушащего порошка в струйную горящую систему для эффективного подавления пламени.

Ключевые слова: огнетушащий порошок, струйная система, активные центры, гетерогенное ингибирование, время ингибирования

Для цитирования: Кицак, А.И. Моделирование механизма гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйной горящей системы частицами огнетушащего порошка / А.И. Кицак // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 250–256. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-250-256>

Anatoli I. Kitsak

Research Institute of Fire Safety and Emergencies of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

MODELING OF THE MECHANISM OF HETEROGENEOUS INHIBITION OF THE ACTIVE FLAME CENTERS OF A JET BURNING SYSTEM BY FIRE EXTINGUISHING POWDER PARTICLES

Abstract. The relevance of the work is due to the lack of a physical interpretation of the process of extinguishing jet burning systems with fire extinguishing powders, which is important for ensuring effective fire extinguishing at gas and oil complexes and hazardous chemical industries. A mathematical model of the reaction kinetics of heterogeneous inhibition of active flame centers of a jet burning system by fire extinguishing powder particles in an unsteady mode is considered in the approximation of a purely molecular transfer of matter in the reaction zone. The regularities of the mechanism of heterogeneous inhibition of the active flame centers by the particles of the extinguishing powder under conditions when the active particles of the combustion products participate not only in diffuse, but also in convective transport are established. It is shown, that the convective motion of the active flame centers increases the reaction rate of heterogeneous inhibition of their particles of the extinguishing agent. The results obtained allow us to optimize the conditions for the supply of fire extinguishing powder to the jet burning medium for effective flame suppression.

Keywords: extinguishing powder, jet system, active centers, heterogeneous inhibition, inhibition time

For citation: Kitsak A. I. Modeling of the mechanism of heterogeneous inhibition of the active flame centers of a jet burning system by fire extinguishing powder particles. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 250–256 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-250-256>

Введение. Тушение пожаров струйных горящих систем, к которым можно отнести газовые, газоконденсатные, нефтяные и газонефтяные «компактные» фонтаны, а также некоторые возгорания при авариях на магистральных газопроводах и взрывах технологического оборудования с горючими веществами, находящимися под высоким давлением, является одним из наиболее сложных процессов как в тактическом, так и технологическом плане. Сложность технологии тушения струйных горящих систем перечисленных типов состоит в необходимости подачи в зону горения огнетушащего вещества в условиях мощного тепловыделения и больших скоростей горючей среды, что накладывает особые требования на выбор вида огнетушащего вещества, способов и технических средств тушения в каждом конкретном случае.

Форма «компактного» горящего газового фонтана имеет вид факела [1]. Высота факела может достигать ~80–100 м, а максимальный диаметр его у основания составлять ~10–15 м [2].

Процесс горения факелов компактных газовых фонтанов является диффузионным [3–5], то есть горючая газовая смесь формируется в результате диффузионного перемешивания молекул газа струи и кислорода из внешней воздушной среды. По мере удаления от устья фонтана скорость частиц горючего газа падает, и они начинают перемещаться (диффундировать) в сторону окружающей воздушной среды. В это же время внутрь струи проникают потоки воздуха, увлекаемые струей.

На некоторой высоте от устья фонтана и некотором удалении от условной оси газовой струи формируется слой газозадушной смеси с составом молекул горючего газа и кислорода, близким или равным стехиометрическому [2, 6]. При зажигании смеси в данном слое развиваются цепные реакции окисления продуктов горения, которые поддерживаются постоянной подпиткой зоны реакции свежими порциями горючего газа и воздуха. Зона химических реакций, или зона горения, отсвечивает пламенем, контуры которого (поверхность факела) располагаются между поверхностями верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени. Фронт пламени стабилизируется в нижней части факела, в слое со стехиометрическим составом горючей смеси, в котором процесс горения близок к кинетическому, и скорость фронта пламени равна скорости потоку смеси. Выше слоя стабилизации, вверх по фронту пламени, в слоях с обедненной концентрацией кислорода происходит фактически догорание продуктов горения. Толщина зоны горения не превышает ~10 мм [4]. Высота ее, определяемая вдоль направления, параллельного оси факела, очевидно, будет зависеть от расстояния от оси и может составлять десятки метров [7].

Тушение мощных газовых фонтанов (дебит $(5-8) \cdot 10^6$ м³/сут) может осуществляться огнетушащими порошками. Одним из перспективных способов тушения пожаров на газовых и газонефтяных скважинах является применение для тушения горящих фонтанов газопорошковых вихрей (патент RU 895 174 E21 B35//00 «Способ тушения пожаров на газовых и газонефтяных скважинах», авторы – Д. Г. Ахматов, Б. А. Луговцов, В. А. Мелетин, В. Ф. Тарасов, Н. Е. Чернухин; патент RU 2 616 039 C1 «Способ вихревого порошкового тушения горящих фонтанов на газовых, нефтяных и газонефтяных скважинах», автор – В. И. Забегаев).

Суть способа состоит в формировании ряда вихревых колец, заполненных частицами огнетушащего порошка, движущихся вдоль оси факела снизу вверх, при последовательном подрыве расположенных на металлическом поддоне концентрических кольцевых зарядов взрывчатого вещества, охватывающих горящий факел скважины, и распыления огнетушащего порошка, расположенного между зарядами. Тушение факела осуществляется вследствие отрыва фронта пламени от струи горючей смеси в результате резкого снижения скорости пламени, обусловленной ингибированием активных центров пламени частицами огнетушащего порошка.

Способ предполагает применение нанопорошка, которым заполняют первое вихревое кольцо (патент RU 2 616 039 C1). Последующие вихревые кольца заполняются обычным (не наноразмерным) огнетушащим порошком. Их назначение состоит в обеспечении надежности тушения

пожара. Порошок доставляется в зону горения энергией ударной волны, возникающей при подрыве заряда. Кроме движения вдоль оси факела, частицы огнетушащего порошка внутри вихря обладают круговым движением, причем линейная скорость их на начальном этапе образования вихря намного больше скорости вихря вдоль оси факела. Скорость вихря вдоль факела может составлять ~50–100 м/с (патент RU 895 174 E21 B35//00).

Особенностью реакции ингибирования активных центров пламени факела горящего фонтана, в частности гетерогенного ингибирования их частицами огнетушащего порошка, является то, что в зоне реакции активные частицы пламени участвуют как в диффузионном, так и в конвективном движении. Гетерогенное ингибирование происходит в зоне реакции, в каналах и микропустотах, образованных частицами огнетушащего порошка, и за время прохождения вихрем зоны горения. Наиболее важным моментом в процессе отрыва факела от горючей струи фонтана является быстрое и эффективное ингибирование частицами огнетушащего вещества активных центров пламени в зоне стабилизации факела.

Несмотря на имеющийся положительный опыт тушения газовых фонтанов, например, с применением пневматических порошковых пламеподавителей типа ППП-200 (патент RU 2 616 039 C1), на данный момент отсутствует анализ механизма тушения струйных горящих систем огнетушащими порошками и подходов к выбору режимов тушения.

Цель работы – оценка эффективности ингибирования активных центров пламени струйных горящих систем частицами огнетушащего порошка в условиях нестационарного взаимодействия для выявления оптимальных режимов тушения.

Математическая модель кинетики реакции гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйной горячей системы частицами огнетушащего порошка в неустановившемся режиме. Будем полагать, что в область реакции зоны стабилизации факела с установившейся в ней скоростью горения, примерно равной среднеквадратичному значению составляющей пульсационной скорости струи горючего газа в направлении ее движения [4], подается огнетушащий порошок. Подача порошка может осуществляться как с использованием вихревых колец, так и импульсным вбрасыванием с применением пневматических пушек.

В некоторый момент времени t в области горения сформируется слой порошка по контуру зоны стабилизации факела. Картина заполнения частицами огнетушащего порошка зоны стабилизации факела представлена на рис. 1.

В каналах слоя, а также микрополостях, образованных частицами порошка, будут протекать реакции гетерогенного ингибирования активных частиц пламени поверхностью частиц порошка за время нахождения их в зоне горения. Данные микроструктуры исполняют роль своеобразных огнепреградительных элементов.

Проведем оценку изменения концентрации активных центров пламени C в результате реакции гетерогенного ингибирования. Для простоты выкладки рассмотрим процесс гетерогенной реакции, проходящей в отдельном канале слоя. Выбор такого приближения типа реактора возможен вследствие того, что размеры активных частиц на два-три порядка меньше размеров частиц порошка. Зазоры, образуемые частицами порошка, достаточно велики в масштабе активных частиц пламени и допускают адсорбцию их поверхностью частиц порошка и восстановление этих активных частиц другими родственными или неродственными активными частицами, которые с ними столкнутся, в результате диффузионного или конвективного движения внутри данного реактора.

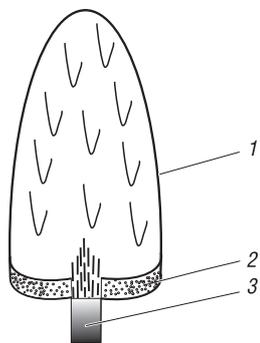


Рис. 1. Модельная структура факела: 1 – фронт пламени, 2 – зона стабилизации пламени, 3 – струя горючего газа

Fig. 1. Model structure of the flambeau: 1 – flame front, 2 – flame stabilization zone, 3 – jet of combustible gas

Предположим, что канал имеет структуру полого, неограниченного в масштабе размеров активных частиц пламени цилиндра с эквивалентным диаметром d_{eq} . Условное изображение такого канала, образованного частицами порошка в зоне горения, показано на рис. 2.

Поскольку задачей работы является получение общих закономерностей гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйных горящих сред в условиях нестационарности протекания реакции ингибирования, запишем уравнение переноса активных центров пламени внутри канала только для молекулярной части этого процесса. Учет вклада турбулентной составляющей переноса активных частиц пламени, очевидно, будет важен при планировании проведения измерений интенсивности ингибирования активных частиц.

С учетом участия активных частиц как в диффузионном, так и в конвективном движении внутри канала получим следующее уравнение переноса вещества в реакторе:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + w_a \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right), \quad (1)$$

где $C = C(t, z, r)$ – концентрация активных частиц пламени, кг/м^3 ; z, r – продольная и поперечная координаты системы отсчета, связанной с центром канала; w_a – модуль скорости конвективного движения активных частиц пламени, равный примерно среднеквадратичному значению продольной компоненты пульсационной скорости струи горючего газа, м/с ; D – коэффициент молекулярной диффузии частиц, $\text{м}^2/\text{с}$.

Уравнение (1) записано в предположении малости коэффициента продольной молекулярной диффузии активных частиц пламени по сравнению с коэффициентом конвективного переноса их.

Дополним уравнение (1) граничными и начальными условиями [8]:

$$\left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_{\text{eq}}} = - \left(\frac{\gamma u}{4} C \right)_{r=R_{\text{eq}}}; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} = 0; \quad (3)$$

$$C(t=0, z=0, r=0) = C_0; \quad (4)$$

$$C(t \rightarrow \infty) = 0. \quad (5)$$

Здесь γ – вероятность адсорбции активных частиц поверхностью частицы порошка; u – средняя тепловая скорость активной частицы, м/с ; C_0 – исходная концентрация активных частиц пламени, кг/м^3 , R_{eq} – радиус канала, м .

Условие (2) отражает динамику гетерогенного ингибирования активных частиц в кинетической области реакции. Условие (3) свидетельствует о конечном значении концентрации активных частиц на оси канала. Условие (5) указывает на то, что решение (1) должно быть затухающим при больших значениях t .

Уравнение (1) с условиями (2)–(5) не имеет аналитического решения. Учитывая то, что в нашей задаче основной интерес представляет изучение влияния нестационарности процесса взаимодействия частиц огнетушащего порошка с активными центрами пламени на эффективность тушения пламени, данное решение может быть получено, если в уравнении (1) и условиях (2)–(5) перейти от концентрации C к концентрации \bar{C} , усредненной по направлению z , то есть

$$\bar{C}(t, r) = \frac{1}{l} \int_0^l C(t, z, r) dz, \quad (6)$$

где l – эффективная толщина зоны реакции, м .

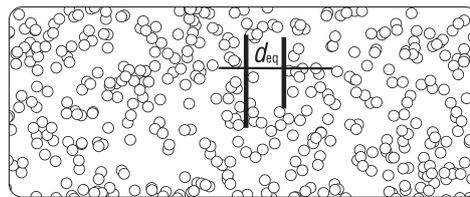


Рис. 2. Условная картина распределения частиц огнетушащего порошка в зоне стабилизации пламени факела в фиксированный момент времени

Fig. 2. Conditional picture of the distribution of fire extinguishing powder particles in the flame stabilization zone of the torch at a fixed time

Перейдя в уравнениях (1) и (2)–(5) от C к \bar{C} и решая полученную систему уравнений относительно \bar{C} , получим для изменения концентрации \bar{C}_k активных частиц в кинетической области реакции следующее соотношение:

$$\bar{C}_k = C_0 J_0 \left(\sqrt{\frac{\gamma u}{d_{\text{eq}} D}} \cdot r \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_k} \right), \quad (7)$$

где J_0 – функция Бесселя нулевого рода нулевого порядка; $d_{\text{eq}} = 2R_{\text{eq}}$ – эквивалентный диаметр канала, м; $\tau_k = \frac{1}{(\gamma u / d_{\text{eq}}) + (w_a / l)}$ – время обрыва цепи горения, с.

Уравнение (7) характеризует изменение средней концентрации активных частиц пламени вдоль радиуса канала r в заданный момент времени t .

За время взаимодействия t_{int} частиц огнетушащего порошка с активными центрами пламени, концентрация \bar{C}'_k ингибированных активных частиц будет равна

$$\bar{C}'_k = C_0 \tau_k \left(\frac{t_{\text{int}}}{\tau_k} - J_0 \left(\sqrt{\frac{\gamma u}{d_{\text{eq}} D}} \cdot r \right) \cdot \left(1 - \exp \left(-\frac{t_{\text{int}}}{\tau_k} \right) \right) \right), \quad (9)$$

где $t_{\text{int}} = l/v$, $v = \sqrt{v_{\text{pa},x}^2 + v_{\text{pa},y}^2}$ – модуль относительной скорости движения частиц огнетушащего порошка и струи горючего газа в зоне стабилизации пламени; $v_{\text{pa},x}$ и $v_{\text{pa},y}$ – проекции относительных скоростей на координатные оси x и y .

Анализ эффективности гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйных горящих систем частицами огнетушащего порошка в условиях нестационарного взаимодействия. Предложенная модель механизма гетерогенного ингибирования активных центров пламени частицами огнетушащего порошка в струйных горящих средах типа факела газового фонтана является достаточно грубым отображением реального процесса тушения газового фонтана огнетушащим порошком. Особенностью ее является то, что она позволяет выявить общие закономерности тушения огнетушащим порошком движущейся горячей среды.

Анализ выражения (9) для концентрации активных центров пламени струйной горячей системы, ингибированных частицами огнетушащего порошка, показывает, что эффективность ингибирования определяется как дисперсными характеристиками огнетушащего порошка, задающими величину параметра d_{eq} , так и кинетическими параметрами активных центров и условиями тушения. Процесс обрыва цепей реакции горения частицами огнетушащего порошка происходит тем эффективнее, чем больше дисперсность частиц порошка и время взаимодействия t_{int} их с активными центрами пламени и чем меньше эффективная длительность реакции ингибирования τ_k .

Из полученного выражения для длительности реакции ингибирования τ_k видно, что скорость реакции ингибирования зависит не только от характеристик диффузионного молекулярного движения активных частиц пламени, но и их продольной скорости в зоне горения. Причем скорость реакций ингибирования возрастает с увеличением продольной скорости активных частиц. Это явление способствует уменьшению времени обрыва цепей горения и улучшает условия тушения горячей струйной системы.

Оценка скорости $k_k = \gamma u / d_{\text{eq}}$ реакции гетерогенного ингибирования молекул кислорода с молярной массой $\mu = 16 \cdot 10^{-3}$ кг/моль и диаметром $1,5 \cdot 10^{-10}$ м в кинетической области ее течения, обусловленной только их диффузионным движением, показывает, что она равна $k_k = 3,39 \cdot 10^5$ 1/с.

Расчет скорости производился в предположении, что температура в зоне горения $T = 973$ К, атмосферное давление $P = 10^5$ Па, $\gamma = 10^{-2}$, $u = 1,13 \cdot 10^3$ м/с, $D = 5,84 \cdot 10^{-5}$ м²/с, диаметр d_p частиц огнетушащего порошка равнялся 50 мкм.

Для определения d_{eq} использовалась формула [9]

$$d_{\text{eq}} = \frac{2\Phi\varepsilon d_p}{3(1-\varepsilon)}, \quad (11)$$

где Φ – фактор формы частиц (для шарообразных частиц $\Phi = 1$); $\varepsilon = (V - V_0)/V$ – порозность частиц порошка в слое; V – общий объем, занимаемый слоем частиц, м^3 ; V_0 – объем, занимаемый частицами порошка в слое, м^3 ; d_p – диаметр эквивалентного шара, имеющего тот же объем, что и частица порошка, м . При расчетах применялся параметр $\varepsilon = 0,5$.

Добавка $\Delta k = v_a/l$ к скорости реакции гетерогенного ингибирования активных частиц, обусловленная их конвективным движением, например, при скорости $v_a = 100$ м/с и эффективной толщине зоны реакции $l = 10$ мм равна $\Delta k = 10^5$ $1/\text{с}$,

Из сопоставления величин k_k и Δk следует, что они примерно одного порядка. Таким образом, конвективное движение активных частиц пламени способствует повышению эффективности ингибирования их частицами огнетушащего порошка.

Другим важным фактором при тушении струйных горящих сред является обеспечение необходимой скорости частицам огнетушащего порошка в зоне горения. Важна не только величина абсолютного значения скорости, но и ее направление. Из определения выражения времени взаимодействия частиц порошка с активными центрами пламени следует, что длительность процесса увеличивается с уменьшением относительной скорости частиц порошка и скорости горючей смеси в зоне стабилизации пламени. Эта скорость будет минимальна, если абсолютная скорость частиц порошка будет приближаться к абсолютной скорости горючей струи в зоне стабилизации пламени, и совпадать с ней по направлению.

Такие условия почти идеально создаются при тушении факелов фонтанов газопорошковыми вихрями, движущимися снизу вверх по оси факела. Частицы порошка перемещаются в зоне горения по спиралевидным траекториям, обладая составляющей скорости в направлении движения горючей смеси, приближающейся по абсолютному значению к абсолютному значению скорости смеси.

Заключение. Разработана математическая модель кинетики реакции гетерогенного ингибирования активных центров пламени струйной горячей системы частицами огнетушащего порошка в неустановившемся режиме.

Установлены закономерности механизма гетерогенного ингибирования активных центров пламени частицами огнетушащего порошка в условиях, когда активные частицы продуктов горения участвуют не только в диффузионном, но и в конвективном переносе.

Из соотношения для усредненной концентрации ингибированных активных частиц пламени, полученного для неустановившегося процесса тушения, следует, что эффективность ингибирования тем выше, чем меньше размер частиц порошка и чем меньше их порозность (чем больше их объемная концентрация). С уменьшением данных параметров увеличивается как интенсивность ингибирования активных частиц, так и скорость реакции гетерогенного ингибирования. Скорость реакции повышается также вследствие участия активных частиц в конвективном движении, причем она тем больше, чем больше скорость частиц и чем меньше эффективная толщина зоны реакции.

Выявлено также, что эффективность тушения пламени струйной горячей системы зависит от времени взаимодействия частиц порошка с активными центрами пламени. Это время тем больше, чем ближе абсолютная скорость частиц порошка к среднеквадратичному значению пульсационной скорости струи горючего газа и чем ближе направление движения их к направлению движения струи.

Полученные результаты позволяют оптимизировать условия подачи огнетушащего порошка в струйную горящую систему для эффективного подавления пламени. Огнетушащий порошок следует доставлять в зону стабилизации пламени по направлению, как можно более близкому к продольному направлению струи горячей системы, а скорость частиц порошка должна приближаться к среднеквадратичному значению пульсационной скорости струи горючего газа в зоне стабилизации пламени. Для тушения пламени струйной горячей системы следует применять огнетушащий порошок с высокой дисперсностью и необходимо обеспечивать высокую объемную плотность его в зоне стабилизации пламени.

Список использованных источников

1. Бобков, С. А. Физико-химические основы развития и тушения пожаров / С. А. Бобков, А. В. Бабурин, П. В. Комраков. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2014. – 210 с.
2. Ахматов, Д. Г. Тушение пожаров на газонефтяных скважинах с помощью вихревых колец / Д. Г. Ахматов, Б. А. Луговцов, В. Ф. Тарасов // Физика горения и взрыва. – 1980. – № 5. – С. 8–14.
3. Вулис, Л. А. Основы теории горения факела / Л. А. Вулис, Ш. А. Ершин, Л. П. Ярин. – Ленинград: Энергия, Ленинград. отд-ние, 1968. – 203 с.
4. Маскаева, Л. Н. Теоретический расчет основных параметров горения газового фонтана / Л. Н. Маскаева, В. Ф. Макаров. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – 27 с.
5. Крыжановский, Ю. В. Структура и расчет газового факела / Ю. В. Крыжановский В. Н. Крыжановский. – К.: Освіта України, 2012. – 96 с.
6. Андросов, А. С. Теория горения и взрыва / А. С. Андросов, И. Р. Бегишев, Е. П. Салаев. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2015. – 248 с.
7. Абдурагимов, И. М. О механизме огнетушащего действия средств пожаротушения / И. М. Абдурагимов // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21, № 4. – С. 60–82.
8. Реакции гибели активных частиц на стенке в струевых условиях / Ю. М. Гершензон [и др.] // Докл. Акад. наук СССР. – 1972. – Т. 205, № 4. – С. 871–874.
9. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

References

1. Bobkov S. A. *Physical and Chemical Bases of Fire Development and Extinguishing*. Moscow, Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, 2014. 210 p. (in Russian).
2. Ahmatov D. G., Lugovtsov B. F., Tarasov V. F. Extinguishing fires at gas and oil wells with the help of vortex pumps. *Combustion, Explosion and Shoch Waves*, 1980, vol. 16, no. 5, pp. 490–494. <https://doi.org/10.1007/bf00794922>
3. Vulis L. A. *Fundamentals of the Theory of Combustion Fountains*. Leningrad, Energia Publ., 1968. 203 p. (in Russian).
4. Maskaeva L. N. *Theoretical Calculation of the Main Parameters of the Combustion of a Gas Fountains*. Yekaterinburg, State Educational Institution of Higher Professional Education Ural State Technical University, 2008. 27 p. (in Russian).
5. Krijanovski Yu. V. *Structure and Calculation of the Gas Fountains*. Kiev, Osvita Ukraїni Publ., 2012. 96 p. (in Russian).
6. Androsov A. S. *Combustion and Explosion Theory*. Moscow, Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, 2015. 248 p. (in Russian).
7. Abduragimov I. M. About the mechanism of fire extinguishing action of fire extinguishing means, *Pojarovzrivobezopasnost' = Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 4, pp. 60–82 (in Russian).
8. Gershenzon Yu. M., Rozenshtein V. B., Spasskii A. P., Kogan A. M. Reactions of active particle death on the wall under jet conditions. *Doklady Akademii nauk SSSR = Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 1972, vol. 205, no. 4, pp. 871–874 (in Russian).
9. Kasatkin A. G. *Basic Processes and Devices of Chemical Technology*. Moscow, Publ. House “Alliance” Ltd., 2004. 753 p. (in Russian).

Информация об авторе

Кицак Анатолий Ильич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела исследований автоматических средств обнаружения и ликвидации чрезвычайных ситуаций, НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (ул. Солтыса, 183а, 220046, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kitsak48@yandex.ru

Information about the author

Anatoli I. Kitsak – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Research Department of Automatic Means of Detection and Elimination of Emergencies, Research Institute of Fire Safety and Emergency Situations of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus (183a, Soltys Str., 220046, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kitsak48@yandex.ru