

УВЕЛИЧЕНИЕ СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

К.В. ЧУПРУГИН, В.Н. ПАСОВЕЦ

A nanoparticle is a microscopic particle with at least one dimension less than 100 nm. Nanoparticle research is currently an area of intense scientific research, due to a wide variety of potential applications. Nanoparticles are of great scientific interest as they are effectively a bridge between bulk materials and atomic or molecular structures

Ключевые слова: безразборное восстановления, ремонтно-восстановительные составы, двигатель внутреннего сгорания, углеродные нанотрубки, нанопорошок меди

Объектом исследования являлся двигатель внутреннего сгорания, предметом исследования – способы безразборного восстановления двигателя внутреннего сгорания.

Цель работы – исследование возможности безразборного восстановления двигателя внутреннего сгорания путем применения наноматериалов в качестве ремонтно-восстановительных составов.

Экспериментально показано, что применение ремонтно-восстановительных составов на основе нанопорошков меди и углеродных нанотрубок позволяет увеличить ресурс работы и повысить технические характеристики двигателя автомобиля.

Разработана компьютерная модель области контактного взаимодействия, образованная поверхностями трения поршневого кольца, цилиндра и углеродной нанотрубкой, для исследования напряженно-деформированного состояния при воздействии нагрузок в процессе работы двигателя. Определены оптимальный размер и тип конечных элементов, позволяющих получить достаточно информативную картину распределения напряжений. В результате проведенных исследований получены данные о характере распределения напряжений, возникающих в области контактного взаимодействия, образованной поверхностями трения поршневого кольца, цилиндра и углеродной нанотрубкой.

Выдвинута гипотеза, что в процессе работы двигателя, заправленного моторным маслом, содержащим ремонтно-восстановительный состав на основе нанопорошка меди и углеродных нанотрубок, можно предположить протекание процессов модифицирования рабочих поверхностей цилиндров, вследствие чего деформирование и изнашивание материала стенок цилиндров и поршневых колец локализовано в пределах поверхностного слоя, что предотвращает разрушение основного металла.

Оптимизирован компонентный состав разработанного ремонтно-восстановительного состава. Показано, что наиболее эффективным является ремонтно-восстановительный состав, содержащий 25 % углеродных нанотрубок и 75 % нанопорошка меди. На основании литературных источников установлена безопасность применения нанопорошка меди и УНТ в качестве ремонтно-восстановительных составов в двигателях внутреннего сгорания. Представлена экономическая эффективность разработки.

Применение таких материалов в промышленности приведет к постепенной замене тяжелых деталей и узлов из традиционно применяемых металлов на гораздо более легкие металлоуглеродные композиты, что в свою очередь позволит получить значительный экономический эффект за счет экономии топлива, электроэнергии и других ресурсов.

Результаты работы внедрены в учебный процесс и имеют практическую реализацию.

©БГУИР

МЕМБРАННЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Д.И. ЧУШКОВА, А.В. КОРОТКЕВИЧ, Д.Л. ШИМАНОВИЧ

High-order nanostructured anodic porous alumina matrices are characterized by the regular arrangement of nanopores from 5 to 400 nm in diameter, high pore density in the range of 10^8 – 10^{11} cm⁻², and length of pore channels from tens of nanometers to hundreds micrometers. Pore structure parameters of alumina (i.e. diameter, length, and pore spacing) can be controlled by the anodization regimes such as an electrolyte composition, electrolyte concentration and temperature, and the anodization voltage. The volumetric-surface variant of the capacitive MDM (metal-dielectric-metal) structure of the vertical direction based on high-ordered matrices of free anodic porous alumina membranes for applications in humidity sensing elements was designed. The improved humidity sensitivity, reduced response and recovery time over a wide humidity range were obtained due to preparing of alumina membranes with open-ended and widened pores without the barrier layer

Ключевые слова: микро- и наноэлектроника, наноматериалы, сенсорный элемент, датчик влажности, анодный оксид алюминия, мембрана.

В результате работы различными методами были проведены процессы удаления барьерного слоя НАПОА толщиной 30...70 мкм, сформированного двухстадийным анодированием в 0,5М Н₂С₂О₄ при потенциостатическом режиме (U~55 В).

Применялся метод химического травления мембран либо в 5% Н₃РО₄ при Т ~35...40°С в течение 15...40 мин, либо в 10% Н₂SO₄ при Т ~25...30 °С в течение 10...35 мин; метод плавного понижения на-

пряжения до 5 В со скоростью 0,1 В/с на заключительной фазе ранее проведенного двухстадийного анодирования; метод на основе процесса катодной поляризации при -4 В либо в том же электролите, в котором осуществляли процесс анодирования (в 0,5М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), либо в 0,5М нейтральном растворе KCl в течение различного времени от 5 до 50 мин. Показано, что самостоятельное применение этих методов имеет некоторые недостатки: селективное удаление только барьерного слоя химическим травлением маловероятно, так как процесс носит изотропный характер и сопровождается травлением стенок пор, увеличением их диаметра и даже неконтролируемым их увеличением, что приводит к нежелательной в некоторых случаях модификации пор, а иногда к механическому разрушению тонких мембранных структур на основе НАПОА; при процессе катодной поляризации затруднительно осуществить качественное удаление барьерного слоя в Al_2O_3 толщиной более 35 мкм на большой площади по причине возможного механического отслаивания и разрушительного отделения частей мембранного Al_2O_3 от Al основы в некоторых локальных зонах под действием выделяемого H_2 из-за электрохимического воздействия OH^- ионов на несущее алюминиевое основание под барьерным слоем и его коррозионного травления.

На основании вышеизложенных проблемных недостатков для качественного и гарантированного удаления БС Al_2O_3 для метода химического травления была разработана специальная ячейка, в которой контакт мембраны с раствором для травления осуществляется только с одной стороны - со стороны барьерного слоя. В этом случае исключается или минимизируется вероятность контакта раствора со стенками каналов пор и не происходит их модифицированного изменения, что может быть важно для прикладного применения мембран на основе наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия.

Кроме того, была разработана специальная методика утонения и удаления БС НАПОА, представляющая собой методику комбинированного сочетания метода плавного медленного понижения напряжения до 5 В на заключительной фазе двухстадийного электрохимического анодирования для утонения барьерного слоя Al_2O_3 между оксидной пленкой и несущим алюминием с появлением сетки пор меньшего диаметра в виде веточной морфологии в донной части полученной пористой структуры, метода электрохимической катодной поляризации при -4В для частичного удаления барьерного слоя и метода химического травления Al_2O_3 для окончательного удаления БС с одновременной модификацией (расширением) пор. При такой комбинированной методике было сокращено время катодной поляризации для исключения коррозионных процессов, которые приводят к разрушению мембранных пленок Al_2O_3 и понижена температура химического травления для уменьшения эффекта неконтролируемого растравливания стенок пор. Методика позволяет гарантированно удалять барьерный слой Al_2O_3 и получать свободные мембраны на основе НАПОА со сквозными каналами модифицированных нанопор, обладающие высокой однородностью размеров пор, что приводит к усилению адсорбционных процессов в таких мембранах, увеличению их чувствительности и быстродействия и снижению инерционности (времени восстановления) при использовании в сенсорных структурах МОЭМС.

Было установлено, что для гарантированного удаления барьерного слоя и получения сквозных каналов пор необходимо проводить процесс катодной поляризации в течение ~22; 24; 27; 30; 35 мин для толщин Al_2O_3 ~30; 40; 50; 60; 70 мкм соответственно либо в 0,5М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре ~11...12 °С, либо в 0,5М нейтральном растворе KCl при температуре ~10 °С при напряжении -4 В (рис. 10), а последующий процесс химического травления в 5% растворе H_3PO_4 в течение ~20...70 мин при температуре ~25 °С.

СЭМ фото морфологии с изображением отсутствия БС и эффекта расширения нанопор полученных мембран НАПОА представлены на *рисунке 1 (а-г)*.

Мембраны на основе свободных пленок Al_2O_3 , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием Al фольги и химическим удалением остаточного Al обладают рядом специфических недостатков, связанных с необходимостью маскирования одной из сторон Al, получением неплоскостных с признаками коробления Al_2O_3 мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста Al- Al_2O_3 , отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В данной работе представлены технологические приемы формирования бимембран на основе Al_2O_3 с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных Al пластин [1]. Однако основная проблема при таком подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного Al материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных Al включений внутри свободных Al_2O_3 бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация Al вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

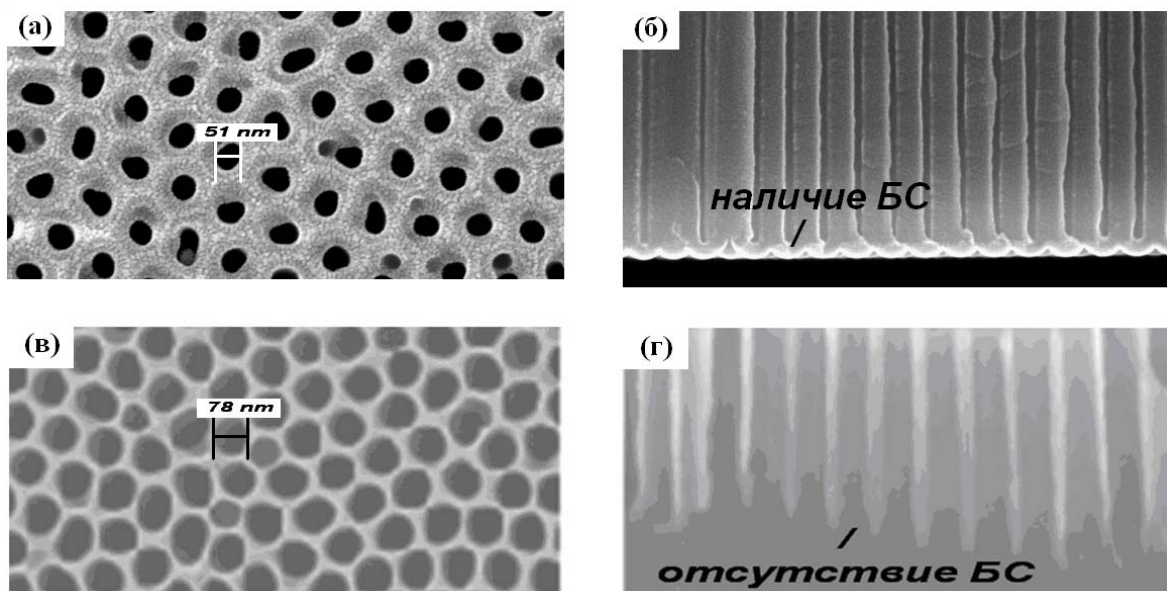


Рис. 1 – СЭМ фото НАПОА (60 мкм) до и после использованием методики удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации (30 мин) в 0,5М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при -4 В и последующего процесса химического травления (25 мин) в 5% H_3PO_4 при $T \sim 25^\circ\text{C}$:
(а) и (б)-до использования методики, (в) и (г)-после использования методики

В качестве исходного материала использовалась Al фольга (99,99 %) толщиной $\sim 60, 110, 160$ мкм. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка под давлением $\sim 10^7$ Па при 350°C в течение 1 ч для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности. Далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 мм, и осуществлялась предварительная химическая обработка в $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:100) в течение 2-3 мин. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка Al в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 % : 78 %) при $T \sim 7-9^\circ\text{C}$ при напряжении 25-27 В в течение 1 мин. После проведенных операций толщина Al пластин составляла $\sim 50, 100, 150$ мкм. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $T \sim 16-18^\circ\text{C}$ при постоянном напряжении ~ 55 В. Предварительная стадия анодирования длилась ~ 10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного Al_2O_3 в растворе $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ при 85°C в течение 5 мин, в результате чего поверхность Al наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого Al_2O_3 . Последующая стадия анодирования Al с таким текстурированием приводила к формированию Al_2O_3 с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев. В результате были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 73, 145, 216$ мкм, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор ~ 55 нм, общей толщиной барьерных слоев ~ 140 нм, но с наличием дефектных локальных Al включений произвольной формы и разной величины (рис.2 (а)). Коэффициент объемного роста при превращении Al в Al_2O_3 составил $\sim 1,44-1,46$. На рисунке 2 (б) продемонстрировано СЭМ фото, характеризующее упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной Al_2O_3 бипластины.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (см. рисунок 3), где образец свободной Al_2O_3 биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих Al вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), а с другой стороны – буферный электролит (10 % CuSO_4). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+). При включении тока ($U \sim 55$ В) на одной стороне бипластины напротив Al включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений, а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдалось восстановление катионов (Cu^{2+}) буферного электролита на катодной стороне напротив Al включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах. На рисунке 4 представлены сравнительные фото изготовленных бимембран, характеризующие эволюцию проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени - 0, 15, 30 мин. Травление медных налетов для окончательной очистки бимембран осуществляли в 60 % HNO_3 в течение 2-3 мин.

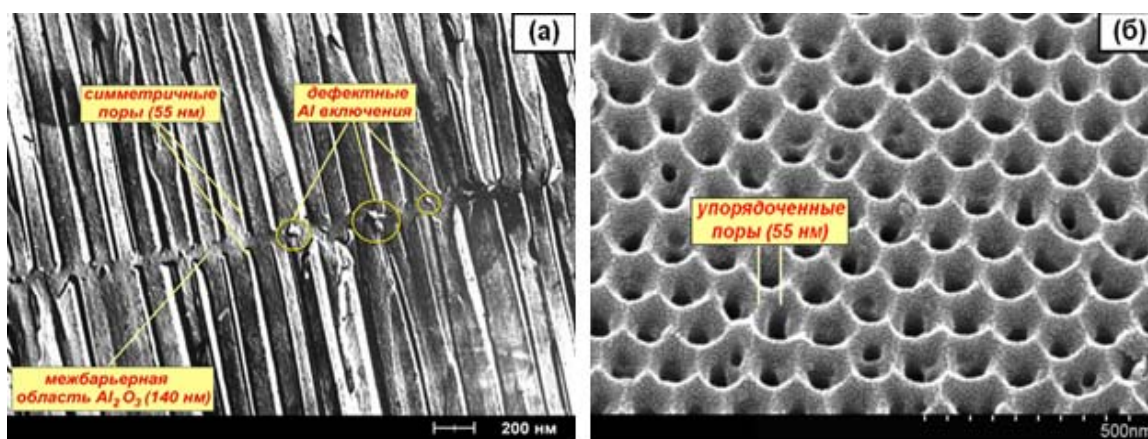


Рис. 2 – СЭМ фото свободной анодной наноструктурированной Al_2O_3 бимембраны толщиной ~ 145 мкм с упорядоченной матрицей пор ~ 55 нм, полученной двухсторонним сквозным анодированием:
а) поперечное сечение; б) вид сверху

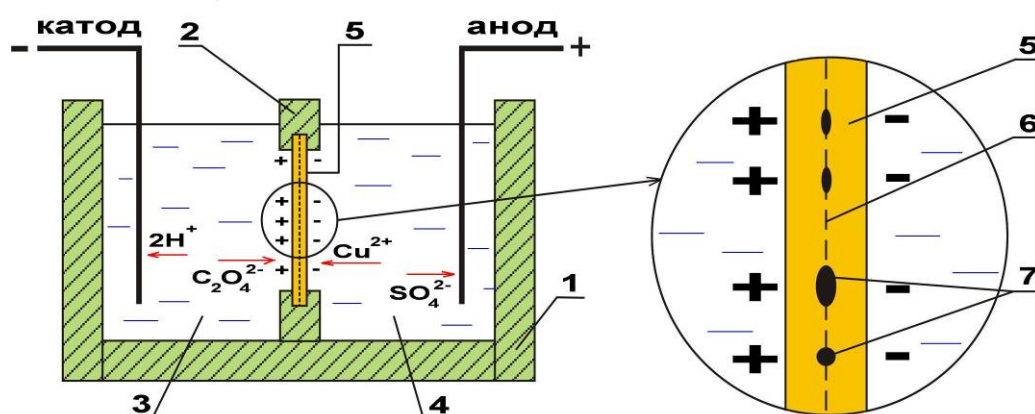


Рис. 3 – Схематическое обоснование биполярного анодирования: 1- двухкамерная электролитическая ванна; 2- изолирующая перегородка; 3- электролит анодирования в катодной камере; 4- буферный электролит в анодной камере; 5- свободная Al_2O_3 бипластина (образец); 6- область двух встречных барьерных слоев Al_2O_3 ; 7- недоокисленные Al включения

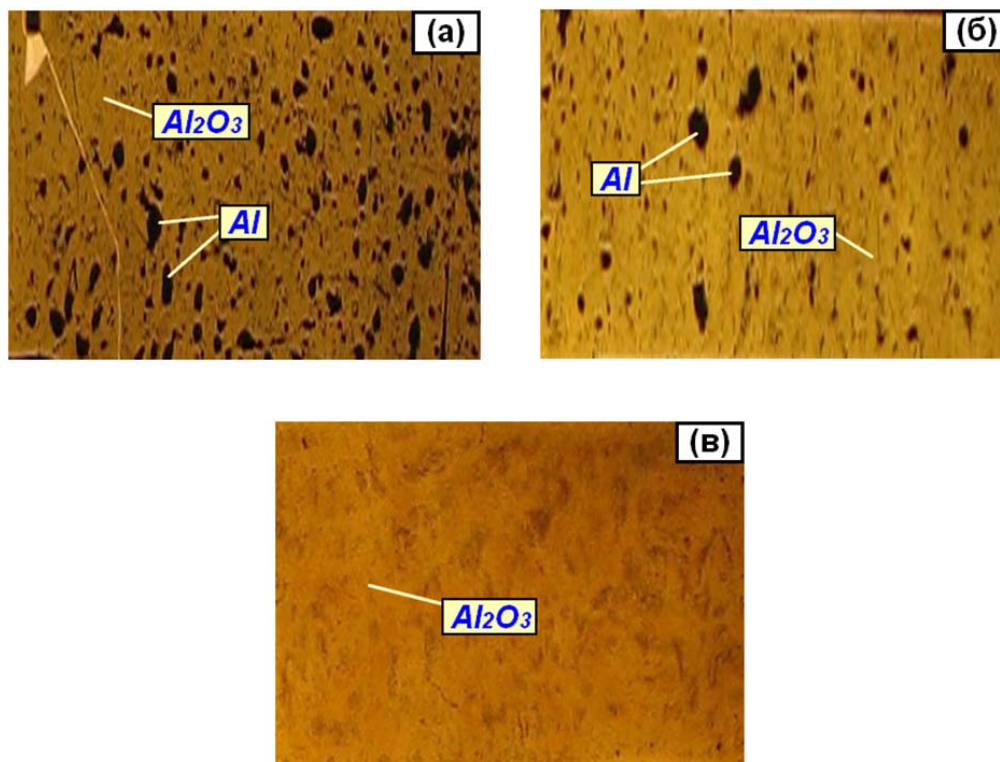


Рис. 4 – Фото бимембранных Al_2O_3 структур до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени: а)- 0 мин; б)- 15 мин; в)- 30 мин

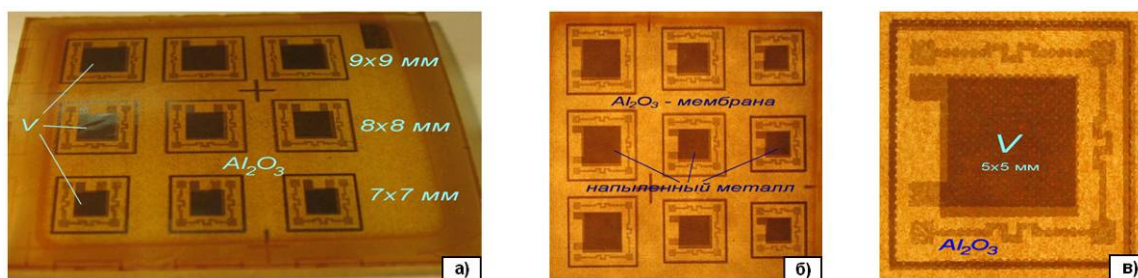


Рис. 5 – Фото изготовленных емкостных тестовых структур влаговосприимчивых элементов на основе Al_2O_3 -мембраны толщиной ~ 50 мкм со сквозными каналами пор диаметром ~ 70 нм с проникаемыми проводящими противоэлектродами из ванадия (V) толщиной ~ 100 нм: а) – групповой метод изготовления вариантов тестовых чипов на мембране размером 50×50 мм; б) – структуры на просвет; в) – чип размером 9×9 мм с обкладками 5×5 мм

Разработанная тестовая конструкция чувствительного элемента сенсорного устройства представляет собой объемно–планарный вариант емкостной МДМ (металл-диэлектрик-металл) структуры вертикальной направленности (см. рисунок 5). Для увеличения чувствительности к влаге, снижения времени отклика и инерционности в качестве активного диэлектрического слоя использовались свободные мембраны на основе высокоупорядоченной матрицы наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия (НАПОА) без барьерного слоя (БС) со сквозными каналами модифицированных пор [2], полученные методом двухстадийного электрохимического анодирования (в потенциостатическом режиме при 45; 50; 55 В в 5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с применением методики утонения БС медленным понижением напряжения (до 5 В со скоростью 0,1 В/с) на заключительной стадии анодирования и методики удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации (при -4 В в 0,5М КСl в течение ~ 24 ; 27; 30; 35 мин для НАПОА толщиной ~ 40 ; 50; 60; 70 мкм) и процесса химического травления Al_2O_3 (в 5% H_3PO_4 в течение ~ 20 -70 мин при $T \sim 25$ -30 °С) с одновременным расширением (модификацией) диаметра нанопор.

Такой выбор основывался на необходимости получения высокой однородности пор Al_2O_3 по размеру и исключения влияния на механизм адсорбционных процессов присутствующих и встроенных на внешней стороне стенок пор примесных анионов электролита анодирования (O^{2-} , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) за счет снижения их концентрации при химическом травлении. Диаметр пор d_n мембран на основе НАПОА составлял ~ 50 -90 нм.

В качестве токопроводящих электродов МДМ структуры использовались проникаемые к влаге противоэлектроды (V, Ti, Ta, Al) толщиной ~ 50 -200 нм с обеих сторон мембран из НАПОА. В результате моделирования было показано, что выбор их толщины должен быть не более $3-4 d_n$, что продиктовано необходимостью наличия матрицы открытых нанопор Al_2O_3 . Величины емкости МДМ наноструктур составляли ~ 22 -35 пФ при RH $\sim 10\%$ и ~ 370 -390 пФ при RH $\sim 90\%$, т.е. получен высокий показатель чувствительности - более 4 пФ/%. Величина гистерезиса при уменьшении RH не превышала ~ 20 пФ.

Литература

1. Шиманович Д.Л., Чушкова Д.И., В.А. Сокол В.А. Бимембранные Al_2O_3 наноструктуры, сформированные методами двухстороннего сквозного и биполярного анодирования// Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: тез. докл. VII-ой международной конференции. Россия, Ульяновск. 2013 – С. 268-269.
2. Шиманович Д.Л., Чушкова Д.И., Сокол В.А. Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного Al_2O_3 со сквозными модифицированными порами // Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика: тез. докл. VII Всерос. конф. молодых ученых. Саратов. 2012. С. 188-189.

©ГрГУ им. Я.Купалы

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ ТЯЖЕЛОАГРУЖЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ТОКАРНЫХ ПАТРОНОВ

А.Г. ШАГОЙКА, Е.В. ОВЧИННИКОВ

The paper presents results on the development of hardening technology of heavy-duty elements of lathe chucks. Comprehensive investigations on the structure, physical and mechanical characteristics and optimization of technological regimes of formation of protective coatings by ion-plasma nitriding on the bevel gears to reduce the total fretting wear were carried out.

Ключевые слова: алмазоподобное покрытие, ионно-плазменное модифицирование, упрочнение

Разработка технологических основ процесса упрочнения изделий машиностроения из конструкционных сталей путем нанесения антифрикционных, коррозионностойких покрытий с малым уровнем механических напряжений и характеризующихся низкой плотностью макродефектов является актуальной проблемой, решение которой позволит повысить рабочий ресурс изделий. Одним из на-