

Н.И. Цынцару, Ж.И. Бобанова, А.И. Дикусар

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИЗ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

Импульсное электроосаждение хрома является методом, позволяющим управлять скоростью электроосаждения хрома, повышать рассеивающую способность (РС) электролита, влиять на структуру, а следовательно, на физико-механические свойства покрытий [1–4].

В работе [5] показано, что термокинетические эффекты, а именно поверхностное тепло-выделение, оказывают большое влияние на скорость осаждения, выход по току хрома и его зависимость от плотности тока, а следовательно, на формирование покрытий с заданными технологическими показателями. Влияние поверхностной температуры в [5] продемонстрировано на примере электроосаждения хрома постоянным током.

Настоящая работа посвящена анализу влияния термокинетических эффектов на скорость осаждения и зависимость выхода по току от плотности тока при импульсном электроосаждении в широком интервале параметров рабочих импульсов.

Методика эксперимента

Определение выхода по току и его зависимости от плотности тока и параметров импульсного электролиза. В работе исследовалось импульсное электроосаждение хрома из стандартного хромового электролита (250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4 при 50°C) с прямоугольными импульсами в интервале средних плотностей тока i_{avg} от 0,1 до 2 А/см² без перемешивания электролита (в условиях естественной конвекции). Осаждение осуществлялось на различные площади поверхности в варианте «хром по хрому». Предварительно из этого же электролита на медную подложку осаждался металлический хром толщиной 2–3 мкм, после чего проводился основной эксперимент. Для сравнения при заданной плотности тока осуществляли электроосаждение на постоянном токе.

Использовались круглые активные участки поверхности диаметром ~ 2–10 мм, а при высоких плотностях тока ~ 2–4 мм. Частичная изоляция поверхности осуществлялась самоклеющимися полимерными масками толщиной ~ 100 мкм. Рабочие электроды располагались параллельно стенке ванны перпендикулярно ее дну. В качестве анода использовали плоские свинцовые стержни.

Среднюю плотность тока определяли как:

$$i_{\text{avg}} = i_p / q, \quad (1)$$

где i_{avg} – средняя плотность импульсного тока, i_p – плотность тока в импульсе, q – скважность (отношение суммы длительностей импульса и паузы ($\tau_p + \tau_i$) к длительности импульса τ_p). Использовались три значения q : 2, 4 и 8 в пределах изменения τ_p от 0,1 до 20 с.

Методика измерения выхода по току не отличалась от описанной в [5]. Измерения проводились при изменении плотности пропущенного заряда от 252 до 1648 Кл/см² (при этом изменялась толщина электроосажденного хрома). В определенных пределах отношения величины пропущенного заряда к объему ванны Q , Кл/см³ существенных изменений выхода по току не обнаружено. Так, после пропускания ~ 20 Кл/см³ уменьшение выхода по току составляло ~ 10% от

номинальной величины. При существенно больших значениях Q снижение выхода по току η , видимо, по причине избытка трехвалентного хрома в электролите [6]. Ниже приведены данные, полученные при $Q < 20$ Кл/см³. Стандартное отклонение для трех параллельных измерений в этих условиях составляло ~ 6% от средней величины.

Измерение поверхностной температуры проводилась с использованием хромель-копелевой термопары, которая крепилась с тыльной стороны медной подложки. Фиксировалась разница температур без тока (что соответствовало величине объемной температуры) и при его наложении. В случае подачи импульсного тока при достаточно высоких τ_p наблюдались осцилляции $\Delta T_s = T_s - T_0$, где T_s – температура поверхности; T_0 – объемная температура. Типичные кривые зависимости ΔT_s от времени приведены на рис. 1.

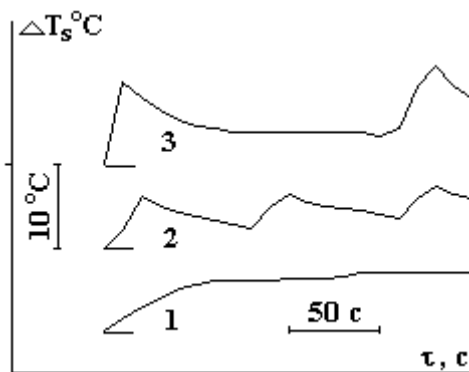


Рис. 1. Зависимость изменения поверхностной температуры от времени при электроосаждении хрома для различных длительностей импульсов и скважности. 1 – $q = 4$, $\tau_p = 1$ с; 2 – $q = 4$, $\tau_p = 20$ с; 3 – $q = 8$, $\tau_p = 20$ с

Известно, что ΔT_s может иметь различную природу. Собственно величина поверхностной температуры (при пренебрежении величиной поверхностного тепловыделения в равновесных условиях, то есть теплом Пельтье) определяется следующим образом [7]:

$$\Delta T_s = i\eta^* / \alpha, \quad (2)$$

где i – плотность тока; η^* – перенапряжение электродной реакции; α – коэффициент теплоотдачи на границе электрод–раствор.

Если источник нагрева находится за пределами теплового пограничного слоя, может наблюдаться джоулев нагрев приэлектродной области, что приводит к дополнительному увеличению поверхностной температуры. В этом случае наблюдается зависимость ΔT_s от размеров активной электродной поверхности при постоянной плотности поляризующего тока [7, с. 31]. Причиной подобной зависимости является то, что поверхностная температура в соответствии с (2) определяется плотностью тока i , а при джоулевом нагреве приэлектродной области она зависит от величины тока I . Величина же I различна при одной и той же плотности тока, но разной площади поверхности. Как видно из результатов табл. 1, именно такой эффект наблюдается в описываемых экспериментах.

Таблица 1. Влияние площади активной поверхности на значение ΔT_s при $i_{avg} = 1$ А/см² и $q = 8$

№ п/п	Радиус активной поверхности r , мм	Площадь поверхности S , см ²	τ_p , с	ΔT_s^{avg} , °C
1	1	0,031	0,1	5,0
2			1,0	5,0
3			10	4,0
4	2	0,125	0,1	12,5
5			1,0	8,0
6			10	7,7

Существует и другая причина наблюдаемого в эксперименте размерного эффекта, заключающаяся в том, что при малых площадях поверхности S становится заметным снижение средней толщины теплового пограничного слоя, а следовательно, увеличивается коэффициент теплоотдачи α . В результате должно наблюдаться снижение ΔT_s при уменьшении площади поверхности, что и фиксируется в эксперименте. Причины уменьшения ΔT_s^{avg} при увеличении длительности импульса (а также паузы τ_i при $q = \text{const}$) обсуждаются ниже.

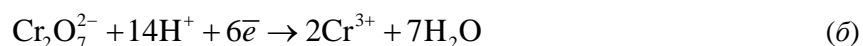
Изложенные методические особенности экспериментального исследования являются существенными для интерпретации данных, получаемых при электроосаждении хрома как на импульсном, так и на постоянном токе.

Результаты и их обсуждение

Известно, что в водном растворе хромовой кислоты, содержащей в качестве катализатора ион SO_4^{2-} , хром осаждается из шестивалентного до металлического в соответствии со следующей суммарной электродной реакцией:



с равновесным потенциалом $\varphi_p = 0,366$ В относительно нормального водородного электрода. Как показано в [2], реакция (a) имеет место только при достаточно высоких плотностях тока. Например, для концентрации хромовой кислоты в интервале 250–400 г/л CrO_3 при 22°C она не происходит вплоть до плотности тока $\sim 0,025$ А/см², а при $T = 65^\circ\text{C}$ и концентрации 400 г/л CrO_3 – до плотности тока $\sim 0,06$ А/см² [2]. В этих условиях при низких плотностях тока $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливается до трехвалентного:



с равновесным существенно более положительным ($\varphi_p = 1,477$ В) потенциалом. При относительно высоких плотностях тока (больших $\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$ А/см²) на электродной поверхности наблюдается выделение водорода:



Очевидно, при низких плотностях тока единственной является электродная реакция (б), а при высоких наблюдается совместное выделение металлического хрома (a) и водорода (в). Известен ряд особенностей восстановления хрома до металлического состояния при высоких плотностях тока, то есть при совместном протекании реакций (a), (б) и (в). На первой из них при использовании постоянного тока наблюдается возрастающая зависимость выхода по току хрома от плотности тока. При увеличении плотности тока возрастает доля переносимого заряда реакцией (a) и уменьшается – (б) и (в). Общий выход по току реакций (a) – (в) равен 100% [2].

Другая особенность заключается в снижении выхода по току металла при увеличении объемной температуры [2, 5, 8]. Причина этого состоит в кинетических особенностях реакций (a) и (в). Протекание реакции (a) осложнено диффузией через поверхностную пленку достаточно сложной природы. Реакция (в) не имеет диффузионных ограничений, а следовательно, эти реакции имеют различные температурные коэффициенты скорости (существенно меньший для реакции (a), контролируемой диффузией через пленку). Поэтому при повышении объемной температуры скорость реакции (в) увеличивается в значительно большей степени, чем (a), что приводит к падению выхода по току хрома при увеличении объемной температуры.

Результаты кулонометрических и температурных измерений. Результаты измерений зависимости выхода хрома по току (в расчете на осаждение металлического хрома из шестивалентного, то есть в соответствии с реакцией (a)) от плотности тока при использовании постоянного тока представлены на рис. 2. Для сравнения здесь же приведены результаты работ [2, 9].

В [2] значения η получены при 22°C (для использованного в настоящей работе состава электролита). Представленные на рис. 2 результаты работы [2] получены экстраполяцией данных с учетом [5] по влиянию объемной температуры на выход хрома по току. Данные [9] достигнуты при несколько более высокой объемной температуре 57°C, но более низкой концентрации хромовой кислоты (100–150 г/л). Известно, что при увеличении объемной температуры наблюдается снижение η , а при разбавлении электролита – повышение выхода по току [2, 9].

Результаты настоящей работы при $i < 1$ А/см² находятся в хорошем согласии с данными [2, 9]. Однако при больших плотностях тока наблюдается расхождение, что очевидно связано с размерным эффектом, о котором упоминалось. Поверхностная температура на электродах малой поверхности при одинаковой плотности тока ниже, чем на большой (для импульсных измерений это видно из табл. 1), а следовательно, выход по току на электродах малой поверхности должен быть выше. Размерный эффект не должен наблюдаться при условиях, когда поверхностное тепловыделение отсутствует, то есть при низких плотностях тока, что подтверждается экспериментально (см. табл. 2).

Как правило, в экспериментальных работах по хромированию не указывается площадь активной поверхности. В настоящей работе при использовании высоких плотностей тока

применялись электроды с малой электродной поверхностью ($0,03-0,125 \text{ см}^2$), что, очевидно, существенно меньше использованных в [2, 9]. И, как следствие, достигались более высокие значения η .

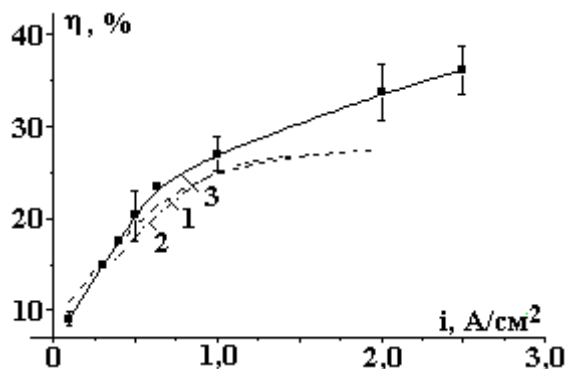


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока при электроосаждении хрома в условиях постоянного тока. 1 – [2]; 2 – [9]; 3 – настоящая работа

Таблица 2. Влияние размеров поверхности электродов на выход по току хрома при использовании постоянного тока плотностью 1 А/см^2

№ п/п	$S, \text{ см}^2$	$\eta, \%$
1	0,125	$24,4 \pm 2,0$
2	0,50	$17,4 \pm 0,3$

Результаты электроосаждения в импульсных условиях представлены на рис. 3–6. Для сравнения приведены и данные, полученные при использовании постоянного тока (на основе результатов, приведенных на рис. 2). При средних плотностях тока значения η при импульсных условиях превышают получаемые на постоянном токе для одинаковых средних плотностей тока. Это существенно отличает результаты настоящей работы, от полученных в [2], поскольку в ней наблюдался обратный эффект – импульсное электроосаждение снижало выход по току хрома по сравнению с осаждением на постоянном токе. Причина этого объясняется результатами [3], откуда следует, что в области миллисекундных длительностей (до значений $\tau_p \sim 20 \text{ мс}$) выход по току хрома ниже, чем при постоянном токе, а при $\tau_p > 20 \text{ мс}$ – выше. Данные же [2] относятся к миллисекундному диапазону, а настоящей работы – к существенно большим τ_p .

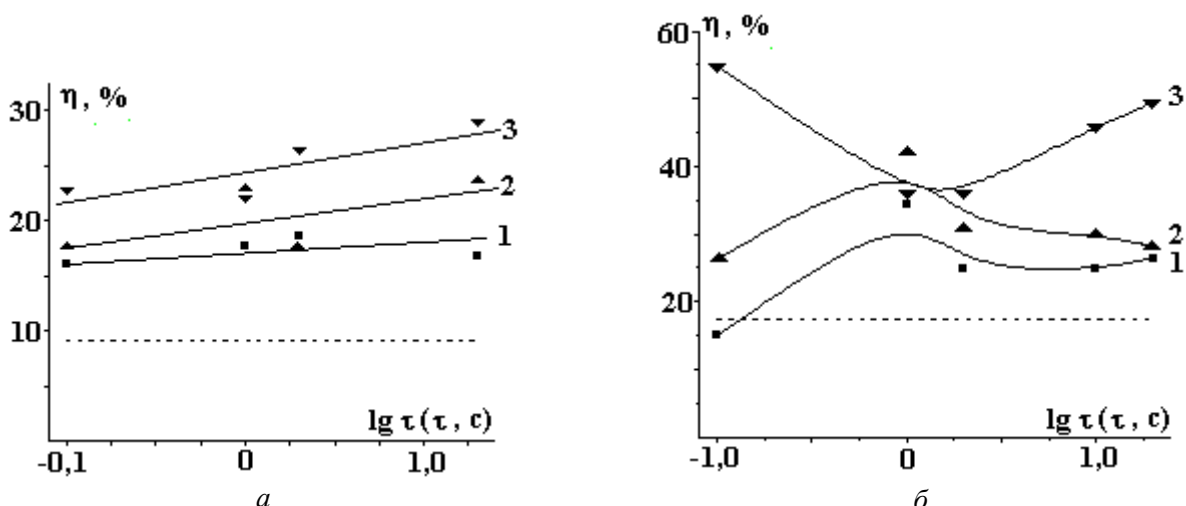


Рис. 3. Зависимость выхода по току от длительности импульса при $i_{\text{avg}} = 0,1$ (а) и $0,4 \text{ А/см}^2$ (б) в условиях импульсного электроосаждения хрома. q : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8.

Пунктиром показаны значения η на постоянном токе

Таким образом, на основе обобщения результатов [2, 3] и настоящей работы можно заключить, что повышение выхода по току при использовании импульсного тока по сравнению с постоянным наблюдается только при достаточно высоких длительностях импульса (в секундном

диапазоне). Связано это, видимо, с особенностями формирования (и разрушения) поверхностной пленки, через которую происходит электроосаждение хрома.

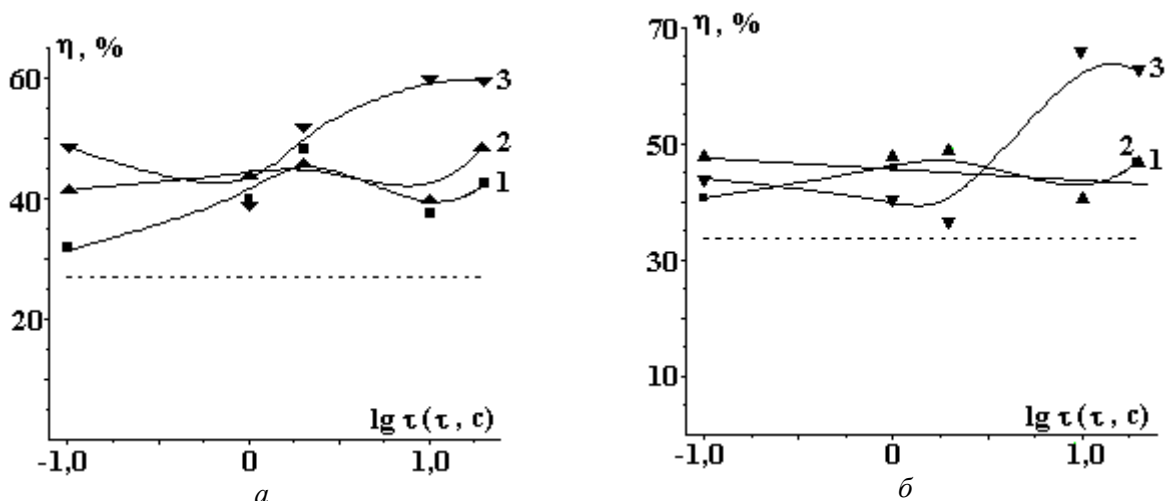


Рис. 4. Зависимость выхода по току от длительности импульса при $i_{avg} = 1$ (а) и 2 A/cm^2 (б) в условиях импульсного электроосаждения хрома. q : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8.

Пунктиром показаны значения η на постоянном токе

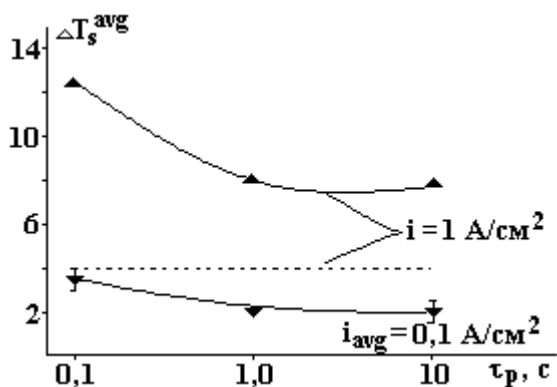


Рис. 5. Зависимость изменения средней поверхностной температуры от длительности импульсов при электроосаждении хрома для различных плотностей тока и $q = 8$. Пунктиром показано значение ΔT_s при постоянной плотности тока $i = 1 \text{ A/cm}^2$

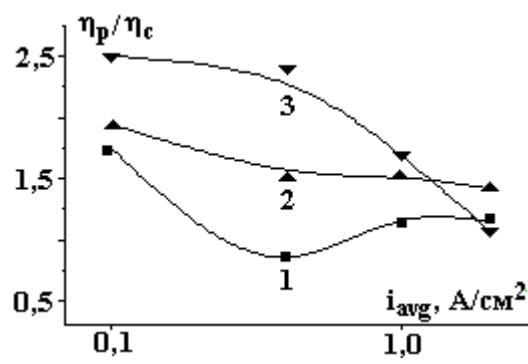


Рис. 6. Зависимость отношения выхода по току при импульсном электролизе η_p к выходу по току на постоянном токе η_c от средней плотности тока при длительности импульса 0,1 с. q : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8

Выход по току возрастает не только при увеличении τ_p , но и, как правило, при росте q (рис. 3 и 4). Для этого есть, как минимум, две причины. Во-первых, при увеличении q электроосаждение происходит при более высоких i (при тех же средних плотностях тока), а увеличение плотности тока при заданной объемной температуре приводит к увеличению η . Во-вторых, наибольшее повышение η при высоких плотностях q наблюдается при достаточно больших τ_p (и τ_i) (рис. 3 и 4). Очевидно, это связано с меньшими средними поверхностными температурами в этих условиях (табл. 1, рис. 5).

На рис. 6 и 7 представлены значения относительного увеличения выхода по току в импульсных условиях по отношению к выходу по току на постоянном токе η_p/η_c при различных длительностях импульсного тока и скажностях q . Видно, что наблюдается уменьшение этого отношения при повышении средней плотности импульсного тока.

О влиянии особенностей поверхностного тепловыделения на скорость хромирования и ее зависимость от параметров импульсного тока. Размерный эффект при электроосаждении хрома.

Сравнение результатов, приведенных на рис. 6 и 7, с представленными на рис. 5 (в сочетании с результатами [5]), позволяет заключить, что основной причиной уменьшения η_p/η_c с увеличением i_{avg} является повышение поверхностной температуры при росте средней плотности тока. Фактически данные рис. 6 и 7 свидетельствуют о выравнивании зависимости выхода по току от плотности тока в

импульсных условиях по сравнению с обработкой на постоянном токе, то есть о повышении рассеивающей и кроющей способностей электролита при обработке в импульсных условиях (в секундном диапазоне длительностей). Это, в частности, экспериментально показано в [4], где также отмечено, что основной причиной наблюдаемых эффектов является поверхностное тепловыделение, что подтверждается результатами настоящего исследования.

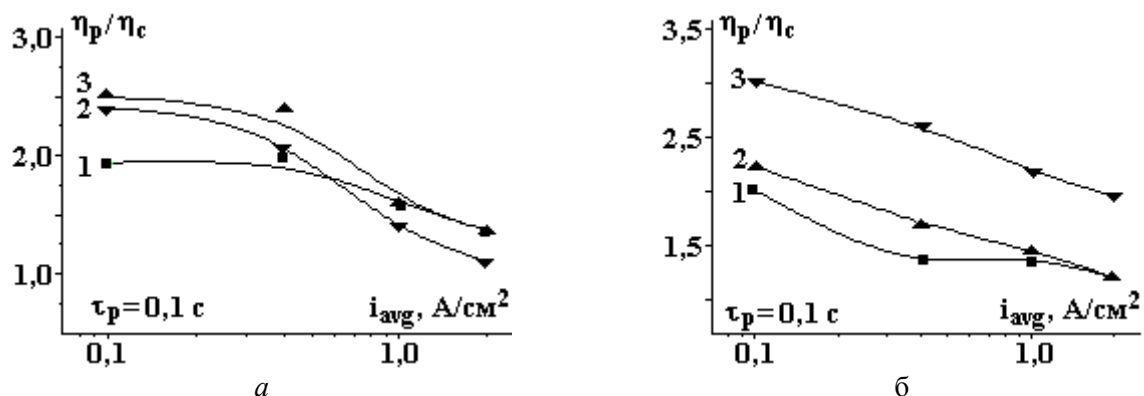


Рис. 7. Зависимость отношения выхода по току при импульсном электролизе η_p к выходу по току на постоянном токе η_c от средней плотности тока при длительности импульса 1 (а) и 10 (б) с. q : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8

Повышение выхода по току хрома при импульсном хромировании связано прежде всего с тем, что в импульсных условиях выход по току выше вследствие того, что осаждение имеет место при более высоких i . Но это происходит только при относительно низких плотностях тока, при которых роль поверхностного тепловыделения пренебрежимо мала. При высоких же i осаждение в импульсных условиях приводит к достижению более высоких поверхностных температур, чем при использовании постоянного тока. Так, при $i = 1 \text{ A/cm}^2$ среднее значение $\Delta T_s \sim 4^\circ\text{C}$ при обработке на постоянном токе [5]. В то же время при $i_{avg} = 1 \text{ A/cm}^2$ ΔT_s в 2–3 раза выше в условиях импульсного электроосаждения (рис. 5). Именно по этой причине зависимость выхода по току от плотности тока должна выравниваться в импульсных условиях (см. рис. 6 и 7), а это, в свою очередь, приводит к повышению равномерности электроосаждения, если его проводить: а) при высоких средних i , б) при длительностях импульсов в секундном диапазоне [4].

При этом следует учитывать, что при одной и той же средней плотности тока ΔT_s зависит от длительности импульса (или паузы) при постоянном q (рис. 5, табл. 1). При малых τ_p ($\sim 0,1 \text{ с}$) ΔT_s существенно выше наблюдаемого в секундном диапазоне. Очевидно, при длительной паузе (τ_i) электрод успевает «остыть», что снижает среднее значение ΔT_s . Любое же изменение ΔT_s сказывается на выходе по току, как указывалось выше, вследствие кинетических особенностей реакций восстановления хрома и водорода.

Особую роль в импульсном электроосаждении должен играть обнаруженный размерный эффект, при котором скорость осаждения зависит от размеров электродной поверхности. Очевидно, он должен наблюдаться только при наличии поверхностного выделения тепла. При этом определяющую роль в проявлении «макроэффекта» или «микроэффекта», играет основная причина, вызывающая его. Таких причин, как указывалось, может быть две: джоулев нагрев приэлектродной области и зависимость средней толщины теплового пограничного слоя от размеров поверхности. Если определяющим является первый источник нагрева, а исключать его нельзя вследствие наличия специфической поверхностной пленки при электроосаждении хрома, то должен наблюдаться «макроэффект», во втором же случае размерный эффект должен проявляться только на относительно малых размерах поверхности. Учитывая, что нами использовались электродные поверхности малой площади, видимо, играли роль оба фактора. Дополнительные исследования должны ответить на вопрос, в какой степени этот эффект может проявляться на больших электродных поверхностях.

Полученные результаты указывают на определяющую роль взаимосвязи «поверхностно выделяющееся тепло» (включая джоулев нагрев приэлектродных областей) – скорость электроосаждения хрома в управлении процессом хромирования в импульсных условиях и достижении требуемых технологических показателей обработки.

Заключение

Экспериментально исследованы зависимости выхода по току хрома (η) от различных параметров импульсного тока (длительности τ_p , скважности q , средней плотности тока i_{avg}) при

обработке прямоугольными униполярными импульсами ($i_{avg} = 0,1 - 2 \text{ A/cm}^2$, $\tau_p = 0,1 - 20 \text{ с}$, $q = 2 - 8$) в условиях электроосаждения из стандартного хромового электролита при $T_0 = 50^\circ\text{C}$ и контроле изменений поверхностной температуры. Показано, что в исследуемом диапазоне длительностей и плотностей тока рост поверхностной температуры при повышении i является фактором, влияющим на: степень увеличения η в импульсных условиях; зависимость выхода по току от плотности тока. Установлено, что при одной и той же средней плотности тока поверхностная температура зависит от длительности импульса (паузы). Обнаружен размерный эффект скорости хромирования (зависимость выхода по току хрома от размеров электродной поверхности), который является следствием поверхностного выделения тепла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аджиев Б.У., Сакмаров В.М., Соловьева З.А.* О некоторых свойствах электрохимического хрома, осажденного импульсным током // *Электрохимия*. 1976. Т. 12. № 4. С. 580 – 582.
2. *Chin D.-T., Zhang H.A.* Study of Pulse Plating of Chromium // *Electrochim Acta*. 1986. V. 31. P. 299 – 305.
3. *Цынцару Н.И.* Импульсное электроосаждение хрома // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 5. С. 23 – 29.
4. *Звонкий В.Г., Ющенко С.П., Дикусар А.И.* Равномерность электроосаждения хрома при обработке длиномерных деталей постоянным и импульсными токами // Там же. 2003. № 2. С. 23 – 29.
5. *Цынцару Н.И.* Термокинетические явления при осаждении хрома из стандартного электролита // Там же. 2003. № 6. С. 15 – 18.
6. *Солодкова Л.Н.* Какова польза или вред наличия трехвалентного хрома в электролите // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2003. Т. XI. № 4. С. 52 – 53.
7. *Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.И.* Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
8. *Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т.* Основы гальваностегии. М., 1957.
9. *Звягинцева А.В., Бурдыкина Р.И.* Проблемы хромирования и альтернативные покрытия никель–бор // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2003. Т. XI. № 2. С. 24 – 29.

Поступила 24.03.04

Summary

A study of the pulse plating of chromium from standard chromic electrolyte in the regime of rectangular unipolar pulses ($i_{avg} = 0.1-2.0 \text{ A/cm}^2$, $\tau_p = 0.1-20 \text{ s}$, 12.5 – 50.0% duty cycle) at $T_0 = 50^\circ\text{C}$ has been conducted. Under these conditions we investigated dependence of a current efficiency of chromium η from different parameters of a pulse current (duration τ_p , duty cycle (%), average current density i_{avg}), controlling changes of the surface temperature. The results indicate that growth of surface temperature at the increase of i , in the range of applied pulse durations and current densities, is the factor influencing on: a degree of enhancement of η under pulse conditions; dependence of a current efficiency on current density. We demonstrate that the surface temperature depends on pulse duration (pause) at the same average current densities. The dimensional effect of rate of plating of chromium has been discovered (dependence of a current efficiency of chromium on the size of electrode surface). It is shown, that this effect is caused by the surface heat evolution.

Ю.И. Мулин, А.Д. Верхотуров, В.Д. Власенко*

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СО СПЕЦИАЛЬНОЙ МИКРОГЕОМЕТРИЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия
*Вычислительный центр ДВО РАН,
ул. Ким-Ю-Чена, д. 65, г. Хабаровск, 680000, Россия*

1. Введение

Электроискровое легирование (ЭИЛ) – одно из развивающихся направлений по созданию поверхностных слоев с высокими триботехническими характеристиками. Его применение способствует увеличению ресурса работы, надежности и эффективности оборудования. Такие технологии позволяют реализовать многие положительные свойства композиционных материалов [1].

Ранее определено влияние структуры покрытия, адгезионной и когезионной прочности на ее износостойкость, установлена корреляционная связь между толщиной сплошного покрытия и величиной возникающих в нем напряжений [2]. Внутренние напряжения уменьшают прочность сцепления покрытия с подложкой; для относительно твердых покрытий при уменьшении степени их сцепления с основой увеличиваются значения отрывающих нормальных напряжений, что приводит к отслаиванию покрытий [3]. В условиях критических деформаций конструкционного материала со сплошным покрытием возможно образование трещин на поверхности и концентрация касательных напряжений на краях трещины, что даже при высокой адгезионной прочности между покрытием и подложкой снижает надежность триботехнической системы вследствие образования трещин в основном материале. В соответствии с этим прочностные возможности адгезионного контакта по передаче усилий от основы к поверхности при большой площади образуемого покрытия не используются [4].

Фактические направления пластической деформации кристаллической решетки поверхностного слоя показывают полосы локализованной деформации, которые располагаются под углом к направлению растягивающих усилий [5]. Учитывая влияние напряженно-деформированного состояния на границе раздела покрытие – основа, можно предполагать, что образование несплошных покрытий определенной микрогеометрии будет способствовать повышению износостойкости поверхностного слоя [6].

Цель данной работы – повышение износостойкости поверхностей за счет формирования несплошных покрытий определенной микрогеометрии.

2. Материалы, оборудование и методика проведения эксперимента

Модель напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя представлена в виде системы покрытие – основа при одноосном растяжении (рис.1). Основа изготовлена в виде пластины толщиной $2H$. Для обеспечения симметрии воздействия когезионных напряжений на пластине образуют покрытия с двух сторон одинаковой толщины h , длины $2l$, ширины b . Разрушение адгезионного контакта при значительных растягивающих напряжениях может происходить в образующемся промежуточном слое на границе с разделением покрытия на фрагменты эквидистантно полосам линий скольжения [5].

Пластины и образцы для испытания на растяжение и износостойкость изготовлены из стали 45 (ГОСТ 1050-74). Для формирования покрытий толщиной $h = 0,06$ мм использовали электроды из твердых сплавов ВК6М и Т5К10 и установки ЭИЛ моделей ИМ-05, ИМ-101. Исследования на растя-

жение выполнены на разрывной машине УМ-5. Для сравнительных испытаний на износостойкость в соответствии с ГОСТ 23.222-84 применена машина трения МТ-22П под нагрузкой 100 Н по схеме вал–колотка при скорости скольжения по образцу 0,25 м/с в условиях трения без смазки. Вал изготовлен из стали 40Х (HRC 62-64). Базой испытаний принят путь трения равный 20 км. Все испытания проводились по три раза. Величины износа колотки и вала определяли гравиметрическим методом, коэффициенты трения – с помощью специального устройства, температуру в поверхностном слое на расстоянии 3 мм от поверхности контакта – с помощью хромель-копелевой термопары и лагометра модели Ш-4501.

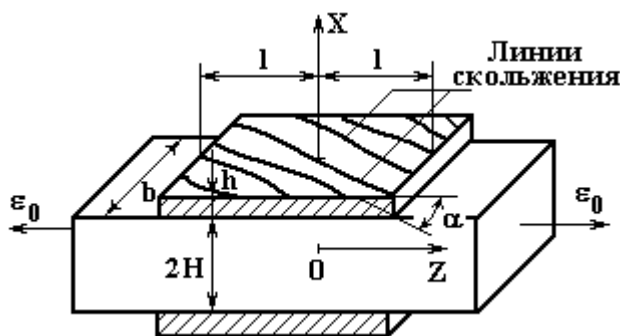


Рис. 1. Модель для расчета напряжений в системе покрытие–основа: h – толщина покрытия; $2H$ – толщина основы; $2l$ – длина покрытия; b – ширина покрытия; ϵ_0 – деформация в направлении оси z

3. Расчет напряженного состояния на границе системы покрытие – основа

При образовании покрытий методом ЭИЛ в поверхностном слое возникают внутренние растягивающие напряжения, а в верхнем слое основы у границы соединения – сжимающие [7].

Из условия равновесия элементов при одноосном растяжении системы получаем касательные напряжения с учетом угла α [8]:

$$\text{для покрытия} \quad \tau_n = -h \frac{d\sigma_n}{dz} \cdot \cos \alpha, \quad (1)$$

$$\text{для основы} \quad \tau_0 = -H \frac{d\sigma_0}{dz}, \quad (2)$$

где σ_n , σ_0 – нормальные напряжения в покрытии и основе, h – толщина покрытия, H – половина толщины основы.

Для системы покрытие – основа вводятся следующие условия:

$$\tau_n = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dP_n}{dz}, \quad \tau_0 = \frac{1}{2b} \cdot \frac{dP_0}{dz}, \quad (3)$$

где P_n – сжимающее усилие в одном слое покрытия; P_0 – растягивающее усилие в основе; b – ширина покрытия по поперечному сечению образца.

Составляющие деформации по оси z для покрытия и основы могут быть определены как $\epsilon_{nz} = dU_n/dz$ и $\epsilon_{0z} = dU_0/dz$ соответственно, где U_n , U_0 – перемещения центров тяжести сечений покрытия и основы (рис. 2).

В сечении $z = 0$ касательные напряжения $\tau = 0$. Соответственно из закона Гука следует, что:

$$\frac{\sigma_n}{E_n} = \frac{dU_n}{dz} = \frac{P_n}{E_n F_n}, \quad \frac{\sigma_0}{E_0} = \frac{dU_0}{dz} = \frac{P_0}{E_0 F_0}, \quad (4)$$

где E_n , E_0 – модули упругости материала покрытия и основы; F_n , F_0 – площади их поперечного сечения.

Из схемы рис. 2 находим углы сдвигов перемещений центров тяжести основы и покрытия

$$\gamma_0 = \frac{\tau_0}{\sigma_0} = -\frac{2(U_0 - U)}{H}, \quad \gamma_n = \frac{\tau_n}{\sigma_n} = \frac{2(U - U_n)}{h}, \quad (5)$$

где U – перемещение центра тяжести на границе раздела диаграммы напряжений. Полагая, что $\tau_0 = \tau_n$, получаем

$$U = \frac{\sigma_0 U_0 / H - \sigma_n U_n / h}{\sigma_0 / H - \sigma_n / h}.$$

Дифференцируем (4) по z :

$$\frac{dP_n}{dz} = E_n F_n \frac{d^2 U_n}{dz^2}, \quad \frac{dP_0}{dz} = E_0 F_0 \frac{d^2 U_0}{dz^2}. \quad (6)$$

Внося (6) в (3), получим

$$\tau_n = -\frac{E_n F_n}{b} \cdot \frac{d^2 U_n}{dz^2}, \quad \tau_0 = \frac{E_0 F_0}{2b} \cdot \frac{d^2 U_0}{dz^2}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5), найдем

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U_0}{dz^2} - \frac{4bL}{E_0 F_0} (U_0 - U_n) &= 0, \\ \frac{d^2 U_n}{dz^2} - \frac{2bL}{E_n F_n} (U_0 - U_n) &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где $L = \frac{\sigma_0}{H} \cdot \frac{\sigma_n}{h} / (\frac{\sigma_0}{H} - \frac{\sigma_n}{h})$ – коэффициент, зависящий от напряжений, толщины основы и покрытия.

Вычитая второе уравнение из первого в (8), получим

$$\frac{d^2}{dz^2} (U_0 - U_n) - K^2 (U_0 - U_n) = 0, \quad (9)$$

где $K^2 = \frac{2bL}{\cos \alpha} \left(\frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_0 F_0} \right)$ – коэффициент, зависящий от геометрических параметров, модулей упругости покрытия и основы.

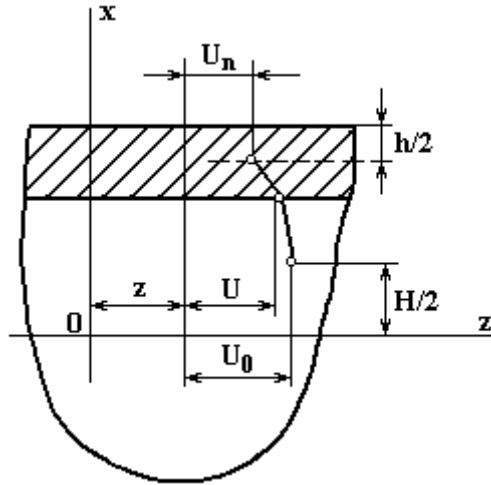


Рис. 2. Схема перемещения центров тяжести сечений основы и покрытия: $h/2$ – толщина покрытия; $H/2$ – толщина основы; U_0 , U_n – перемещение центров тяжести сечений основы и покрытия; U – перемещение центра тяжести сечения на границе раздела; z – расстояние от середины покрытия до произвольного сечения $a - a$

Решение уравнения (9) имеет вид

$$U_0 - U_n = \frac{P_0 \cdot sh(Kz)}{E_0 F_0 K \cdot ch(Kl)}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (8), находим

$$\frac{d^2 U_0}{dz^2} = \frac{4bL P_0 \cdot sh(Kz)}{(E_0 F_0)^2 K \cdot ch(Kl)},$$

$$\frac{d^2 U_n}{dz^2} = \frac{2 b L P_0 \cdot sh(Kz)}{E_0 F_0 E_n F_n K \cdot ch(Kl)}. \quad (11)$$

Из (7) и (11) следует

$$\tau_n = - \frac{2 L P_0 \cdot sh(Kz)}{E_0 F_0 K \cdot ch(Kl)}. \quad (12)$$

Вносим (12) в (1), интегрируем и получаем

$$\sigma_n = \frac{2 L P_0 \cdot ch(Kz)}{E_0 F_0 K^2 h \cos \alpha \cdot ch(Kl)} + C. \quad (13)$$

Если $z = l$, $\sigma_n = 0$, тогда $C = \frac{2 L P_0}{E_0 F_0 h K^2 \cos \alpha}$,

$$\sigma_n = \frac{2 \varepsilon_0 L}{h K^2 \cos \alpha} \left(1 - \frac{ch(Kz)}{ch(Kl)} \right), \quad (14)$$

где $\varepsilon_0 = P_0/E_0 F_0$ – относительное удлинение основы.

Подставляя в (14) значения K^2 , имеем

$$\sigma_n = \frac{\varepsilon_0}{F_n \left(\frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_0 F_0} \right)} \cdot \left[1 - \frac{ch(Kz)}{ch(Kl)} \right]. \quad (15)$$

Касательные напряжения на границе основы и покрытия определяются как

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 K}{\left(\frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_0 F_0} \right)} \cdot \frac{sh(Kz)}{ch(Kl)}. \quad (16)$$

Анализ уравнения (15) показывает, что нормальные напряжения, определяющие когезионную прочность соединения основы и покрытия, в зависимости от положения рассматриваемого сечения имеют не постоянные, а возрастающие значения от нуля у кромки покрытия до максимального $\sigma_n \approx \sigma_s$ значения, образуя участок, за пределами которого $\sigma_n > \sigma_s$ (σ_s – предел прочности).

Из уравнения (16) следует, что касательные напряжения на границе основы и покрытия в зависимости от положения рассматриваемого сечения имеют не постоянные, а уменьшающиеся значения от τ_{\max} у кромки покрытия до нуля. Влияние угла α оценивается как уменьшающее численное значение напряжения τ_n , что предсказывает положительные свойства в условиях трибосистемы (повышенные износостойкости).

4. Экспериментальные результаты

Экспериментальная проверка расчета напряженного состояния на границе раздела основа–покрытие проводилась на пластине с двухсторонним покрытием, нанесенным электродом из твердого сплава Т5К10, адгезионная прочность которого значительно превышает когезионную. В результате фрактографического исследования контактной поверхности хрупкого покрытия на стали в условиях критических деформаций установлено, что на поверхности металла после разрушения покрытия оставались участки («островки»), прочно соединенные с основой. Статистическая обработка размеров «островков» показала, что среднее отношение их ширины a к диаметру D составляет 0,61 при дисперсии 0,33. Шаг между трещинами совпадает с характерным размером N , определяющим расстояние от кромки покрытия до участка, на котором величина напряжения асимптотически приближается к когезионной прочности покрытия $\sigma_n/\sigma_s \rightarrow 1$. На рис. 3 представлен общий вид разрушения на поверхности покрытия.

Размер N для данного конструкционного материала с покрытием определяем, используя формулу (15) при условии, что напряжение, влияющее на образование трещин в покрытии, приближается по величине к пределу его прочности $\sigma_n \rightarrow \sigma_s$. Полученные экспериментальные результаты позволяют оценить максимальное значение соотношения $\sigma_n/\sigma_s = 0,95$ (рис. 4). Обозначив для простоты

$$M = \frac{\varepsilon_0}{F_n (1/E_n F_n + 2/E_0 F_0)},$$

определяем $\frac{\sigma_n}{\sigma_0} = \frac{M [1 - chK (l - N / chKl)]}{M [1 - chK (l - N) / chK (\infty)]} = 0,95$ при условии, что напряжение в

покрытии равно σ_0 , а $l \approx N$. Устремляя $(l - N) \rightarrow 0$, имеем

$$1 - \frac{chK (l - N)}{chKl} = 0,95. \quad (17)$$

Преобразовав формулу (17) и логарифмируя, получаем

$$-KN = \ln 0,05; N = \frac{\ln 20}{K}.$$

Отсюда следует, что могут быть разработаны такие рабочие поверхности ответственных деталей с покрытиями, на которых напряжения достигают σ_0 за счет небольшой длины адгезионного контакта основы с покрытием.

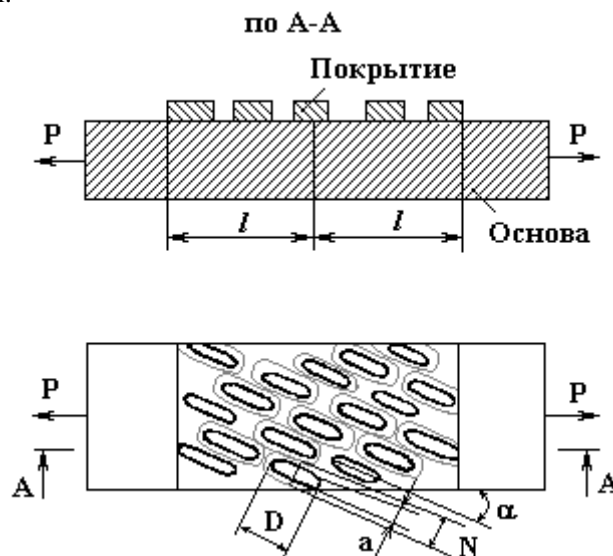


Рис.3. Поверхностное разрушение сплошного покрытия в условиях критических деформаций

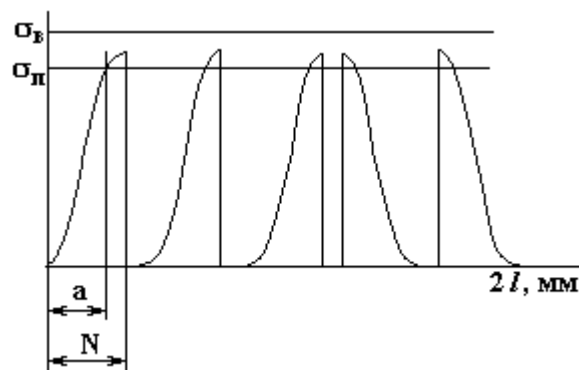


Рис. 4. Распределение нормальных напряжений от кромки покрытия по его длине $2l$

5. Проектирование поверхности трения образца

В соответствии с результатами расчетов напряженного состояния и экспериментальными данными выполнено проектирование поверхности трения образца с образованием регулярного «островкового» микрорельефа. Принимались следующие конструктивные размеры и материалы образцов: основание колодки – из стали 45, толщина стенки $H = 15$ мм, ширина $b = 20$ мм, $\sigma_0 = 100$ МПа, $E_0 = 200\,000$ МПа. На двух группах образцов методом ЭИЛ наносилось покрытие материалами: на первом образце ВК6М толщиной $h = 0,08$ мм, $\sigma_n = 135$ МПа, $E_n = 500\,000$ МПа; на втором – Т5К10 толщиной $h = 0,08$ мм, $\sigma_n = 140$ МПа, $E_n = 450\,000$ МПа [9].

Для обоих материалов электродов размеры регулярно расположенных локальных участков («островков») принимали равными $N = 7$ мм, $D = 10$ мм и к направлению скольжения $\alpha = 5$ и 15° . Возможные варианты расположения локальных упрочняющих участков на рабочей поверхности развертки показаны на рис. 5. При этом суммарная площадь заполненных металлом участков покрытия при сравнении с номинальной поверхностью для варианта 1 составляет $F_n = 0,62 F_{\text{ном}}$, для варианта 2 – $F_n = 0,47 F_{\text{ном}}$.

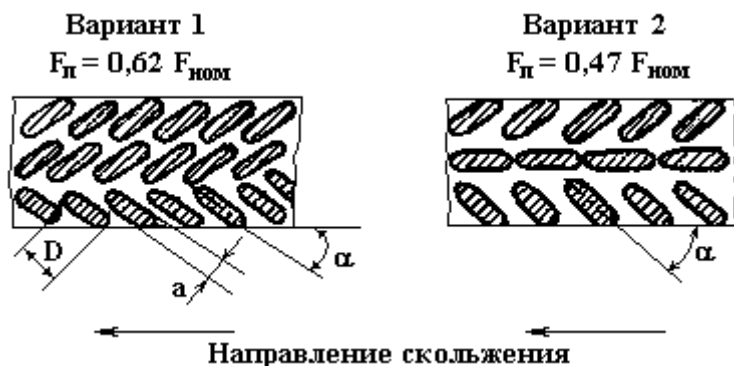
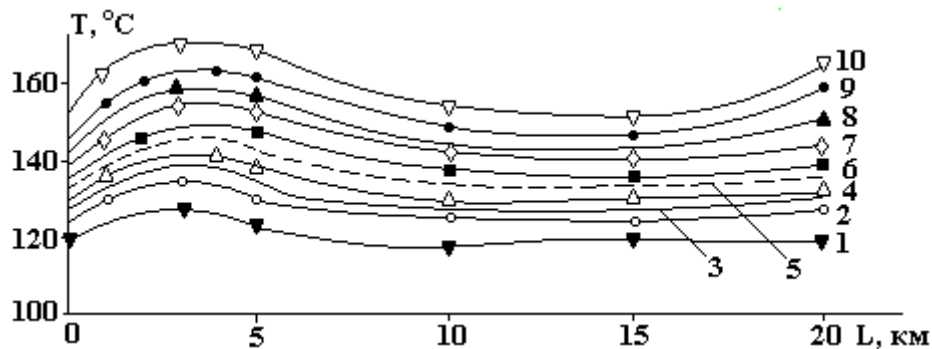


Рис. 5. Развертка поверхности подшипника скольжения с вариантами регулярного расположения выступов («островков»)

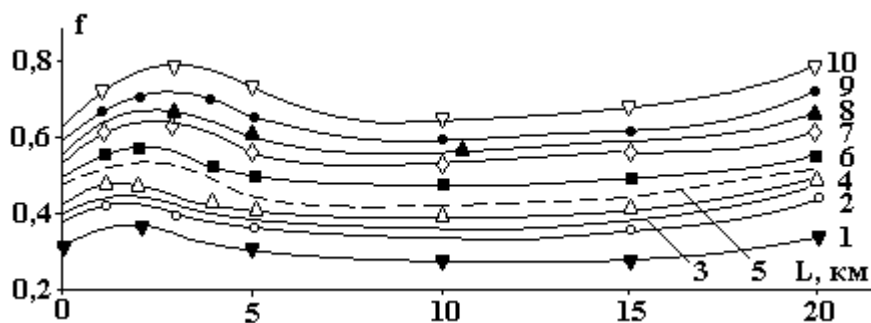
6. Обсуждение результатов

В таблице приведены основные триботехнические характеристики покрытий в зависимости от вида образуемого микрорельефа, материала электрода для ЭИЛ, расположения локальных участков упрочненных покрытий и эффективности образования специальных микрорельефов.

Результаты испытаний на износостойкость (рис. 6) показывают, что зависимости температуры в зоне трения (рис. 6,а), коэффициентов трения (рис. 6,б), величины износа поверхности (рис. 6,в) от пути трения согласуются между собой: большему износу для сплошного покрытия электродными материалами ВК6М и Т5К10 соответствуют большие значения коэффициентов трения и температур; меньшим значениям износа для покрытий, образованных по первому варианту, соответствуют меньшие значения коэффициентов трения и температур. Зависимость износа от пути трения (рис. 6,в) показывает наличие трех участков при износе: приработки, нормального изнашивания и возможного начала изнашивания поверхности при катастрофическом износе (для зависимости 10).



а



б

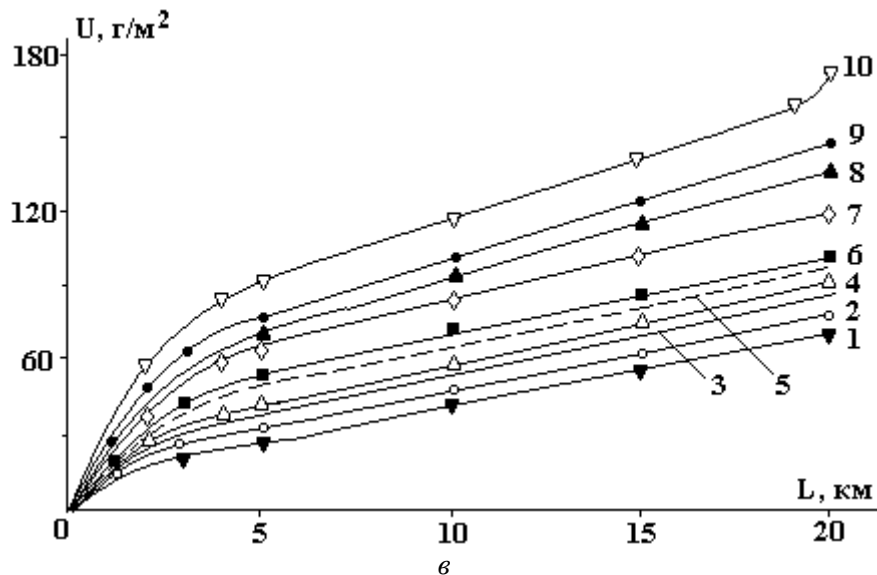


Рис. 6. Зависимости температуры в зоне трения (а), коэффициентов трения (б), износа поверхности (в) от пути трения для вариантов покрытий материалами: 1 – BK6M (вар.1, $\alpha=15^\circ$); 2 – BK6M (вар.1, $\alpha=5^\circ$); 3 – T5K10 (вар.1, $\alpha=15^\circ$); 4 – T5K10 (вар.1, $\alpha=5^\circ$); 5 – BK6M (вар.2, $\alpha=15^\circ$); 6 – BK6M (вар.2, $\alpha=5^\circ$); 7 – T5K10 (вар.2, $\alpha=15^\circ$); 8 – T5K10 (вар.2, $\alpha=5^\circ$); 9 – BK6M (сплошное покрытие); 10 – T5K10 (сплошное покрытие)

Триботехнические характеристики покрытий

Триботехнические характеристики, ресурс и эффективность покрытий	Варианты расположения участков на основе									
	$F_n=0,62F_{\text{ном}}$				$F_n=0,47F_{\text{ном}}$				Сплошное покрытие	
	$\alpha=5^\circ$	15°	5°	15°	5°	15°	5°	15°		
BK6M	T5K10	BK6M	T5K10	BK6M	T5K10	BK6M	T5K10			
<i>Участок приработки</i>										
Средняя длительность приработки, L_{np} , км	0,9	0,7	1,7	1,5	1,0	0,8	1,8	1,6	4,0	4,1
Наибольший коэффициент трения, f	0,41	0,36	0,45	0,41	0,56	0,51	0,65	0,63	0,72	0,78
Наибольшая температура, $T^\circ\text{C}$	132	125	138	130	150	148	138	132	160	170
<i>Участок нормального износа</i>										
Продолжительность износа, $L_{из}$, км	19,1	19,3	18,3	18,5	19,0	19,2	18,2	18,4	16,0	14,8
Скорость изнашивания, $J_{из}$, $\text{г/м}^2\text{км}$	2,87	2,84	3,21	3,05	2,88	2,86	3,31	3,16	4,69	5,16
Коэффициент трения, f	0,31	0,28	0,39	0,34	0,48	0,43	0,58	0,53	0,60	0,64
Температура участка, $T^\circ\text{C}$	126	120	130	125	141	135	146	140	148	152
Ресурс работы, км	48,5	51,4	40,5	42,8	45,3	47,5	38,4	40,1	33,2	29,1
Повышение износостойкости по сравнению со сплошным покрытием, раз	1,46	1,55	1,39	1,47	1,36	1,43	1,32	1,36	1,0	1,0

Анализ полученных результатов

1. В значительной мере сократилась продолжительность участка приработки (с 4,0 – 4,1 для сплошного покрытия до 0,7 – 1,7 км для покрытий по первому варианту).

2. На участке приработки в связи с лучшими условиями формирования рабочих контактирующих поверхностей для образцов со специальными микрорельефами по сравнению со сплошными покрытиями установлено уменьшение коэффициентов трения (с 0,72 – 0,78 до 0,36 – 0,45) и температуры (с 160 – 170 до 125 – 138°C).

3. Для образцов со специальными микрорельефами по сравнению с имеющими сплошное покрытие на участке нормального износа, повысилась его продолжительность (с 14,8–16,0 до 19,1–19,3 км), значительно уменьшилась скорость изнашивания (с 4,69–5,16 до 2,84–3,21 г/м²·км), коэффициенты трения (с 0,60 – 0,64 до 0,28 – 0,39), температура (с 148–152 до 120 – 130°C), значительно увеличился ресурс работы покрытия (с 29,1–33,2 до 48,5–51,4 км). Повышение износостойкости образцов с образованными специальными микрорельефами по сравнению с имеющими сплошное покрытие, достигнуто в 1,46 – 1,55 раза.

Выводы

Образование несплошных покрытий ЭИЛ определенной микрогеометрии в виде «островков» с суммарной площадью заполненных металлом участков до 62% от номинальной площади повышает износостойкость по сравнению со сплошным покрытием в 1,46 – 1,55 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р. Некоторые научные проблемы электрической эрозии материалов // Электронная обработка материалов. 1969. № 2. С. 7–11.
2. Ляшенко Б.А. О критериях адгезионно-когезионной равнопрочности и термостойкости защитных покрытий // Проблемы прочности. 1980. № 5. С. 114–117.
3. Горячева И.Г. Механика фрикционного взаимодействия. М., 2001.
4. Ришин В.В. Исследование прочности сцепления некоторых защитных неорганических покрытий при комнатной и высоких температурах. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Киев, 1973.
5. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Новосибирск, 1995.
6. Верхотуров А.Д., Мулин Ю.И., Власенко В.Д. Повышение износостойкости покрытий за счет формирования специального микрорельефа при электроискровом легировании // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 2. С.70–75.
7. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М., 1988.
8. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М., 1979.
9. Справочник металлиста. Т.3. М., 1960.

Поступила 30.04.04

Summary

Some results of the investigation of the stressed-deformable state on the boundary of the material base and the cover, formed while electrosparking alloying, are given. Calculation results and the comparative wear tests show a possibility of the increase of the cover strength on account of the formation of the special microgeometry.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Национальный технический университет,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина
Харьковский политехнический институт,
ул. Фрунзе, 13, Харьков, 61002, Украина*

Введение

В медицинской промышленности титан и его сплавы считаются лучшими биоинженерными материалами для изготовления имплантатов, в том числе различных эндопротезов и деталей остеосинтеза [1]. Его высокая биосовместимость определяется прежде всего наличием поверхностной оксидной пленки, инертной в физиологической среде организма. К сожалению, тонкие, прозрачные, естественные оксидные пленки не всегда могут представить надежную защиту от коррозии. Особенно это актуально для сплавов титана, стойкость которых уменьшается с ростом количества легирующих элементов.

Для повышения коррозионной стойкости применяют оксидные покрытия, получаемые на поверхности металла химическим или электрохимическим методами. Сформированные пленки характеризуются определенной толщиной, однородностью химического состава, плотностью и относительной беспористостью оксидного слоя, что обеспечивает им сравнительно высокие защитные свойства.

Применительно к объектам медицины целесообразность анодирования титана и его сплавов обусловлена двумя аспектами: во-первых, необходимостью повышения их коррозионной стойкости и электрохимической инертности в условиях длительной эксплуатации в организме человека, во-вторых – рациональностью использования цветного анодирования с целью маркировки изделий остеосинтеза, которые имеют похожие конструкции, но различное назначение или изготовлены из разных материалов.

К сожалению, в практике имплантологии анодные оксидные пленки (АОП) на титановых материалах в настоящее время не получили широкого распространения. Основная причина, на наш взгляд, – экологические проблемы, связанные с самим производством АОП, а также с их качеством.

Согласно литературным данным [2–4] и анализу производственного опыта, оксидирование титана и его сплавов осуществляется в растворах на основе кислот – серной, хромовой, фосфорной, щавелевой и т.д. Агрессивность электролитов отрицательно сказывается на защитных свойствах АОП на сплавах, особенно легированных железом. Кроме того, чужеродные организму анионы кислот, которые, согласно исследованиям [5], обязательно включаются в структуру оксидов, ухудшают биосовместимость таких пленок с организмом.

Вызывают интерес процессы получения оксидных слоев на титановых материалах в экологических «лояльных» электролитах, в том числе растворах солей. Согласно исследованиям [6] в определенных составах таких растворов в зависимости от режимов анодирования и марки титановых сплавов на поверхности формируются интерференционно-окрашенные пленки различных цветов. Относительно небольшая толщина (300 – 400 Å) тем не менее обеспечивает существенное улучшение антикоррозионных свойств даже в некоторых агрессивных средах.

Цель настоящей работы – исследование технологических возможностей цветного оксидирования медицинских титановых сплавов в растворах солей, в частности, одно- и двузамещенного фосфата натрия. Ожидаемый результат – улучшение коррозионной стойкости и снижение электрохимической активности сплавов в физиологической среде. Выбор ортофосфатов в качестве основных ингредиентов электролитов солей ортофосфорной кислоты вызван соображениями биосовместимости формируемых оксидных слоев. Фосфат-ионы входят в минеральный состав костных тканей и жидкой

физиологической среды организма [7]. При включении фосфат-ионов в структуру оксидов они не должны вызывать аллергическую реакцию организма, обеспечивая тем самым лучшие показатели биосовместимости АОП. Другое преимущество фосфатов по сравнению с солями, рассмотренными в [6], заключается в их нерастворимости, в том числе и для солей металлов, которыми легируют титановые сплавы. Это служит предпосылкой образования пассивирующих защитных слоев на сложнолегируемых сплавах.

Методика экспериментов

В качестве исследуемых электролитов использовали 1–10% растворы натрия фосфорнокислого однозамещенного (дигидрофосфата натрия) и натрия фосфорно-кислого двузамещенного (гидрофосфата натрия). Для сравнения и сопоставления результатов анодирования в растворах других солей, имеющих соответственно кислую и щелочную среды, использованы также 5% растворы хлорида аммония и ацетата натрия, рекомендованные авторами [6].

Основные исследования проводили на титановом сплаве ВТ5, который широко используется в практике остеосинтеза. На отдельных этапах исследований апробированы также сплавы ОТ4-1 и ВТ1-0.

Для реализации процесса анодирования использовали универсальный источник тока БЗ-5, позволяющий вести анодирование в гальваностатическом и потенциостатическом режимах.

На первоначальном этапе сравнительных исследований анодирование проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 0,01 \text{ А/см}^2$ в течение 1–50 с до выхода на формовочное напряжение (в нашем случае $U_{\text{фор}} = 30 \text{ В}$), что идентично условиям экспериментов [6]. На этапе подбора рациональных режимов анодирования в растворах фосфатов электрохимическое окисление титана проводили по ранее использованной нами двухступенчатой схеме – сначала в гальваностатическом режиме, а после выхода на формовочное напряжение – в потенциостатическом [8].

Образцы перед анодированием обезжиривали и химически травили в смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HF}$ (объемные соотношения 3:1).

Защитные свойства сформированных оксидных пленок оценивали по электрохимическим критериям – значениям потенциалов коррозии, $E_{\text{кор}}$ и характеристикам поляризационных зависимостей, $j-E$.

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с на потенциостате ПИ-50-1.1, в физиологическом растворе – 0,9% NaCl. Температура испытаний – 20⁰С. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Значения потенциалов приведены относительно н.в.э.

В процессе определения рациональных условий анодирования в растворах фосфатов (диапазонов концентраций, начальных плотностей тока и времени выдержки в потенциостатическом режиме) для оценки качества сформированных АОП использовали значения остаточных токов, измеряемых с помощью микроамперметра, включенного в схему анодирования.

Дефектность оксидных слоев оценивали также путем подсчета цветных точек на анодированной поверхности после предварительного катодного осаждения на ней меди.

Результаты и их обсуждение

При анодировании в гальваностатическом режиме с $j_{\text{нач}} = 0,01 \text{ А/см}^2$ во всех растворах на образцах из ВТ5 в течение 5–10 с были сформированы окрашенные оксидные пленки: в хлориде аммония – фиолетовая, в ацетате натрия – голубовато-зеленая, в обоих видах фосфатов – голубая. Различия в цвете и величинах достигнутого напряжения свидетельствуют, в первую очередь, о различной толщине оксидных покрытий. Минимальное значение напряжения в хлориде аммония и соответственно максимальные остаточные токи (см. таблицу), регистрируемые в режиме подачи постоянного напряжения, характеризуют также большую дефектность АОП в этом электролите и, следовательно, худшие защитные свойства.

По отношению к исходному материалу все анодированные образцы проявляют существенное снижение электрохимической активности, что выражается «облагороженными» значениями стационарных потенциалов коррозии и продолжительной областью пассивности при анодной поляризации (см. рис. 1, таблицу). При первичных испытаниях, то есть после 20 минутной выдержки (до установления стационарного значения $E_{\text{кор}}$) в физиологическом растворе вновь анодированных образцов, различие в защитных свойствах АОП, сформированных в исследуемых электролитах, малозаметно. Активизация анодных процессов на свежих образцах начинается при сравнительно высоких анодных потенциалах и может быть связана как с доокислением системы металл–АОП, так и выделением кислорода.

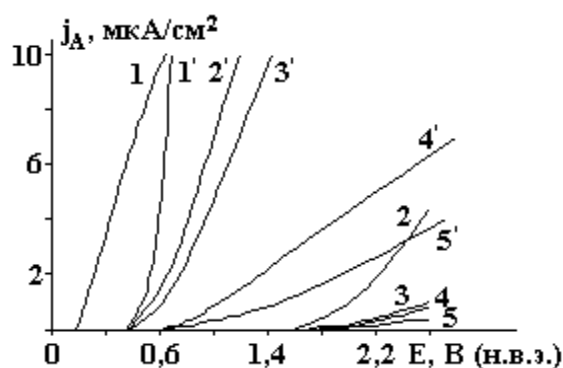


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов на основе VT5 в физиологическом растворе: 1, 1' – VT5; 2, 2'; 3, 3'; 4, 4'; 5, 5' – VT5+АОП, полученные в растворах: 2, 2' – NH_4Cl ; 3, 3' – NaCH_3COO ; 4, 4' – NaH_2PO_4 ; 5, 5' – Na_2HPO_4 ; 1, 2, 3, 4, 5 – при первичных испытаниях; 1', 2', 3', 4', 5' – после выдержки в течение 3 суток

Таблица

№ п/п	Состав электролита анодирования	U_ϕ	$J_{\text{ост}}$	$E_{\text{кор.}}, \text{В}$		$\Delta E, \text{В}$	
				нач.	после выдерж.	нач.	после выдерж.
1	–	–	0,001	-0,150	0,270	0	0,03
2	NH_4Cl	13,6	0,001	0,250	0,245	1,45	0,05
3	CH_3COONa	30	0,001	0,306	0,240	0,30	0,06
4	NaHPO_4	30	0,001	0,305	0,290	1,50	0,31
5	NaH_2PO_4	30	0,0006	0,300	0,270	1,50	0,33

Более достоверную информацию о влиянии АОП на коррозионно-электрохимическое поведение имплантационных титановых материалов можно получить после относительно длительной выдержки их в физиологическом растворе. С одной стороны, это необходимо для более корректного моделирования условий длительной эксплуатации имплантатов в организме человека (полгода и более), а с другой – для протекания всех диффузионных и сорбционных процессов. Из-за невысокой смачиваемости оксидов водой и водными растворами эти процессы замедлены и для установления равновесного состояния в системе раствор–металл с покрытием требуется определенное время.

После 6-дневной выдержки в физиологическом растворе значения потенциалов коррозии всех анодированных образцов разблагораживаются (см. таблицу), а активация анодных процессов начинается до равновесного потенциала кислорода в среде. Наиболее вероятными анодными реакциями в данном интервале потенциалов может быть окисление титана (в порах АОП) или доокисление оксидов титана [9].

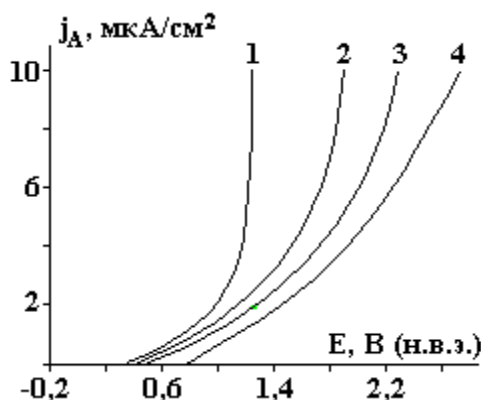


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов на основе OT4-1 в физиологическом растворе после суточной выдержки: 1 – OT4-1; 2, 3, 4 – OT4-1+АОП, полученные (анодированные) в растворах: 2 – NaCH_3COO ; 3 – Na_2CO_3 ; 4 – Na_2HPO_4

Несмотря на то, что исходный образец VT5 после аналогичной выдержки улучшает свои коррозионно-электрохимические показатели за счет самопассивации, все анодированные образцы пре-

восходят его по этим характеристикам. Наиболее существенно защитный эффект от АОП проявился на образцах, заанодированных в обоих типах фосфатов. Такое же преимущество «фосфатных» АОП наблюдается и для анодированных образцов сплава ОТ4-1 (см. рис. 2), что подтверждает целесообразность использования этих электролитов в практике электрохимического оксидирования титановых материалов.

На этапе определения рациональных параметров анодирования в растворах солей ортофосфатов исследовали диапазон значений начальных плотностей тока от 0,01 до 0,5 А/см² и концентраций растворов от 1 до 10%. Оптимальное время ведения процесса в потенциостатическом режиме определялось продолжительностью установления минимального значения остаточных токов.

Анализ зависимостей (см. рис. 3) показывает, что на величину остаточных токов, а предположительно и на качество сформированных в гальваностатическом режиме АОП влияют все исследуемые параметры и особенно природа электролита.

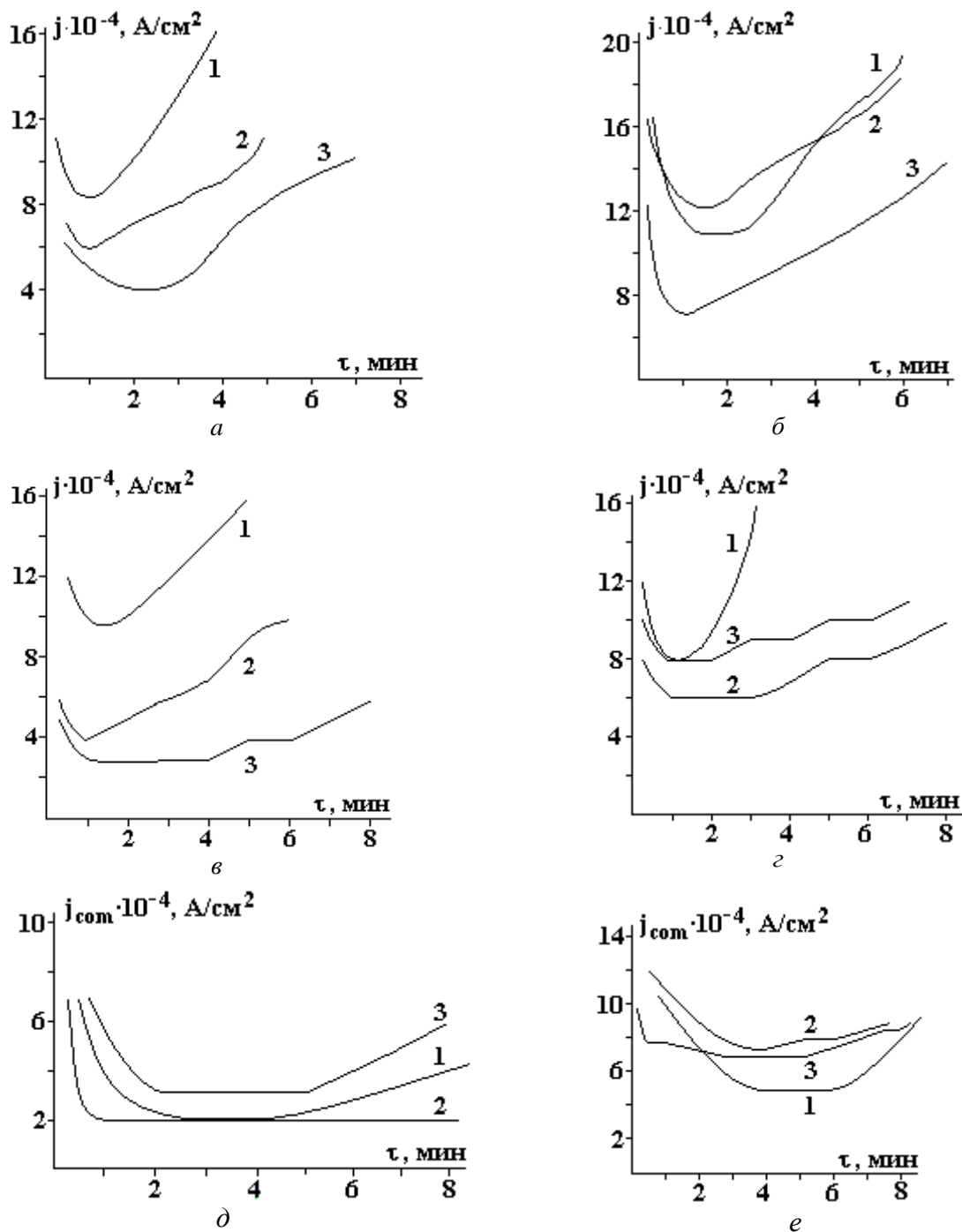


Рис. 3. Потенциостатические кривые ($U_{\phi}=30$ В) анодированных образцов в растворах NaH_2PO_4 (а, б, в) и Na_2HPO_4 (г, д, е) при различных концентрациях соли (%): а, г – 1; б, д – 5; в, е – 10 и различных начальных плотностях тока (А/см²): 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,5

В частности, можно отметить, что остаточные токи при идентичных режимах анодирования на образцах с АОП, сформированных в дигидрофосфатах натрия, больше, чем на образцах, заанодированных в гидрофосфатах. Последующее повышение значений остаточных токов при потенциостатической выдержке в слабокислых растворах дигидрофосфатов также наступает быстрее и, как правило, сопровождается большим выделением кислорода, что объясняется увеличением электронной проводимости АОП вследствие увеличения их дефектности из-за химического травления пленки. Кислотность электролитов увеличивается в результате подкисления прианодного пространства как в результате окислообразования, так и реакции разложения воды и выделения кислорода [10].

Особенно интенсивно процесс выделения кислорода наблюдается при анодировании в 10% растворах, что совпадает с данными исследований [6].

Такие же процессы подкисления происходят и в слабощелочном растворе гидрофосфата, но общая кислотность здесь останется ниже, поэтому критическое время потенциостатической выдержки (до начала подъема тока больше) соответственно в 1,5–3 раза.

Значимым фактором для процесса формирования АОП является также концентрация электролитов анодирования. 5% растворы, особенно гидрофосфата, обеспечивают лучшие результаты: стабильные остаточные токи и время их достижения, несущественно зависящие от начальных плотностей тока гальваностатического режима.

Увеличение формовочных плотностей тока в первоначальном гальваностатическом режиме однозначно сказывается только на сокращении времени выхода на формовочное напряжение –30 В. При изменении $J_{нач}$ от 0,01 до 0,1 А/см² продолжительность сокращается в 10–15 раз. Можно отметить также, что с АОП, сформированной при малой плотности тока (0,01 А/см²), быстрее начинают увеличиваться остаточные токи при выдержке на формовочном напряжении. Поэтому оптимальное время ведения процесса в этом случае находится в узком интервале.

Наиболее восприимчивы к начальным значениям плотностей тока АОП, сформированные в 1% растворах обоих типов электролитов, что свидетельствует о концентрационных ограничениях процесса оксидирования, а следовательно, нестабильности его результатов. В 10% растворах при определенных плотностях тока и времени выдержки при U_{const} в обоих растворах можно получить анодированные образцы с относительно низкими значениями остаточных токов. Но в общем случае их абсолютная величина несколько больше, чем для аналогичных режимов в 5% растворе. Особенно заметно это на примере раствора гидрофосфата натрия, где усиленное выделение кислорода приводит к подкислению, а следовательно, увеличению дефектности оксида титана.

Исследование поверхности анодированных образцов с помощью цветных пятен катодноосажденной меди показало, что их число или общая суммарная площадь качественно коррелирует в основном с объемом (скоростью) выделившегося кислорода. Это закономерно, поскольку выделение кислорода на поверхности происходит в местах с электронной проводимостью, то есть в дефектах пленки, где соответственно и осаждается катодная медь.

Менее однозначная зависимость отмечена для величины остаточного тока и площади дефектов. На некоторых анодированных образцах медные точки визуально не наблюдались ни в начале потенциостатического формирования АОП, ни после выхода на минимальные остаточные токи, свидетельствующие, согласно [6], о завершении формирования барьерной оксидной пленки определенной толщины. В этих случаях уменьшение остаточного тока во времени непосредственно связано с падением ионного тока, которое является следствием усовершенствования оксидной пленки и увеличения ее толщины.

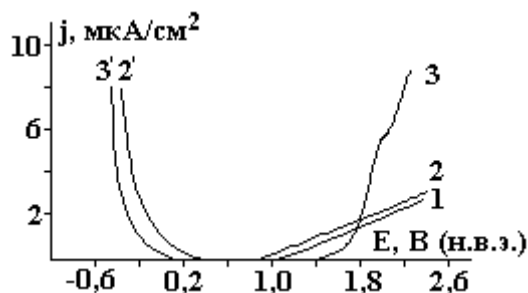


Рис. 4. Поляризационные кривые анодированных образцов на основе OT4-1 (1), BT5 (2–2'), BT1-0 (3–3') в физиологическом растворе после выдержки образцов в течение 3 суток: 1, 2, 3 – анодная поляризация; 2', 3' – катодная поляризация

В 5% растворе гидрофосфата натрия при начальной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ и 2-минутной выдержке при $U_{\phi} = 30 \text{ В}$ были сформированы оксидные пленки голубого цвета на образцах сплавов VT5, OT4-1 и VT1-0. Анодные поляризационные кривые, снятые в физиологическом растворе после 3-дневной выдержки (рис. 4), подтверждают высокие защитные свойства АОП на этих сплавах. Область электрохимической пассивности потенциалов между началом активации анодных и катодных процессов для всех типов анодированных образцов существенно увеличивается по сравнению с материалами подложки и составляет $\approx 600\text{--}1000 \text{ мВ}$ (см. рис. 4).

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что 5–10% растворы гидро- и дигидрофосфатов натрия можно использовать для получения оксидных интерференционных пленок на титановых сплавах, применяемых в медицинской имплантологии, в том числе VT5, OT4-1 и VT1-0. АОП, сформированные в оптимальных режимах по двухступенчатой схеме анодирования (гальваностатической и потенциостатической), существенно снижают коррозионную и электрохимическую активность имплантационных материалов, повышая тем самым их биосовместимость с организмом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остеосинтез: Руководство для врачей / Под ред. С.С.Ткаченко. Л., 1987.
2. Способ анодирования титана в смеси хромовой кислоты и фторида. Патент США № 447346, С25Д11/02, 11/34, 1984.
3. Федорова Е.А. Анодная обработка титановых сплавов во фторсодержащих сернокислых электролитах // Защита металлов. 2002. Т. 38. 34. С. 415–418.
4. Электролит для анодирования титановых сплавов. А.С. СССР № 968969, М. Кл. С25Д 11/26. 1982.
5. Одынец Л.И. Механизм внедрения и состав анодных оксидных пленок, полученных в растворах неорганических кислот // Физика оксидных пленок. Петрозаводск, 1988.
6. Пекшиева Н.П. Интерференционные окисные пленки на титане и его сплавах. Красноярск, 1988.
7. Семенов Н.В. Биохимические компоненты и константы жидких сред и тканей человека. М., 1971.
8. Севидова Е.К., Степанова И.И. Влияние режимов анодирования на электрохимическое поведение титанового сплава OT4-1 в физиологическом растворе // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т. 1. № 3. С. 35–40.
9. Севидова Е.К., Степанова И.И. Оценка методов оксидирования титановых имплантатов по защитным свойствам пассивирующих слоев // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 14–17.
10. Байрачный Б.И., Андриященко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов. Харьков, 1985.

Поступила 27.02.04

Summary

On the example of titanium alloys VT5, OT4-1 and VT1-0 used at medicine, it is shown that formation on their surface of anodic colored oxide films can be made using 5–10% solutions of hydro- and digydrophosphate natrium. Anticorrosive protective power anodic oxide films (AOF) can be raised using the following $j_{\text{beg}} = 0.1\text{--}0.5 \text{ A/sm}^2$, $\tau_{\text{keep}} = 2\text{--}5 \text{ min}$ at two-step oxidation scheme. It is found that, more stable results of AOF formation can be obtained in the solutions of gydrophosphate natrium, aqueous solutions of which have alkaline reaction.

А.И Григорьев, В.А. Коромыслов, С.О. Ширяева, М.В. Волкова

О НЕЛИНЕЙНЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЯХ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ В АЭРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОТОКЕ

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, 150000, г. Ярославль, Россия*

1. С заряженными каплями, движущимися относительно среды, приходится сталкиваться в многочисленных академических, технических и технологических приложениях (см., например, обзоры [1–4] и указанную там литературу). В частности, движущаяся относительно среды заряженная капля представляет интерес в связи с исследованием физического механизма инициирования разряда молнии [5, 6]. В соответствии с существующими представлениями зарождение разряда линейной молнии связано с зажиганием коронного разряда в окрестности крупной капли или обводненной градины, свободно падающей в грозовом облаке. Однако максимальные величины измеряемых в грозовых облаках собственных зарядов капель и электрических полей [7] намного меньше необходимых для реализации неустойчивости поверхности капли по отношению к собственному и индуцированному зарядам и зажиганию коронного разряда [8, 9]. Не исключено, что при исследовании устойчивости капли по отношению к поверхностному заряду упускается некий важный фактор, например, аэродинамическое давление в окрестности падающей капли, которое может привести к снижению критических условий реализации неустойчивости ее заряженной поверхности [8, 10]. В связи с этим и сформулировано настоящее исследование, тем более что нелинейный анализ осцилляций и устойчивости заряженной капли, движущейся относительно среды, до сих пор не проведен, тогда как методы аналитического расчета нелинейных осцилляций капель во внешней среде уже разработаны [11].

2. Пусть идеальная несжимаемая диэлектрическая среда с плотностью ρ_2 и диэлектрической проницаемостью ϵ_* , занимающая бесконечный объем, движется с постоянной скоростью \vec{U}_0 относительно неподвижной капли радиуса R несжимаемой идеально проводящей жидкости с плотностью ρ_1 . Коэффициент поверхностного натяжения границы раздела сред обозначим σ , а полный заряд капли – Q . Примем, что в начальный момент времени $t = 0$ равновесная сферическая форма капли претерпела виртуальное осесимметричное возмущение конечной амплитуды, существенно меньшей радиуса капли, пропорциональное одной из мод капиллярных осцилляций системы, и исследуем нелинейные осцилляции капли при $t > 0$.

Для упрощения нижеследующих расчетов воспользуемся безразмерными переменными, в которых $R = \sigma = \rho_1 = 1$. Тогда в сферической системе координат с началом в центре масс капли уравнение границы раздела сред, возмущенной осесимметричным капиллярным волновым движением, будет иметь вид: $r = 1 + \xi(\theta, t)$, $|\xi| \ll 1$. Движения жидкости в капле и среде полагаем потенциальными, то есть примем, что поля скоростей волнового движения жидкости в капле $\vec{V} = \nabla\psi(\vec{r}, t)$ и среде $\vec{U} = \nabla\phi(\vec{r}, t)$ определяются функциями потенциалов скоростей в капле $\psi(\vec{r}, t)$ и среде $\phi(\vec{r}, t)$.

Математическая формулировка задачи расчета нелинейных осцилляций границы раздела сред состоит из системы уравнений Лапласа для потенциалов скоростей $\psi(\vec{r}, t)$ и $\phi(\vec{r}, t)$ и электростатического потенциала $\Phi(\vec{r}, t)$:

$$\Delta\Phi(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\psi(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\varphi(\vec{r}, t) = 0;$$

$$r \rightarrow 0: \quad \psi(\vec{r}, t) \rightarrow 0; \quad r \rightarrow \infty: \quad \Phi(\vec{r}, t) \rightarrow 0; \quad \nabla\varphi(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{U}_0;$$

$$r = 1 + \xi: \quad \frac{\partial\xi}{\partial t} = \frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \frac{\partial\xi}{\partial\theta}; \quad \frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \frac{\partial\xi}{\partial\theta} = \frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} \frac{\partial\xi}{\partial\theta};$$

$$-\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 + P_{in} + P_E - P_\sigma = -\rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{\rho}{2}(\nabla\varphi)^2 + P_{ex};$$

$$P_E = \frac{\varepsilon_*(\nabla\Phi)^2}{8\pi}; \quad P_\sigma = \text{div } \vec{n}; \quad \Phi(\vec{r}, t) = \Phi_S(t).$$

$$-\frac{\varepsilon_*}{4\pi} \oint_S (\vec{n} \cdot \nabla\Phi) dS = Q; \quad S = \begin{cases} r = 1 + \xi(\theta, t); \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \vartheta \leq 2\pi; \end{cases}$$

$$\int_{V_1} r^2 dr \cdot \sin\theta d\theta d\vartheta = \frac{4}{3}\pi; \quad V_1 = \begin{cases} 0 \leq r \leq 1 + \xi(\theta, t); \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \vartheta \leq 2\pi; \end{cases} \quad t = 0:$$

$$\xi(\theta, t) = \xi_0 \cdot P_0(\cos\theta) + \varepsilon \cdot P_k(\cos\theta); \quad (k \geq 2);$$

$$\xi_0(\theta, t) = -\varepsilon^2 \frac{1}{(2k+1)} + O(\varepsilon^3); \quad \frac{\partial\xi_0(\theta, t)}{\partial t} = 0. \quad (1)$$

Здесь ε – амплитуда начального возмущения, являющаяся малым параметром задачи; $P_k(\cos\theta)$ – полином Лежандра k -го порядка; P_{in} и P_{ex} – давления в капле и среде соответственно; P_E – давление электрического поля собственного заряда капли на границу раздела сред; P_σ – лапласовское давление; \vec{n} – единичный вектор положительной нормали к поверхности капли; $\Phi_S(t)$ – постоянный вдоль поверхности капли электростатический потенциал; $\rho_2/\rho_1 \equiv \rho$.

Зададимся целью найти во втором порядке малости по амплитуде начальной деформации образующую формы капли, совершающей осесимметричные осцилляции.

3. Задачу (1) будем решать методом многих масштабов. Для этого искомые функции $\xi(\theta, t)$, $\psi(\vec{r}, t)$, $\varphi(\vec{r}, t)$, $\Phi(\vec{r}, t)$ представим в виде рядов по степеням малого параметра ε и рядов по полиномам Лежандра и будем считать зависящими не просто от времени t , а от разных его масштабов $T_m = \varepsilon^m t$:

$$\xi(\theta, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) \cdot P_n(\cos\theta); \quad \psi(\vec{r}, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} E_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) \cdot r^n \cdot P_n(\cos\theta);$$

$$\varphi(\vec{r}, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} G_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) r^{-n-1} P_n(\cos\theta);$$

$$\Phi(\vec{r}, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} F_n^{(m)}(T_0, T_1, \dots) \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\cos\theta), \quad (2)$$

где коэффициенты $M_n^{(m)}$, $E_n^{(m)}$, $G_n^{(m)}$, $F_n^{(m)}$ имеют m -й порядок малости по ε .

Подставляя разложения (2) в сформулированную краевую задачу и приравнявая в каждом из уравнений слагаемые одного порядка малости, несложно получить набор краевых задач для последовательного определения неизвестных коэффициентов $M_n^{(m)}$, $E_n^{(m)}$, $G_n^{(m)}$, $F_n^{(m)}$.

Нижеследующее изложение ввиду конечности объема статьи ограничим расчетом коэффициентов $M_n^{(m)}(T_0, T_1)$, где $m = 1; 2$. Остальные коэффициенты разложений (2) выражаются через $M_n^{(j)}(T_0, T_1)$ и их можно найти после несложных, но громоздких вычислений.

4. В первом порядке малости по ε для определения неизвестных коэффициентов $M_n^{(1)}(T_0, T_1)$ получается бесконечная система связанных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
& M_0^{(1)}(T_0, T_1, \dots) \equiv 0; \quad M_1^{(1)}(T_0, T_1, \dots) \equiv 0; \\
n \geq 2: \quad & A_n M_{n-2}^{(1)}(T_0, T_1, \dots) + B_n \frac{\partial M_{n-1}^{(1)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0} + \frac{\partial^2 M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0^2} + \\
& + \omega_n^2 M_n^{(1)}(T_0, T_1, \dots) + C_n \frac{\partial M_{n+1}^{(1)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0} + D_n M_{n+2}^{(1)}(T_0, T_1, \dots) = 0; \quad (3) \\
& A_n = \frac{9}{4} U^2 \rho \chi(n) \frac{n^2 (n-1)(n-2)}{(2n-3)(2n-1)} \quad B_n = \frac{3}{2} U \rho n \chi(n); \\
& C_n = \frac{3}{2} U \rho \chi(n) \frac{n(2n+1)}{2n+3}; \quad D_n^{(1)} = \frac{9}{4} U^2 \rho \chi(n) \frac{n^2 (n+1)(n+2)}{(2n+3)(2n+5)}; \\
& \omega_n^2 = \chi(n) \left(n(n-1)(n+2-W) - \frac{9}{2} U^2 \rho \frac{n^2 ((2n+1)(n^2-1)+3)}{(2n-1)(2n+1)(2n+3)} \right); \\
& W = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_*}; \quad \chi(n) = \left(1 + \rho \frac{n}{n+1} \right)^{-1}; \quad \Phi_s^{(1)} \equiv 0.
\end{aligned}$$

Несложно видеть, что при $U = 0$, то есть в случае неподвижной среды, линейное взаимодействие мод, определяемое (3), исчезает и получаем систему несвязанных (не взаимодействующих между собой) гармонических осцилляторов. При $U = 0$ система связанных дифференциальных уравнений (3) распадается на совокупность несвязанных дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами, определяющих гармонические осцилляции отдельных мод (как это получено ранее [10] для ситуации осцилляций заряженной капли несжимаемой жидкости, покоящейся относительно несжимаемой диэлектрической среды). Таким образом, причиной появления линейного по малому параметру взаимодействия мод является наличие движения внешней среды. При этом согласно (3) n -я мода взаимодействует с четырьмя ближайшими: с $(n-2)$ -й, $(n-1)$ -й, $(n+1)$ -й, $(n+2)$ -й. Ранее взаимодействие мод в линейном приближении по малому параметру обнаружено в случае плоской границы раздела несмешивающихся между собой идеальных несжимаемых сред, одна из которых поступательно движется параллельно границе раздела [12], то есть в ситуации, когда граница раздела способна претерпевать неустойчивость Кельвина–Гельмгольца. В [10] показано, что в случае обтекания капли потоком идеальной жидкости поверхность капли вовлекается в колебательное движение, характерное для этой неустойчивости.

Отметим еще один эффект взаимодействия капли с обтекающим ее потоком идеальной жидкости, обнаруживаемый в линейном приближении: согласно [8] капля сплющивается вдоль потока в сфероид с эксцентриситетом, зависящим от скорости потока и величины заряда капли. Возможные осцилляции капли должны происходить в окрестности равновесной сфероидальной формы. Однако степень сфероидальности при разумных скоростях (пока течение обтекающей каплю среды можно считать ламинарным), как правило, весьма мала. Согласно [8] амплитуда обсуждаемой сфероидальной деформации $M_2^{(1)} = (3\rho_2 R U^2 / 16\sigma)$ и, например, при расчетах обтекания капли с $R = 100$ мкм потоком воздуха, когда $\rho_2 \approx 0,001$ г/см, при любых разумных скоростях потока (пока $Re = (R \cdot U / \nu) \leq 20$, где ν – кинематическая вязкость среды) ею можно пренебрегать при расчетах второго порядка малости.

5. Для определения поправок второго порядка малости (отыскания коэффициентов $M_n^{(2)}$) получим систему связанных неоднородных дифференциальных уравнений гармонического типа:

$$M_0^{(2)}(T_0) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{2n+1} (M_n^{(1)}(T_0))^2;$$

$$\begin{aligned}
& A_n \cdot M_{n-2}^{(2)}(T_0, T_1, \dots) + B_n \frac{\partial M_{n-1}^{(2)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0} + \frac{\partial^2 M_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0^2} + \omega_n^2 \cdot M_n^{(2)}(T_0, T_1, \dots) + \\
& + C_n \frac{\partial M_{n+1}^{(2)}(T_0, T_1, \dots)}{\partial T_0} + D_n \cdot M_{n+2}^{(2)}(T_0, T_1, \dots) = \chi(n) \cdot f_n(T_0); \quad n \geq 1 \quad (4)
\end{aligned}$$

с нулевыми начальными условиями. Функции неоднородности $f_n(T_0)$ определяются через коэффициенты $M_n^{(1)}$, являющиеся решениями системы (3), и имеют весьма громоздкий вид. В нижеследующих построениях решение систем (3), (4) определим для частного случая капли, движущейся в воздухе, имея в виду естественное приложение результатов расчетов к процессам в грозовых облаках. Для такой ситуации относительная плотность среды ρ , определенная отношением плотности среды к плотности жидкости, будет весьма мала ($\rho \approx 10^{-3}$) и ее можно использовать в качестве второго малого параметра для отыскания асимптотических решений систем (3), (4), полагая $\varepsilon \gg \rho$. В такой ситуации в нулевом приближении по ρ функции неоднородности $f_n(T_0)$ примут более компактный вид:

$$\begin{aligned}
f_n(T_0) = & \sum_{m=2l=2}^{\infty} \sum_{l=2}^{\infty} \left\{ M_m^{(1)}(T_0) M_l^{(1)}(T_0) \left\{ K_{m,l,n} [2n[l(l+1) - 1] + \right. \right. \\
& \left. \left. + W \frac{n}{2} [l(m+1) - m(2m - 2n + 7) + 3] \right\} + \alpha_{m,l,n} W \frac{n}{2} \right\} + \\
& + \left[(m-n-1) K_{m,l,n} - \frac{\alpha_{m,l,n}}{m} \right] \times \frac{\partial M_m^{(1)}(T_0)}{\partial T_0} M_l^{(1)}(T_0) + \\
& + \left[\left(m-1 - \frac{n}{2} \right) K_{m,l,n} - \frac{n+2l}{2ml} \alpha_{m,l,n} \right] \times \frac{\partial M_m^{(1)}(T_0)}{\partial T_0} \frac{\partial M_l^{(1)}(T_0)}{\partial T_0} \Big\}; \quad (5) \\
K_{m,l,n} \equiv & \left[C_{m0l0}^{n0} \right]^2; \quad \alpha_{m,l,n} \equiv -\sqrt{m(m+1)l(l+1)} C_{m0l0}^{n0} \cdot C_{m-1l0}^{n0},
\end{aligned}$$

где C_{m0l0}^{n0} и C_{m-1l0}^{n0} – коэффициенты Клебша–Гордана [13]. Их присутствие обеспечивает существование конечного количества отличных от тождественного нуля функций неоднородности $f_n(T_0)$. Так при начальном возбуждении h моды будут отличны от нуля только коэффициенты Клебша–Гордана (и функции неоднородности) с четными номерами от 0 до $2h$.

6. Система (3) однородная. В нулевом порядке по ρ : $A_n = B_n = C_n = D_n = 0$, и система (3) превращается в систему несвязанных гармонических уравнений. Поскольку начальные условия для всех мод, кроме возбужденной, в начальный момент времени нулевые, то отличной от нуля будет амплитуда только одной моды, возбужденной в начальный момент времени. Так, если в начальный момент времени возбуждена h мода с нулевой начальной фазой, то решение системы (3) в указанном порядке малости будет иметь вид

$$M_h^{(1)} = \varepsilon \cdot \cos(\omega_h \cdot T_0); \quad M_n^{(1)} \equiv 0; \quad n \neq h, \quad (6)$$

где частота определяется дисперсионным уравнением, выписанным в нулевом порядке малости по ρ :

$$\omega_h^2 = (h(h-1)(h+2-W)).$$

По найденным решениям $M_h^{(1)}$ выпишем выражения для функций неоднородности (5) системы (4) и решим ее в нулевом порядке малости по ρ .

Пусть в начальный момент времени возбуждена четвертая мода $h = 4$. Тогда в нулевом порядке малости по ρ бесконечная система связанных неоднородных уравнений (4) превратится в систему несвязанных уравнений гармонического типа, из которых только для четырех уравнений с $n = 2, 4, 6, 8$ функции неоднородности будут отличны от тождественного нуля. В сочетании с нулевыми начальными условиями для всех мод, кроме изначально возбужденной четвертой, сказанное означает, что во втором порядке малости возбуждятся за счет нелинейного взаимодействия только моды с $n = 2, 4, 6, 8$. (Необходимо отметить, что будет возбуждена и нулевая мода, но ее осцилляции определяются из закона сохранения объема капли, а не из системы (4)). Соответствующие решения примут вид

$$\begin{aligned}
M_2^{(2)} &= \varepsilon^2 \{ \alpha_2 \cdot \cos(\omega_2 t + \beta_2) + \frac{\mu_2^{(1)}}{\omega_2^2} - \frac{1}{4\omega_4^2 - \omega_2^2} [\mu_2^{(2)} \cdot \cos(2\omega_4 t) + \mu_2^{(3)} \cdot \sin(2\omega_4 t)] \}; \\
M_4^{(2)} &= \varepsilon^2 \{ \alpha_4 \cdot \cos(\omega_4 t + \beta_4) + \frac{\mu_4^{(1)}}{\omega_4^2} - \frac{1}{3\omega_4^2} [\mu_4^{(2)} \cdot \cos(2\omega_4 t) + \mu_4^{(3)} \cdot \sin(2\omega_4 t)] \}; \\
M_6^{(2)} &= \varepsilon^2 \{ \alpha_6 \cdot \cos(\omega_6 t + \beta_6) + \frac{\mu_6^{(1)}}{\omega_6^2} - \frac{1}{4\omega_4^2 - \omega_6^2} [\mu_6^{(2)} \cdot \cos(2\omega_4 t) + \mu_6^{(3)} \cdot \sin(2\omega_4 t)] \}; \\
M_8^{(2)} &= \varepsilon^2 \{ \alpha_8 \cdot \cos(\omega_8 t + \beta_8) + \frac{\mu_8^{(1)}}{\omega_8^2} - \frac{1}{4\omega_4^2 - \omega_8^2} [\mu_8^{(2)} \cdot \cos(2\omega_4 t) + \mu_8^{(3)} \cdot \sin(2\omega_4 t)] \}. \quad (7)
\end{aligned}$$

Здесь коэффициенты α_j и β_j легко находятся из начальных условий, но весьма громоздки, а потому не выписываются. Численные коэффициенты $\mu_j^{(i)}$ являются квадратичными функциями коэффициентов Клебша–Гордана и линейными функциями параметра W , характеризующего устойчивость капли по отношению к собственному заряду, и не приводятся ввиду громоздкости. Наибольший интерес для анализа закономерностей нелинейного взаимодействия мод осцилляций капли представляют коэффициенты при периодических компонентах решений, содержащиеся в знаменателях разности квадратов частот: $(4\omega_4^2 - \omega_m^2)$, то есть имеющие «резонансный» вид. Следует отметить, что коэффициенты α_m также имеют резонансный вид типа $(4\omega_4^2 - \omega_m^2)^{-1}$. В случае, когда может выполняться соотношение $(4\omega_4^2 - \omega_m^2) = 0$, амплитудные коэффициенты при периодических по времени добавках к линейным по амплитуде решениям неограниченно растут, что означает наличие резонансного взаимодействия m -й и четвертой (в приведенном примере) мод. Детальный анализ показывает, что соотношение $(4\omega_4^2 - \omega_m^2) = 0$ может выполняться только при $m > 4$. Это означает, что при резонансном взаимодействии энергия перекачивается из изначально возбужденной моды только в моды с большими номерами. Обратная перекачка энергии за счет резонансного взаимодействия из высоких мод в основную отсутствует, а значит, исчезает гипотетическая возможность нелинейного влияния относительного движения капли и среды на критические условия реализации ее неустойчивости по отношению к собственному заряду.

7. Напомним, что в полное решение для профиля осциллирующей волны линейная часть решения $\sim M_h^{(1)}$ входит с множителем ε , а квадратичная по амплитуде $\sim M_j^{(2)}$ – с множителем ε^2 . Решение систем (3) и (4) находим в нулевом приближении по второму малому параметру ρ . Если принять $\varepsilon \approx \rho$, то в используемом приближении $\sim \varepsilon^2$ в линейной части решения можно найти следующее приближение. В этом случае при начальном возбуждении четвертой моды отличными от нуля будут амплитуды мод с $m = 2, 3, 4, 5, 6$. Частные решения системы (3) для мод с $m = 2, 3, 5, 6$ будут иметь вид

$$\begin{aligned}
M_2^{(1)} &= \frac{\varepsilon \cdot D_2}{\omega_4^2 - \omega_2^2} [\cos(\omega_4 t) - \cos(\omega_2 t)]; & M_3^{(1)} &= \frac{\varepsilon \cdot C_3 \cdot \omega_4}{\omega_4^2 - \omega_3^2} \left[\frac{\omega_4}{\omega_3} \sin(\omega_3 t) - \sin(\omega_4 t) \right]; \\
M_5^{(1)} &= \frac{\varepsilon \cdot B_5 \cdot \omega_4}{\omega_5^2 - \omega_4^2} \left[\sin(\omega_4 t) - \frac{\omega_4}{\omega_5} \sin(\omega_5 t) \right]; & M_6^{(1)} &= \frac{\varepsilon \cdot A_6}{\omega_6^2 - \omega_4^2} [\cos(\omega_6 t) - \cos(\omega_4 t)]. \quad (8)
\end{aligned}$$

В линейном по ρ приближении поправки к $M_4^{(1)}$ не будет, поскольку у $M_4^{(1)}$ есть первый порядок малости по ε , и $M_4^{(1)}$ по-прежнему будет определяться (6).

Несложно видеть, что, хотя в выражениях (8) и стоят в знаменателях амплитудных множителей разности квадратов частот, к резонансному взаимодействию это не приводит, поскольку ни при каких разумных значениях частот, знаменатели не становятся малыми. Из сравнения решений (7) и

(8) несложно видеть, что в приближении $\varepsilon \approx \rho$ (7) и (8) имеют один порядок малости, квадратичный по ε .

Следует отметить, что использованная при поиске решений малость ρ есть шаг вынужденный, а не обязательный. Система (3), описывающая взаимодействие мод, справедлива при любых ρ , в том числе и при больших $\rho \gg 1$ (например, для парогазового пузырька, движущегося в жидкости). Малость ρ использована для того, чтобы отыскать аналитическое асимптотическое решение систем (3) и (4). При большом ρ аналитические асимптотические решения можно искать в пределе малых скоростей $U \ll 1$, что для пузырька в жидкости вполне приемлемо.

8. Сказанное выше означает, что при $U < 1$ заметный вклад в спектр капиллярных колебаний капли вносит только изначально возбужденная мода ($n=k$). Вклад остальных мод ($n \neq k$), определяющийся линейным межмодовым взаимодействием согласно (8), мал. Отметим, что в использованных безразмерных переменных скорость обезразмеривается на $\sqrt{(\sigma/(R \cdot \rho_1))}$, то есть безразмерной скорости $U = 1$ соответствует размерная скорость $U = \sqrt{(\sigma/(R \cdot \rho_1))}$. Так, при $U=1$ для капли воды с радиусом $R = 100$ мкм, обдуваемой потоком воздуха, размерная скорость потока будет ≈ 84 см/с. Число Рейнольдса $Re = (U \cdot R/\nu)$, для такой капли ≈ 5 , а течение воздуха в ее окрестности будет ламинарным.

Если скорость внешней среды близка к критической, при которой капля становится неустойчивой ($\omega_2^2 = 0$), вклад в формирование формы осциллирующей капли остальных мод, возбуждающихся за счет линейного взаимодействия, более заметен, что связано с общим уменьшением всех частот и увеличением амплитудных множителей в (8). При этом моды, более близкие по номеру к изначально возбужденной k -й, имеют большую величину амплитуды колебаний, которая с ростом n убывает, что также связано с увеличением амплитудных множителей в (8).

Численный анализ системы (3) показывает, что при прочих равных условиях и начальном возбуждении более высокой моды, чем основная, снижается критическое значение скорости обдувающего потока для реализации неустойчивости основной моды. Так расчеты показывают, что при начальном возбуждении третьей моды основная мода для $\rho = 0,1$ становится неустойчивой уже при $U = 4,05$. Этот эффект, по-видимому, связан с увеличением амплитуды основной моды за счет взаимодействия мод (с известным эффектом [2–4] снижения критических условий реализации неустойчивости с увеличением степени сфероидальности капли). Иначе говоря, наличие межмодового взаимодействия в линейном по амплитуде начальной деформации приближении снижает величины параметров U , W , ρ , при которых капля становится неустойчивой. Впрочем, обсуждаемый эффект достаточно мал и вряд ли существенно повлияет на критические условия зажигания коронного разряда в окрестности свободно падающей капли в грозовом облаке.

9. Заключение. Наличие идеальной несжимаемой диэлектрической среды, обтекающей заряженную идеально проводящую каплю, приводит к появлению взаимодействия мод как в первом, так и во втором порядках малости по амплитуде начальной деформации. Следствием указанного взаимодействия является возбуждение мод, отсутствующих в спектре мод, определяющих начальную деформацию капли, и незначительное снижение критических условий реализации неустойчивости капли по отношению к собственному заряду и тангенциальному скачку поля скоростей на поверхности капли. Перенос энергии при нелинейном резонансном взаимодействии мод осуществляется от изначально возбужденной моды к модам с большими номерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гонор А.Л., Ривкин В.Я. Динамика капли // Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа. Т.17. М., 1982. С. 98–159.
2. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
4. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Деление заряженных капель во внешнем электрическом поле на части сравнимых размеров (обзор) // Электронная обработка материалов. 2000. № 4. С. 17–27.

5. Дячук В.А., Мучник В.М. Коронный разряд обводненной градины как основной механизм инициирования молнии // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 60–63.
6. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. The possible physical mechanism of initiation and growth of lightning // Physica Scripta. 1996. V. 54. P. 660–666.
7. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. Облака и облачная атмосфера: Справочник. Л., 1989.
8. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Рыбакова М.В., Ширяева С.О. О равновесной форме заряженной капли, движущейся относительно среды // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 41 – 45.
9. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Волкова М.В., Филиппова Е.О. О напряженности электростатического поля в окрестности нелинейно осциллирующей заряженной капли // Там же. 2003. № 6. С. 19–23.
10. Коромыслов В.А., Григорьев А.И., Рыбакова М.В. Неустойчивость движущейся заряженной капли во внешнем электростатическом поле // Там же. 2002. № 4. С. 25–34.
11. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Волкова М.В., Коромыслов В.А. О резонансном взаимодействии нелинейных осцилляций заряженной капли, находящейся во внешней диэлектрической среде // Там же. 2003. № 5. С. 30–36.
12. Ширяева С.О., Кузьмичев Ю.Б., Голованов А.С., Белоножко Д.Ф. Особенности реализации неустойчивости Кельвина-Гельмгольца при конечной толщине внешней среды // Там же. 2000. № 2. С. 25–34.
13. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

Поступила 09.02.04

Summary

In non-linear calculations of the second order of the amplitude of initial deformation of the droplet it is shown that at the presence of flow of ideal incompressible dielectric liquid around an ideally conducting droplet an interaction of modes in the first and second orders of magnitude takes place. Both linear and non-linear interaction of the oscillation modes results in appearance of modes that are absent in the initial spectrum.

А.И. Максимов, А.В. Хлюстова, С.В. Трошенкова

ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА КИСЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия
Ивановский государственный химико-технологический университет
пр. Ф. Энгельса, Иваново, 7153000, Россия*

1. Введение

В ряде работ описываются наблюдения подкисления водных растворов, контактирующих с разрядами атмосферного давления. Таковы работы Бриссе с сотрудниками [1], в которых использовался коронный разряд, а также более поздняя работа Бриссе и Мусса [2], в которой скользящий разряд между двумя электродами горел в непосредственной близости от поверхности раствора. В этих работах газ, активированный действием разряда, контактировал с поверхностью водного раствора, но ток разряда через раствор не проходил. В обеих работах наблюдалось подкисление раствора. При этом в более поздней работе с мощным скользящим разрядом изменения рН раствора, по мнению авторов, полностью соответствовали случаю титрования сильной щелочи сильной кислотой. Обычное объяснение эффекта заключается в учете образования оксидов азота в зоне плазмы с их последующим растворением и естественным подкислением раствора [2]. В то же время в работе [3] на основе исследований влияния на рН раствора тлеющего и коронного разрядов, горящих при разных услови-

ях, сделан вывод о том, что приведенное выше объяснение не может быть достаточным. Цель настоящей работы – получение дополнительных данных, необходимых для понимания природы указанного явления.

2. Методика эксперимента

В исследованиях использовались три варианта плазменно-растворных ячеек.

Замкнутые ячейки без потока раствора, позволяющие зажигать тлеющий разряд атмосферного давления в воздухе или аргоне. При использовании аргона раствор предварительно промывался аргоном в течение 15–20 мин. В некоторых экспериментах обработка раствора разрядом производилась при наличии потока аргона над его поверхностью. Последнее не влияло на результаты обработки.

Ячейка для измерений коэффициентов переноса при горении тлеющего разряда с разбавленными растворами электролитов в качестве катода [4]. В этом случае фактически проводилась неравновесная (газоразрядная) отгонка части раствора, которая собиралась в сборнике конденсата. Контролировалась кислотность основного раствора и конденсата.

Ячейка тлеющего разряда с циркуляцией раствора [5]. Тлеющий разряд поддерживался с помощью нестабилизированного выпрямителя, обеспечивающего напряжение до 20 кВ при токе разряда до 40 мА.

Во всех случаях рН растворов измерялись с помощью универсального иономера И-500.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Замкнутые ячейки без потока раствора.

При обработке любых разбавленных растворов (кислоты, щелочи, соли с добавками кислот или щелочей) в замкнутых ячейках наблюдалось только подкисление растворов. При этом можно отметить следующее.

1. Эффект становится практически незаметным при исходном значении $\text{pH} \leq \sim 2$ и $\text{pH} \geq 12$ (рис. 1).

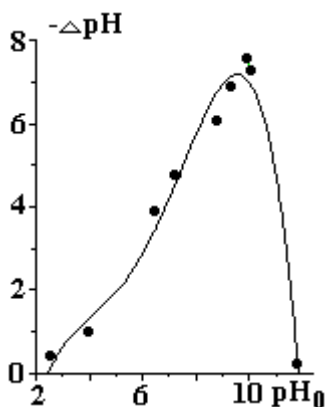


Рис. 1. Изменение рН растворов NaOH и HCl в зависимости от его начального значения

2. Титрование обработанного раствора дает значение рН, согласующееся с данными иономера (рН-метра).

3. Эффект подкисления устойчив.

А) Выдержка при комнатной температуре до 1 месяца практически не влияет на значение рН, достигнутое обработкой.

Б) Кипячение обработанного раствора не меняет его рН.

В) Перегонка обработанного раствора дает конденсат с рН, близким к его значению у воды, использованной для приготовления раствора. Неотогнанный остаток гораздо более кислый, чем обработанный раствор. Смешение конденсата с остатком возвращает рН почти полностью к его значению до перегонки.

4. Изменение рН не определяется материалом использованных электродов. Данные, полученные с использованием электродов из нержавеющей стали, меди и графита, близки.

5. Эффект не может быть сведен к классическому электролизу. Об этом свидетельствует сопоставление результатов, полученных обработкой раствора NaOH положительным разрядом (анод в газовой фазе, А), отрицательным разрядом (катод в газовой фазе, Б), двумя разрядами (катод и анод в

газовой фазе, два разряда замыкаются через общий раствор, В) и электролизом (оба электрода в растворе, Г) (табл. 1).

Таблица 1. Изменения кислотности раствора NaOH в результате газоразрядного и электролитического воздействий

	А	Б	В	Г
Начальная кислотность, рН ₀	10,10	10,10	10,00	10,04
Кислотность после обработки, рН	2,8	3,9	3,2	6,3

Примечание. Время обработки 10 мин (при электролизе 45 мин), сила тока 20 мА (при электролизе – 53 мА). Electroды графитовые. Замкнутая ячейка с объемом раствора 80 мл

6. Эффект близок при использовании воздуха и аргона в качестве исходного плазмообразующего газа (табл. 2).

Таблица 2. Изменения кислотности растворов под действием тлеющего разряда в воздухе и аргоне (ток разряда 20 мА, время обработки 25 мин)

Раствор, газ	рН ₀	рН
КОН, Ar	11,0	3,25
КОН, воздух	11,25	2,76
КВr, 002М, Ar	5,75	3,06
КВr, 0.02М, воздух	5,75	2,3

7. Повторение эксперимента при одних условиях может приводить к двум принципиально различающимся результатам – значительному возрастанию кислотности или практическому сохранению рН (табл. 3).

Таблица 3. Изменение кислотности раствора КОН при повторных экспериментах (воздух, время обработки 25 мин, ток 20 мА)

Эксперимент	Начальная кислотность	Кислотность после обработки
Первый	11,6	2,86
Второй	11,7	11,6
Третий	11,7	2,66

8. Кинетика изменения рН растворов электролитов.

Кинетика изменения кислотности под действием тлеющего разряда исследовалась на примере растворов хлоридов лития, натрия и калия. Результаты представлены на рис. 2. Начальные участки экспериментальных кривых хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями. Соответствующие характерные времена приведены на рис. 2. Используя экспоненциальную аппроксимацию начального участка зависимостей, находили временной ход отношения приращения концентрации протонов (ионов гидроксония) в растворе к количеству ионов, прошедших из зоны плазмы в раствор ζ .

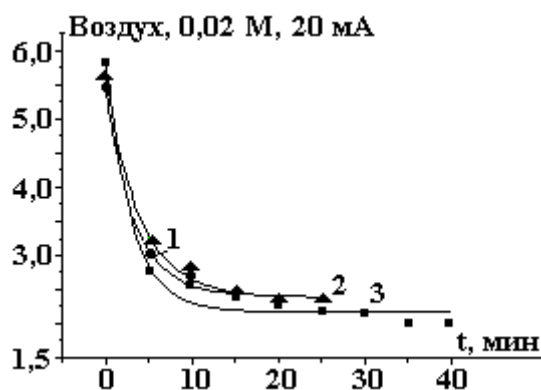


Рис. 2. Кинетика изменения кислотности растворов хлоридов щелочных металлов под действием положительного тлеющего разряда. Замкнутая ячейка с объемом исследуемого раствора 80 мл. Electroды – нержавеющая сталь. 1 – KCl, $\tau = 3,27$, 2 – NaCl, $\tau = 3,95$, 3 – LiCl, $\tau = 3,0$ мин

Исходя из экспоненциальной аппроксимации изменения рН, для временной зависимости концентрации протонов запишем

$$\lg[H^+]^{-1} = \lg[H_0^+]^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Несложно показать, что для начального участка изменения рН величина ζ_0 может быть выражена следующим образом:

$$\zeta_0 = \frac{e \cdot V \cdot N_A}{I \cdot \tau} 2,3 \cdot [H_0^+] \cdot pH_0.$$

Здесь $[H_0^+]$ – безразмерная начальная концентрация протонов в растворе (отнесенная к единичной концентрации 1 моль/л), τ – характерное время экспоненциального спада рН на начальном участке зависимости, V – объем раствора в ячейке, I – ток разряда, N_A – число Авогадро, e – заряд электрона.

Коэффициент ζ_0 , входящий в это выражение, можно рассматривать как начальную эффективность «трансформации инжектируемых в раствор ионов в избыточные протоны». Условия экспериментов приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Раствор	ζ_0
LiCl	$4,4 \cdot 10^{-2}$
NaCl	$5,5 \cdot 10^{-2}$
KCl	$8,9 \cdot 10^{-2}$

Таким образом, в начальный период обработки растворов хлоридов щелочных металлов один протон образуется при попадании в раствор от $\sim 10 - 20$ положительных ионов из зоны плазмы.

Ячейки с потоками электролита.

В этих экспериментах с неравновесной разгонкой электролита контролировались значения рН основного раствора и конденсата. Почти во всех исследованных условиях конденсат был кислее исходного раствора (рис. 3). Кислотность конденсата при всех вариациях кислотности исходного раствора (рН 1–13) менялась мало. Значение рН конденсата колебалось в узких пределах 2–3. При этом в случае самых кислых исходных растворов конденсат оказывался менее кислым, но в большинстве случаев его кислотность более высокая. В то же время кислотность исходного раствора при повторении экспериментов менялась различным образом. При начальных значениях рН примерно до 4 кислотность исходного раствора практически не менялась. При более высоких исходных рН она менялась мало или заметно смещалась в щелочную сторону. Указанное раздвоение хода процесса (бифуркация) при повторениях экспериментов воспроизводится. Несложно видеть, что средняя кислотность (исходный раствор + конденсат) при рН, меньшем 4, уменьшается, при более высоких исходных значениях рН смещается в кислую сторону или мало меняется.

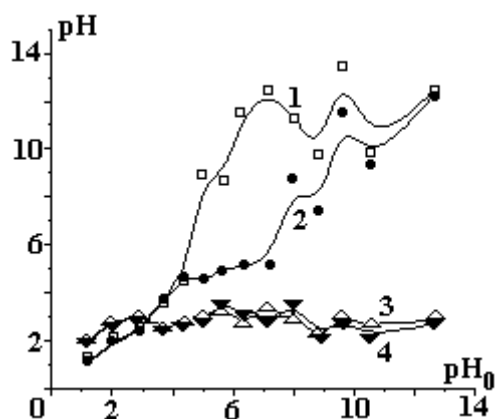


Рис. 3. Изменение рН раствора под действием разряда в зависимости от начальной кислотности раствора (раствор NaCl 0,05 моль/л; ток 20 мА, время обработки 50 мин). 1, 2 – раствор, первый и второй опыт; 3, 4 – конденсат, первый и второй опыт

При наличии циркуляции раствора электролита характер изменения его кислотности под действием тлеющего разряда меняется. Скорость и направление изменения pH зависят от потока и концентрации электролита. При концентрации соли, превышающей некоторое критическое значение, подкисление раствора под действием разряда сменяется его подщелачиванием, при этом критическое значение концентрации сильно зависит от наличия потока раствора (рис. 4 и 5).

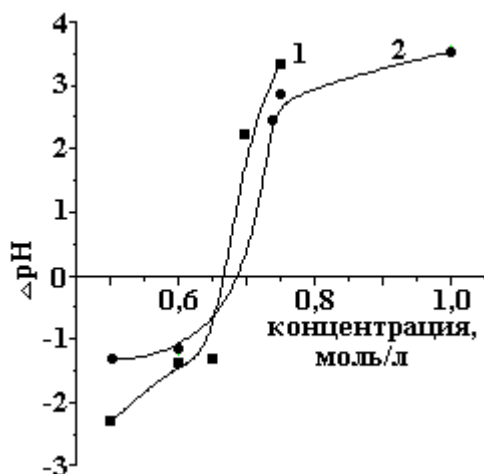


Рис. 4. Изменение pH раствора под действием тлеющего разряда (NaCl 0,05 моль/л, поток циркулирующего раствора 100 мл/мин, время обработки 10 мин). 1 – 25; 2 – 30 мА



Рис. 5. Влияние концентрации LiCl на изменение pH раствора при отсутствии перемешивания (LiCl , ток разряда 25 мА, время обработки 5 мин)

Описанные результаты исследований не позволяют дать непротиворечивое объяснение наблюдаемым эффектам. Однако, одной из возможных причин, роль которой должна быть проанализирована, является изменение состава растворов под влиянием процессов переноса.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №03-03-96465-р2003цпра).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brisset J.L., Lelive J., Doubla A., Amouroux J.* Interactions with aqueous solutions of the air corona products // *Revue Phys. Appl.* 1990. 25. № 6. P. 535–543.
2. *Moussa D., Brisset J.L.* Gliding arc treatment of aqueous solutions: acid and oxidizing effects of an humid air treatment // *International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Hakone V, Contributed papers, Milovy, Czech Republic. September 2–4. 1996.* P. 165–169.
3. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // *ДАН России.* 1997. Т. 357. № 6. С.782–786.
4. *Хлюстова А.В., Максимов А.И.* Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц через границу плазма–раствор // *Электронная обработка материалов.* 2003. № 1. С. 44–46.
5. *Хлюстова А.В., Максимов А.И., Сафиуллина Е.М.* Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитными катодами // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 4. С. 79 – 82.

Поступила 02.02.04

Summary

The acidification of dilute solutions of alkali metal chlorides as a result of glow discharge action in closed cells is observed. This effect is appeared in the range of pH from 2 to 12. The boiling of the treated solution and its keeping at the room temperature (about a month) are not influence on acidification effect. The rectification of obtained solution gives the neutral condensate and acid remainder. The material of electrodes and plasma gas nature are not influenced by this effect. It was estimated that 10–20 positive ions are needed for formation of one proton in solution. The circulation of plasma treated solution results in increasing as well as decreasing solution pH. The rate and direction of pH change are the function of flux and concentration of electrolyte. It is supposed that non-equilibrium process of solution components transfer influences pH value.

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЯ ПРИ КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Известны в основном две, подтверждаемые экспериментально [1], зависимости для предельного заряда частиц при коронном разряде: квадратичная зависимость от радиуса R частицы, – характерная для крупных частиц, – и линейная, – характерная для частиц малых размеров.

Указанные закономерности электризации могут быть описаны соответственно индукционным и энергетическим механизмами. Индукционный механизм реализуется, в частности, при контакте частицы с электродом. Ясно, что заряд, приобретаемый при этом частицей, пропорционален площади поверхности частицы, то есть квадрату ее радиуса.

Аналогична зависимость электризации частиц в резконеоднородном электрическом поле даже в отсутствие контакта частицы с электродом, создающим неоднородное поле. В таких условиях напряженность поля на поверхности частицы различна: на стороне, обращенной к коронирующему (острийковскому) электроду, напряженность существенно выше, чем на противоположной ее стороне; причем, если напряженность превышает пробивную прочность среды, то последняя становится проводящей, что обуславливает утечку индуцированного на этой стороне частицы заряда и она приобретает избыточный заряд (индуцированный противоположной стороной частицы), также пропорциональный площади поверхности частицы, то есть квадрату ее радиуса. Ясно, что такой механизм электризации характерен для крупных частиц, размеры которых сопоставимы с масштабами неоднородности поля.

Коэффициенты пропорциональности при R^2 в формулах индукционной электризации являются функцией различных параметров среды и частицы и у разных авторов они различны [1].

Рассматривается электризация частиц малых размеров, для которых индукционный механизм не характерен, эти зависимости не приводим, а остановимся подробнее на энергетическом механизме электризации.

Исходим из того, что потенциальная энергия W уединенной заряженной частицы радиуса R определяется формулой

$$W = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon R}, \quad (1)$$

где Q – заряд частицы; $\epsilon_0\epsilon$ – диэлектрическая проницаемость среды, в которой частица находится.

Исходя из принципа возрастания энтропии, в частности стремления заряженной частицы к минимуму потенциальной энергии, она подвержена стремлению к увеличению своего радиуса, что равносильно передаче заряда частицам большего радиуса. Таким образом, если первоначально в среде есть заряженные частицы малых размеров (например, ионы) и незаряженные частицы больших размеров, то в результате теплового движения (и/или других причин, например, кулон-дипольного взаимодействия) с течением времени заряды от малых частиц переходят к частицам больших размеров, при этом, как сказано выше, потенциальная энергия системы зарядов приходит к минимуму, что отвечает закону возрастания энтропии.

Запишем выражение, определяющее полную энергию системы, состоящей из одной макрочастицы радиуса R и N ионов радиуса r для какого-то момента, когда m ионов из общего их числа осели на макрочастицу, предполагая достаточно большую удаленность друг от друга (или их малую концентрацию), и пренебрегая энергией их электрического взаимодействия, то есть считая их уединенными:

$$W = (N - m) \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r} + \frac{(mq)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon R}, \quad (2)$$

где q – заряд иона.

Потенциальная энергия (2) как функция числа ионов m имеет минимум, определяющий число захваченных макрочастицей ионов. Полагая производную $\frac{dW}{dm} = 0$, получим

$$m_{\max} = \frac{R}{2r} = \frac{R}{d}. \quad (3)$$

Соответственно предельный заряд частицы

$$Q_{\max} = m_{\max} \cdot q = \frac{R}{d} q, \quad (4)$$

где d – эффективный диаметр иона.

Оценим значение d . Для этого исходим из условия пробивной прочности среды, в которой происходит электризация частиц $E_{\text{пр}}$. Заряд такой частицы при эффективном радиусе r равен

$$q = 4\pi r^2 \varepsilon_0 \varepsilon E_{\text{пр}}. \quad (5)$$

Откуда

$$r = \sqrt{\frac{q}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon E_{\text{пр}}}}. \quad (6)$$

При $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\varepsilon_0 \varepsilon = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $E_{\text{пр}} = 3 \cdot 10^6$ В/м получаем

$$r = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{4\pi 8,85 \cdot 10^{-12} 3 \cdot 10^6}} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ м} \quad (7)$$

и диаметр $d = 2r = 4 \cdot 10^{-8}$ м, который понадобится при оценке Q_{\max} .

Оценим также среднее расстояние между ионами при коронном разряде, исходя из плотности объемного заряда:

$$\rho \cong \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E}{l}, \quad (8)$$

где l – характерное расстояние между электродами.

С другой стороны,

$$\rho = n \cdot q, \quad (9)$$

где n – концентрация ионов.

Из (8) и (9) следует

$$n \approx \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E}{lq}, \quad (10)$$

и среднее расстояние между ионами

$$\lambda \cong \sqrt[3]{\frac{1}{n}} = \sqrt[3]{\frac{lq}{\varepsilon_0 \varepsilon E}}. \quad (11)$$

При $E = 3 \cdot 10^6$ В/м (пробивная прочность воздуха), $l = 10^{-2}$ м, находим

$$\lambda \cong \sqrt[3]{\frac{10^{-2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3 \cdot 10^6}} \cong 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}, \quad (12)$$

что существенно больше эффективных размеров ионов и последние можно считать уединенными, что оправдывает принятую методику расчета. Таким образом, максимальный заряд частицы (практически размером $R \leq 1$ мкм) при коронном разряде в воздухе согласно [4] и с учетом [8] может быть оценен формулой

$$Q_{\max} \cong \frac{R}{4 \cdot 10^{-8}} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Кл}}{\text{м}} = 4 \cdot 10^{-12} R \frac{\text{Кл}}{\text{м}}, \quad (13)$$

которая обосновывает и конкретизирует известную [2] эмпирическую зависимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З. и др.* Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М., Энергия 1974.
2. *Лифшиц М.Н., Садовский Ф.Т.* Электронно-ионная очистка воздуха от пыли в промышленности строительных материалов. Издательство литературы по строительству. М., 1968.

Поступила 11.05.04

Summary

Thermodynamical method of calculation of aerosol particle charging at corona discharge is proposed.

Ж.Н. Ищенко

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАВЛЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ЗОНЕ ПОДВОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ. ЧАСТЬ 2

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-а, 54018, г. Николаев, Украина*

1. Сравнение давлений при ПЭВП и ПИР

Для сравнения гидродинамических характеристик подводного электрического взрыва проволочек (ПЭВП) и подводного искрового разряда (ПИР) вблизи канала разряда использовалась гидродинамическая модель электровзрыва, приведенная в [1]. Кривая мощности $N(t)$ для ПИР, стабилизированного микропроводником (для исключения стадии формирования канала разряда), рассчитывалась с помощью эмпирических зависимостей для ПИР из [2]. Для ПЭВП использовалась экспериментальная кривая мощности $N(t)$ взрыва медной проволочки диаметром $d_n = 0,3$ мм и длиной $l_n = 100$ мм, близкой к энергетически оптимальной длине $l_{on} = 101,6$ мм (см. рис.2 из [1]). Параметры разрядного контура при следующие: емкость батареи конденсаторов $C = 3$ мкФ, зарядное напряжение $U_0 = 30$ кВ, индуктивность разрядного контура $L = 2,7$ мкГн.

Кривые давления $P(t)$ для ПИР, стабилизированного микропроводником, при длине разрядного промежутка $l_{pn} = 100$ мм и расстояниях от оси канала разряда $r = 10$ и 50 мм, показаны на рис. 1 пунктирной линией и лежат гораздо ниже соответствующих кривых $P(t)$ для ПЭВП. Если для сравнения брать l_{pn} , равным оптимальному для ПИР $l_{on} = 135$ мм или еще большим, как для нестабилизированного микропроводником разряда, то амплитуда волны давления P_m для ПИР получается меньше, а отличие от $P(t)$ для ПЭВП – большим, что находится в соответствии с результатами расчетов, полученными для ПЭВП (см. табл. 1, 2, рис. 2, 3 из [1]), когда при $r < 2,5 l_{pn}$ с увеличением длины проволочки уменьшалось давление P_m .

Для ПЭВП с изменением расстояния r от 10 до 200 мм давление P_m уменьшилось в 10 раз (от $192,4$ до $19,4$ МПа), а время $t = \Theta$, соответствующее уменьшению амплитуды волны давления в $e \cong 2,72$ раза, увеличилось в $4,5$ раза (от $3,9$ до $17,5$ мкс). Для ПИР при $l_{pn} = 100$ мм и $r = 10$ мм время Θ составляло $13,4$ мкс. По результатам расчетов амплитуда P_m для ПЭВП больше, чем для ПИР, при $r = 10; 50; 100; 200$ мм соответственно в $2,3; 1,47; 1,26; 1,15$ раза. Отсюда следует, что вследствие большей диссипации энергии волны давления от ПЭВП, уже на расстоянии $r = 200$ мм ($r/l_n = 2$) амплитуды волн P_m от ПЭВП и стабилизированного микропроводником ПИР практически совпадают.

Длительность фронта волны давления t_ϕ вблизи канала разряда соответствует времени

нарастания мощности до N_m . Для ПЭВП это в основном разность времени t_n , соответствующего достижению максимума мощности (пика перенапряжения на осциллограмме напряжения $U(t)$) и времени собственно взрыва проволочки $t_в$, то есть $t_ф \cong t_n - t_в$. Увеличение расстояния r от 10 до 200 мм привело к росту $t_ф$ для ПЭВП от 1 до 4 мкс, а для ПИР – от 5 до 6 мкс.

Из расчетов следует, что значительное отличие гидродинамических характеристик ПЭВП и ПИР наблюдалось на расстоянии $r \leq 40$ мм ($r/l_n \leq 0,4$), особенно при $r \leq 20$ мм ($r/l_n \leq 0,2$).

Из рис. 1 следует, что для ПЭВП характер зависимости $P(t)$ ближе к экспоненциальному $P = P_m \cdot e^{-t/\theta}$, чем для ПИР. Это позволяет рассчитать для ПЭВП значения удельного импульса давления и плотности потока энергии ударной волны путем соответствующего интегрирования этой функции, как в [2] для ПИР.

2. Расчет амплитуды волны давления при ПЭВП

Анализ результатов расчета гидродинамических характеристик взрыва медных и алюминиевых проволочек показал (см. табл. 1, 2 из [1]), что при неизменных параметрах U_0 , L , C амплитуда волны давления зависит от длины проволочки в соответствии с изменением отношения энергии W_1 , выделенной за время первого полупериода колебаний тока τ_1 , к длине проволочки l_n , определяющего плотность энергии в канале разряда.

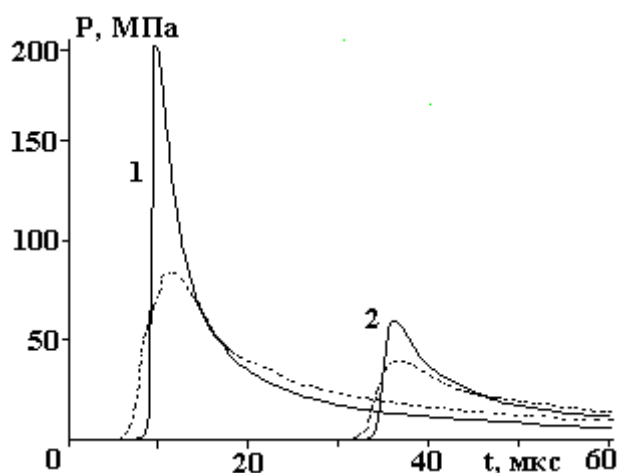


Рис. 1. Давление $P(t)$ при взрыве проволочки и искровом разряде: $U_0=30$ кВ, $C=3$ мкФ, $L=2,74$ мкГн, $l_n=l_{pn}=100$ мм; r , мм: 1 – 10; 2 – 50

Аналогичная зависимость наблюдалась и для ПИР. В [3, 4] приведена полуэмпирическая зависимость для расчета давления P_m применительно к ПИР, стабилизированному микропроводником. Представляет интерес проверить возможность использования этой формулы для ПЭВП при подстановке в нее соответствующих параметров не ПИР, а ПЭВП, тогда

$$P_m = \frac{k_p \rho_0^{3/8}}{\sqrt{r}} \left(\frac{W_1}{l_n} \right)^{5/8} \tau_1^{-3/4}. \quad (1)$$

Здесь k_p – коэффициент, зависящий от отношения r/l_n ; ρ_0 – плотность жидкости.

В [3, 4] экспериментальный коэффициент в формуле (1) для ПИР определялся с помощью турмалиновых датчиков давления [5], которые помещались в экваториальной плоскости микропроводника на расстоянии r от 50 до 200 мм, когда $r/l_n \geq 0,4$.

В работе [3] вместо произведения $\kappa_f = k_p \cdot \rho_0^{3/8}$ использовался постоянный коэффициент $\kappa_f = 5,4$ (кг/м³)^{3/8}, полученный из серии экспериментов. Выбранный режим ПЭВП входит в диапазон изменения параметров U_0 , C , L этих экспериментов ($U_0 = 30-80$ кВ, $C = 0,24-5,70$ мкФ, $L = 2,7-15$ мкГн, $\tau_1 < 40$ мкс).

В [4] приведена графическая зависимость $k_p = f(r/l_{pn})$ для ПИР, когда $r/l_{pn} \leq 5$. Причем в области $r/l_{pn} \leq 2,5$ коэффициент $\kappa_f = 0,46 \rho_0^{3/8}$, а для воды – $\kappa_f = 6,13$ (кг/м³)^{3/8}.

Вследствие низкой прочности датчиков давления и больших электрических наводок на полезный сигнал получение достоверных экспериментальных данных по давлению P_m при $r/l_{pn} < 0,4$ проблематично.

Таблица 1. Амплитуды волн давления ПЭВП, полученные из численного решения гидродинамической задачи P_m^g и по формуле (1) P_m^f для различных l_n и r : $U_0 = 30$ кВ, $C = 3$ мкФ, $L = 2,7$ мкГн, $d_n = 0,3$ мм

$l_n, \text{мм}$	$P_m^g, \text{МПа}$					$P_m^f, \text{МПа}$				
	$r, \text{мм}$					$r, \text{мм}$				
	2,5	5	10	50	100	2,5	5	10	50	100
25	$\frac{779}{910}$	$\frac{505}{571}$	$\frac{327}{343}$	$\frac{96}{88}$	–	395	350	248	111	–
	$\frac{676}{788}$	$\frac{452}{506}$	$\frac{288}{295}$	$\frac{85}{79}$	$\frac{50}{46}$	335	293	207	93	66
45	$\frac{628}{704}$	$\frac{426}{474}$	$\frac{280}{262}$	$\frac{82}{74}$	$\frac{48}{43}$	300	271	192	86	61
	$\frac{498}{570}$	$\frac{350}{395}$	$\frac{199}{245}$	$\frac{68}{68}$	$\frac{40}{40}$	255	201	142	64	45
100	$\frac{408}{462}$	$\frac{282}{319}$	$\frac{195}{209}$	$\frac{59}{60}$	$\frac{35}{35}$	246	169	119	53	38

В табл. 1 для сравнения приведены значения амплитуды волн давления ПЭВП, полученные из численного решения гидродинамической задачи с использованием экспериментальных (над чертой) или расчетных (под чертой) кривых мощности (см. рис. 2, 3 из [1]) P_m^g и рассчитанные по формуле (1) P_m^f . Длина медной проволоочки диаметром $d_n = 0,3$ мм изменялась от 25 до 100 мм, а расстояние r – от 2,5 до 100 мм. Энергия W_1 рассчитывалась из кривых мощности $N(t)$ взрыва проволоочек различной длины, как и в [1]. При расчете P_m^f принималось $\tau_1 = \pi\sqrt{LC} = 9$ мкс $\cong 2 \cdot t_n$ и $\kappa_f = 5,4$ (кг/м³)^{3/8}.

По результатам расчетов значения давлений P_m^g и P_m^f близки при $0,5 \leq r/l_n \leq 2,5$.

На основании серии расчетов P_m^g и P_m^f с использованием экспериментальной мощности $N(t)$ построен (рис. 2) график зависимости для ПЭВП $\kappa_f = k_p \cdot \rho_0^{3/8} = f(r, l_n)$. Коэффициент κ_f рассчитывался как $\kappa_f = 5,4 P_m^g / P_m^f$. Значения κ_f для ПЭВП изменяются вблизи канала разряда более круто, чем получено в [4] для ПИР, и не могут быть заменены постоянным коэффициентом во всей области $r/l_n \leq 2,5$, особенно при $r/l_n < 0,5$. Это следует и из сравнения давлений $P(t)$ для ПИР и ПЭВП, приведенных на рис. 1.

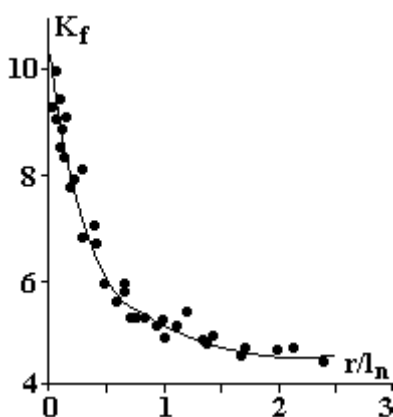


Рис. 2. Зависимость $\kappa_f = k_p \cdot \rho_0^{3/8} = f(r/l_n)$ для ПЭВП

Очевидно, что резкий спад кривой $\kappa_f = f(r/l_n)$ вызван большей диссипацией энергии волны давления при ПЭВП вследствие более высоких давлений по сравнению с ПИР.

Следует отметить, что формула (1) с коэффициентом $\kappa_f = 5,4$ (кг/м³)^{3/8} рекомендовалась в [6, 7] для расчета амплитуды P_m в непосредственной близости от канала разряда при взрыве проволоочек с оптимальными длиной и диаметром, считая, что $W_1 = W_0$ и $\tau_1 = \pi\sqrt{LC}$. При этом не учитывалось резкое увеличение коэффициента κ_f при $r/l_n < 0,5$ (см. рис. 2).

Основываясь на сравнении величин отношения крутизны мощности к длине канала разряда при ПИР и ПЭВП, в [8] предложено при расчете давления P_m непосредственно вблизи ПЭВП (оптимальных размеров) использовать формулу для ПИР в области $r < 2,5l_{pn}$, увеличив в ней

коэффициент в 3,3 раза. Однако это больше подходит к определению давления в самом канале разряда, а не в жидкости, так как коэффициент в этой формуле изменяется в зависимости от отношений r/l_n .

3. Длина проволоочки для технологических процессов

На основании исследования давлений ПИР установлено [9], что при заданных параметрах разрядного контура U_0 , C , L для каждого расстояния r существует длина разрядного промежутка $l_{pn}=l_{on}^p$, при которой наблюдается максимум зависимости $P_m=f(l_{pn})$. В работах [2, 9] приводятся формулы для расчета длины l_{pn}^p , которые рекомендуются в этих работах к использованию при разработке технологических процессов.

Формула К.А.Наугольных [9] получена на основании теоретических исследований поведения давления P_m в зависимости от r и l_{pn} в зоне Френеля, когда $\sqrt{r\lambda} < l_{pn}$, и Фраунгофера, когда $\sqrt{r\lambda} > l_{pn}$. Тогда

$$l_{on}^p \approx \sqrt{r\lambda} \approx \sqrt{rc_0 2\pi\sqrt{LC}}. \quad (2)$$

Здесь $\lambda = c_0\tau$ – длина волны давления; c_0 – скорость звука в воде; $\tau = 2\pi\sqrt{LC}$ – длительность волны давления, равная периоду колебаний разрядного тока.

Авторами [2] формула для определения l_{on}^p получена путем исследования на экстремум полуэмпирической зависимости $P_m = f(r, l_{pn})$ для ПИР, когда $r/l_n \leq 5,5$, то есть в области цилиндрической ($r/l_n \leq 2,5$) и переходной к сферической ($2,5 < r/l_n < 5$) симметрии и тогда

$$l_{on}^p \approx 0,3 \cdot \sqrt[4]{r^2 z W_0 / A}. \quad (3)$$

Здесь $z = \sqrt{L/C}$, $A = 0,25 \cdot 10^5 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$ – искровая постоянная разряда, стабилизированного микропроводником.

Для того чтобы наглядно оценить величину l_{pn}^p , нами проведены расчеты для ПИР по формулам [10], когда $r \leq 5,5l_{pn}$, и построены зависимости амплитуды P_m от КПД первого полупериода колебаний тока $\eta_1 = W_1/W_0$ (рис. 3). Запасенная энергия W_0 составляла 156,8; 1176 и 2352 Дж при $U_0=28$ кВ, $L = 3,5$ мкГн и емкости C соответственно 0,4; 3,0 и 6,0 мкФ. Изменение η_1 при $W_0=\text{const}$ обеспечивалось увеличением длины l_{pn} от 10 до 200 мм. Энергетически оптимальной длине проволоочки l_{on}^p , согласно [2], соответствует $\eta_1 \cong 0,83$. Для ориентировки на графиках отмечены точки, соответствующие $l_{pn} = 20$ и 100 мм, а также длине $l_{pn} = l_{on}^p$, рассчитанной по формуле (3).

Как следует из рис. 3, с увеличением l_{pn} давление P_m вначале растет, затем падает. Наличие максимума на зависимости $P_m=f(r, l_n)$ согласно [9] объясняется тем, что в зоне Френеля число когерентно излучающих источников возрастает быстрее, чем убывает сигнал от единичного источника за счет уменьшения плотности энергии в канале разряда. В зоне же Фраунгофера источники складываются не когерентно и нарастание амплитуды P_m с увеличением l_{pn} уже не наблюдается.

Анализ кривых $P_m = f(\eta_1)$ показал, что их максимум соответствует заданной границе цилиндрической симметрии, когда $l_{pn} \cong r/2,5$. Чем меньше W_0 и больше r , тем длина l_{on}^p ближе к l_{on}^p , более пологой становится зависимость $P_m=f(r, \eta_1)$. Причем величина l_{on}^p может быть как значительно меньше (малый КПД η_1 и соответственно акустический КПД $\eta_{ак}$), так и равной либо больше энергетически оптимальной длины l_{on}^p .

Очевидно, что для ПИР ограничение на l_{on}^p сверху с увеличением r при $W_0=\text{const}$ накладывает наличие стадии формирования канала разряда и соответствующие ей предпробивные потери энергии. Последние могут привести к беспробойному разряду.

В табл. 2 приведены значения длин l_{on}^p , рассчитанные по формулам (2) и (3).

Расчетные l_{on}^p могут находиться как в цилиндрической, так и в переходной к сферической области симметрии разряда. Последнее характерно для больших r и меньшей энергии W_0 . В основном расчетные значения l_{on}^p несколько отличаются от длины l_{pn} , соответствующей максимуму приведенных на рис. 3 кривых.

Очевидно, что и для ПЭВП существует длина l_n^p при каждом r , соответствующая максимальному давлению на кривой $P_m=f(l_n)$. Учитывая сравнительно слабую зависимость $W_1=f(l_n)$ вблизи $l_n = l_{on}^p$, при больших r возможно эффективное использование проволоочек, длиной более l_{on}^p ,

при взрыве которых отсутствует токовая пауза. Условия появления токовой паузы при ПЭВП рассматривались в [2, 11] с использованием безразмерных комплексов (критериев подобия).

Таблица 2. Значения l_{on}^p , рассчитанные по формулам (2) и (3)

W_0 , Дж	r , мм	l_{on}^p , мм		r/l_{on}^p	
		по (2)	по (3)	по (2)	по (3)
2352	50	46,5	38,6	1,08	1,3
	100	65,7	54,5	1,52	1,83
	150	80,5	66,8	1,86	2,25
	200	92,9	77,1	2,15	2,59
1176	50	39,1	35,4	1,28	1,41
	100	55,3	50,0	1,81	2,00
	200	78,2	70,7	2,56	2,83
156,8	50	23,6	27,5	2,12	1,82
	100	33,4	38,9	3,00	2,57
	150	40,9	47,6	3,67	3,15
	200	47,2	55,0	4,24	3,64

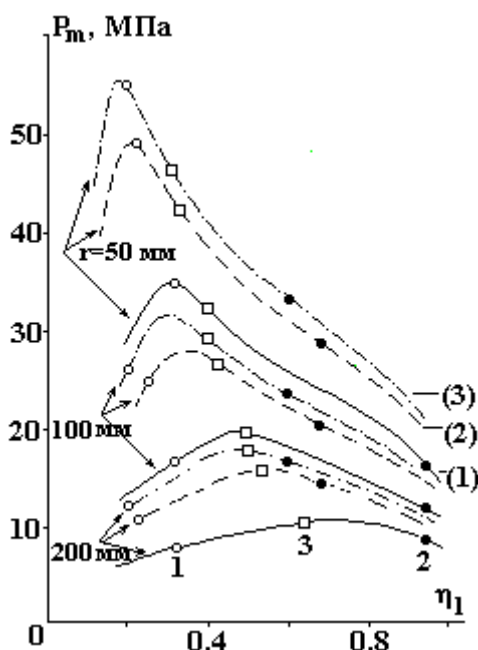


Рис. 3. Зависимости $P_m = f(\eta_1)$ для ПИР при различных W_0 и r : (1) – $W_0=156,8$, (2) – $W_0=1176$, (3) – $W_0=2252$ Дж, 1 – $l_{pn}=20$, 2 – $l_{pn}=100$ мм, 3 – $l_{pn}=l_{on}^p$ по [2]

Следует учитывать, что вследствие влияния волн разгрузки от торцов канала разряда при длине l_{on}^p наибольшее давление P_m наблюдается лишь вблизи центральной части (экваториальной плоскости) канала разряда. Это значительно снижает импульс волны давления. В то же время длина канала разряда определяет размеры зоны обработки, а соответственно эффективность и производительность процесса обработки. Поэтому величины l_n и l_{pn} могут служить лишь условными ориентирами при выборе l_n (или l_{pn}) для каждого технологического процесса. Амплитуда P_m с учетом характера изменения ее в зависимости от W_1 , r/l_n и τ_1 позволяет оценить уровень давлений в этом процессе.

Известно, что в большинстве технологий с использованием ПИР и ПЭВП определяющую роль играет не амплитуда P_m , а удельный импульс волны давления $j(\tau)$ за время τ действия необходимого, эффективного давления. Это относится, например, к дроблению стержневой смеси в процессе очистки литья, разрушению горных пород, дроблению прочных отложений при очистке труб.

Так, амплитуда напряжений (давлений) в процессе разрушения горных пород или стержневой смеси при импульсной очистке труб определяет, согласно теории хрупкого разрушения Гриффитса [12], только минимальный размер тех трещин, рост которых возможен при данном напряженном

состоянии. Дальнейший рост трещин происходит до тех пор, пока поддерживается необходимое напряженное состояние.

В [13, 14] проведено численное исследование удельного импульса давления $j_c(\tau)$, действующего на стенку трубы после ее перемещения на величину воздушного зазора между трубой и толстостенной втулкой. Длина проволоочки равнялась толщине втулки. Определяющим в данном процессе являлось время τ существования необходимого давления внутри трубы, ограниченное приходом волн разгрузки от торцов электровзрывного патрона при взрыве проволоочки. Чем больше l_n , тем больше τ и импульс $j_c(\tau)$ при эффективном уровне давления внутри трубы.

Таким образом, изложенное свидетельствует о необходимости компромиссного подхода при выборе длины проволоочки или разрядного промежутка для технологических процессов. Приведенные зависимости позволяют рассчитать параметры волны давления в жидкости при ПЭВП. При этом размеры проволоочки могут быть как энергетически оптимальными, так и отличными от них. Численное решение гидродинамической задачи с экспериментальными или расчетными значениями электрической мощности ПЭВП при использовании граничных условий, характерных для конкретного технологического процесса, позволяет определить давление на обрабатываемый объект с учетом суперпозиции падающих и отраженных волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ищенко Ж.Н.* Гидродинамические давления в ближней зоне подводного электрического взрыва проводников. Часть 1. // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 5. С. 44 – 51.
2. *Кривицкий Е.В., Шамко В.В.* Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев, 1979.
3. *Окунь И.З.* Применение методов размерности и подобия к исследованию импульсного разряда в воде // *Журн. техн. физики*. 1967. Т. 37. Вып. 9. С. 1729–1738.
4. *Окунь И.З.* Исследование волн сжатия, возникающих при импульсном разряде в воде // Там же. 1971. Т. 41. Вып. 2. С. 292–301.
5. *Синани И.Б.* Турмалиновые индикаторы ударных волн в жидкостях // *Приборы и техника эксперимента*. 1957. № 4. С. 85–89.
6. *Демина В.М., Кривицкий Е.В., Шолом В.К.* Эффективность преобразования энергии при электровзрыве проводников в воде // *Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости*. Киев, 1980. С. 67–78.
7. *Шолом В.К., Демина В.М., Кривицкий Е.В.* Метод расчета энергетического узла установок для раздачи цилиндрических деталей электрогидравлическим способом // *Электрофизические и электрохимические методы обработки*. 1975. Вып. 3. С. 1–5.
8. *Кривицкий Е.В.* Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
9. *Наугольных К.А.* Расчет режима электрического разряда в жидкости // *Труды Акустического института*. 1971. Вып.14. С. 136–143.
10. *Шамко В.В., Костыркин Б.В., Кучеренко В.В.* Приближенный метод расчета гидродинамических параметров подводного искрового разряда // *Подводный электровзрыв*. Киев, 1985. С. 37–44.
11. *Азаркевич Е.И., Котов Ю.А., Седой В.С.* Условия возникновения паузы тока при электрическом взрыве проводников // *Журн. техн. физики*. 1975. Вып. 1. С. 175–177.
12. *Griffith A.A.* The theory of rupture // *Proc. Ist. int. Congr. Appl. Mech. Delft*. 1924. P. 55–63.
13. *Ищенко Ж.Н.* Гидродинамические нагрузки при электрогидроимпульсном расширении цилиндрической оболочки внутри полости с жесткой стенкой // *Теория, эксперимент, практика разрядноимпульсной технологии*. Киев, 1987. С. 118–124.
14. *Ищенко Ж.Н., Поздеев В.А.* Деформирование и запрессовка труб электровзрывом. Николаев, 2003.

Поступила 31.03.04

Summary

Pressure values in the near zone of underwater electric discharge and wire electric explosion have been compared. A hydrodynamic set of equations for pressure calculation under electric discharges was used jointly with experimental or calculated temporal dependencies of the electric power. Dependence for calculation of pressure wave amplitude in the near zone of the wire explosion was determined. The wire length influence on characteristics of various technological processes was considered.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИНФРАКРАСНОЙ ТЕХНИКИ

**Черкасский государственный технологический университет,
бул. Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина*

***Черниговский государственный технологический университет,
ул. Шевченко, 95, г. Чернигов, 14027, Украина*

Использование обтекателей из оптической керамики в изделиях ИК–техники бортовых систем управления летательными аппаратами [1–7] при скоростях встречного потока воздуха до 5–6 М (M – число Маха) и угловых скоростях вращения до 4200–5200 рад/с сопровождается неустойчивостями в их работе и отказами. Причиной этого является неравномерный кратковременный нагрев обтекателей в условиях интенсивного вращения и сверхзвукового обдува, что приводит к возникновению значительных термоупругих напряжений на их поверхности, появлению трещин, сколов и разрушению материала.

Для повышения надежности работы изделий ИК–техники, в рассматриваемых динамических условиях эксплуатации, на стадии финишного изготовления обтекателей необходимо проводить поверхностное термоупрочнение оптических керамик ленточными электронными потоками [8–10].

Расчетно-теоретические исследования авторов показали, что вместо всей поверхности обтекателя имеет смысл проводить электронное упрочнение керамики только в зоне максимальных внешних тепловых воздействий, где термоупругие напряжения приводят к разрушению изделий. Для этого натурными экспериментами следует установить форму распределения теплового потока из пограничного слоя в поверхность изделия. К настоящему времени не исследованы процессы нагрева полусферических обтекателей из оптических керамик при обдуве встречным сверхзвуковым потоком воздуха ($M = 2–6$) для ламинарного ($Re = (U \cdot D)/\nu \leq 10^5$, где ν и U – кинематическая вязкость и скорость набегающего потока, D – диаметр обтекателя) и турбулентного режимов обтекания ($Re > 10^5$) в условиях интенсивного осесимметричного вращения изделия ($\omega = 1050 – 5200$ рад/с).

В качестве оптических материалов использовали керамики КО-2, КО-4 и КО-12, основные теплофизические и физико-механические характеристики которых (плотность, объемная теплоемкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент объемного расширения, модуль Юнга и др.) к настоящему времени хорошо известны [6, 11]. В качестве макетов изделий ИК–техники использовали полусферические обтекатели ($D = 30–50$ мм).

Для испытания изделий в условиях, близких к реальным условиям их эксплуатации, была модифицирована лабораторно-испытательная установка [5, 6]: расширен диапазон изменения скоростей обдува потоком воздуха с 1,5–3 до 5–6 М за счет использования сменных сопел с диаметром среза 40–60 мм; обеспечен предварительный подогрев воздуха с целью снижения его теплопотерь при течи по соплу; увеличен диапазон скоростей вращения с 1050–2100 до 4200–5200 рад/с за счет использования специальной пневмотурбины. Общий установки и вид изделий после испытаний представлены на рис. 1 и 2.

Установка (рис. 3) состоит из воздухонагнетательной камеры 1 со сменными соплами 2, смонтированной на массивной станине 7. Исследуемый образец 3 помещается перед срезом сопла в металлическом держателе 4, который вместе с образцом может перемещаться относительно среза сопла посредством гидроманипулятора. Нагрев воздуха в камере 1 происходит при смешивании холодного воздуха с горячими газами, поступающими из теплогенератора 9. Воздух для обдува, воздух (окислитель) для подогрева и горючее (бензин) из баллона 8 подаются в камеру теплогенератора через отсечные краны 10, управляемые электропневмоклапанами 11.

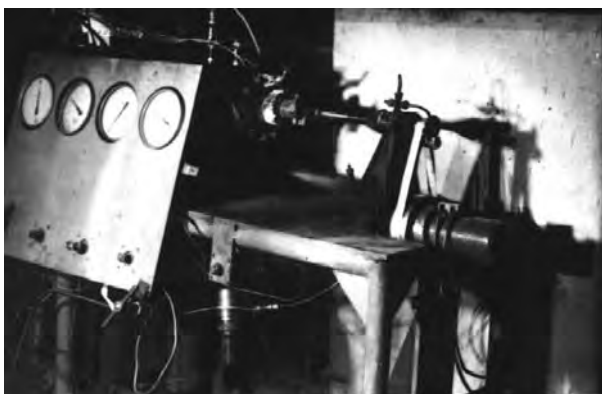


Рис. 1. Общий вид установки, моделирующей встречный обдув потоком воздуха и вращение обтекателей из оптической керамики

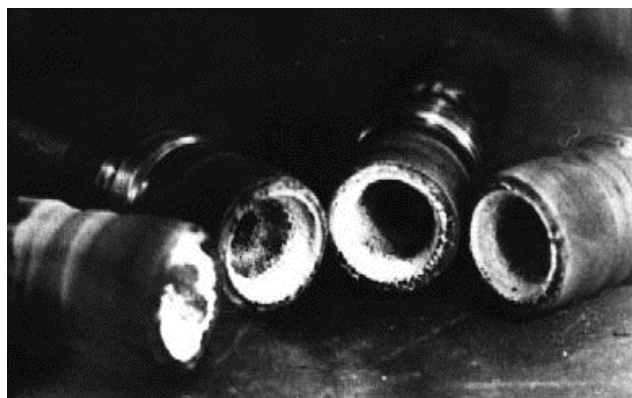


Рис. 2. Внешний вид изделий после испытаний в условиях: $M = 4,5$, $\omega = 40000$ об/мин

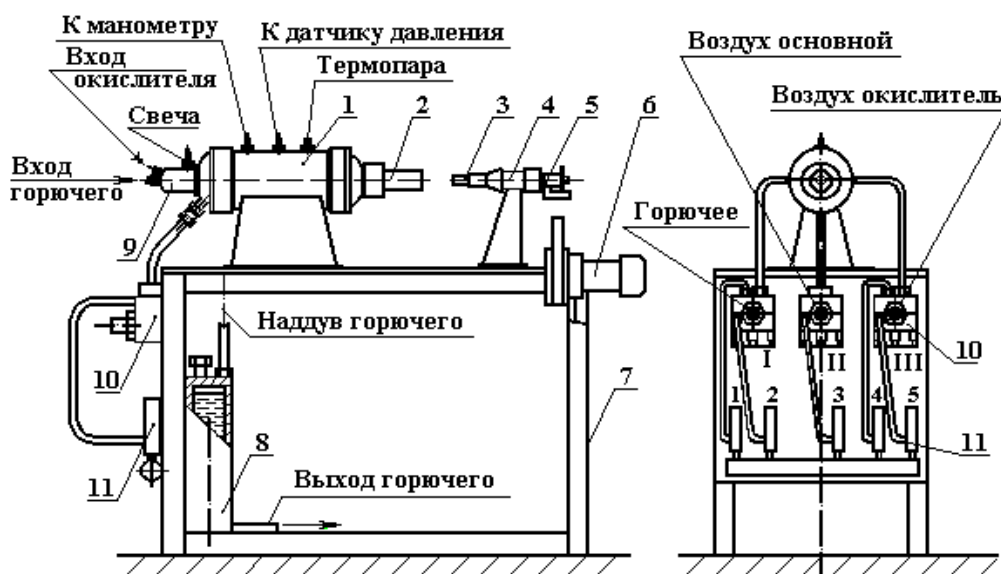


Рис. 3. Общая схема лабораторно-испытательной установки (пояснения в тексте)

На станине 7 крепится привод вращения изделия (электродвигатель постоянного тока напряжением 27 В и мощностью 27 кВт с номинальным числом оборотов 1750 рад/с) со сменными шкивами и специальной плоскоременной передачей для изменения скоростей вращения изделия до 3100 рад/с. Для обеспечения необходимых динамических характеристик привода вращения в полости подшипников специальной форсункой создавался масляный туман. Число оборотов с точностью $\pm (1 - 2)$ рад/с измеряли электронным частотомером с фотодатчиком 5 и усилителем на микросхеме 1УС231Б.

Для увеличения скорости вращения до 5200 рад/с электродвигатель с ременной передачей заменяли пневмотурбиной ВИ24-63, что позволяло значительно повысить надежность и стабильность частоты вращения. Регулирование скорости вращения вала пневмотурбины производится изменением давления питающего воздуха.

Оптимальное расстояние от образца до среза сопла установлено в результате шлирен-фотографических исследований структуры сверхзвукового газового потока на теновом приборе ИАБ-451 б (рис. 4). Анализ шлирен-фотографий показал, что газовый поток на дозвуковом и сверхзвуковом режимах имеет расчетные параметры при $L = 80 - 90$ мм.

Благодаря этому неизменной сохраняется структура начального участка потока, что позволяет использовать известные газодинамические формулы для расчетной оценки параметров газового потока с помощью газодинамических функций, исходя из коэффициента скорости, представляющего собой отношение скорости потока к критической скорости (при критическом режиме скорость потока равна скорости звука) [12-16]:

$$\lambda^2 = \frac{k+1}{k-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right], \quad (1)$$

где P_0 – полное давление, которое связывает два фактора: скорость и давление в потоке P .

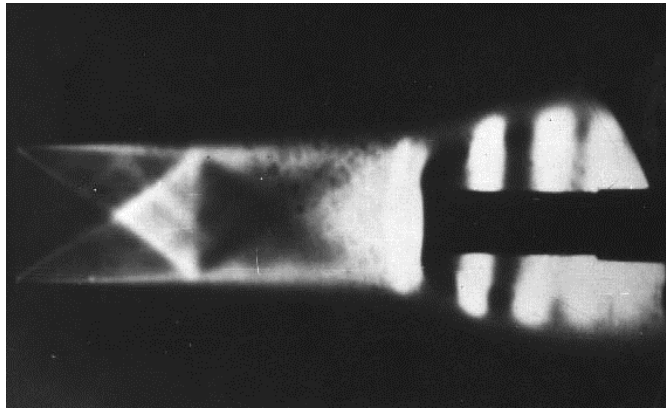


Рис. 4. Шлирен-фотография обтекания образца воздушным потоком со скоростью $M = 4,5$ (расстояние от образца до среза сопла 80 мм)

Тогда скорость истечения воздушного потока из сопла определяется по следующей формуле [12–16]:

$$V = \lambda \cdot \left(\frac{2 \cdot k}{k+1} \cdot \frac{R \cdot T}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, μ – молекулярный вес воздуха.

Полное давление P_0 у переднего торца образца при сверхзвуковом обтекании потоком воздуха (с учетом прямого скачка уплотнения) определяется по зависимости [12–16]:

$$\frac{P_0}{P} = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k+1}{k-1}} \cdot \left(\frac{2}{k-1} \right)^{\frac{1}{k-1}} \cdot \frac{M^{2k/(k-1)}}{\left(\frac{2 \cdot k}{k-1} \cdot M^2 - 1 \right)^{1/(k-1)}}, \quad (3)$$

где $M = V/a$ – безразмерная скорость истечения воздушного потока (число Маха); $a = (k \cdot R \cdot T / \mu)^{1/2}$ – скорость звука.

Расход бензина составлял несколько процентов от общего расхода воздуха, ввиду этого параметры рабочего газового потока практически равны параметрам воздуха (в частности, $k \cong 1,4$).

Таким образом, полагая в формуле (3) $k = 1,4$, получаем более простое выражение для P_0 :

$$\frac{P_0}{P} = \frac{166,7 \cdot M^7}{(7 \cdot M^2 - 1)^{2,5}}. \quad (4)$$

Для обеспечения высокой производительности испытаний использован специальный пульт автоматического управления установкой по заданной программе. Испытаны изделия с полусферическими обтекателями из оптической керамики в условиях, близких к реальным условиям их эксплуатации (обдув до 2–5 М и вращение до 4200–5200 рад/с).

Установлено, что при скоростях обдува 4–5 М у 60–70% испытанных обтекателей поверхностные слои разрушаются (появляются большие трещины, кратеры с рваными краями, значительные сколы), а при скоростях обдува 5 – 6 М разрушению подвергаются уже более 90% испытанных обтекателей. По результатам шлирен-фотографических исследований структуры газового потока и конечным результатам испытаний установлено, что основной вклад в разрушение обтекателей вносит турбулентный сверхзвуковой обдув, приводящий к существенно неравномерному нагреву поверхности обтекателя и формированию зон повышенных термовоздействий, места расположения которых значительно смещены от передней критической точки обтекателя вдоль его поверхности. При лами-

минарном сверхзвуковом обдуве зона максимального нагрева поверхности обтекателя располагается вблизи его передней критической точки для всего исследованного диапазона M . Для турбулентного режима обтекания получены (рис. 5) зависимости $\theta_{кр}(M)$, где $\theta_{кр}$ – значение угла, отсчитываемого вдоль поверхности обтекателя от его передней критической точки до места, где происходит его разрушение. При скоростях обдува 2,5–6 M зоны разрушения поверхности обтекателя располагаются в узком диапазоне $\theta_{кр} = 19 - 21^\circ$.

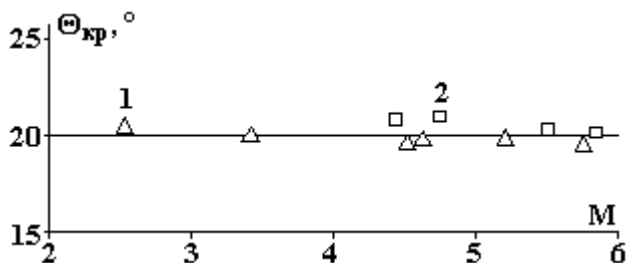


Рис. 5. Зависимость $\theta_{кр}(M)$ для обдува обтекателя из оптической керамики КО-2: 1 – испытания на лабораторной установке; 2 – натурные испытания (погрешность $\pm 10-15\%$)

Стендовые и натурные исследования показали, что при нулевых углах атаки и скольжения, которые реализуют путем задания соответствующих программ полета изделий, их нагрев сравнительно нетрудно поддается расчету как для ламинарного, так и турбулентного режимов обтекания изделия газовыми потоками [16, 17]. Для рассматриваемых размеров обтекателей при обдуве со скоростями более 2,5–3 M реализуется турбулентный режим обтекания по всей поверхности обтекателя, так как значения критерия Рейнольдса в этом случае $Re > 10^5$, ламинарный режим реализуется только вблизи критической точки полусферы, где значения $Re < 10^5$.

В настоящее время отсутствует законченная теория турбулентного теплообмена, поэтому вместо решения классической контактной задачи аэродинамического нагрева рассматриваемых изделий используется следующий полуэмпирический подход, погрешность которого [6], находится в пределах 15–20%. Сущность его заключается в том, что внешняя газодинамическая задача обтекания решается на основе экспериментальных данных по продувкам тел различной геометрической формы (плоские и осесимметричные) в аэродинамических трубах [14–17]. В результате тепловой поток q_w находится из пограничного слоя в поверхность обтекателя, величина которого зависит от условий полета изделия (скорость, высота, состав окружающей среды, интенсивность вращения и т.д.), режима обтекания (ламинарный или турбулентный), характеристик обтекаемой поверхности (размер, форма, материал, шероховатость и т.д.).

Результаты данных исследований использованы при разработке серийных изделий оптико-механических приборов ИК-области спектра, оптико-электронных и интегрально-оптических приспособлений специального назначения и др. (ПО «завод Арсенал», ЦКБ «Арсенал», НПО «Фотоприбор», Киев, Черкассы).

В результате исследований нагрева поверхности полусферических обтекателей из оптических материалов на модернизированной лабораторно-испытательной установке при скоростях обдува потоком воздуха 1,5–6 M и угловых скоростях осесимметричного вращения 1050–5200 рад/с с применением шпирен-фотографических исследований структуры газового потока установлено:

1. Оптимальное расстояние от среза сопла до испытываемых изделий, при котором обеспечивается стабильность сверхзвукового потока возле поверхности полусферических обтекателей диаметром 30–50 мм, равно 80–90 мм.

2. При скоростях обдува 4–5 M у 60–70% обтекателей поверхностные слои подвергаются разрушению, а при скоростях обдува 5–6 M разрушению подвергаются более 90% изделий.

3. При ламинарном режиме обтекания разрушения изделий происходят вблизи передней критической точки, а в случае турбулентного обтекания – область разрушений смещается от передней критической точки ($\theta_{кр} = 0^\circ$) вдоль поверхности обтекателя в пределах $19-21^\circ$ для $M = 2,5-6$.

4. Экспериментальные результаты подтверждают расчетно-теоретические данные максимальных значений теплового потока из пограничного слоя, поступающего на поверхность обтекателя для $M = 2-6$: для ламинарного режима обтекания максимум теплового потока находится в окрестности передней критической точки; для турбулентного режима обтекания – на расстояниях $\theta (q_w)_{max} = 20 - 30^\circ$ от передней критической точки.

5. Упрочняющую электронную обработку полусферических обтекателей диаметром 30–50 мм из оптических керамик КО-2, КО-4, КО-12 достаточно проводить для зоны максимальных полетных термовоздействий, указанных в п.4.

Авторы выражают благодарность доценту Л.Е. Шейнману и инженерам В.Л. Галагану, А.В. Третьякову за помощь в проведении испытаний на лабораторной установке (Ижевский механический институт), а также профессору Г.Ю. Мазингу (Московский приборостроительный институт) за полезные советы при обсуждении результатов исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брауэр К.О. Пиротехнические устройства для космических аппаратов // Вопросы ракетной техники. 1969. Вып.10. С. 47–61.
2. Лазарев Л.П. Инфракрасные приборы самонаведения летательных аппаратов. М., 1970.
3. Хадсон Р. Инфракрасные системы. М., 1972.
4. Волков Е.Б., Сырицин Т.А., Мазинг Г.Ю. Статика и динамика ракетных двигательных установок. М., 1978.
5. Силин Н.А., Ващенко В.А., Кашипов Л.Я. и др. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем. М., 1982.
6. Ващенко В.А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами (Монография) / Деп. в ВИНТИ 07.08.96, №62-хп 96.
7. Ващенко В.А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем при различных внешних условиях // Вісник ЧІТІ. 2000. № 2. С.185–188.
8. Ващенко В.А. Наукові основи оптимізації процесів електронно-променевої обробки оптичних матеріалів // Вісник ЧДУ. Серія “Фізико-математичні науки”. Вип. 9. 1999. С. 35–40.
9. Ващенко В.А. Физико-технические процессы взаимодействия электронного луча с оптическими материалами // Вісник ЧІТІ. 2000. № 2. С.14–19.
10. Бочок М.П., Бутко М.П., Ващенко В.А., и др. Спеціальні методи обробки оптичного скла (технологія, техніка, економіка): Навчальний посібник за ред. академіка ІАУ, проф. Д. І. Котельникова. Чернігов, 2002.
11. Воронова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.Н., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., 1965.
12. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М., 1987.
13. Тимошенко В.И. Сверхзвуковые течения вязкого газа. Киев, 1987.
14. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. М., 1969.
15. Ван-Драйт. Проблемы аэродинамики нагрева // Вопросы ракетной техники. 1976. № 5(41). С. 46–57.
16. Беляев Н.М., Рядно А.А. Методы теории теплопроводности. М., 1982.
17. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М., 1985.

Поступила 10.03.04

Summary

Parameters of electron heat treatment of ceramic surface of streamliners of infra-red devices for creation of thermo-shock resistive layers of infrared self-direct devices of flying apparatus have been determined as a results of shliren–photographic investigations of streamliners under the conditions of supersonic blow testing and intensive rotating.

EXTERNAL ELECTRIC FIELD AS THE FACTOR OF HEAT TRANSFER ENHANCEMENT IN THE SYSTEM WITH REFRIGERATOR AGENT R-134A

* Power Engineering Institute Academy of Sciences of Moldova,
5 Academiei str., MD 2028, Chişinău, Republic of Moldova
** University of Maryland, 2181 Glenn L. Martin Hall,
MD 20742, College Park, USA

The way of enhancement of heat transfer is to control the process of film formation and film thickness on the surface of electrodes. The film can be formed by:

- condensation of R-134a on the lateral surface of the tubes,
- sedimentation of R-134a droplets on the tube surface,
- by evaporation of liquid from the surface of the tubes under the EHD effects (spraying of liquid, increasing of liquid film turbulence and surface, etc.).

The most important role in all of these cases plays the formation of liquid phase and it's behavior control.

To control charged aerosol behavior it is necessary to know how geometrical, physical and electro-physical parameters of charged droplets change with changing of the parameters of gas phase [1].

Test calculations were carried out for water droplets. Calculations of physical parameters of a water droplet show, that with increasing of liquid temperature liquid density and viscosity remain practically unchangeable and only surface tension a little bit decreases (Fig.1).

As the physical parameters of a water droplet are not so sensitive for temperature, the geometrical parameters of the droplet (radius, surface and volume, and also their relative values) do not changes considerable with liquid temperature increasing (Fig.2).

Electro-physical parameters of a charged droplet: surface charge density, maximum droplet charged, critical charge-to-mass ration, energy of a charged droplet, were also calculated [2].

With increasing of liquid temperature the surface charge density decreases, as the surface of the droplet increases (Fig.3) [1]. The energy of surface tension decreases, but the energy of electric field remain practically stable (Fig.4). This means, that the value of critical charge-to-mass ratio of a charged water droplet decreases with increasing of liquid temperature. So at high temperatures the EHD disintegrations of a charged droplet can take place, in spite of the fact, at the lower temperatures this droplet was electrostatically stable. Calculations are in a good agreement with data from another references (Fig.5) [3].

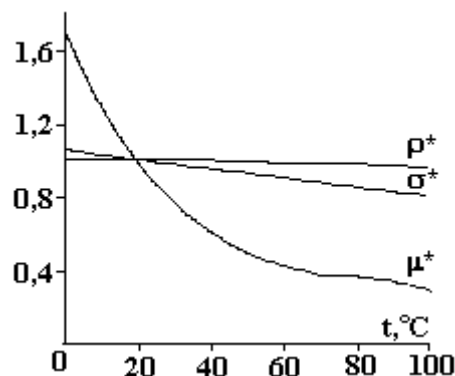


Fig.1. Dependence of the relative values of physical parameters of a water drop on temperature

$$\rho^* = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad \mu^* = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad \sigma^* = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$$

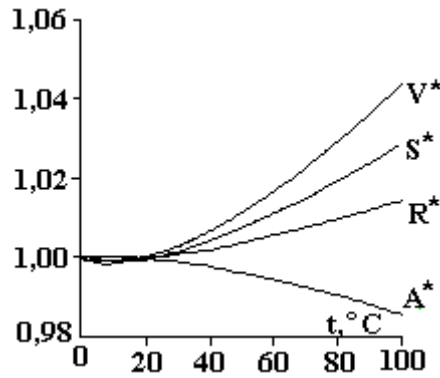


Fig. 2. Dependence of relative geometrical parameters of a water droplet on temperature

$$V^* = \frac{V_2}{V_1} \quad S^* = \frac{S_2}{S_1} \quad R^* = \frac{R_2}{R_1} \quad A^* = \frac{S^*}{V^*}$$

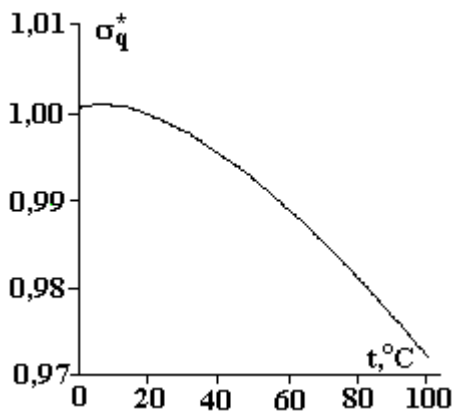


Fig. 3. Dependence of a droplet surface charge density on liquid temperature

$$\sigma_q = \frac{q}{4\pi r^2}; \quad \sigma_q^* = \frac{\sigma_{q_2}}{\sigma_{q_1}}$$

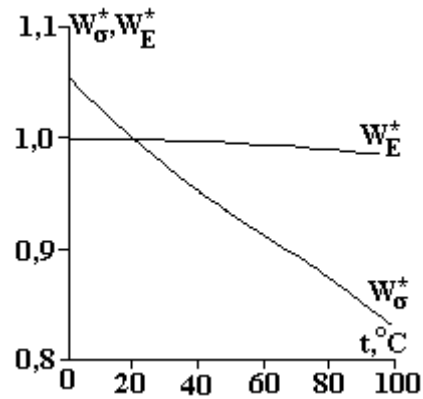
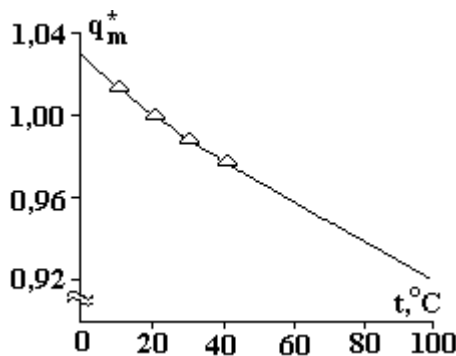


Fig. 4. Dependence of surface energy and electric field energy of a charge droplet on liquid temperature

$$W_E^* = \frac{r_1}{r_2} \quad W_\sigma^* = \frac{\sigma_2 r_2^2}{\sigma_1 r_1^2}$$



$$q_m^* = \frac{q_{m2}}{q_{m1}} = \left(\frac{\sigma_{l2}}{\sigma_{l1}} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{l1}}{\rho_{l2}} \right)^{1/2}$$

Δ - Elghazaly H.M.A, Castle G.S.P. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1987. №85. -P. 121-126.

Fig. 5. Dependence of a critical charge of a droplet on the liquid temperature

At the external condition change (temperature) the value of the critical charge-to-mass ratio of a charged droplet changes, what means, that there is a necessity of a prediction of charged droplet behavior as one wants to control the technological process.

The results of numerical calculations show, that as higher is one time loss of the charge by a disintegrating charged droplet, as lower numbers of disintegrations play the important role in the mass and charge transfer (generation of charged siblings). This is visible from the curves for droplet charge and mass (Fig.6) [1 – 3].

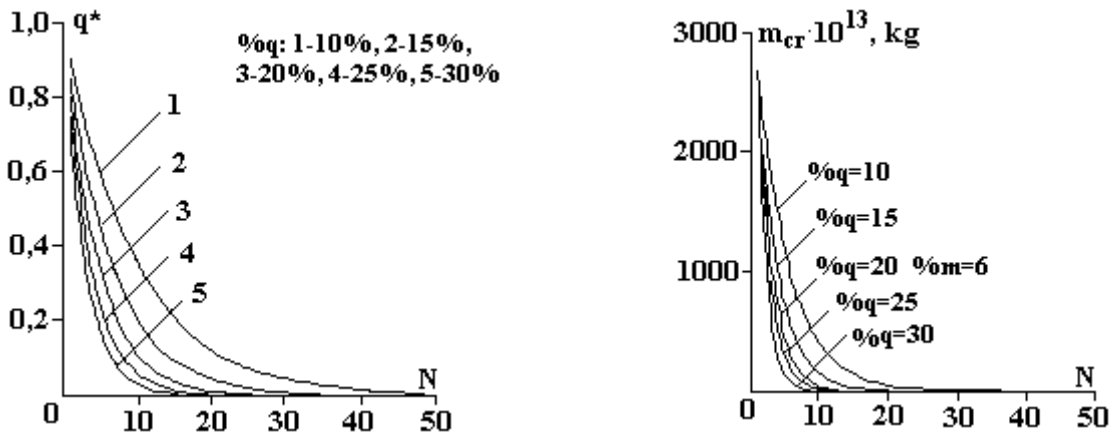


Fig. 6. Dependence of the a droplet charge, mass and radius on the number of EHD disintegrations

At one time charge loses $\%q=25\%$ most import are first 5 EHD disintegrations, when droplet loses about 80-90% of it's initial charge. Also it is necessary to say, that with increasing of percent of one time loss of the mass $\%m$ during EHD disintegrations the number of generated siblings also increases. It is supposed, that all of the siblings have the same size, what is not far from the results from another references.

Taking into consideration the possibility of enhancement of the heat and mass transfer processes by the control of the behavior of charged droplets, numerical calculations were carried out for the charged droplets of the R-134a [1].

The comparison between relative values of the parameters of water and R-134a droplets is presented on Fig.8

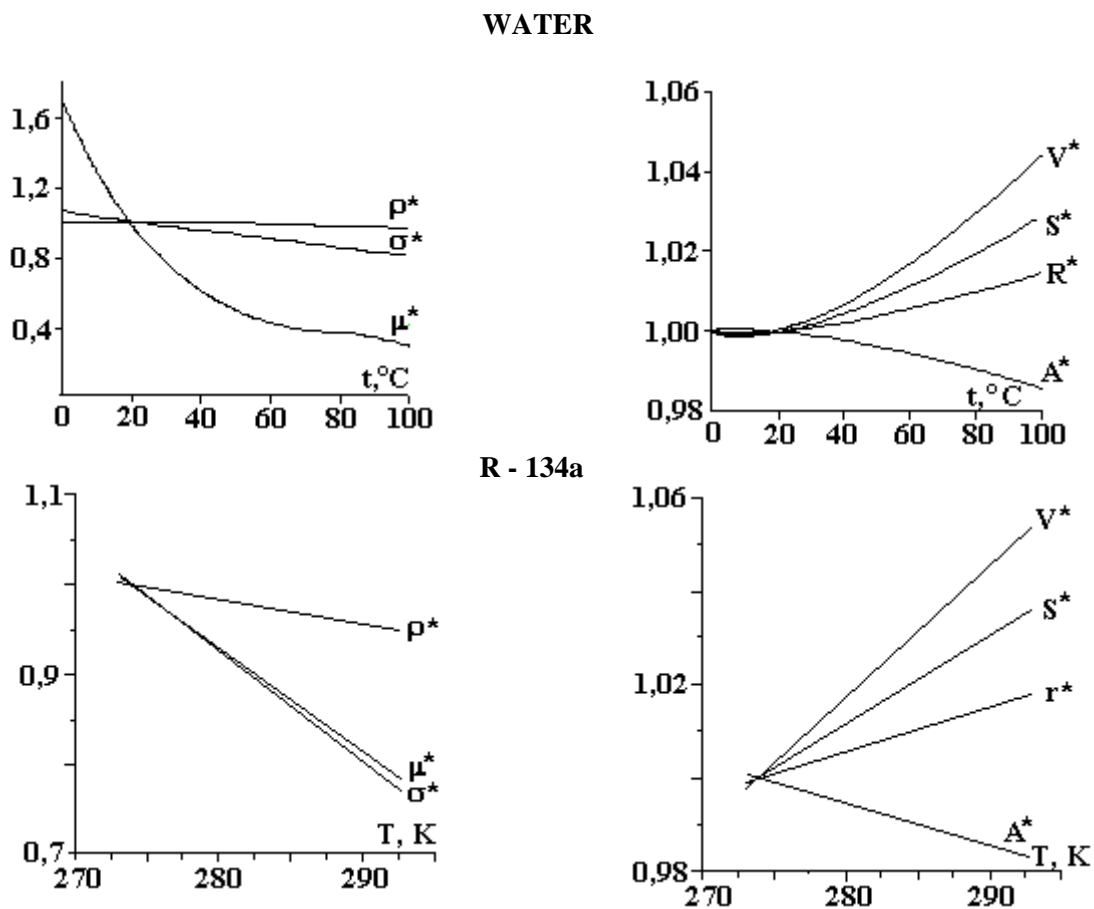


Fig.8. Comparison between relative values of the parameters of water and R-134a droplets

Numerical data for the waters and F-134a charged droplets are presented on the Fig.9.

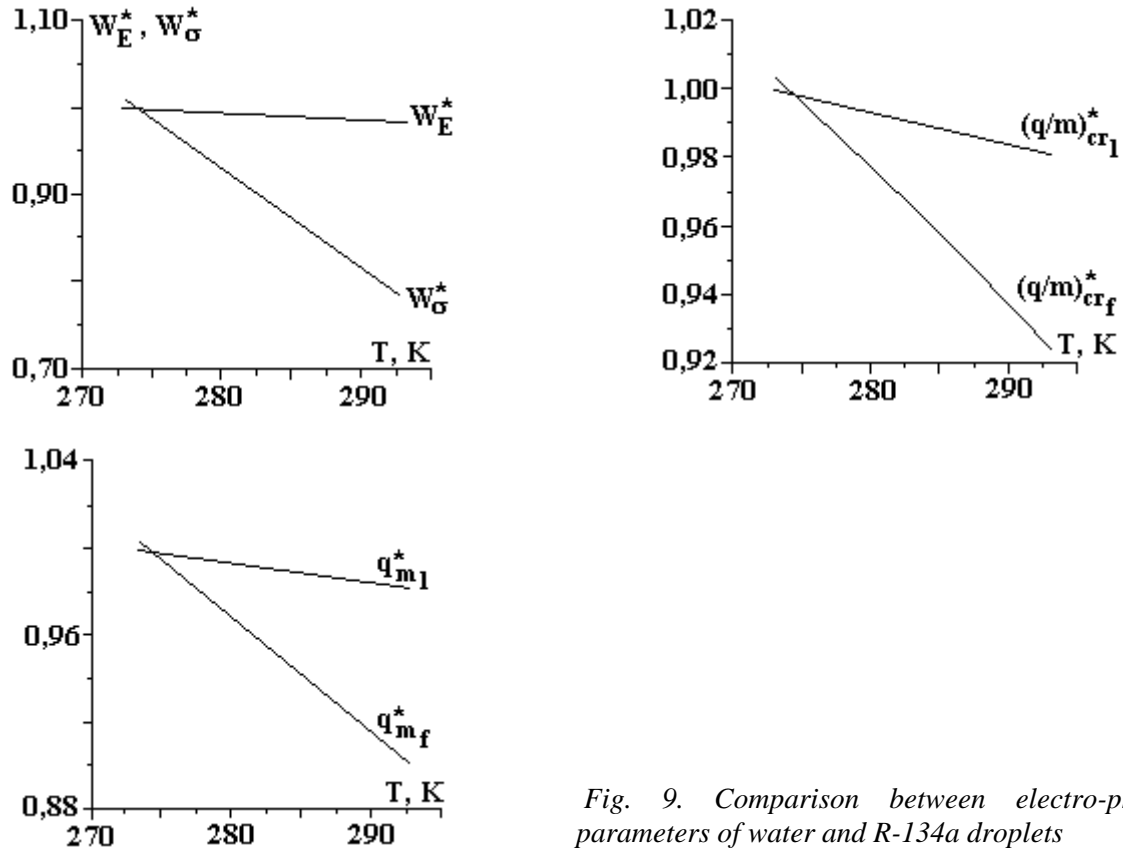


Fig. 9. Comparison between electro-physical parameters of water and R-134a droplets

The analysis of the Fig. 8 and 9 shows, that with liquid temperature increasing the changes of the physical and geometrical parameters of the R-134a droplet is more pronounced than for corresponding water droplet. Increasing of liquid temperature decreases the critical charge-to-mass ratio of a charged droplets and with increasing of liquid temperature the charged R-134a droplet has more higher probability for EHD disintegrations than the charged water droplet [1 – 3].

The control of R-134a charged droplet behavior needs more deep knowledge about both the process of droplets charging (droplet charge-to-mass ratio) and process of droplet evaporation.

BIBLIOGRAPHY

1. An.Bologa, Al.Bologa, Electrohydrodynamic disintegration of charged drops as a factor of intensification of transfer phenomena, IEEE IAS 36th Annual Meeting, Chicago, September 30 – October 5, 2001, USA, Meeting Proceedings, p. 135-138.
2. An.Bologa, Al.Bologa, H.-R.Paur, H.Seifert, Influence of the effect of electrohydrodynamic disintegration of charged drops on fine dust collection in wet scrubbers, Journal of Aerosol Science, Abstracts of the European Aerosol Conference, Leipzig, 3-7 September, 2001, Germany, p. S947-S948.
3. An.Bologa, Al.Bologa, Electrodynamic instability of droplets as an influencing factor for aerosol space charge generation, Journal of Electrostatics, Vol. 51-52, May 2001, p. 470-475.

Received 20.05.04

Summary

Geometrical, physical and electro-physical parameters of charged droplets change with changing of the parameters of gas phase are shown. Comparative analysis of the charged R-134a and liquid drops shows, that with liquid temperature increasing the changes of the physical and geometrical parameters of the R-134a droplet is more pronounced than for corresponding water droplet. It means that charged R-134a droplet has more higher probability for EHD disintegrations than the charged water droplet.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПУТЕМ ПОСТПЛАЗМЕННОЙ ПРИВИВКИ ПОРФИРИНОВ

^{}Ивановский государственный химико-технологический университет,
просп. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия*
*^{**}Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

Введение

Использование изделий из синтетических полимерных материалов в медицине требует придания им биосовместимости и других свойств: антимикробных, противовоспалительных и т.д. Это достигается введением в объем полимера или прививкой на поверхность биологически активных веществ. Химическая инертность большинства полимеров вызывает необходимость предварительной активации поверхности. Для ее достижения, а также иммобилизации биологически активных веществ используют радиационно-химическую, фотохимическую и плазмохимическую обработку полимеров [1 – 13]. В последние годы появились работы, в которых рассматриваются возможности применения плазменно-растворных систем для модифицирования высокомолекулярных соединений. С использованием таких систем возможна стерилизация растворов и медицинских изделий, отбелка льняного волокна, делигнификация древесины, модифицирование гидрогелей крахмала, улучшение адгезии полиэфирного корда к резине [14 – 17].

Цель данной работы – исследование прививки биологически активных молекул (порфиринов) на поверхность полипропилена, предварительно активированную в плазме пониженного давления или в системе плазма–раствор электролита.

Методика экспериментов

Характеристики порфиринов, использованных в данной работе, приведены в табл. 1. Их прививку осуществляли к поверхности коммерческих пленок изотактического полипропилена (ПП) толщиной 15 мкм из раствора в хлороформе.

Полимерные образцы предварительно обрабатывали в кислородной плазме пониженного давления или в зоне ее потокового послесвечения (в потоке газа, прошедшего через зону плазмы), а также в системе плазма – раствор, то есть в водных растворах электролитов, которые в процессе обработки активировались под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

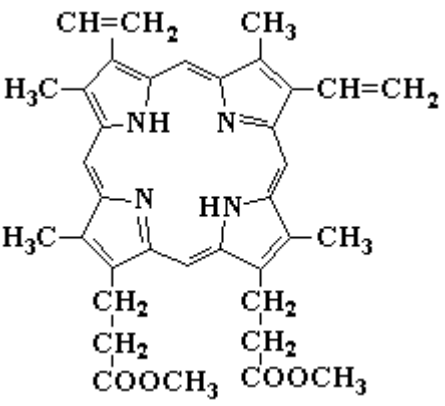
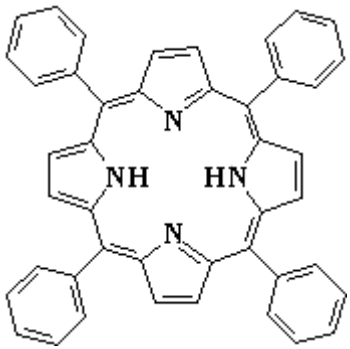
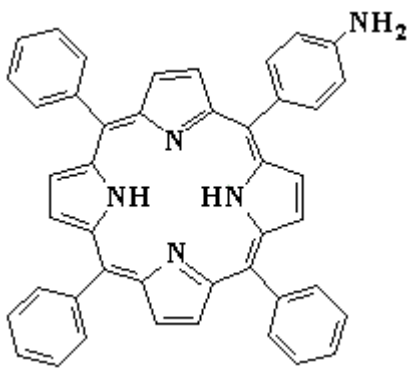
Схема установки для обработки образцов в плазме пониженного давления приведена на рис. 1. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждали при давлении 30 – 250 Па в проточном цилиндрическом реакторе из стекла марки С 52 диаметром 30 мм. Образец размерами 20×95 мм размещали в виде кольца на термостатированной стенке реактора. Ток разряда 20 – 100 мА, скорость потока газа – 30 см/с при нормальных условиях. Время обработки изменяли в разных опытах от 10 до 90 с. При обработке в послесвечении образец находился на расстоянии 5 см от зоны плазмы.

Обработка в плазменно-растворной системе с использованием тлеющего разряда атмосферного давления выполнялась в ячейке, схема которой показана на рис. 2. Полимерный образец размерами 20×75 мм, закрепленный в держателе из полиметилметакрилата, размещался в растворе на глубине 3 мм. Объем раствора 70 мл. Использовались водные растворы КСl с концентрацией 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 2,0 моль/л, а также растворы KI и KBr ($C = 0,5$ моль/л). Медный электрод погружался в раствор, а бронзовый – располагался над поверхностью электролита на расстоянии 2 – 4 мм. Роль катода выполняла поверхность раствора. Время обработки 5 – 50 мин. Ток разряда 10 – 40 мА.

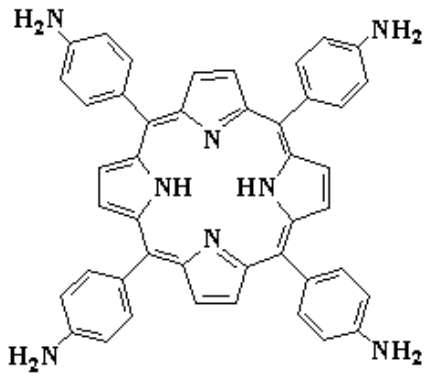
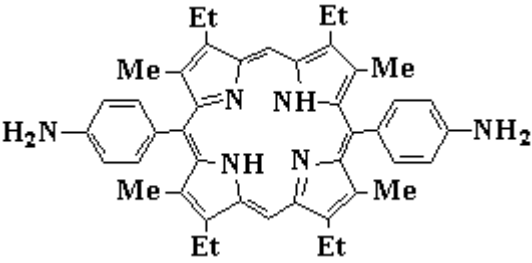
Состав поверхностного слоя полипропилена исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО). Измерения проводили

на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹. Использовалась призма МНПВО из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45°, число отражений – 12. Спектры регистрировались с накоплением сигнала по результатам 32 сканирований.

Таблица 1. Порфирины, использованные для модификации полипропилена

Формула	Молекулярная масса	Электронные спектры поглощения в хлороформе		
		полоса	λ_{\max} , нм	ε , 10 ³ л/(моль·см)
1	2	3	4	5
Протопорфирин IX, диметилловый эфир (H₂PP)				
	590,7	I	630	5,38
		II	575	7,44
		III	541	11,60
		IV	505	14,15
		Соре	407	171
5, 10, 15, 20 -тетрафенилпорфин (H₂TPP)				
	614,7	I	648	6,4
		II	590	6,1
		III	550	8,6
		IV	516	19,4
		Соре	419	498,5
5-(п-аминофенил) 10, 15, 20-трифенилпорфин (H₂MAPP)				
	629,7	I	648	9,5
		II	592	9,5
		III	554	15,1
		IV	517	26,3
		Соре	421	776,3

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5
5, 10, 15, 20-тетра (п-аминофенил) порфин (H₂TAPP)				
	674,8	I	654	5,5
		II	599	5,5
		III	562	12,0
		IV	524	12,5
		Cope	428	312,5
5, 15-ди(4'-аминофенил)-3, 7, 13, 17-тетраметил-2, 8, 12, 18-татраэтилпорфин (H₂DATMTEP)				
	773,13	I	626	1,8
		II	575	7,7
		III	542	5,4
		IV	509	18,4
		Cope	412	247,0

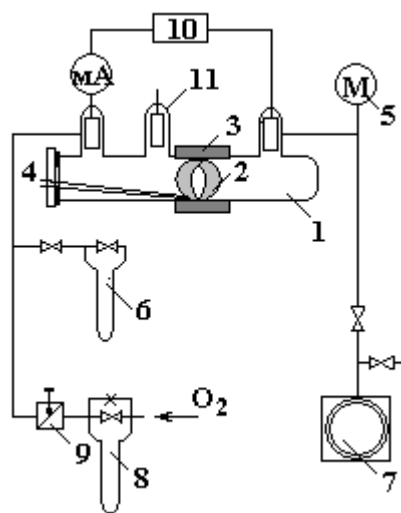


Рис. 1. Схема установки для обработки полимеров в плазме пониженного давления.

1 – реактор; 2 – образец; 3 – теплообменник, соединенный с термостатом; 4 – термопара в стеклянном капилляре; 5 – датчик ПМТ-2; 6 – U-образный манометр; 7 – вращательный масляный насос; 8 – капиллярный расходомер; 9 – натекатель; 10 – источник питания разряда; 11 – электроды

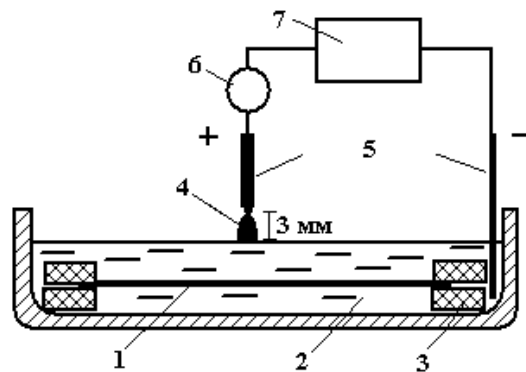


Рис. 2. Схема разрядной ячейки для обработки полимеров в системе плазма-раствор:

1 – полимер; 2 – раствор; 3 – держатель образца; 4 – зона плазмы; 5 – электроды; 6 – миллиамперметр; 7 – источник питания разряда

После плазмохимической обработки образцы полимера помещали на 24 часа в раствор порфирина в хлороформе с концентрацией $3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при этом происходила сорбция макрогетероциклических молекул на поверхности полимерного носителя. Результаты сорбции контролировали по оптической плотности полосы Соре в электронном спектре поглощения порфирина, иммобилизованного на полипропилене. Спектры регистрировали на спектрофотометре «Perkin Elmer Lambda

20» после высушивания пленок, извлеченных из раствора. Для повышения уровня полезного сигнала использовали пакеты из 4–6 пленок. Повторная регистрация спектра проводилась после промывки образцов в хлороформе. Такая промывка удаляла слабо связанные с поверхностью молекулы порфирина. Соотношение оптических плотностей полосы Сорс после сорбции порфирина (A_S) и промывки образца (A_W) использовали для оценки доли (Y) прочно связанных с поверхностью полимера молекул макрогетероцикла: $Y = A_W/A_S$.

Результаты и обсуждение

Инфракрасные спектры МНПВО исходных (необработанных) пленок ПП показывают, что полимер содержит в поверхностном слое незначительное количество гидроксильных и карбонильных групп. Их наличие может быть обусловлено как естественными процессами «старения» полимерного материала, так и присутствием в образцах неконтролируемых добавок, связанных с технологией получения пленок. Обработка в плазме кислорода при пониженном давлении и в плазменно-растворной системе ведет к качественно сходным изменениям. Увеличивается поглощение в области 1700–1750 см^{-1} , что отражает рост концентрации групп С=О в различном химическом окружении; растет оптическая плотность полосы, обусловленная наличием карбонильной группы в составе сложных эфиров (1740 см^{-1}); увеличивается поглощение в области 1600–1680 см^{-1} , связанное с образованием енольных дикетонов или ненасыщенных оксикетонов. Вместе с этим растет интенсивность полос поглощения, которые отвечают деформационным колебаниям групп ОН и валентным колебаниям связей С–О (1000–1400 см^{-1}). При воздействии плазмы кислорода увеличивается оптическая плотность полос 1420 и 1095 см^{-1} , что можно связать с образованием вторичных спиртов. Обработка полимера в плазменно-растворной системе приводит к образованию первичных спиртовых групп. На это указывают полосы поглощения в области 1240 и 1020 см^{-1} . Накопление гидроксильных групп в поверхностном слое материала подтверждается изменениями в области спектра, которая отвечает валентным колебаниям групп ОН (3000–3800 см^{-1}). При обработке в плазме пониженного давления образуются двойные связи винильного и винилиденевого типа, максимум поглощения которых приходится на 910 и 890 см^{-1} соответственно, однако накопления двойных связей не наблюдается при модифицировании полимера в системе плазма–раствор. Следует отметить, что обработка ПП в плазменно-растворной системе ведет к большей интенсивности полос поглощения в области 1740 см^{-1} , чем воздействие плазмы пониженного давления. Это может быть связано с более высокой концентрацией карбонильных групп в поверхностном слое модифицированного полимера. Кроме того, после обработки ПП в плазменно-растворной системе в спектре появляется полоса поглощения в области 1560–1580 см^{-1} , которая, вероятнее всего, обусловлена образованием карбоксилат-ионов.

На рис. 3 приведены электронные спектры пропускания образцов после плазмохимической активации и выдержки в растворе порфирина. Полоса Сорс в спектрах указывает на наличие молекул порфирина на поверхности. Отметим, что сорбция из раствора происходит и на необработанной пленке, однако прочная связь макрогетероциклических молекул с полимером при этом отсутствует. Порфирин легко удаляется с поверхности при промывке образцов в хлороформе и полоса Сорс в спектрах практически пропадает. Очевидно, что на неактивированной полимерной поверхности порфирин удерживается лишь слабыми силами физической адсорбции.

Иная ситуация наблюдается при плазмохимической активации полипропилена: количество сорбированного порфирина, как и доля прочно связанных с полимером макроциклических молекул растет с увеличением времени предварительной обработки пленки (рис. 4, 5) и зависит от параметров процесса активации полимера.

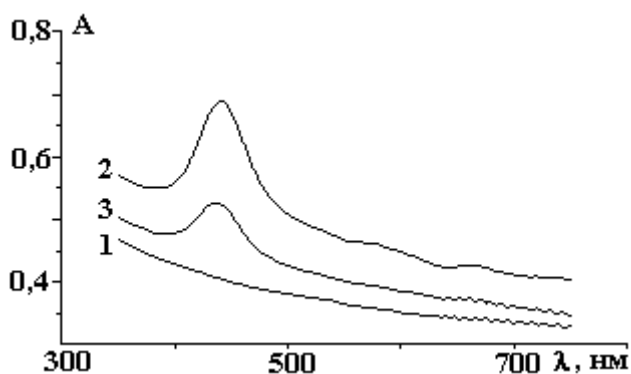


Рис. 3. Спектр поглощения пленки полипропилена после обработки в системе плазма–раствор (1), после прививки тетра (p-аминофенил)порфина к активированной поверхности (2) и после промывки образца в хлороформе (3). Условия активации: раствор KCl (0,5 M), ток разряда 30 мА, время обработки 10 мин

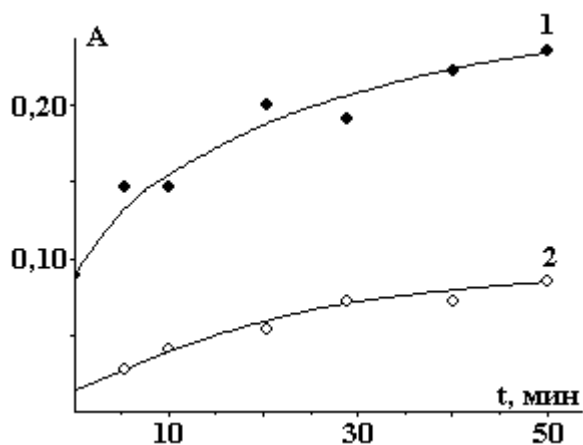


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы *Soret* тетра(*n*-аминофенил)порфина, сорбированного на полипропилене, от времени предварительной обработки пленки в системе плазма–раствор. Условия активации: раствор KCl ($C=0,5$ M), ток разряда – 30 мА. 1 – после сорбции порфирина из раствора, 2 – после промывки образцов в хлороформе

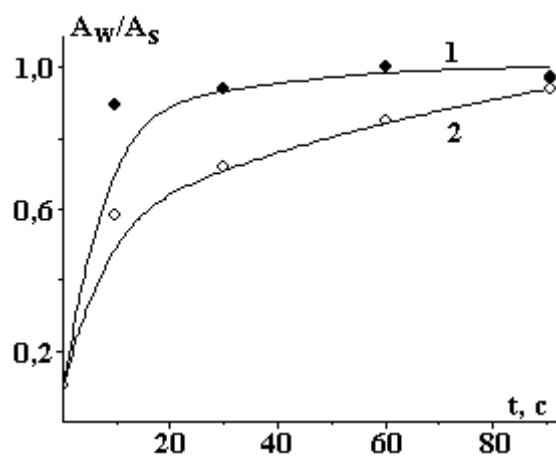


Рис. 5. Зависимость доли связанного с поверхностью протопорфирина X д.м.э. от времени предварительной активации пленки ПП в плазме кислорода (1) и в зоне потокового послесвечения (2). Условия активации: давление – 30 Па, ток разряда – 30 мА

Исследовано влияние тока разряда и концентрации раствора KCl при обработке полипропилена в плазменно-растворной системе на результаты прививки молекул тетра-*n*-аминофенилпорфина. Эксперименты показали, что изменение тока разряда от 10 до 40 мА при фиксированном времени плазмохимического воздействия увеличивает как полное количество сорбированных полимером молекул, так и долю порфирина, прочно связанного с поверхностью и не экстрагируемого хлороформом (рис. 6). Подобное влияние оказывает и изменение концентрации раствора (рис. 7). Результаты обработки практически не зависят от состава электролита (табл. 2).

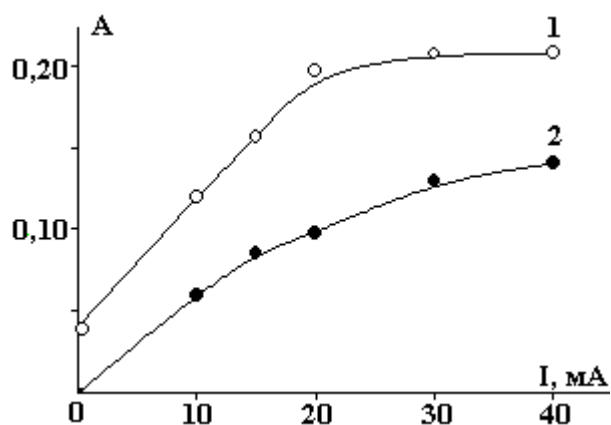


Рис. 6. Зависимость оптической плотности полосы *Soret* тетра(*n*-аминофенил)порфина, сорбированного на полипропилене, от тока разряда при активации пленки в системе плазма–раствор. Условия активации: раствор KCl ($C=0,5$ M), время обработки 30 мин. 1 – после сорбции порфирина из раствора, 2 – после промывки образцов в хлороформе

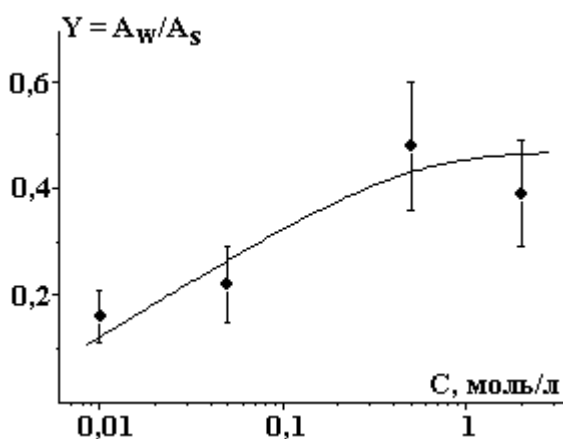


Рис. 7. Зависимость доли связанного с поверхностью тетра(*n*-аминофенил)порфина от концентрации раствора KCl при активации пленки ПП в системе плазма–раствор. Условия активации: время обработки – 20 мин, ток разряда – 30 мА

Изменение параметров процесса активации ПП в плазме пониженного давления и в зоне послесвечения также позволяет регулировать долю связанного с поверхностью порфирина (табл. 3). При модифицировании полимера в активной зоне плазмы степень прививки снижается с ростом давления кислорода, но практически не зависит от тока разряда. Опыты с обработкой пленок в зоне послесве-

чения при относительно коротких временах экспозиции указывают на тенденцию к росту степени прививки с увеличением тока разряда.

Таблица 2. Результаты прививки 5-(*n*-аминофенил) 10, 15, 20-трифенилпорфина к полипропилену, активированному в системе плазма–раствор

Раствор	Ток разряда, мА	Время обработки, мин	$Y=A_w/A_s$
KCl	30	30	0,55±0,06
KBr	30	30	0,53±0,12
KI	30	30	0,58±0,05

Таблица 3. Результаты прививки протопорфирина IX, д.м.э.к полипропилену, активированному в зоне плазмы и в послесвечении кислородного разряда

Давление, Па	Ток разряда, мА	Время обработки, с	$Y=A_w/A_s$
Обработка в плазме			
30	20	90	1,00
100	20	90	0,77
150	20	90	0,66
200	20	90	0,50
Обработка в послесвечении			
30	20	15	0,94
100	20	15	0,95
150	20	15	0,74
200	20	15	0,60
30	20	15	0,82
30	50	15	0,77
30	80	15	0,86
30	100	15	0,90

Для того чтобы оценить влияние различных функциональных групп на периферии макроцикла на степень прививки, использовалась величина отношения оптической плотности слоя иммобилизованного порфирина в максимуме полосы Сорс к коэффициенту поглощения излучения (A/ϵ). Это отношение отражает эффективную поверхностную концентрацию поглощающих молекул. Данные табл. 4 показывают, что состав периферийных функциональных групп не оказывает сильного влияния на степень прививки, хотя лучшие результаты достигаются в случае тетра-*n*-аминофенилпорфина. На наш взгляд, это свидетельствует об отсутствии единственного механизма селективного химического связывания макроциклических молекул с модифицированным полимером. Выяснение вопроса о природе связи – задача дальнейших исследований.

Таблица 4. Поверхностная концентрация молекул порфиринов (в единицах 10^{13} см^{-2}) на пленке полипропилена после различных видов обработки в кислородной плазме пониженного давления

Способ обработки	Тип порфирина			
	H ₂ PP	H ₂ TRP	H ₂ DATMTER	H ₂ TAPP
Плазма O ₂	5,5	11,3	5,33	18,8
Послесвечение плазмы O ₂	7,5	10,1	7,33	18,3

Примечание. Условия обработки ПП в плазме пониженного давления: $p = 30 \text{ Па}$, $I = 30 \text{ мА}$, $t = 60 \text{ с}$.

Активация полимера в системе плазма–раствор менее эффективна, чем в плазме пониженного давления. Поверхностная концентрация молекул тетра-*n*-аминофенилпорфина, иммобилизованного на ПП, активированном в системе плазма–раствор, составляет $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, в то время как на полимере, обработанном в плазме пониженного давления, эта величина на порядок выше (см. табл. 4).

Дополнительная информация об особенностях прививки тетра-*n*-аминофенилпорфина на активированной поверхности ПП получена при регистрации спектров флуоресценции иммобилизованного порфирина методом конфокальной спектроскопии с высоким пространственным разрешением [18]. Эксперименты показали, что поверхность полимера после плазмохимической активации становится неоднородной: порфирин распределен на ней случайным образом в виде островков, в пределах которых индивидуальные молекулы не взаимодействуют сильно друг с другом и не образуют агрегатов.

Таким образом, активация инертных пленок полипропилена с использованием кислородной плазмы пониженного давления или системы плазма–раствор позволяет прививать на поверхность полимерного носителя молекулы биологически активных веществ – порфиринов с различными функциональными группами на периферии макромолекулы. Связывание порфиринов с поверхностью частично обратимо. Исследовано влияние параметров плазмохимической активации полимера на степень прививки. Найдено, что обработка полипропилена в кислородной плазме пониженного давления или в зоне ее послесвечения эффективнее, чем активация полимера в системе плазма–раствор.

This work was partially supported by the Korea Research Foundation Grant for local laboratory project (KOSEF-2004-0150).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dogue I.L.J., Boiron M.N.G., Staveris S.* Improvement of polypropylene film adhesion in multilayers by various chemical surface modifications // *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 1995. V. 15. № 4. P. 205 – 210.
2. *Loh F.C., Tan K.L., Kang E.T., Uyama Y., Ikada Y.* Structural studies of polyethylene, poly (ethylene terephthalate) and polystyrene films modified by near u.v. light induced surface graft copolymerization // *Polymer*. 1995. V. 36. № 1. P. 21 – 27.
3. *Choi H.-S., Kim Y.-S., Zhang Y., Tang S., Myung S.-W., Shin B.-C.* Plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface // *Surf. and Coat. Technol.* 2004. V. 182. № 1. P. 55 – 64.
4. *Kim J.E., Kang I.-K., Jang K.M., Park B.Y.* Preparation of insulin-immobilized polyurethanes and their interaction with human fibroblasts // *Biomaterials*. 1998. V. 19. № 1 – 3. P. 239 – 249.
5. *Lei J., Liao X.* Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge // *European Polymer Journal*. 2001. V. 37. № 4. P. 771 – 779.
6. *Yasuda H., Gazicki M.* Biomedical applications of plasma polymerization and plasma treatment of polymer surfaces // *Biomaterials*. 1982. V.3. № 2. P. 68 – 77.
7. *Bae J.-S., Seo E.-J., Kang I.-K.* Synthesis and characterization of heparinized polyurethanes using plasma glow discharge // *Ibid.* 1999. V. 20. № 6. P. 529 – 537.
8. *Kang I.-K., Choi S.-H., Shin D.-S., Yoon S.C.* Surface modification of polyhydroxyakanoate films and their interaction with human fibroblasts // *Int. J. of Biological Macromolecules*. 2001. V. 28. № 3. P. 205 – 212.
9. *Lee S.-D., Hsiue G.-H., Chang P.C.-T., Kao C.-Y.* Plasma-induced grafted polymerization of acrylic acid and subsequent grafting of collagen onto polymer film as biomaterials // *Biomaterials*. 1996. V.17. № 16. P. 1599 – 1608.
10. *König U., Nitschke M., Menning A., Sperling C., Simon F., Arnold C., Werner C., Jacobasch H.-J.* Plasma modification of polytetrafluoroethylene for immobilization of the fibrinolytic protein urokinase // *Surf. and Coat. Technol.* 1999. № 116 – 119. P. 1011 – 1015.
11. *Kang I.-K., Kwon O.H., Rim M.K., Lee Y.M., Sung Y.K.* In vitro blood compatibility of functional group-grafted and heparin-immobilized polyurethanes prepared by plasma glow discharge // *Biomaterials*. 1997. V.18. № 16. P. 1099 – 1107.
12. *Sun M.W., Liao J.D., Wang M.C., Chen C.Y.* Immobilized protein on polypropylene non-woven fabric initiated by microwave plasma // *Proc. of 14th Int. Symp. on Plasma Chem. Prague, Czech Republic, 1999.* V. 4. P. 1779 – 1784.
13. *Гильман А.Б., Потапов В.К.* Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // *Прикладная физика*. 1995. № 3 – 4. С. 14 – 22.
14. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А.* Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // *Российский химический журнал*. 2002. Т. XLVI. № 1. С.103 – 115.
15. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // *Доклады Российской академии наук*. 1997. Т. 357. № 6. С. 782 – 786.
16. *Захаров А.Г., Максимов А.И.* Экологически чистые плазменные технологии модифицирования и облагораживания текстильных и полимерных материалов // *Текстильная химия*. 1998. № 1. С. 42 – 46.

17. *Simor M., Cernak M., Krump H., Hudec I., Stefecka M.* Surface modification of polyester cord by diaphragm underwater electrical discharge // Proc of XXI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. 2001. Nagoya, Japan. V. 4. P. 63 – 64.

18. *Martin J., Cichos F., Zenkevich E., et. al.* Spatially-resolved fluorescence detection of porphyrin properties and distribution on polymer film surfaces (тезисы доклада) // Труды XI Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003). Иваново, 2003. С. 162 – 164.

Поступила 02.04.04

Summary

Experimental results are presented showing the possibility of porphyrins immobilization on the surface of polypropylene activated by plasma chemical methods. Treatment of polymer in low-pressure oxygen plasma, in plasma afterglow or in plasma – solution system was used for the surface activation. Bonding of porphyrins with the activated surface was found to be partially reversible. Influence of the parameters of plasma chemical activation on the efficiency of porphyrin grafting has been studied. Results obtained by the modification of polymer in the plasma – solution system and in the low-pressure oxygen plasma are compared.

О.Н. Сизоненко, Э.И. Тафтай, А.К. Ткаченко, И.С. Швец

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЫСОКОВЯЗКИЕ СРЕДЫ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

В последние годы особую актуальность приобрело использование высоковязких сред в связи с расширяющимся применением таких систем в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, горнодобывающей, обогатительной, металлургической, строительных материалов, в сельском хозяйстве и др.

Важное значение высоковязких сред определяется также тем, что многие из них служат основой для получения большинства дисперсных материалов. К числу таких материалов относятся, например, такие нетрадиционные виды топлива, как биологическое, являющееся продуктом термической переработки отходов древесины, абразивные материалы, сорбенты и катализаторы, цементные и асфальтовые бетоны, бумага, картон и искусственные кожи, лаки, краски, наполненные полимерные материалы, керамика и металлокерамика, материалы на основе графита, в том числе электродные.

Исключительное многообразие дисперсных систем, их важное прикладное значение предопределяет необходимость изучения их свойств и разработки методов физико-химического управления свойствами на разных стадиях технологических процессов получения и их переработки.

Рассмотрению свойств дисперсных систем и, в частности, высоковязких сред, закономерностей их образования, условий существования и изменения под действием различных факторов посвящены многие специальные монографии и курсы коллоидной химии, из которых необходимо выделить фундаментальные труды [1 – 7]. Эти работы внесли крупный вклад в разработку современных представлений о дисперсном состоянии вещества, в учение о термодинамике поверхностных и электроповерхностных явлений, механизме адсорбции, свойствах граничных межфазных слоев и т.д.

Современные тенденции в развитии техники и различных технологий, связанных с применением высоковязких сред, выдвигают на первый план необходимость нового подхода к разработке методов управления их свойствами с учетом кинетических закономерностей физико-химических явлений и процессов в таких средах.

Особый интерес представляет поиск методов воздействия на высоковязкие среды, позволяющих одновременно снизить их вязкость и стабилизировать или разрушить систему, тем самым улучшить ее эксплуатационные свойства.

Известно, что применение механических и физических методов воздействия (электромагнитного, вибрационного, ультразвукового и т.д.) на коллоидные среды может способствовать изменению их физико-химических свойств [8–10]. Такие типы воздействия позволяют, как правило, предельно усреднять дисперсность высоковязкой среды, измельчая входящие в нее механические частицы до размеров менее 0,1 мкм, однако при этом не наблюдается изменения химической структуры молекул дисперсионной среды.

Добиться существенных изменений в физико-химических свойствах (снижение вязкости, дисперсности твердых включений и стабильности среды) не удастся ни одному из вышеперечисленных методов. Поэтому нестабильные при использовании и хранении высоковязкие среды в основном не могут быть применены в различных технологиях.

Выполненные ранее в ИИПТ исследования, связанные с изучением влияния высоковольтного электрического разряда на процессы структурообразования в водных дисперсиях слоистых алюмосиликатов [11], на активацию поверхностно-активных веществ (ПАВ) и реологические параметры нефти при добавке активированных ПАВ [12, 13], и рядом других работ научно обосновано, что электроразрядное воздействие способствует изменению физико-химических свойств сред.

Однако анализ этих работ показывает, что в выполненных ранее исследованиях не рассматривались высоковязкие среды, для которых одним из важнейших требований является сохранение после обработки исходного химического состава при улучшении физико-химических свойств. К таким средам относят все углеводородные среды и те, в которых при непосредственном высоковольтном электрическом разряде происходит их разложение.

Поэтому цель настоящей работы – исследование особенностей электроразрядного воздействия на высоковязкие среды для улучшения их физико-химических характеристик без изменения исходных химических свойств.

В качестве объекта исследований выбрана высоковязкая эмульсия, склонная к расслоению по удельному весу, являющаяся продуктом термической переработки отходов древесины – биотопливо «Dynamotive».

Выбор этой среды продиктован научным и практическим интересом, поскольку применение в двигателях альтернативных видов топлива чрезвычайно актуально. Исследования по использованию биотоплива в газотурбинных двигателях (ГТД) показали сложности и проблемы при его сжигании.

Таблица 1. Физико-химические показатели биотоплива «Dynamotive»

Показатель	Результаты анализа
Плотность, кг/м ³ , при температуре, °С:	
20	1218
90	1187
Кинематическая вязкость, 10 ⁻⁶ м ² /с, при температуре, °С:	
50	33,6
80	9,1
Кислотность, 10 ³ мг КОН / кг биотоплива	86,4
Содержание воды и низкомолекулярных кислот, % мас.	27,0
Коксуемость общая по Конрадсону, % мас.	20,8
Содержание золы, % мас.	0,02
Содержание серы, % мас.	0,22

Эти сложности вызваны свойствами среды, которая, как отмечено выше, является высоковязкой эмульсией, склонной к расслоению по удельному весу, и представляет собой гетерогенную грубодисперсную систему, содержащую большое количество коксовых частиц, приводящих к засорению фильтров топливных форсунок. Биотопливо «Dynamotive» представляет собой смесь органических кислот, фенольных смол, углеводов, кетонов, безводных сахаров, воды и обладает способностью интенсивно окисляться кислородом воздуха при нормальной температуре с увеличением вязкости и образованием высыхающей лаковой пленки, подобно олифе. Кроме того, пленка обладает изначальной липкостью из-за содержания в ней фенолоальдегидных спирторастворимых смол типа резолов. Топливо растворяется только в полярных растворителях, лучше всего в метаноле (СН₃ОН).

Анализ физико-химических показателей биотоплива проводился с использованием стандартных методов, принятых для нефтепродуктов [14]. Дисперсный состав частиц в биотопливе определялся фотоэлектронным счетчиком в 0,5% растворе биотоплива в метаноле (анализы выполнялись в лаборатории НПО «Заря-Машпроект»).

Поскольку биотопливо склонно к расслоению по удельному весу, для получения достоверных результатов пробы топлива усреднялись и каждый раз перед проведением испытаний тщательно перемешивались.

Физико-химические показатели средней пробы исходного топлива представлены в табл. 1, а дисперсный состав частиц в нем – в табл. 2.

Таблица 2. Дисперсный состав частиц биотоплива «Dynamotive»

Распределение частиц по размерам, 10^{-6} м	Количество частиц в объеме, % отн.
от 5 до 10	40,2
от 10 до 25	59,2
от 25 до 50	0,6
от 50 и выше	Следы

Экспериментальные исследования проводились на стенде, принципиальная электрическая схема которого приведена на рис. 1.

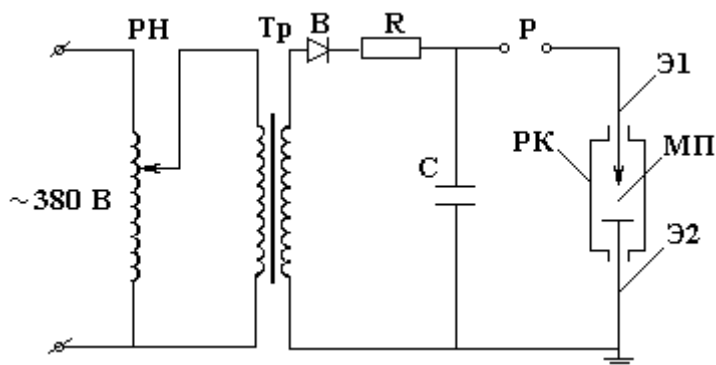


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема стенда.

РН – регулятор напряжения; Тр – высоковольтный трансформатор; В – выпрямитель; R – токоограничивающее сопротивление; P – воздушный искровой разрядник; РК – разрядная камера; Э1 – положительный электрод-острие (анод); Э2 – отрицательный электрод-плоскость (катод); МП – межэлектродный промежуток

Принцип работы по такой схеме состоит в следующем: напряжение сети переменного тока 380 В через регулятор напряжения (РН) подается на высоковольтный трансформатор (T_p), который повышает напряжение до нескольких десятков тысяч вольт. Через высоковольтный выпрямитель (B) и токоограничивающий резистор R выпрямленный ток поступает на высоковольтный импульсный конденсатор C , заряжая его до заданного напряжения U_0 . При достижении на конденсаторе напряжения U_0 происходит пробой воздушного искрового разрядника P и энергия, накопленная в конденсаторе C , поступает через электроды на межэлектродный промежуток (МП), в результате чего происходит пробой водного промежутка с выделением в нем энергии, накопленной конденсатором C .

В результате этого в жидкости между электродами, встроенными в электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК), который является технологическим узлом (рис. 2), возникает искровой, быстро расширяющийся канал, сопровождающийся возникновением волны сжатия, трансформирующейся в ударную волну, и пульсирующей парогазовой полости, которые воздействуют на гибкую (резиновую) мембрану 1 , разделяющую жидкость в разрядной камере 2 и камеру с обрабатываемой средой 5 . В нижней камере 2 , заполненной водой, размещены друг против друга два электрода: положительный (острие) 3 и отрицательный 4 , имеющий на конце токовода плоскую пятидесятимиллиметровую пластину. Во время работы ЭРГУК вода в нижней камере прокачивается, охлаждая его и унося пузырьки газа, образующиеся во время разрядов.

Верхняя камера 5 , меньшего диаметра, через уплотнительные кольца вставлена в нижнюю разрядную камеру. В нижней камере закреплена мембрана 1 . Расстояние мембраны от канала разряда

регулируется с помощью сменных шайб 6, устанавливаемых между фланцами нижней и верхней камер.

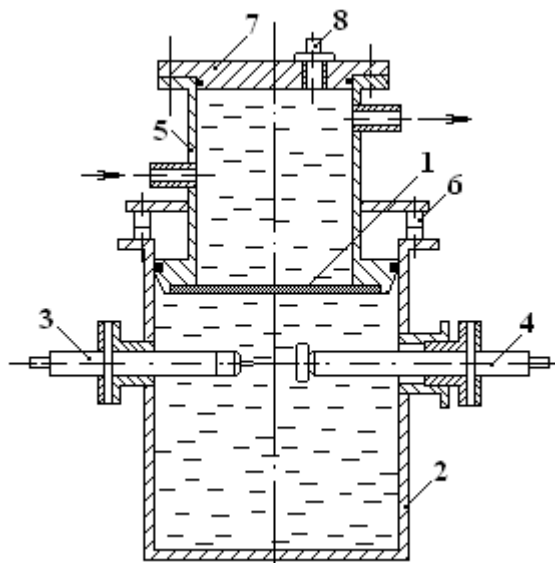


Рис. 2. Электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК). 1 – мембрана; 2 – нижняя камера (заполнена водой); 3 – положительный электрод-острие (анод); 4 – отрицательный электрод-плоскость (катод); 5 – верхняя камера (заполнена биотопливом); 6 – сменные шайбы; 7 – крышка

Биотопливо поступает в верхнюю камеру через нижний штуцер, а уходит из камеры через верхний. Верхняя камера закрывается крышкой 7, на которой размещена пробка 8. Межэлектродное расстояние в нижней камере может регулироваться как перемещением отрицательного электрода 4, так и токовода в положительном электроде 3.

Таблица 3. Физико-химические свойства биотоплива после электроразрядной обработки в оптимальном режиме

Наименование	Физико-химические свойства биотоплива	
	до обработки	после обработки
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1218	1210
Кинематическая вязкость при 50 °С, 10 ⁻⁶ м ² /с	29,3	15,0
Кислотность, 10 ³ мг КОН / кг	86,4	65
Суммарное содержание воды и низкомолекулярных кислот, % мас.	27	42
Коксуемость, общая по Ко-нрадсону, % мас.	24,9	19,7
Содержание коксовых частиц, оставшихся после фильтрации 50·10 ⁻⁶ м ³ топлива на сетке 56 мкм, % мас.	0,3	0,075
Распределение коксовых частиц по размерам, % отн.:		
от 5 до 10 мкм	40,2	86,3
от 10 до 25 мкм	59,2	13,4
от 25 до 50 мкм	0,6	0,4
от 50 и более	Следы	Следы

При проведении экспериментов энергия в канале разряда не превышала 1 кДж. При этом в качестве основных выходных параметров определялись кинематическая вязкость, однородность, стабильность и дисперсный состав частиц биотоплива.

Кинематическая вязкость биотоплива определялась согласно ГОСТ 33–82 с помощью вискозиметра ВПЖ-2, погрешность измерений составляла $\pm 1\%$. Плотность среды определялась пикнометрическим методом, дисперсный состав твердых частиц в среде определялся фотоэлектронным счетчиком по методикам, изложенным в [14]. Однородность среды и ее стабильность во времени определялись взятием проб среды из разных слоев и ее вязкостью.

Результаты исследований по изменению физико-химических свойств биотоплива при запасаемой энергии в конденсаторе 640 Дж представлены в табл. 3. В результате электроразрядной обработки произошло снижение коксуемости топлива на 15% и диспергирование крупных коксовых частиц на более мелкие. Доля частиц от 10 до 25 мкм снизилась с 59,2 до 13,4%, а доля частиц от 5 до 10 мкм возросла с 40,2 до 86,3%, что позволило улучшить фильтруемость топлива. Так, 0,5% раствор обработанного топлива в метаноле проходит через бумажный фильтр с пористостью 3 мкм практически без осадка, в то время как необработанное топливо оставляет осадок на фильтре.

Установлены наиболее эффективные режимы электроразрядного воздействия, при которых происходит гомогенизация и стабилизация среды, снижаются в два раза кинематическая вязкость и дисперсность твердых включений.

Оценка гомогенизации и стабилизации грубодисперсной гетерогенной системы (биотоплива) проводилась определением физико-химических свойств однородной среды, которые оставались неизменными при хранении биотоплива в закрытой таре более двух месяцев.

Таким образом, выполненные исследования подтвердили принципиальную возможность использования электроразрядного воздействия для необратимых изменений свойств высоковязкой среды (биотоплива), ее гомогенизации и стабилизации без изменения химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А. Избранные труды. В 2 т. М., 1978.
2. Жуков И.И. Коллоидная химия. Суспензии. Т. 1. Л., 1949.
3. Крайт Г.Р. Наука о коллоидах. В 2 т. / Пер. с англ. / Под ред. В.П. Мишена. М., 1955.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 1982.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхности / Пер. с англ. / Под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. М., 1979.
6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967.
7. Клейтон В. Эмульсии / Пер. с англ. / Под ред. П.А. Ребиндера. М., 1960.
8. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М., 1988.
9. Зубрилов С.П., Селивестров В.М., Браславский М.И. Ультразвуковая кавитационная обработка топлив на судах. Л., 1988.
10. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М., 1983.
11. Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П. Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
12. Сизоненко О.Н., Колмогорова Р.П., Тафтай Э.И. и др. Влияние высоковольтного электрического разряда в растворах ПАВ на их моющее и ингибирующее действие // Нефтяное хозяйство. 2003. № 2. С. 53–55.
13. Сизоненко О.Н. Синергетический эффект в изменении фильтрационных характеристик пористых насыщенных жидкостью сред при электроразрядном воздействии // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. Днепропетровск, 2003. Вып. 42. С. 173–186.
14. Государственные стандарты Союза ССР. Нефтепродукты. Методы испытания: Сборник в 2 ч. М., 1987.

Поступила 17.05.04

Summary

The technique and results of experimental researches of electric discharge influence on high viscosity media (biofuel), its homogenization and stabilization without change of chemical properties of environment are reported.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.Н. Корлэтяну, А.В. Тросиненко, Е.А. Дудник

АППАРАТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУР ГОЛОВНОГО МОЗГА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЖИВОТНЫХ

*Молдавский государственный университет
ул. М. Когэлничану, 65а, Кишинев, MD–2009, Республика Молдова*

Введение

Исследования функций головного мозга являются сложнейшей научной проблемой, решение которой невозможно без применения ряда специальных методов [1–3]. Особое место среди них занимает стереотаксический, (стереотаксис, нейронавигация), представляющий не только эффективный методический подход изучения центральной нервной системы [4], но и научное направление новой [5], стремительно развивающейся науки нейробиологии [6, 7]. Применение стереотаксического метода в экспериментальной [8] и клинической [9] практике предусматривает использование электрического тока, который в зависимости от силы и длительности его воздействия может вызывать стимуляцию или термическое разрушение нервной ткани [10].

В физиологии разрушение исследуемой структуры головного мозга часто используют для изучения возможного участия нервных образований центральной нервной системы в регуляции соматических и вегетативных функций, а также организации поведения [11].

Теоретический анализ

Деструкция мозговых образований основывается на действии физических факторов различной природы и может осуществляться посредством: механического разрушения [12]; ультразвукового воздействия [13]; локальной криодеструкции [14]; локального радиоактивного облучения [15]; микроионофореза нейротоксинов [11]; электрического тока постоянного напряжения [16]; напряжения высокой частоты [17].

Несмотря на разнообразие методов, все они имеют следующие общие черты: применение предусматривает использование стереотаксического метода, обеспечивающего точный доступ к заранее выбранной мозговой структуре, сочетающегося с минимальной травматизацией соседних образований, кровеносных сосудов и костей черепа; конечной целью всех видов разрушения является получение локальной деструкции строго определенной области головного мозга.

Сравнение технической сложности и эффективности указанных методов показало, что в экспериментальной практике наиболее простым, доступным и надежным методом получения локальных повреждений мозга является электролитическое разрушение [11].

Его эффект основан на способности постоянного электрического тока, пропускаемого через имплантированный в головной мозг электрод, вызывать электролиз меж- и внутриклеточной жидкости нервных клеток и нагрев нервной ткани, контактирующей с электродом [18]. Известно, что необратимые морфофункциональные изменения обнаруживаются при повышении температуры выше 45°C [19, 20], что связано с коагуляцией белка [21].

Прохождение тока через определенную область нервной ткани головного мозга вызывает выделение тепла, которое пропорционально электрическому сопротивлению нервной ткани, контактирующей с электродом, квадрату плотности тока, проходящего через область контакта электрод–мозг, а тепловой эффект зависит и от времени действия [11, 18].

Однако в ходе электролиза происходит неконтролируемое изменение электрического сопротивления в области электрод–нервная ткань, обусловленное: физико-химической гетерогенностью нервной ткани [22], которая обуславливает различное сопротивление электрическому току, а значит, неравномерный повреждающий эффект в области электрод–нервная ткань; изменением состава элек-

тролита (тканевая и клеточная жидкости); выделением газа (кислорода в случае анодного электролиза); появлением окислов в активной части макроэлектрода.

Следствием этих причин является неуправляемое изменение силы электрического тока во время разрушающего воздействия, что приводит к образованию области электролитического разрушения нервной ткани непредсказуемой формы и трудно контролируемых размеров. Получаемая в таких условиях область деструкции может затрагивать не только выбранную часть мозга, но и прилегающие образования, что естественно скажется как на результате эксперимента, так и его воспроизводимости.

При электролитическом разрушении структур головного мозга используются промышленные источники постоянного тока со стабилизацией по напряжению, тогда как необходимо стабилизировать электрический ток. Стабилизация электрического тока необходима для того, чтобы заряд, перемещаемый за единицу времени через границу электрод–нервная ткань, вызывал определенную степень повреждения, зависящую от продолжительности действия и силы тока деструкции, заданные исследователем. Таким образом, с учетом явных методических недостатков лабораторных источников постоянного тока, их использование в экспериментальной практике в установках для электрокоагуляции нецелесообразно.

Материалы и методы

В связи с этим был разработан и испытан в экспериментах на белых лабораторных крысах прибор для электрокоагуляции, обладающий следующими техническими характеристиками: стабилизация тока деструкции в нескольких режимах (1, 2 и 3 мА); плавное возрастание (уменьшение) силы тока со скоростью 0,25 мА/с при включении (отключении) рабочего напряжения; возможность установки времени действия тока с помощью таймера, который позволяет выбирать продолжительность коагуляции с точностью до 0,01 с в диапазоне 0,01–999,99 с; индикация силы тока и времени его действия; напряжение питания 220 В (50 Гц); потребляемая мощность 10 В·А; масса 1,5 кг; размеры основного блока 195×105×65 мм и пульта управления 150×90×30 мм.

Блок-схема прибора для нейроэлектрокоагуляции представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема нейроэлектрокоагулятора

При включении аппарата в сеть блок питания обеспечивает электрической энергией все компоненты прибора за исключением стабилизатора постоянного тока. Разрушающий электрод, соединенный с выходом стабилизатора постоянного тока, при помощи стереотаксического аппарата вводят в головной мозг. Переключателем режима стабилизатора постоянного тока устанавливают ток деструкции, зависящий от размеров разрушаемой структуры. На пульте управления выставляется продолжительность действия тока разрушения, отображаемая на цифровом индикаторе. После нажатия кнопки Пуск, расположенной на пульте управления, цифровой индикатор отображает обратный отсчет запрограммированного времени. Одновременно с этим управляющее напряжение поступает на блок коммутации, который осуществляет следующие функции: обеспечивает подведение электрического тока к стабилизатору постоянного тока, плавное изменение тока в начале и после периода разрушающего воздействия, отключение питания от стабилизатора постоянного тока по сигналу с пульта управления. Стабилизация электрического тока, проходящего через вживленный в мозг электрод, выполняется стабилизатором постоянного тока, который способен поддерживать заданный рабочий режим (сила тока 1, 2 и 3 мА) при изменении сопротивления нервной ткани от 0 до 18 кОм.

Эксперименты проведены на 16 крысах – самцах массой 200–250 г разводки питомника Академии медицинских наук России Рапполово. Животных до и после операции содержали в стандартных условиях вивария [23].

Операцию имплантации электродов проводили под нембуталовой анестезией (40 мг/кг, внутривенно) согласно рекомендациям [24, 25] с использованием стереотаксической установки СЭЖ-3 в нашей модификации [26]. Координаты исследуемых структур определяли по стереотаксическому атласу мозга белой крысы [27]. Принимая во внимание форму и размеры дорсальных према-

миллиарных ядер гипоталамуса (*Nucleus praemamillaris dorsalis*), определены следующие координаты, позволяющие расположить активный участок электрода приблизительно в центре структуры: $AP = -1,0$; $L = 0,5$; $H = 9,7$.

Разрушающий электрод изготавливали из платиновой проволоки диаметром 100 мкм, покрытой двойной лаковой изоляцией [18, 24]. Активную часть электрода освобождали от изоляции на расстоянии, соответствующем среднему вертикальному размеру ядра. Индифферентный электрод из нержавеющей стали во время операции фиксировали на левой задней конечности.

Для получения очагов разрушения электрокоагуляцию проводили посредством платинового электрода, соединенного с положительным полюсом аппарата (премамиллярное ядро гипоталамуса правого полушария) или источника постоянного тока (премамиллярное ядро гипоталамуса левого полушария).

Для определения локализации электролитических повреждений и оценки размеров и формы области деструкции осуществляли гистологический контроль. На 10–12-й день после проведения операции крысы декапитировали под глубокой нембуталовой анестезией. После декапитации мозг извлекали из черепа и фиксировали его в 10% формалине с содержанием 3% сахарозы. Через 48–72 часа на микротоме с замораживающим столиком изготавливали серийные фронтальные срезы головного мозга толщиной 100 мкм, которые сравнивали с картами стереотаксического атласа мозга крысы.

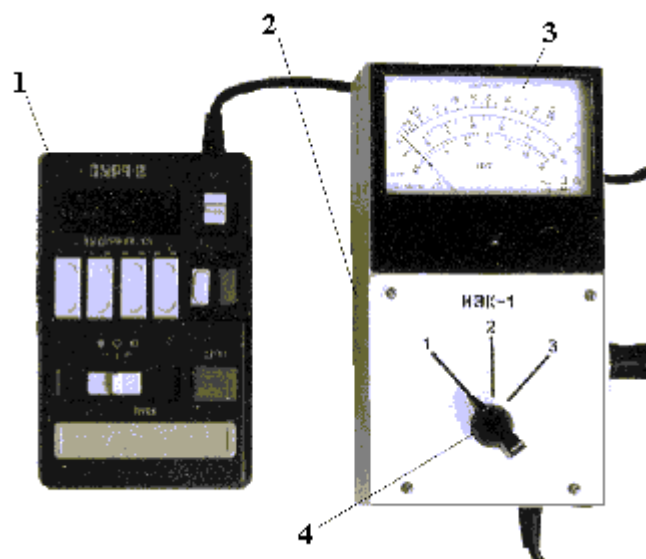


Рис. 2. Внешний вид электрокоагулятора: 1 – пульт управления; 2 – основной блок; 3 – индикатор тока деструкции; 4 – регулятор тока деструкции

Результаты и их обсуждение

Для проверки эффективности действия осуществлена серия операций электролитического разрушения подкорковых структур мозга белых крыс при помощи разработанного аппарата (рис. 2). Для сравнения результатов в этих же целях использовался источник постоянного тока Б5–50А.

Результаты разрушения показаны на рис. 3. Зона разрушения слева, произведенная разработанным аппаратом (сила тока 1 мА, продолжительность действия 20 с), обладала практически правильной формой, охватывающей область премамиллярного дорсального ядра гипоталамуса, тогда как область электрокоагуляции справа (произведена источником постоянного тока Б5–50А с такими же параметрами) представлена областью с неправильным контуром, охватывающей не только дорсальное премамиллярное ядро гипоталамуса левого полушария, но и частично заднее гипоталамическое ядро (*Nucleus posterior hipotalami*), вентральное премамиллярное ядро гипоталамуса (*Nucleus praemamillaris ventralis*), а также белое вещество гипоталамической области. Следовательно, исключение вариабельности суммарного количества электричества, доходящего до разрушаемой структуры за счет стабилизации тока независимого от неизбежного для процесса электролиза изменения сопротивления нервной ткани, позволило осуществить контролируемую деструкцию заранее выбранного образования мозга при минимальном повреждении соседних подкорковых структур.

Разрушение структур головного мозга током различной силы (1, 2 и 3 мА), но одинаковой длительности (20 с) выявило зависимость величины области разрушения нервной ткани от силы тока. Следует отметить, что использование аппарата обеспечивало правильную форму очага разрушения

независимо от силы тока. При осуществлении электрокоагуляции с использованием источника постоянного тока Б5–50А оказалось, что увеличение силы тока способствовало неконтролируемому увеличению области разрушения структур головного мозга.

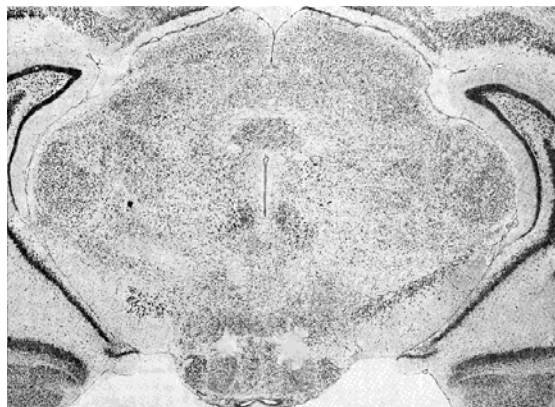


Рис. 3. Фотография среза головного мозга белой крысы (слева – зона разрушения электрокоагулятором, справа – лабораторным источником питания Б5–50А)

Электрокоагулятор применялся для проведения электролитической деструкции различных гипоталамических структур [28].

Аппарат для проведения электрокоагуляции представлен на выставках, проводимых в рамках Научной студенческой конференции МолдГУ 2001 и 2002 гг., а также на выставке "Infoinvent-2001" MOLDEXPO в Кишиневе и "Infoinventica 2002" в Яссах. Кроме того, аппарат прошел сертификацию в Государственном агентстве по защите авторских прав Республики Молдова AGEPI и признан соответствующим промышленному образцу [29].

Выводы

Стабилизация тока деструкции в нескольких режимах (1, 2 и 3 мА) обуславливает возможность применения прибора в опытах на лабораторных животных не только мелких, но и крупных размеров, а значит, делает его универсальным. Прибор обеспечивает при включении плавное возрастание силы тока от 0 до заданной величины и обратный процесс при выключении со скоростью 0,25 мА/с, что предотвращает тетанические сокращения скелетных мышц животного, вызывающие смещение электрода. Выбор времени с помощью встроенного таймера позволяет устанавливать продолжительность разрушающего воздействия с высокой точностью. Индикация силы тока и времени его воздействия позволяет контролировать ход эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буреш Я., Бурешова О., Хьюстон Дж. П. Методики и основные эксперименты по изучению мозга и поведения. М., 1991.
2. Marshall L.H., Magoun H.W. Discoveries in the Human Brain. Totowa, 1998.
3. Finger S. Minds Behind the Brain: A History of the Pioneers and Their Discoveries. New York, 2000.
4. Меццерский Р.М. Стереотаксический метод. Применение в эксперименте и клинике. М., 1961.
5. Аничков А.Д., Полонский Ю.З., Камбарова Д.К. Стереотаксическое наведение: теория и опыт клинического применения ЭВМ-методики. Л., 1985.
6. Шеперд Г. Нейробиология. Т. 1. М., 1987. С. 21 – 34.
7. Виноградова О.С. Нейронаука конца второго тысячелетия: смена парадигм. Журнал высшей нервной деятельности. 2000 г. Т. 50. № 5. С. 743 – 774.
8. Абраков Л.В. Основы стереотаксической нейрохирургии. Л., 1975.
9. Лихтерман Б.П. Пути развития и центры российской нейрохирургии: от хирургической неврологии к неврологической хирургии // Нейрохирургия. 1999. № 1. С. 68 – 76.
10. Кандель Э.И. Функциональная и стереотаксическая нейрохирургия. М., 1981.
11. Ноздрачев А.Д., Поляков Е.Л., Гнетов А.В. Исследование функций головного мозга: Некоторые современные методы. Л., 1987.
12. Muracami M., Tanaka K., Greer M.A., Mori M. Anterior pituitary type II thyroxine 5'deiodinase activity is not affected by lesions of the hypothalamic paraventricular nucleus which profoundly depress pituitary thyrotropin secretion. // Endocrinology. 1988. V. 123. № 3. P. 1676 – 1681.

13. Francis R.L. The Illustrated Almanac of Science Technology and Invention. New York: Plenum Press. P. 123 –145.
14. Беленков Н.Ю. Принцип целостности в деятельности мозга. М., 1980.
15. Линденбраден Л.Д., Лясс Ф.М. Медицинская радиология. М., С. 66 – 93.
16. Yamada M., Mori M. Alteration by thyroid hormone of TSH in the rat median eminence: role of the hypothalamic paraventricular nucleus // Exp. and Clin. Endocrinology. 1989. V. 93. № 1. P. 104 – 110.
17. Taylor T., Weintraub B.D. Altered thyrotropin (TSH) carbohydrate structures in hypothalamic hypothyroidism corrected in vivo TSH releasing hormone administration // Endocrinology. 1989. V. 125. № 4. P. 2198 – 2203.
18. Фролов А.А., Манянин И.И., Фомин Б.А. Оценка теплового действия тока на мозг при его раздражении вживленным электродом // Физиологический журнал СССР. 1976. Т. 62. № 11. С. 1602 – 1607.
19. Плонси Р., Барр Р. Биоэлектричество: Количественный подход. М., 1991.
20. Манянин И.И., Фомин Б.А., Фролов А.А. Параметры электрической стимуляции мозга, приводящие к минимальному тепловому повреждению его ткани // Физиологический журнал СССР. 1980. Т. 66. № 3. С. 430 – 432.
21. Кучеренко Н.Е., Бабенюк Ю.Д., Васильев А.Н. и др. Биохимия. Киев, 1988.
22. Ковбаса С.И. Количественная оценка термокоагуляционного эффекта при электростимуляции. // Физиологический журнал СССР. 1982. Т. 68. № 6. С. 826 – 829.
23. Лоскутова З.Ф. Виварий. М., 1980.
24. Кратин Ю.Г., Гусельников В.И. Техника и методики электроэнцефалографии. Л., 1971.
25. Черкес В.А., Олешко Н.Н., Ваколюк Н.И., Луханина Е.П. Физиология головного мозга. Киев, 1976.
26. Корлэтяну А.Н., Спиваченко Д.Л. Приспособление к головке стереотаксической установки СЭЖ-3 // Журнал высшей нервной деятельности. 1983. Т. 28. № 6. С. 421 – 423.
27. Pellegrino L.J., Pellegrino A.S., Cushman A.J. A Stereotaxic Atlas of The Rat Brain. New York, 1979.
28. Тросиненко А.В., Корлэтяну А.Н., Ткач М.Л. Усовершенствование некоторых методов изучения регуляции функции щитовидной железы // Conferința științifică studentească. Ediția a VI-a, dedicată Zilei USM. Chișinău, 2001.
29. Certificat de înregistrare a modelului de utilitate. CI.⁷: A 61 B 17/32. BOPI № 3/2003 Model de utilitate. № 69. P. 69.

Поступила 10.08.04

Summary

The article contains results of the device usage, which make it possible to destroy brain structures under experimenter's manage. Apparatus produced by us while anodic electrolysis is performed provides further: 1) slow growing of electric current's intensity (0.25 mA/s) until necessary value is reached; 2) electric current stabilization at all regimes (destruction current 1, 2 and 3 mA) independent of changeable resistance of nervous tissue in the range of 0 – 18 kOhm; 3) slow decreasing of electric current (0.25 mA/s) from set up value until zero when destruction is over.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

В.И. Курец, Э.Н. Таракановский, Г.П. Филатов, А.Ю. Юшков

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ГЕНЕРАТОРА ИМПУЛЬСОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОНАБИВНЫХ СВАЙ

*НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете,
пр. Ленина, 2А, г. Томск, 634050, Россия*

Использование свайных фундаментов в строительстве определяется их высокой несущей способностью, технологичностью и экономической эффективностью. Наиболее широко применяются забивные сваи, которые изготавливаются на предприятиях стройиндустрии и погружаются в грунт различными способами. Однако применение забивных свай в ряде случаев нецелесообразно или практически невозможно. К таким случаям относятся сооружение фундаментов на площадках со сложными геотехническими условиями строительства вблизи существующих зданий и сооружений, в которых могут возникнуть недопустимые деформации элементов несущих конструкций, или при различных ремонтных работах в стесненных по высоте помещениях. Особо следует отметить работы по укреплению фундаментов при реконструкции и ремонте зданий и сооружений, где использование забивных свай практически невозможно, например, при реконструкции ветхого жилого фонда, общая доля которого в стране значительна. В указанных случаях используют набивные сваи, которые изготавливают непосредственно на строительной площадке. Все виды таких свай (буронабивные, набивные, инъекционные и др.) имеют основной недостаток, который связан с их качеством. Учитывая постоянный рост объема использования набивных свай в строительстве, разработка методов улучшения их качества является актуальной проблемой. Одним из наиболее перспективных методов улучшения качества набивных свай является электрогидравлический [1], который позволяет формировать геометрию сваи (уширение ее в основании и по длине, уплотнение грунта под пятой сваи и по боковой поверхности) и соответственно значительно увеличивать ее несущую способность. Сваи, изготовленные таким способом, получили название электронабивных и обладают повышенной несущей способностью, высокой технологичностью процесса и лучшими экономическими показателями расхода бетона по сравнению со сваями, изготавливаемыми традиционными способами.

Основной проблемой электрогидравлического способа создания набивных свай является формирование сквозного локального канала импульсного электрического разряда в бетонном растворе с относительно высокой удельной электропроводностью ($\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). В настоящее время практически все установки для создания электронабивных свай обеспечивают «тепловую» форму пробоя рабочего промежутка, характеризуемую образованием парогазового пузыря или цепочки пузырей в межэлектродном промежутке, перекрывающих по мере их роста основную или всю часть промежутка. Впоследствии происходит электрический пробой парогазовой системы с образованием локального канала разряда. При этом большая часть энергии импульса затрачивается на образование парогазового чехла. Кроме того, наличие газовой фазы в растворе приводит к значительной диссипации энергии ударной волны и импульсов давления от парогазовой полости, в которую вырождается канал разряда после окончания в нем электрических процессов. Для компенсации потерь, связанных с образованием парогазовой системы, энергию приложенного импульса увеличивают до 100 кДж. Вместе с тем высокий уровень энергии в импульсе приводит к соответствующему увеличению массогабаритных характеристик источника импульсов, а также к резкому сокращению срока службы электродных систем. Особенно это относится к изолятору по-

тенциального электрода, находящемуся в условиях совместного воздействия высокого напряжения и мощных ударных нагрузок. Недостатки способа производства электронабивных свай могут быть устранены при переходе от «теплого» способа формирования локального канала разряда к «электротепловому». Это позволяет существенно уменьшить непроизводительные потери энергии при изготовлении свай и соответственно на порядок снизить запасаемую энергию в источнике импульсов.

Ключевым моментом для организации «электротеплого» пробоя разрядного промежутка является выбор требуемых параметров генератора импульсов и размеров рабочего промежутка, которые обеспечивали бы уменьшение потерь в предпробивной стадии развития разряда при сохранении необходимых ударных нагрузок в бетонном растворе и в окружающем грунте. Основными параметрами, определяющими процессы в электрогидравлической технологии, являются: амплитуда импульса напряжения U_0 , энергия запасаемая в генераторе W_0 , индуктивность L и разрядная емкость C рабочего контура, а также длина рабочего промежутка между потенциальным и заземленным электродами l_0 . Амплитуда высоковольтного импульса U_0 определяется условием обеспечения «электротеплого» характера пробоя рабочего промежутка, а ее максимально допустимая величина ограничена надежностью работы изоляции вблизи разрядного промежутка. Известно [2], что минимальный уровень напряжения, обеспечивающий «электротепловой» характер пробоя жидкостей при известных характерных размерах диаметра свай, составляет 30 кВ. Таким образом, рекомендуемый уровень амплитуды высоковольтного импульса следует выбирать равным этому значению.

Наиболее эффективной конфигурацией электродной системы является стержень – плоскость. Расчет оптимальной длины рабочего промежутка такой электродной системы при известной амплитуде напряжения можно осуществить с использованием выражения [3]:

$$l_0 = 0,04 \cdot \frac{U_0}{\sqrt{A}} \cdot \sqrt[4]{LC}, \text{ [м]}, \quad (1)$$

где U_0 – амплитуда напряжения [В], $A = 2,5 \cdot 10^4$ [В²·с/м] – искровая постоянная [2], L [Гн], C [Ф] – индуктивность и емкость разрядного контура. При $U_0 = 30$ кВ, $L = 15$ мкГн, $C = 10$ мкФ оптимальное значение l_0 составляет ~ 30 мм. Указанная длина рабочего промежутка является оптимальной, поскольку обеспечивает как необходимую напряженность поля у потенциального электрода, при которой реализуется «электротепловой» характер пробоя бетонного раствора, так и деление энергии импульса между энергией ударной волны и парогазовой полости (ПГП) в пропорции 1:1. Здесь следует отметить, что хотя соотношение вкладов ударных волн и давления при расширении ПГП в процессе увеличения диаметра скважины однозначно не определено [4, 5], авторы придерживаются модели, в которой роль этих двух процессов одинаково важна. По нашим представлениям, ударная волна создает в окружающем скважину грунте напряженное состояние, приводящее к разрушению его структуры, а давление от ПГП обеспечивает заполнение бетоном ослабленную зону.

Для выбора оптимальной энергии единичного импульса необходимо установить связь между параметрами импульса и давлением в канале разряда P_m , которое определяет все динамические характеристики в рассматриваемой системе. Величину P_m можно приблизительно определить согласно выражению [3]:

$$P_m = \frac{2}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{\rho(\gamma - 1)}{\pi l_0}} \cdot (W_0 - W_n) \cdot \eta, \quad (2)$$

где ρ – плотность бетонного раствора; γ – показатель адиабаты (для бетона $\gamma \geq 1,26$); $\tau \sim 2\pi \sqrt{LC}$ – длительность периода колебаний разрядного тока в контуре, W_n – потери энергии на стадии формирования локального канала разряда, η – КПД разрядной цепи. Величина емкости C определяется необходимой энергией импульса, а индуктивность L – конструкцией генератора, индуктивностью конденсаторов и длиной передающего импульс тракта. В условиях создания электронабивных свай длиной до 10 м возможно добиться значения $L \approx (10 - 15)$ мкГн.

По величине давления в канале разряда P_m при известных акустических характеристиках бетонного раствора и грунта и известном расстоянии от канала разряда R_i можно определить временную зависимость давления на фронте ударной волны $P_\phi(t)$ в этой точке [6]:

$$P_\phi(t) \approx 0,06 P_m \cdot \left(\frac{l_0}{R_i}\right)^2 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \cdot \sigma \cdot [T - t], \quad (3)$$

где $t = R_i / a_0$ – текущее время, a_0 – скорость звука в бетонном растворе (приблизительно 1500 м/с), θ – характерное время уменьшения функции $P_\phi(t)$ в e – раз, $\sigma [T - t]$ – разрывная функция, определяющая бросок давления при подходе фронта ударной волны к точке R_i . На границе раздела сред бетонный раствор–грунт ударная волна разделяется на две составляющие: отраженную и преломленную. Амплитуду давления в преломленной волне можно оценить как [6]:

$$P_{\phi_2} \sim P_{\phi_1} \cdot \frac{2\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}, \quad (4)$$

где λ_1 – акустическая жесткость бетонного раствора; λ_2 – акустическая жесткость грунта.

Динамика ПГП и поле давлений в окружающей среде применительно к несжимаемым средам достаточно хорошо изучены [7]. Распределение давления P_{Ri} в зависимости от расстояния определяется выражением:

$$P_{Ri} = \frac{r}{R_i} \cdot \left[P_m \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3\gamma} + \frac{1}{2} \cdot P_m \right] - P_0 - P_{cm.б}, \quad (5)$$

где P_0 – атмосферное давление, $P_{cm.б}$ – гидростатическое давление столба бетонного раствора, r – средний радиус ПГП на стадии расширения, P_m – максимальное начальное давление в ПГП, R_i – текущий радиус, r_0 – радиус канала разряда перед его расширением за счет испарений стенки канала разряда. Принимая $r = 0,1$ мм, а $r/r_0 \approx 0,2 - 0,25$, выражение (5) можно представить в виде

$$P_{Ri} = \frac{0,2}{2R_i} \cdot P_m - P_0 - P_{im.д}. \quad (6)$$

Система уравнений (2)–(4), (6) позволяет рассчитать величины давлений как функции параметров контура, энергии импульса и текущего расстояния. Для оценки увеличения диаметра скважины можно воспользоваться выражением для модуля сжимаемости грунта E , которое используется при испытании грунтов методом штампа [8]:

$$E = (1 - \mu^2) \cdot \omega \cdot d \cdot \frac{\Delta P}{\Delta h}, \quad (7)$$

где μ – коэффициент Пуассона ($\mu \sim 0,3$); ω – безразмерный коэффициент, принимаемый 0,8; d – диаметр штампа, см; ΔP – приращение давления на прямолинейном участке зависимости осадки грунта от нагрузки, Па; Δh – глубина осадки грунта, см. В рассматриваемом случае поверхность «штампа» представляет собой цилиндр с высотой, равной длине канала разряда l_0 , и радиусом, определяемым как расстояние от канала разряда до границы «бетон – грунт» R_i , который дискретно изменяется после подачи импульса по мере расширения ствола скважины за счет приложенных ударных нагрузок. При таком подходе поверхность «штампа» после приложения i -го импульса составит $S_i = 2\pi \cdot R_i \cdot l_0$, а после $(i + 1)$ импульса – $S_{i+1} = 2\pi \cdot (R_i + \Delta R_i) \cdot l_0$, где ΔR_i – увеличение текущего радиуса скважины под действием давления от ПГП, которое можно определить из выражения (6), считая, что $(rP_m/2R_i) \gg P_0^*$, где r – радиус канала разряда. В этом случае выражение (7) можно представить в виде

$$E = \frac{0,5 \cdot (1 - \mu^2) \cdot \omega \cdot 2\pi \cdot R_i \cdot l \cdot r \cdot P_m}{2\pi \cdot l \cdot R_i \cdot \Delta R_i} = \frac{(1 - \mu^2) \cdot \omega \cdot P_m \cdot r}{\Delta R_i}. \quad (8)$$

С учетом всех численных коэффициентов увеличение радиуса скважины от i -го импульса можно оценить как

$$\Delta R_i = \frac{0,7 \cdot P_m \cdot r}{E^* \cdot N_i}, \quad (9)$$

где N_i – порядковый номер приложенного импульса.

Общее изменение радиуса скважины при приложении N_i импульсов может быть рассчитано как сумма последовательных изменений от каждого импульса:

$$\sum_1^n \Delta R_i = \sum_1^n \frac{0,7 \cdot P_m \cdot r}{E^* \cdot N_i}. \quad (10)$$

Использование выражения (10) при известном давлении в канале разряда возможно при определении модуля сжимаемости грунта E^* , то есть с учетом предварительного разрушения скелета грунта за счет ударной волны. Следует отметить, что вопрос выбора модуля сжимаемости требует отдельного рассмотрения, так как глубина и предварительное разупрочнение скелета грунта ударной волной изменяют его значение. Для песков с влажностью (7–10)% можно принять $E^* \approx 1,5 \cdot 10^7$ Па [8]. Таким образом, задав требуемое изменение радиуса скважины, свойства грунта и используя практически не изменяемые параметры разрядного контура (U_0, L, l_0), можно определить величину P_m , а затем по выражению (2) определить необходимую энергию импульса.

Расчеты для песчаного неводонасыщенного грунта показали, что возможно изменение радиуса скважины диаметром 10 см в два раза на глубине (6–7) м при подаче 6 импульсов с энергией 4,5–5,0 кДж. Расчетные значения увеличения ΔR_i при указанных выше параметрах представлены в табл. 1.

Таблица 1.

N_i	1	2	3	4	5	6
$\Delta R_i, \text{ см}$	1,86	0,93	0,62	0,46	0,37	0,31

Для проверки корректности предложенной выше методики расчета были проведены эксперименты по созданию электронабивных свай на специальном стенде, который был оборудован датчиками давления для имитации глубины погружения сваи и маркерами, позволяющими оценивать изменение диаметра скважины. Генератором импульсов являлся генератор импульсных токов с выходным напряжением импульса 30 кВ и энергией в импульсе 4,5 кДж. В качестве грунта использовался песок влажностью 9%, который утрамбовывался послойно, а сверху прикладывалось давление, имитирующее глубину скважины 7 м. Бетонную смесь изготавливали из цемента, воды, песка и гелеобразующей добавки для связывания воды. В качестве вяжущего использовали цемент Топкинского завода (Россия) марки М400. Водоцементное соотношение составляло 0,7, количество добавки для связывания воды – 0,02% от объема бетонного раствора, соотношения цемент–песок достигало 1/3.

Эксперименты проводились в следующей последовательности: в подготовленный грунт с отверстием, имитирующим скважину, заливалась бетонная смесь и опускался рабочий снаряд, на который подавался импульс, затем по положению маркеров определялось изменение формы бетонного столба, добавлялся бетонный раствор и процесс повторялся. Результаты эксперимента и расчета по изменению формы бетонного столба от числа поданных импульсов представлены на рис. 1. После обработки полученная свая затвердевала в течение семи суток, затем извлекалась из грунта. Фотографии контрольного образца сваи и сваи, полученной после обработки электрическими разрядами, представлены на рис. 2.

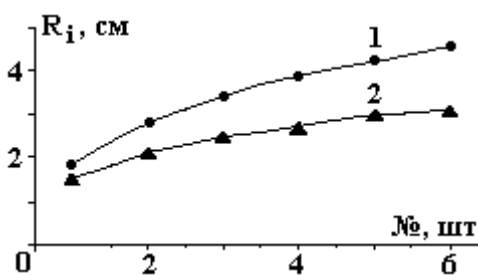


Рис. 1. Зависимость приращения радиуса сваи от числа импульсов.
1 – расчетные, 2 – экспериментальные данные

Как следует из представленных результатов, электронабивная свая в зоне обработки увеличилась в диаметре приблизительно в два раза по сравнению с контрольной, что должно несомненно привести к увеличению ее несущей способности. Следует отметить удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений изменения радиуса скважины при ее обработке электрическими разрядами, что является подтверждением корректности использования предложенной методики проведения расчета параметров генератора импульсов для оценок изменения диаметра электронабивных свай в процессе их изготовления.

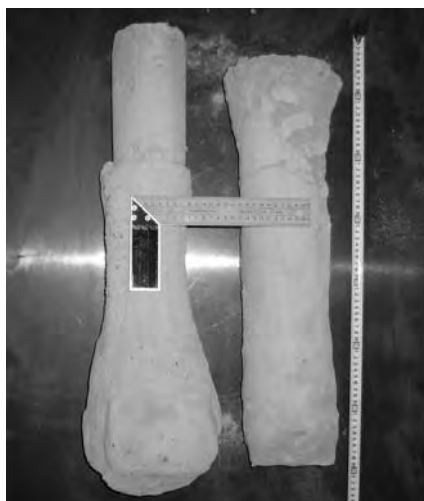


Рис. 2. Набивные сваи (слева – электронабивная, справа – контрольная)

В качестве заключения можно отметить следующее.

Предложены методика расчета параметров импульса и результаты воздействия ударных нагрузок на грунт и бетонный раствор при электрогидравлическом способе изготовления свай. Результаты расчетов удовлетворительно совпадают с данными, полученными экспериментально. Методика расчета может быть применена для оценок воздействия в других электрогидравлических процессах с использованием разрядов в несжимаемых жидких средах.

В результате оптимизации параметров электрогидравлической установки возможно существенное уменьшение энергии в приложенном к разрядному промежутку импульсе по сравнению с энергией в импульсе в используемых установках для создания электронабивных свай при сохранении тех же несущих характеристиках свай.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балохин Б.В., Джантимиров Х.А. Новые электроразрядные технологии в геотехническом строительстве // ОФМГ. 1998. № 4, 5. С. 47–52.
2. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
3. Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П. Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
4. Семушкина А.А. Экспериментальное обоснование основных параметров технологического процесса импульсного уплотнения водонасыщенных грунтов при строительстве: Дис. канд. техн. наук: М., 1968.
5. Хлюпина Л.П. Физические процессы в песчаных водонасыщенных грунтах при высоковольтных разрядах: Дис. канд. техн. наук: М., 1967.
6. Яковлев Ю.С. Гидродинамика взрыва. Л., 1961.
7. Наугольных К.А., Рой М.А. Электрический разряд в воде. М., 1971.
8. Метелюк Н.С., Шишко А.Б., Соловьева А.Б., Грузинцев В.В. Сваи и свайные фундаменты. Киев, 1977.

Поступила 07.05.04

Summary

The paper presents the procedure of pulse parameters estimation according to given ground characteristic and data of the increase of a pile diameter as an effect of electrical discharge action. It was shown the considerable decrease of the required pulse energy in comparison with installations used nowadays for producing piles by electro-discharge stuffing.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

М.А. Фатыхов*, Р.Р. Шагапова**

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СРЕД, НАСЫЩЕННЫХ БИТУМНОЙ НЕФТЬЮ

*Башкирский государственный педагогический университет,
ул. Октябрьской революции, 3, Уфа-центр, 450000, Башкортостан, Россия

** Башкирский государственный университет,
ул. Фрунзе, 32, Уфа-74, 450074, Башкортостан, Россия

Степень и характер взаимодействия вещества и электромагнитного поля определяются как характеристиками данного поля (частота, величина напряженности электрического и магнитного полей), так и электродинамическими характеристиками материальной среды (наличием и образованием в среде объемных зарядов, протеканием токов, характером процессов поляризации и намагничивания), а также зависимостью этих характеристик от термогидродинамического состояния среды. В связи с этим в плане практического применения высокочастотного и сверхвысокочастотного электромагнитных полей большое значение имеет изучение электрических свойств пористых сред и насыщающих их жидкостей при различных термодинамических условиях.

Исследования диэлектрических свойств продуктивных пород представляют огромный интерес в практике разведки, проектирования, разработки нефтяных месторождений и добычи нефти [1]. В связи с этим проводились экспериментальные исследования диэлектрических параметров (относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$) образцов продуктивных пород в диапазоне частот 50 кГц – 50 МГц для ряда месторождений Республики Татарстан при различных термодинамических условиях.

Измерения ϵ' и $\text{tg } \delta$ выполнялись резонансным методом с помощью разработанного на базе куметра ВМ-311 устройства УДСК-1, позволяющего проводить исследования при 0–100°C и избыточном давлении 0–50 МПа [2]. Измерительная ячейка заполнялась трансформаторным маслом и градуировалась фотопластом марки 4Д. Точность измерения ϵ' и $\text{tg } \delta$ составляла 10–15%. Результаты исследований в диапазоне 0–5 МПа представлены в [3].

В настоящей работе описаны особенности ϵ' и $\text{tg } \delta$ при высоких давлениях. Результаты приведены на рис. 1 и 2.

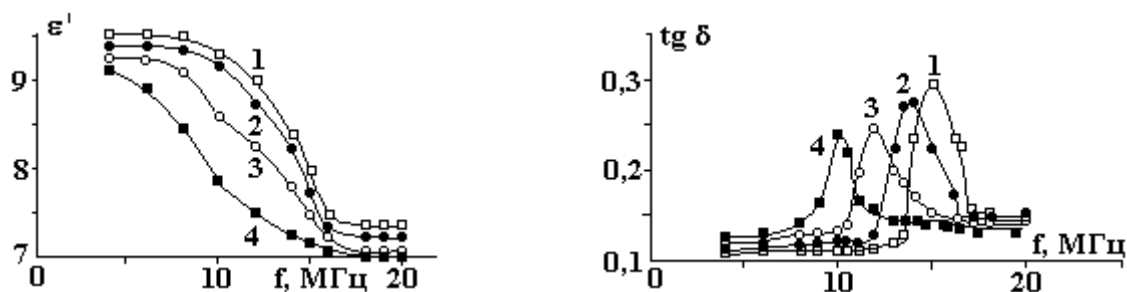


Рис. 1. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образца продуктивной породы Мордово–Кармальского битумного месторождения от частоты при различных давлениях, атм: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 120; 4 – 240

Как видно из рис. 1, при постоянной температуре $t = 20^\circ\text{C}$ увеличение давления приводит к

смещению максимумов тангенса угла диэлектрических потерь и более низким частотам. Таким образом, повышение давления вызывает увеличение времени релаксации. Давление не изменяет спектра времени релаксации, так как частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для различных давлений не отличаются по ширине максимума $\operatorname{tg}_m \delta$ для постоянной температуры. Из частотных зависимостей ϵ' , следует, что увеличение давления не только смещает максимум $\operatorname{tg}_m \delta$ к низким частотам, но и изменяет $\operatorname{tg}_m \delta$. Значения диэлектрической проницаемости также уменьшаются. Такая зависимость от давления характерна для диэлектриков с дипольно-групповыми процессами.

Из рис. 2 следует, что с повышением давления ϵ' сначала увеличивается, что объясняется улучшением контакта между электродом и образцом породы, воздушный зазор между которыми является дополнительной емкостью, последовательно подсоединенной к образцу. Устранение этой емкости с ростом давления приводит к увеличению емкости образца, а следовательно, и его диэлектрической проницаемости ϵ' , а также $\operatorname{tg} \delta$. При дальнейшем увеличении всестороннего давления значения диэлектрических параметров убывают.

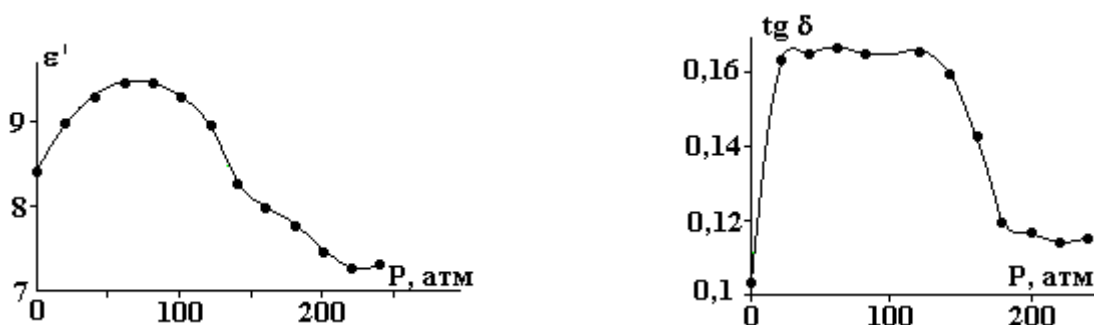


Рис. 2. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от всестороннего давления на образец продуктивной породы Мордово–Кармальского битумного месторождения при частоте 13,56 МГц и температуре 50 °С

По-видимому, это различие обусловлено действием температуры (на рис.2 данные соответствуют $t = 20^\circ\text{C}$) и частоты электромагнитного поля, вследствие этого и возникновением релаксационной поляризации, а также влиянием адсорбированной воды, находящейся в связанном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дахнов В.Н. Геофизические методы определения коллекторских свойств и нефтегазонасыщения горных пород. М., 1985.
2. Фатыхов М.А. Высокочастотная спектроскопия полярных диэлектриков. Уфа, 1998.
3. Шагапова Р.Р., Дыбленко В.П., Саяхов Ф.Л., Туфанов И.А. Экспериментальное исследование диэлектрических параметров продуктивных пород месторождения битумов. Уфа, 1982 / Деп. в ВИНТИ, № 2917-82.

Поступила 03.03.04

Summary

The results of experimental studies of dielectric properties of productive oil soils in a high-frequency band of electromagnetic oscillations at high temperatures and stresses are reported. It is found that the pressure increase results in both magnification of a relaxation time and non-monotonic variation of values of the maximum of tangent of dielectric losses and dielectric permittivity.

О МЕХАНИЗМЕ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ С ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

*Технологический Университет Саханд, Тебриз, Иран

**Институт физики национальной Академии наук Азербайджана,
пр.Г. Джавида, 33, Баку, AZ1143, Азербайджан

Вторичная ионная эмиссия (ВИЭ) с поверхности твердого тела, возникающая при бомбардировке поверхности ускоренными частицами, заключается в том, что часть распыления атомов покидает поверхность в заряженном состоянии. Более 20 лет наблюдается повышенный интерес к исследованию физических процессов, происходящих при ВИЭ. Это обусловлено, с одной стороны, широким применением данного явления для изучения процессов на поверхности и в объеме твердого тела, с другой – информация об этих процессах дает возможность проводить послойный анализ твердого тела.

Однако следует отметить, что проблема осуществления количественного анализа с помощью ВИЭ не решена. Это в первую очередь объясняется отсутствием законченной теории процесса ионообразования при взаимодействии бомбардирующей частицы с поверхностью. Существует большое число работ, где предложены различные модели механизма ВИЭ. В ряде случаев они хорошо объясняют экспериментальные результаты и применяются для количественной интерпретации масс-спектрометрических измерений [1, 2].

В основе современных механизмов ВИЭ лежит теория катодного распыления [3], согласно которой частица покидает поверхность в результате каскада столкновений. Однако вероятность вылета частицы в нейтральном или заряженном состоянии зависит от большого числа факторов, среди которых главным является электронное взаимодействие распыляемого атома с электронной подсистемой мишени. В более ранних работах в методе масс-спектрометрии вторичных ионов предложено использовать модель образования ионов в плазме, находящейся в состоянии локального термодинамического равновесия [4]. С физической точки зрения ее логичнее применить для определения коэффициента относительной чувствительности, получаемой с плазменными источниками ионов.

Ввиду чрезвычайной сложности процессов, ответственных за образование вторичных ионов в [5] в качестве первого приближения предложена квазиравновесная модель, предполагающая, что процессы, ведущие к разрушению твердого тела и образованию ионов, равновесны. В соответствии с этой моделью количество ионов элемента x в массовом спектре многозарядных ионов определяют по суммарному аналитическому сигналу $\sum N_k^{+z}$, где N_k^{+z} – количество ионов с зарядом $+z$. Тогда количество нейтральных атомов и коэффициент относительного выхода ионов χ зависят только от удельной (в расчете на 1 атом) энергии атомизации этого элемента D_{0x} и внутреннего стандарта $D_{0вн.см}$

$$\ln \chi_x = -\frac{D_{0x} - D_{0вн.см}}{kT_a},$$

где T_a – модельная температура атомизации, k – постоянная Больцмана.

Если же относительное содержание ионов с зарядом $Z \geq 2$ в массовом спектре не превышает 30%, вводят параметр-температуру ионизации T_i , так что

$$\ln \chi_x = -\frac{D_{0x} - D_{0вн.см}}{kT_a} - \frac{\varphi_x - \varphi_{вн.см}}{kT_i}, \quad (1)$$

где φ_x и $\varphi_{вн.см}$ – первые потенциалы ионизации элемента x и внутреннего стандарта.

С точки зрения количественного анализа заслуживает внимание возможность термодинамического механизма вторичных ионов (ВИ). Впервые этот механизм предложен для эмиссии ВИ из непроводящих материалов. Предполагалось существование равновесного распределения энергии между

атомами в бомбардирующей области, а процесс ионизации представлен в виде реакции диссоциации $M \rightleftharpoons M^+ + e$. Степень ионизации в этом случае вычисляется по формуле Саха–Эггерта

$$\alpha^+ = \left(\frac{2\pi m_m + m_e}{h^2} kT \right)^{3/2} \frac{B_m + B_e}{B_m} e^{-v_i/kT}, \quad (2)$$

где B – функция распределения, V_u – потенциал ионизации изолированного атома.

Интересные, с практической точки зрения, квантомеханические модели предложены в [5–7]. Основная задача, которую ставят перед собой авторы этой модели в отличие от термодинамической, заключается в выводе формулы, позволяющей найти величину вероятности ионизации P^+ , степень ионизации α^+ и коэффициент эмиссии вторичных ионов. Согласно этому механизму атомы, покидающие поверхность, в результате распыления ионами инертных газов (например, Ag^+) возбуждаются или превращаются в ионы посредством квантомеханических переходов. Для их описания принимается адиабатическое приближение, то есть при движении частицы от поверхности время непрерывного изменения электронного состояния от зонной структуры металла до изолированного атома намного больше времени электронного перехода. Вероятность такого перехода представлена выражением

$$R = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle \psi_f(r,t) | \partial V / \partial t | \psi_i(r,t) \rangle}{\Delta E(t)} \exp \frac{i\Delta E(t)}{\hbar} dt \right|, \quad (3)$$

где ψ_f и ψ_u – конечная и начальная волновые функции; $\partial V / \partial t$ – скорость изменения потенциала; ΔE – разность энергий между начальными и конечными состояниями. В случае ионизации $\Delta E = B_u - \phi$.

Наиболее хорошо согласуется с экспериментом формула для вычисления коэффициента ВИЭ

$$K^+ = 0,231 \frac{SA^{5/2}}{aM^{1/2}(V_i - \phi)^3}, \quad (4)$$

где S – коэффициент распыления по Зигмунду, A – энергия связи поверхностного атома, a – расстояние от поверхности.

Расчеты по определению степени ионизации и вероятности выхода ВИ, проведенные для различных систем частица – мишень, показали, что ни один из предложенных выше механизмов не согласуется с экспериментальными результатами. При сопоставлении рассчитанных по [8–10] значениях степени ионизации и вероятности выхода ВИ с экспериментальными получены расхождения, соответствующие 5–12. Это дало нам основание предложить несколько другой подход к объяснению вторичной ионной эмиссии на основе предложенного в [11].

Согласно этому механизму первичный ион (атом), взаимодействуя с поверхностью мишени, вызывает каскад столкновений, которые, распространяясь по твердому телу, передают момент движения атомом кристаллической решетки. Часть атомов кристаллической решетки, получившая моменты движения с вектором, направленным в сторону поверхности, может преодолеть силы связи с ней и вылететь в вакуум [12], подобно ионным ядрам. В результате эффекта многих тел электроны металла экранируют поле заряда, который возникает вокруг ионного ядра. Согласно [11], экранирующее поле движется вместе с ионами, оторвавшимися из решетки, образуя псевдоатом. При пересечении границы металл–вакуум часть экранирующих электронов отражается благодаря существованию на границе потенциального барьера. В результате появляется определенная вероятность распыления некоторых атомов в заряженном состоянии. Рассчитаем эту вероятность, принимая потенциал в металле $B_u = -(\phi + E_f + |B_a|)$, а в вакууме $B_2 = 2B_u$, где E_f – уровень Ферми. В [12] это выражение дано в виде

$$R^+ = \left| \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right|, \text{ где } \beta = \left| \frac{2V_i - \phi}{E_f + |V_a|} \right|.$$

Для конкретных расчетов можно принимать $B_a = -2B_u \cdot \exp[\lambda r_0]$, где $\lambda^2 = 4\pi^2 H(E_f)$ [$H(E_f)$] – плотность состояний на уровне Ферми.

Расчеты значений P^+ для некоторых металлов представлены в таблице 1. Здесь же приведены экспериментальные данные относительных выходов вторичных ионов для этих же мишеней, бомбар-

дируемых ионами аргона с энергией 5 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см² при перпендикулярном падении первичного пучка. Значение относительного выхода определялось как отношение интенсивности вторичных ионов J^+ к первичным. Как видно из таблицы, довольно большое расхождение рассчитанных и экспериментальных значений относительных выходов ионов из металлов наблюдается для механизмов [8, 10, 11, 14].

Удовлетворительное совпадение с расчетным получено для металлов Mg, Ti, Fe, Ni, Cu, Ag и Ta. Наиболее сильное расхождение (более двух порядков) характерно для Al и Cu, которое обусловлено, по-видимому, большим коэффициентом распыления этих металлов.

В ряде работ (например, [13]) предлагается модель, именуемая кинетической эмиссией ВИ, основанной на образовании возбужденных состояний атомов при распылении. Такая картина может наблюдаться в результате сильных (около 10 кэВ) столкновений первичных ионов с атомами решетки. При этом часть смещенных атомов кристаллической решетки может терять один из своих электронов внутренних уровней энергии. Если эта вакансия сохраняется при выходе атома в вакуум, то избыток энергии может использоваться для Оже-ионизации в вакууме, в результате образуются ион и электрон с характеристической энергией. Здесь уместно отметить, что процесс ионизации распыляемых атомов определяется вероятностью образования возбуждения и временем жизни такого состояния, то есть вероятностью его выживания при выходе атома.

На наш взгляд, указанный механизм имеет место только для легких металлов (Al, Mg, Cu), у которых время вакансий электронов на уровне $2p$ достаточно велико, чтобы сохранить ее до выхода атома в вакуум.

Коэффициенты относительных выходов ВИ различных металлов

Металл	Экспериментальное значение	[1, 2]	[8]	[10]	[11,14]
Mg	$(5,71 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	$(0,36 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(0,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
Al	$(2,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(0,72 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(0,63 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(0,95005) \cdot 10^{-3}$
Si	$(3,05 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(0,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(0,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(215 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Ti	$(6,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(3,23 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(8,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(10,21 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(135 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Fe	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(5,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(9,62 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(863 \pm 003) \cdot 10^{-2}$	$(605 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Ni	$(2,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(1,03 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(8,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(311 \pm 015) \cdot 10^{-3}$	$(357 \pm 004) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(4,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(5,37 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(335 \pm 005) \cdot 10^{-3}$	$(875 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Ag	$(21,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(2,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(5,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(8,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(335 \pm 004) \cdot 10^{-3}$
Ta	$(7,35 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(6,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(8,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(11,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(10,03 \pm 003) \cdot 10^{-3}$

Отметим, что для металлов, у которых электроны внешних уровней достаточно эффективно экранируют более глубокие уровни электронов с характеристической энергией, экспериментально не обнаруживаются в общем потоке вторично – ионно-электронной эмиссии. Для этих металлов применимы подходы, объясняющие образование возбужденного состояния, энергия которого достаточна для ионизации в вакууме. В этом случае обязательным условием является образование вакансий на d уровне. Поскольку скорость атома через границу металл–вакуум меньше скорости электронов проводимости металла, то атом при пересечении границы должен получить необходимое число электронов и нейтрализоваться.

Таким образом, на основе изложенного можно сделать вывод, что теория механизма ВИЭ не является завершённой, хотя и наметился ряд перспективных направлений решения проблемы [15, 16]. По-видимому, невозможно рассчитывать на эффективность одной модели для всех случаев взаимодействия ионов любого типа с мишенями различной природы. Одна из основных трудностей, с которой встречаются авторы механизмов, состоит в сложности проверки согласования теории с экспериментом. Это вызвано прежде всего отсутствием надежных экспериментальных данных по степени ионизации. Кроме того, существует неоднозначность в определении параметров, необходимых для описания процессов в системе металл–атом, как критическое расстояние a , скорость распыления атомов и ионов, энергия связи поверхностного атома и ряд характеристик электронной структуры поверхности металла. Поэтому основные направления исследований подобного рода должны иметь достаточно точек соприкосновения теории с экспериментом. Другими словами, экспериментаторы должны строго соблюдать условия теоретических предпосылок, а теоретики – учитывать условия эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барбашев С.В., Рамендик Ф.М., Тюрин Д.А. Влияние фазового состава матрицы и химической формы на коэффициенты относительной чувствительности при анализе диэлектриков методом МСВИ // Журн. аналит. хим. 1990. Т. 45. В. 10. С. 1922.
2. Файнберг В.С., Рамендик Г.А. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии // Там же. 1991. Т. 46. В. 2. С. 241.
3. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М., 1966.
4. Рамендик Г.И., Манзон И.Ю., Тюрин Д.А. Квазиравновесная модель образования вторичных ионов в лазерной масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. В. 6. С. 996.
5. Williams P. Secondary ionemission of allays in relation with their electronic structure // Apple. Surt. Sci 1982. V. 13. N 1. P. 241.
6. Ju M.L., Lang N.D. A quantum-mexanical model for be ionization and excitation of atoms during sputtering // Nucl. Inst. and Meth. Phys Res. 1986. V. 14. N 5. P. 403.
7. Ju M.L., Mann K. The theory of ionization probability for an atom crossing the interphase metal-vacuum.// Phys. Rev lett. 1986. V. 57. N 12. P. 1476.
8. Векслер В.И. Вторичная эмиссия атомных частиц при бомбардировке металлов положительными ионами малых и средних энергий. Ташкент, 1989.
9. Cini M.A. New theory of SIMS at metal Surfaces // Surface Sci. 1976. V. 54. P-71.
10. Schroeer J.M. Quantitive and lisis a and ion yield in the mass-spectrometer with ion probe // Vacuum 1974. V. 22. P. 603.
11. Литовченко В.Г. Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. N 3. С. 23.
12. Shimizu N., Hart S.R. Quantitave analysis with ion microanalyzer // Ann Earth Planet Sci. 1982. V. 10. P. 483.
13. Joyes P. Theoretical models in secondary ionic emussion // Radiat Effect. 1979. V. 19. P. 235.
14. Antal J. Onthe quantum theory the emission of secondary cons // Phys Lett. 1976. V. 55. P. 493.
15. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И. Универсальный подход к исследованию механизмов образования ионов в плазменных источниках масс-спектрометров // Журн. аналит. хим. 1996. Т. 51. Вып. 1. С. 92.
16. Рамендик Г.И., Севастьянов В.С., Фатюшина Е.В. Погрешности измерения изотопных отношений на лазерном масс-спектрометре с фоторегистрацией // Там же. 2000. Т. 55. № 1. С. 13.

Поступила 04.05.04

Summary

Results of analysis of conformity of experimental data concerning contribution of the secondary ions from the metals surface with various model mechanisms are given in the paper. It is shown, that due to extremely complication of the processes, responsible for formation of the secondary ions it is impressible to rely on effectiveness of one model for all cases of interaction of the initial particles of any type with targets of various physical – chemical properties.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДОВ

**Мадридский институт материаловедения,*

Кантабланка, Мадрид, Испания

***НИИР ЦМТ “Техмед”,*

ул. Академией, 3/3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

1. Введение

Интерес к исследованиям магнитных свойств литого, покрытого стеклянной изоляцией аморфного микропровода [1], связан с возможностью его применения. Микропровод с положительной магнитострикцией (на основе Fe) обладает прямоугольной петлей гистерезиса (то есть перемагничивается одним скачком Баркгаузена), а также имеет характерный только для данного объекта естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) в диапазоне 1–10 ГГц [2]. Микропровод с отрицательной магнитострикцией (на основе Co) обладает магнитомягкими свойствами с достаточно высокой магнитной проницаемостью и безгистерезисной петлей. Он является перспективным материалом для создания датчиков на основе гигантского магнитоимпеданса (ГМИ).

Возникает необходимость создать простейшую теорию доменной структуры, что представляет главную цель данного сообщения.

Как и в кристаллических магнитных материалах, доменная структура аморфного микропровода определяется, в частности, магнитной анизотропией. Однако в роли энергии анизотропии здесь выступает энергия магнитострикционного взаимодействия. Поэтому для расчета доменной структуры особенно важно решить задачу расчета остаточных напряжений, возникающих в процессе изготовления микропровода. Именно от правильности постановки этой задачи зависит результат следующей – о расчете доменной структуры.

2. Остаточные напряжения в микропроводе

В задаче определения остаточных напряжений используем результаты [2, 3], где расчеты экспериментально исследованы методом ферромагнитного резонанса (ФМР). Там приведены следующие формулы для аксиальной, радиальной и тангенциальной компонент тензора упругих напряжений в цилиндрических координатах:

$$\sigma_r(0) = \sigma_\varphi(0) = P = \sigma_m(kX) / ((k/3+1)X + 4/3), \quad (2.1)$$

$$\sigma_z(0) = P((k+1)X + 2) / (kX + 1),$$

$$X = (R_m/R)^2 - 1,$$

где R – радиус металлической жилы микропровода, R_m – внешний радиус стеклянной оболочки, $\sigma_m = \varepsilon E_1$, $\varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2)(T^* - T) \sim 5 \cdot 10^{-3}$, α_i – коэффициенты термического расширения металла ($i = 1$) и стекла ($i = 2$), T^* – температура застывания композита в области контакта металла и стекла ($T^* \sim 800-1000$ К), T – температура, при которой проводится эксперимент, $k = E_2/E_1 \sim 0,3 - 0,5$; E_i – модули Юнга (если провести оценки $\sigma_z \sim (2 - 3)P$, а максимум величины $P \rightarrow 0,5\sigma_m \sim 10^9$ Па).

Исследования методом ФМР показали [4], что остаточные напряжения в жиле убывают к центру жилы микропровода. Причиной этого является релаксация напряжений. Воспользуемся теорией релаксации упругих напряжений [5] и примем модель [6–8], в которой будем считать, что поверхность микропровода сцепляется со стеклом химической энергией связи, которая превалирует над энергией остаточных напряжений. До внутреннего радиуса b (расположенного внутри жилы микропровода) происходит упругая релаксация напряжений, приводящая к следующим уравнениям, если $b < r < R$:

$$\sigma_{r(1)} = P(1 - b^2/r^2) + \sigma_{r(1)}^0,$$

$$\sigma_{\varphi(1)} = P(1 + b^2/r^2) + \sigma_{\varphi(1)}^0, \quad (2.2)$$

$$\sigma_{z(1)} \approx \nu(\sigma_{r(1)} + \sigma_{\varphi(1)}) + \sigma_z^0 \sim P + \sigma_{z(1)}^0,$$

где параметр P определен в (2.1), $\nu \sim 0,3 - 0,5$ – коэффициент Пуассона. Из физических соображений добавлены функции σ_i^0 , характеризующие остаточные напряжения, обусловленные, например, спецификой процесса закалки, но с более слабой аналитической зависимостью от координаты r . Далее будем считать эти напряжения постоянными. Постоянные σ_i^0 позволяют найти решения, изложенные ниже.

Остаточные напряжения считаем положительными (то есть растягивающими), так как нет механизма, который это может изменить.

Напряжения, которые возникают в области $r < b$, будем считать “пластическими”, так как при быстрой закалке аморфных материалов возможно возникновение пластической релаксации.

Согласно [5–8] (в рамках теории пластических напряжений), можно представить эти напряжения в виде

$$\sigma_{r(2)} = 2K \ln[r/b] + \sigma_{r(2)}^0, \quad (2.3)$$

$$\sigma_{\varphi(2)} = 2K(1 + \ln[r/b]) + \sigma_{\varphi(2)}^0,$$

$$\sigma_{z(2)} \approx \nu(\sigma_{r(2)} + \sigma_{\varphi(2)}) \approx K(1 + 2\ln[r/b]) + \sigma_{z(2)}^0,$$

(считаем $\nu \sim 0,5$), K – феноменологическая константа, определяющая напряжения при учете пластических деформаций. Из физических соображений применимость уравнений (2.3) ограничена снизу величиной R_{cr} (которую оценим как $R_{cr} < 1$ мкм).

Для оценки параметров K и b использовался эксперимент [4] (то есть результаты измерений методом ФМР при изменении частоты от 2 до 10 ГГц). Примем, что верхняя граница b по порядку величины не больше $R/2$, а нижняя граница K не меньше $0,1 P$.

Рассмотрим эксперимент, представленный в [9], который подтверждает предложенную теорию.

3. Экспоненциальная температурная зависимость поля старта в литом аморфном микропроводе

Для температур от начала кристаллизации ($T_1 \sim 500-600$ К) до близких к азотным, экспериментальная зависимость для поля старта (или коэрцитивной силы) H_c от температуры может быть аппроксимирована линейной функцией

$$H_c / H_{0c} \sim \sigma / \sigma_0 \sim (T^* - T) / (T^* - T_0). \quad (3.1)$$

В качестве T_0 и H_{0c} можно взять произвольную точку. Для определенности возьмем максимально низкую температуру T_0 , для которой существует линейная зависимость (3.1) и соответствующее этой температуре максимальное значение H_{0c} . При низких температурах ($T_0 \sim 100$ К) эта зависимость превращается в близкую к экспоненциальной [9].

Объясним возникновение данной экспоненциальной зависимости. На поверхности микропровода возникают напряжения

$$\sigma_{z(0)} > \sigma_{r, \varphi(0)} \sim P = (\alpha_1 - \alpha_2) E_1 (T^* - T). \quad (3.2)$$

Остаточные напряжения в центре микропровода, где зарождается новый домен, так как там анизотропия меньше, определяются формулой

$$\sigma_{r(2)} = 2K \ln[r/b]. \quad (3.3)$$

Температурную зависимость K не учитываем и считаем, что $P \gg \sigma_{r(2)}$.

Для разности энергии, которую преодолевает доменная стенка, можно записать

$$E_1 - E_2 = E_{1,2} \sim CV(T^* - T), \quad (3.4)$$

здесь рассматривается область температур $T < T_0$, а C определяется как

$$C \sim \lambda (\alpha_1 - \alpha_2) E_1 \sim (1 - 10) \text{ Дж/град} \cdot \text{м}^3, \quad (3.5)$$

где λ – константа магнестрикции, а V – объем зародыша нового домена, который оценим ниже.

Рассмотрим теорию (см. [10] формулу (9)), где относительная вероятность перехода между двумя противоположно направленными магнитными состояниями 1 и 2 – $w(1, 2)$ определяется как

$$w(1, 2) \sim \exp\{-E_{1,2}/kT\}, \quad (3.6)$$

k – константа Больцмана.

Формула (3.6) – приближение Аррениуса – определяет вероятность квантового перехода частицы из нижнего состояния в верхнее под действием температуры. Относительная величина H_c будет обратно пропорциональна $w(1, 2)$:

$$H_c/H_{0c} \sim \exp\{CV(T^* - T)/kT\} = \exp\{F(T)\},$$

$$F(T) = B(T^*/T - 1) \sim B(T^*/T),$$

$$B = CV/k. \quad (3.7)$$

Для простейшей оценки примем:

$$(T^*/T - 1) \sim 10. \quad (3.8)$$

Эффективный объем зародыша домена, для образования которого существенна экспоненциальная зависимость, определится как

$$V \sim 10^{-23} \text{ м}^3. \quad (3.9)$$

Данному объему будет соответствовать доменная стенка с размерами

$$\Delta_1 \sim (V)^{1/3} \sim 0,01 \text{ мкм}. \quad (3.10)$$

Ниже определим размеры доменной стенки в литом аморфном микропроводе.

4. Доменная стенка в литом микропроводе с положительной магнитострикцией

Рассмотрим модель домена [6, 7]. Микропровод состоит из двух доменов, намагниченных вдоль оси цилиндра в разные стороны и разделенных 180° доменной стенкой цилиндрической формы. Доменной стенке энергетически выгодно зародиться в области $r < b$, где энергия анизотропии меньше.

Размеры доменной стенки – Δ_1 можно определить из минимизации двух конкурирующих энергий: обменного взаимодействия $\sim A/\Delta_1$ и анизотропии $\sim 2\lambda K \ln(\Delta_1/b) + \lambda \sigma_r^0$. Стандартная процедура минимизации суммы этих энергий

$$\delta(A/\Delta_1 + 2\lambda K \ln(\Delta_1/b) + \lambda \sigma_r^0) = 0 \quad (4.1)$$

приводит к формуле:

$$-A/\Delta_1^2 + 2\lambda K b(1/\Delta_1) = 0 \quad (4.2)$$

Для толщины зарождающейся доменной стенки получим

$$\Delta_1 = A/2\lambda K b. \quad (4.3)$$

Для оценок примем следующие значения параметров: $A = 10^{-11}$ Дж/м, $b \sim 10^{-6}$ м, $\lambda \sim 10^6$, $K \sim 10^8$ Па [6, 7], значит,

$$\Delta_1 \sim 10^{-7} \text{ м} = 0,1 \text{ мкм}. \quad (4.4)$$

Для энергии доменной стенки получим:

$$W_1(\Delta_1) \sim \Delta_1 \lambda \sigma = (A/b) \ln[r/b] \sim 10^{-11} \text{ Дж/м} / 10^{-6} \text{ м} \sim 10^{-5} \text{ Дж/м}^2. \quad (4.5)$$

Известно, что функциональная зависимость H_c от основных магнитных (и технологических) параметров такая же, как для энергии доменной стенки. Покажем, что доменная стенка трансформируется при движении вдоль радиуса микропровода. Из выражения (4.5) следует, что H_{c1} не зависит от магнитострикции и остаточных напряжений, а определяется только удельной обменной энергией A/b (плотность которой характерна для доменных стенок). Можно считать, что H_{c1} – поле, соответствующее зарождению новой магнитной фазы в процессе перемагничивания микропровода.

В области, которая описывается формулой (2.2), нельзя получить устойчивую доменную стенку, и эта область должна перемагничиваться скачком. В области, которая описывается формулой (2.1), остаточные напряжения постоянны. Доменная стенка является цилиндрической поверхностью. Для нее удовлетворителен расчет, представленный в [11]. Используя этот результат получим

$$\Delta_2 = (AR/\lambda P)^{1/3} \sim 10^{-8} \text{ м} = 0,01 \text{ мкм}, \quad (4.6)$$

$$W_2(\Delta_2) = (A_2 \lambda P/R)^{1/3} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ Дж/м}^2. \quad (4.7)$$

Отметим совпадение численных оценок (4.6) и (3.10). Если оценивать зависимость H_{c2} от радиуса жилы микропровода, то с учетом зависимости P от R данная величина будет обратно пропорциональна радиусу жилы микропровода при тонкой стеклянной оболочке. Для толстой стеклянной оболочки эта зависимость от R станет слабой (из-за ослабления зависимости P от R).

Зависимость от магнитострикции $\lambda^{1/3}$ и от напряжений $\sim P^{1/3}$ плохо соответствует экспериментальным данным. Правомерно считать, что в зависимость истинной величины H_c от напряжений основной вклад вносит перемагничивание скачком. Для этого процесса поле старта будет пропорционально остаточным напряжениям, то есть P .

5. Дисперсии поля старта в низких температурах

Если измерять не интегральную кривую гистерезиса, а ее производную, то можно определить величину разброса δH_{c2} , то есть величину дисперсии поля старта. Как показывает эксперимент, величина δH_{c2} резко возрастает именно в области, когда зависимость H_c от температуры будет экспоненциальной [9]. При этом она состоит из суммы дискретных линий. На этом основании авторы [9] предположили, что причиной возникновения аномалии δH_{c2} является взаимодействие с очень мелкими (существенно меньше доменной стенки) дефектами. Однако, для объяснения этого эффекта можно исходить и из других предпосылок.

Известно [12], что флуктуации классической величины δH_{c2} (а доменная стенка является классическим объектом) пропорциональны температуре

$$\delta H_{c2} \sim \alpha k T. \quad (5.1)$$

Формула (5.1) справедлива, когда $kT > E_{1,2}$, где $E_{1,2}$ – характерная энергия квантовых переходов в системе. В нашем случае этой характерной энергией будет $E_{1,2}$ из (3.4). В классическом пределе флуктуации всех участков доменной стенки одинаковы и определяются из (5.1), то есть температурой и откликом системы. Когда тепловая энергия станет меньше $E_{1,2}$, флуктуации системы будут некоррелированными, так как энергия δH_{c2} определяет и энергию взаимодействия участков доменной стенки. В этом случае они определяются флуктуациями величины $E_{1,2}$ вдоль провода, которые могут быть гораздо значительнее классических флуктуаций системы. Если ширины флуктуации каждого из участков станут меньше, чем возможная новая флуктуация, благодаря изменению $E_{1,2}$, то новая величина флуктуации определится как

$$\delta H_{c2}^2 \sim \sum \delta H_{c,i}^2(E_{1,2;i}), \quad (5.2)$$

где $\delta H_{c,i}^2(E_{1,2;i})$ определяется как флуктуация поля старта i участка с энергией, из (3.4), то есть $E_{1,2;i}$.

Из предыдущего параграфа следует, что

$$\delta H_{c,i}^2(E_{1,2;i}) \sim \beta E_{1,2;i}. \quad (5.3)$$

Таким образом, из измерений относительной флуктуации поля старта при низких температурах можно оценить распределение неоднородной по длине микропровода величины $E_{1,2}$, состоящей из участков – i с энергиями – $E_{1,2;i}$.

6. Литой микропровод с отрицательной магнитострикцией

Рассмотрим магнитную структуру данного материала и обсудим возможность увеличения магнитной проницаемости. Если удастся с помощью подбора сплава или уменьшения толщины стеклянной оболочки уменьшить (по абсолютной величине) энергию магнитной анизотропии, как и в других аморфных материалах, происходит трансформация кривой гистерезиса, в которой проявляется большая величина коэрцитивной силы. Причина этого явления – ориентационные магнитные фазовые переходы (ОМФП).

В [8] рассмотрена простая магнитная структура в виде поперечных доменов с перпендикулярной к оси микропровода намагниченностью. Достаточным условием получения такой структуры является следующее: радиальное напряжение в микропроводе должно быть минимальным по сравнению с тангенциальным и аксиальным напряжениями. Уточним формулы для напряжений с условиями их согласования на границах областей:

если $R < r < R_1$ ($R_1 \sim 0,9 R$):

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \sigma_\varphi = P - \sigma^0 + \sigma_i, \\ \sigma_z &\sim (P - \sigma^0 + \sigma_i) + P, \end{aligned} \quad (6.1)$$

если $b < r < R_1$:

$$\begin{aligned} \sigma_r(1) &= P(1 - b^2/r^2) + \sigma_i, \\ \sigma_\varphi(1) &= P(1 + b^2/r^2) - \sigma^0 + \sigma_i, \\ \sigma_z(1) &\sim (P + \sigma_i - \sigma^0/2) + P, \end{aligned} \quad (6.2)$$

если $b > r < R_{cr}$:

$$\begin{aligned} \sigma_r(2) &= 2K \ln [r/b] + \sigma_i, \\ \sigma_\varphi(2) &= 2K(1 + \ln [r/b]) + \sigma^0 + \sigma_i, \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\sigma_z(2) \sim (K(1 + 2\ln [r/b]) + \sigma^0/2 + \sigma_i) + P.$$

Положим, K не более $0,5 P$ (минимальное значение $K \sim 0,1 P$), $b \sim (0,5 - 0,3)R \sim (3 - 1)$ мкм, $R_{cr} \sim (1 - 0,5)$ мкм и будем считать, что $\sigma^{00} \rightarrow (0,1 - 0,3) P$, $\sigma^0 \sim 0,5 P$, $\sigma_i \sim P |\ln\{R_{cr} / b\}| \sim P$. Тогда получаем соответствующие условия:

$$\sigma_r \leq \sigma_\phi \leq \sigma_z. \quad (6.4)$$

Для литого, покрытого стеклянкой изоляцией аморфного микропровода реализуется структура, предложенная в [8] в виде намагниченных по радиусу доменов (ближайшие домены намагничены друг против друга), так как выполняется условие минимальности радиальных напряжений. Так как эта структура аналогична структуре Ландау–Лифшица, будем предполагать существование поверхностных замыкающих доменов [13].

Теория ОМФП связана с разложением в ряд функции свободной энергии по проекции угла магнитного момента на ось цилиндра (то есть относительной продольной намагниченности цилиндра), которая в данной модели будет малым параметром. Так как второй порядок этого разложения с коэффициентом K_2 в точке фазового перехода может стать равным нулю, учитывался четвертый порядок с коэффициентом K_4 (то есть следующий четный по параметру малости член). В [8] использовалась модель функции свободной энергии, которая не имеет симметрии относительно оси цилиндра, так как симметрия аморфных материалов должна быть низкой. Близко к точке ОМФП получено уравнение для относительной продольной намагниченности X :

$$4g X^3 + 2X + P = 0, \quad (6.5)$$

где $g = K_4/K_2$ – отношение двух коэффициентов, $P = MH/K_2$ – отношение энергии взаимодействия с магнитным полем к коэффициенту первой анизотропии.

Возможно существование трех фаз:

1. Фаза “легкая плоскость” с поперечными доменами.
2. Фаза “легкая ось” с продольными доменами.
3. Фаза “конус легких осей”, которой будет соответствовать сложная доменная структура.

ОМФП через третью фазу происходит в случае, когда K_4 отрицательна [12]. Добавление магнитного поля приводит к ОМФП первого рода, а они к переориентации (в виде скачка из состояния 1 в состояние 2) магнитного момента либо плавному переходу через третью фазу. Как известно, критерии применимости теории ОМФП работают хорошо, что связано, в частности, с несущественностью спиновых флуктуаций в области ориентационных магнитных фазовых переходов. Однако флуктуации анизотропии существенны и проявляются в двух качествах: флуктуации абсолютной величины анизотропии и угла направления анизотропии. Из численного расчета видно, что второй тип флуктуаций приводит к трансформации безгистерезисной петли в прямоугольные, а в случае флуктуаций первого типа появляются затяжки в процессе насыщения.

Если радиус микропровода r_c станет меньше доменной стенки, получатся бездоменные структуры, которые могут быть промежуточными в случае ориентационных фазовых переходов между состояниями 1 и 2. Найдем намагниченность литого, покрытого стеклянкой изоляцией аморфного микропровода с отрицательной магнитострикцией, решая известное уравнение Брауна [14–17]:

$$\Theta''(\rho) + 1/\rho\Theta'(\rho) + (1/f(\rho) - 1/\rho^2)\sin\{2\theta(\rho)\}/2 = 0. \quad (6.6)$$

Подставим значение функции $1/f(\rho)$ с учетом реальных распределений напряжений, тогда асимптотический вид уравнения (5.4) примет вид

$$\Theta''(\rho) + 1/\rho\Theta'(\rho) = 0. \quad (6.7)$$

В отличие от исходного, данное уравнение линейно и легко интегрируется:

$$\theta(\rho/\rho^0) = C_1 \ln |\rho/\rho^0|, \quad (6.8)$$

где $C_1 = \pi/2 \ln |1/\rho^0|$.

Для относительной намагниченности микропровода $M/M_0 \sim 0,2$, если считать, что $M_0 \sim 0,06 T$, то M может быть порядка $0,01 T$, что является достаточно большой величиной для измерений и практического использования.

Полученный результат (формула (5.8)) для намагниченности не содержит вращательных мод (мод закручивания и выпучивания [14, 15]), которые играют важную роль в образовании доменной структуры типа «бамбук».

Микропровод остается намагниченным в нулевом поле. Величина намагниченности зависит от технологического параметра ρ^0 . Сравнение измеренной намагниченности с теорией может определять этот параметр. Существование ненулевой намагниченности в микропроводе должно приводить к возможности ферромагнитного резонанса. Оценим частоту этого резонанса – Ω , используя известную формулу для намагниченного цилиндра [18]:

$$\Omega/2\pi = \gamma (H + \Delta N M_{\text{eff}}), \quad (6.9)$$

где $\gamma = 2,8$ МГц/Э, $\Delta N \sim 2\pi$, M_{eff} – эффективная намагниченность.

Рассмотрим возможный естественный ферромагнитный резонанс, то есть случай, $H = 0$:

$$\Omega/2\pi \sim 2\pi\gamma M_{\text{eff}}, \quad (6.10)$$

когда эффективная намагниченность определится $-M_{\text{eff}} \sim M$.

Оценки для резонансной частоты дают: $\Omega/2\pi \sim 2$ ГГц. Измерения резонансных свойств подобных микропроводов в этом диапазоне частот приводятся в работе [19].

7. Возможность получения литого аморфного микропровода с отрицательной магнитной проницаемостью

Возможность получения материалов с отрицательной рефракцией с использованием литого, покрытого стеклянкой изоляцией аморфного микропровода рассмотрена в [20, 21]. Отметим, что предложенная идея создания материалов с отрицательной рефракцией не подпадает под критику, приведенную в [22]. Эквивалентная схема рассмотренного в [20, 21] материала не является сильно связанной системой емкостей и индуктивностей; провод, обладающий отрицательной действительной частью магнитной проницаемости μ' , экранирован ближайшими проводами, имитирующими отрицательную диэлектрическую проницаемость ϵ' . Предлагается решетка из проводов с чередующимися свойствами отрицательных μ' и ϵ' . Свойство такого материала имитирует газовое приближение двух сред, когда одна из них представляет отрицательное μ' , а вторая – отрицательное ϵ' . Аналога запрещенной зоны для распространения электромагнитных волн, как это может быть в фотонном кристалле [22] (см. также [23]), здесь не возникнет, что убедительно продемонстрировано в работе [24]. На примере простой модели показано, что одновременная отрицательность ϵ' и μ' возможна только при выполнении условий слабого взаимодействия подсистем. Условие слабого взаимодействия подсистем в конструкции, предложенной в [20, 21], всегда может быть выполнено.

Рассмотрим вопрос получения материала со свойствами отрицательного μ' . В [20, 21] отмечена возможность использования этого материала с ГМИ эффектом в качестве безынерционного выключателя или поляризационного фильтра. Возможность отрицательного μ' связана с получением микропровода с отрицательной магнитоотрицательностью и с большой константой поверхностной анизотропии K_s , чтобы параметр

$$\xi \sim (K_s)^2 / (A M^2) > 1. \quad (7.1)$$

В этом случае имеет место поверхностный фазовый переход, индуцируемый внешним магнитным полем [25]. ГМИ можно рассматривать как результат поверхностного фазового перехода. Возникающий при этом ферромагнитный резонанс в поверхностных доменах, который назовем ГМИ эффектом, имеет очень узкую полосу поглощения. Если параметр $\xi > 100$, то для реальной части магнитной проницаемости

$$\mu' \sim \mu^0 / (\Omega - \omega), \quad (7.2)$$

где Ω – резонансная частота ГМИ, ω – частота переменного поля, μ^0 – статическая намагниченность. Если $\omega > \Omega$, из формулы (7.2) следует что, действительная часть магнитной проницаемости будет меньше нуля. Вторая возможность получения отрицательного μ' связана с получением узких ширин поглощения ЕФМР (см. [20, 21]).

В заключение отметим, что использование литого аморфного микропровода для создания материалов с отрицательной величиной μ' весьма перспективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vazquez. M.* Soft magnetic wires // *Physica B.* 2001. V. 229. P. 302 – 313.
2. *Баранов С.А., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В.* Особенности естественного ферромагнитного резонанса в аморфном микропроводе // *ФММ.* 1991. Т. 69. Вып.12. С. 172 – 173.
3. *Баранов С.А., Бержанский В.Н., Зотов С.К., Кокос В.Л. и др.* Ферромагнитный резонанс в аморфных магнитных проводах // *ФММ.* 1989. Т. 67. Вып. 1. С. 73 – 78.

4. Баранов С.А. Оценка распределения остаточных напряжений в жиле аморфного микропровода // *Металловедение и термическая обработка материалов*. 2001. № 4. С. 34 – 35.
5. Boley B., Weiner I. Theory of Thermal Stresses. Parte 2. New York & London. 1960. P. 524 – 569.
6. Баранов С.А. Изучение электрохимических и термопластических процессов, участвующих в формировании магнитной структуры микропровода // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 3. С. 84 – 86.
7. Баранов С.А. Остаточные напряжения в жиле аморфного микропровода // *Металловедение и термическая обработка материалов*. 2003. № 7. С. 38 – 40.
8. Baranov S.A. Magnetic properties of Co-based amorphous microwire // *JMMM*. 2003. V. 266. P. 278 – 281.
9. Varga R., Garsia K.L., Luna C. at al. Distribution and temperature dependence of switching field in bistable magnetic amorphous microwires // *Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 3. P. 85 – 91.
10. Brown W.F. Thermal Fluctuations of Fine Ferromagnetic Particles // *IEEE Trans. Magn. MAG15*. 1979. No 5. P. 1196 – 1207.
11. Antonov A., Dykhne A., A. Lagar'kov A., Usov N. Structure of 90° domain wall in Co based amorphous wire // *Phys. A*. 1997. V. 241. P. 425–427.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М., 1959.
13. Марченко В.И. К теории магнитных доменов // *ЖЭТФ*. 1977. Т. 72. Вып. 6. С. 2324 – 2331.
14. Браун У.Ф. *Микромагнетизм*. Москва, 1974.
15. Aharoni A., Shtrikman S. Magnetization curve of the infinite cylinder // *Phys. Rev.* 1958. 109, 5. P.1522 – 1528.
16. Baranov S.A., Larin V.S., Torcunov A.V. at al. Magnetic properties of glass insulated amorphous microwires // In M. Vazquez, A. Hernando eds. *Nanostructured and Noncrystalline materials. Proceeding of the Fourth International Workshop on Non/crystalline Solids*. World Scientific. Singapore. 1995. P. 425 – 428.
17. Баранов С.А. Магнитные свойства микропровода с тонкой жилой // *Эффекты Баркгаузена и аналогичные физические явления*. Ижевск, 1995. С. 12 – 14.
18. Kittel. C. *Introduction to Solid State Physics*. New York 1971, P. 578 – 602.
19. Acher O., Jacquart P.-M., Boscher C. Investigation of H.F. permeability of thin amorphous wires // *IEEE Translation on magnetic*. 1994. V. 30. № 6. P. 4542 – 4544.
20. Баранов С.А., Усенко В.П. Композит из микропровода с отрицательной рефракцией // *Электронная обработка материалов*. 2003. № 5. С. 89 – 90.
21. Baranov S., Vazquez M., Colpacovici I., Kleimenov V., Usenco V. Composite on the basis of microwire with negative value of permeability in microwave range of frequencies // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2003. V.2. № 2. P. 174 – 176.
22. Pokrovsky A.L., Efros A.L. Electrodynamics of metallic photonic crystals and the problem of Left-Handed Materials // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. № 9. P. 09301 (1–4).
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. ГИФМЛ. Москва 1959. С. 259 – 261. Задача 3. А также Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М., 1966. Т. 6. С. 185 – 193.
24. Масловский С.И. К возможности создания искусственных сред с одновременно отрицательными диэлектрической и магнитной проницаемостями // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 79. Вып. 4(10). С. 1544 – 1553.
25. Каганов М.И. Поверхностные переориентационные переходы // *ЖЭТФ*. 1980. Т. 79. В. 4(10). С. 1544 – 1553.

Поступила 24.05.04

Summary

We present new results of investigation of magnetic properties in cast glass coated amorphous microwires. The simple theory of distribution of residual stresses in practical decision problems of cast glass coated amorphous microwires is presented. The domain structure of amorphous microwires with positive and negative magnetostriction have been investigated. New results of experiments are explained and new applications of cast glass coated amorphous microwires are proposed.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, Россия*

Основным методом исследования кинетики электрохимических реакций является анализ поляризационных кривых, передающих связь между потенциалом исследуемого электрода и плотностью тока. При измерении электродных потенциалов в условиях поляризации токами высокой плотности (10–100 А/см²) сложно обеспечить достаточную точность измерения из-за падения напряжения в столбе электролита между исследуемым электродом (ИЭ) и электродом сравнения (ЭС).

Как правило, для уменьшения погрешности измерения потенциала применяют капилляр, соединенный с ЭС, который подводится на минимальное расстояние к ИЭ [1]. Однако при данном методе измерения возникают следующие погрешности:

- капилляр может экранировать поверхность исследуемого электрода;
- в течение эксперимента происходит изменение расстояния между капилляром и исследуемым электродом вследствие анодного растворения сплава.

При высоких плотностях тока невозможно исключить эти погрешности традиционными методами компенсации омической составляющей (например, путем измерения до эксперимента сопротивления столба электролита между капилляром и исследуемым электродом), так как омическая составляющая изменяется в течение эксперимента вследствие анодного растворения сплава; повышение скорости развертки потенциала (уменьшение растворения металла в течение эксперимента) позволит снизить погрешность, однако поляризационные кривые будут получаться в нестационарных условиях, что затруднит их корректную интерпретацию. Условия, в которых определяется сопротивление столба электролита между капилляром и исследуемым электродом, не соответствуют условиям эксперимента: вследствие конечной скорости транспортировки ионов электропроводность электролита в непосредственной близости от исследуемого электрода отличается от электропроводности исходного раствора [2].

Для повышения точности измерения электродного потенциала при получении поляризационной кривой усовершенствована методика компенсации омической составляющей потенциала и модернизирована стандартная установка для проведения экспериментов (рис. 1).

Поляризационная потенциодинамическая кривая получалась по методике, согласно которой на электрохимическую ячейку подается напряжение от потенциостата ПИ-50-1, обеспечивающего заданное программатором ПР-8 значение потенциала $\varphi(t, j)$.

Для компенсации омической составляющей во время получения поляризационной кривой (100 мкс) кратковременно прерывали ток (рис. 2) и измеряли значение потенциала методом разрыва электрической цепи тока за время $\sim 10^{-8}$ с (рис. 3) по методике [3] относительно дополнительного твердотельного платинового электрода сравнения ЭС2. Перед каждым измерением потенциал ЭС2 контролировался стандартным хлорсеребряным ЭС1 (см. рис. 1).

Получение поляризационной кривой только методом разрыва цепи ограничено тем, что данный метод позволяет иметь отдельные точки кривой (рис. 4, кривая А) и таким образом не позволяет получить поляризационную кривую целиком со всеми ее характерными особенностями и признаками физико-химических процессов (рис. 4, кривая В).

В качестве регистрирующей аппаратуры при практической реализации методики использовали два высокоскоростных цифровых осциллографа модели НР 54810 (см. рис. 1), один из которых (осциллограф 1) фиксировал медленный процесс относительно хлорсеребряного ЭС2, а другой (осциллограф 2) – момент разрыва цепи тока относительно ЭС2 и позволял получать данные для компенсации омической составляющей.

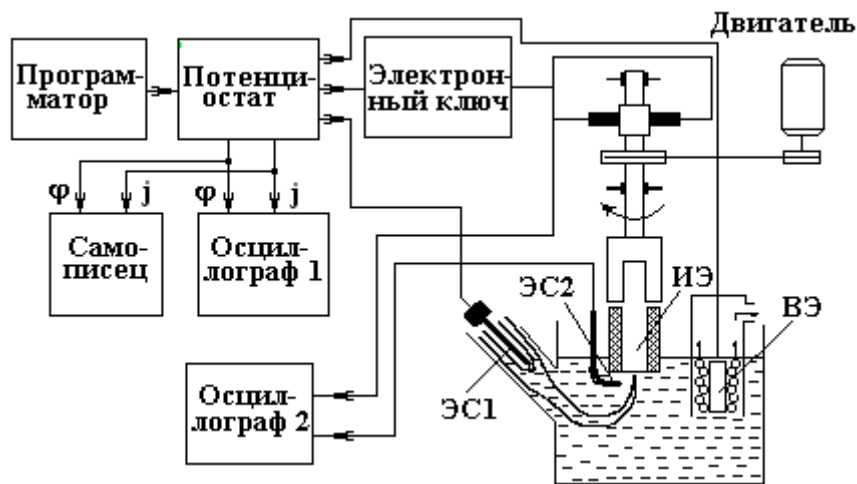


Рис. 1. Схема установки для получения поляризационных кривых: ИЭ – исследуемый электрод, ЭС1 – хлорсеребряный электрод сравнения, ЭС2 – платиновый электрод сравнения, ВЭ – вспомогательный электрод

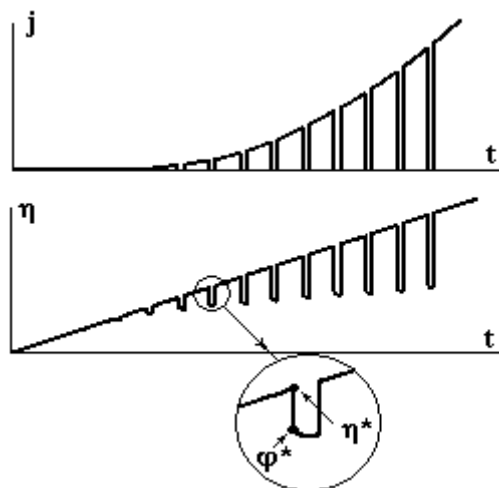


Рис. 2. Схема компенсации омической составляющей: обобщенные осциллограммы сигналов с датчика тока и ЭС2

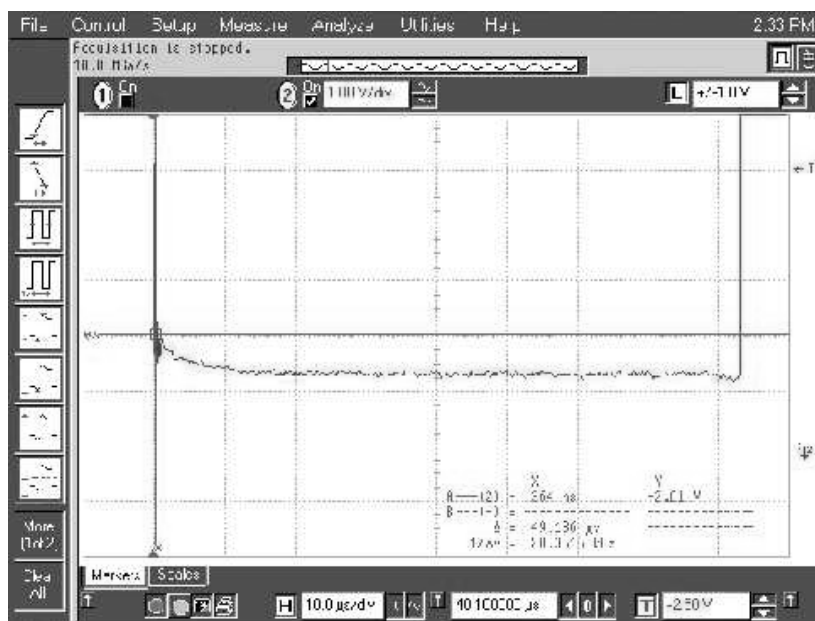


Рис. 3. Осциллограмма сигнала с ЭС2 в момент разрыва электрической цепи тока (материал – ВК100М, электролит – 5% NaOH), плотность тока в момент разрыва цепи составляет $\approx 3 \text{ A/cm}^2$

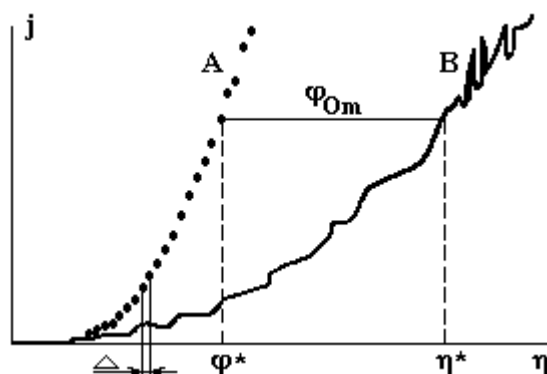


Рис. 4. Поляризационные кривые, снятые относительно ЭС1 (B) и ЭС2 (A)

Последовательность действий для получения поляризационных кривых состояла в следующем:

1. Осциллограммы сигналов с потенциостата, записанные в виде файла в стандартном формате “csv”, обрабатывались в пакете Excel, где зависимость $\varphi(t)$ аппроксимировалась линейной функцией; зависимость $j(t)$ фильтровалась для уменьшения высокочастотных помех.

2. Осциллограммы с ЭС2, полученные в моменты разрыва электрической цепи тока, обрабатывались следующим образом: кривая спада потенциала после разрыва цепи экстраполировалась методом наименьших квадратов на линию разрыва цепи; значение потенциала определялось в момент достижения нулевого значения тока; полученное значение пересчитывалось относительно потенциала хлорсеребряного ЭС.

3. Строилась поляризационная кривая: производилась компенсация омической составляющей с учетом данных, полученных в пункте 2; шкала тока пересчитывалась в шкалу плотностей тока; значения потенциалов пересчитывались в стандартную водородную шкалу потенциалов.

Описанная методика апробирована при получении поляризационных потенциодинамических кривых для WC-Co твердых сплавов в нитратных и хлоридных электролитах при высоких плотностях тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А.Д. Об измерении потенциалов при исследовании процессов электрохимического растворения металлов с высокими плотностями тока // Электронная обработка материалов. 1975. № 5. С. 19 – 24.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник для химико-технологических специальностей вузов. М., 1975.
3. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Амирханова Н.А. Исследование электродных потенциалов в нестационарных условиях при электрохимической обработке // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 4 – 8.

Поступила 06.09.04

Summary

The technique for obtaining of potentiodynamic polarization curves under conditions of high current density is considered. Installation block-scheme and its technical characteristics are presented. Measurement error caused by ohmic voltage drop between reference electrode and anode was reduced using rapid (less than 10 ns) electric circuit break in a standard method.