

В.М. Боков, Л.И. Маркашова*

ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ МАЛОИЗНОСНОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ДУГОЙ

*Кировоградский государственный технический университет,
пр. Правды, 70-А, г. Кировоград, 25006, Украина*

**Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Боженко, 11, г. Киев, 252650, Украина*

Формообразование торцевой поверхности электрода-заготовки (ЭЗ) при РОД осуществляется путем отражения формы торцевой поверхности ЭИ. Именно поэтому точность формообразования торцевой поверхности ЭЗ зависит от электроэрозионной стойкости ЭИ.

Общепринято в электроэрозионной обработке количественно оценивать стойкость ЭИ его относительным линейным износом γ_l [1–3], который определяется как отношение абсолютного линейного износа ЭИ к глубине обработки и выражается в процентах.

В условиях процесса РОД электрическая дуга горит в межэлектродном зазоре в мощном поперечном гидродинамическом потоке рабочей жидкости, который оказывает влияние не только на процесс эвакуации продуктов эрозии из межэлектродного промежутка, но и, как известно [4], на энергетическое состояние дуги, изменяя плотность технологического тока и напряженность электрического поля в ней. Так, с уменьшением скорости потока наблюдается уменьшение плотности технологического тока и напряженности электрического поля в дуге, что приводит к интенсификации процесса переноса материала ЭЗ на ЭИ.

Из работ [5, 6] известно, что перенос материала ЭЗ на ЭИ при электроэрозионной обработке, в свою очередь, приводит к компенсации факельного разрушения ЭИ, а следовательно к уменьшению его относительного линейного износа. Перенос материала, как установлено, усиливается с повышением продолжительности и уменьшением скважности импульса, что приводит к подавлению факельной составляющей теплопереноса.

В условиях РОД продолжительность горения электрической дуги на одном месте максимально возможна и может превышать продолжительность горения на одном месте нестационарных электрических разрядов (электроискрового и электроимпульсного), а скважность – минимальна ($q = 1$). По этой причине при реализации процесса РОД следует ожидать более интенсивного массопереноса материала ЭЗ на ЭИ по сравнению с электроимпульсной обработкой.

Кроме того, широко известно, что использование графитовых ЭИ в органической рабочей среде и при электроимпульсной обработке [3] и при РОД [4, 7] обеспечивает возможность реализации малоизносной ($\gamma_l < 1\%$) обработки. По данным работы [8] «...в основе физической модели стойкости ЭИ лежит гипотеза о самовосстановлении графитовых ЭИ за счет выпадения на их торцевой поверхности защитной пленки в основном из графита, получаемого из продуктов пиролиза рабочей жидкости...». Показано, что пленочная защита гарантируется при соблюдении трех основных условий: на поверхности участка ЭИ температура превышает или равна некоторой критической температуре пленкообразования и меньше температуры плавления; вблизи нагретого выше критической температуры участка имеются в достаточном количестве жидкие и газообразные продукты пиролиза рабочей жидкости, являющиеся «строительным материалом» для пленки; время пленкообразования достаточно для того, чтобы на данном участке отложилась пленка требуемой для данного режима и условий защиты толщины.

Сравнительный анализ механизмов эрозии процессов РОД и электроимпульсной обработки показывает, что с физической точки зрения данные процессы во многом подобны. Прежде всего их

объединяет тепловая природа разрушения электродов и возможность применения графитовых ЭИ в органической рабочей среде. Именно поэтому следует предположить, что все три условия пленочной защиты вполне удовлетворяются и при формообразовании способом РОД.

Таким образом, теоретической предпосылкой объяснения физического механизма малоинерционных режимов процесса РОД графитовыми электродами является их самовосстановление за счет массопереноса материала ЭЗ на ЭИ, с одной стороны, и образование защитной графитовой пленки на ЭИ из продуктов пиролиза органической рабочей жидкости, с другой стороны. В связи с изложенным следует ожидать двухфазного металлографитового отложения (слоя) на ЭИ.

Экспериментальную проверку высказанной гипотезы о наличии на торцевой поверхности графитового ЭИ после РОД двухфазного защитного слоя осуществляли в следующей последовательности:

– производили РОД торцевых поверхностей образцов кубической формы (сторона куба равна 10 мм) в специальном приспособлении (рис. 1), позволяющем прокачивать рабочую жидкость в ламинарном (критерий Рейнольдса Re не превышает 400–1000) плоскопараллельном потоке (с постоянной скоростью потока в МЭЗ). Материал ЭИ – графит МПГ7, материал ЭЗ – сталь 45. Полярность обработки – обратная (ЭЗ – минус). Рабочая жидкость – органическая среда (масло индустриальное И-20 А ГОСТ 20790-75 – 70%; керосин осветительный ГОСТ 4953-68 – 30%; кинематическая вязкость $\nu = 9 \cdot 10^{-6}$ м²/с). Режим РОД: сила технологического тока $I = 12,5$ А; напряжение на дуге $U = 45$ В; статическое давление на входе потока в межэлектродный зазор – 1,2 МПа;

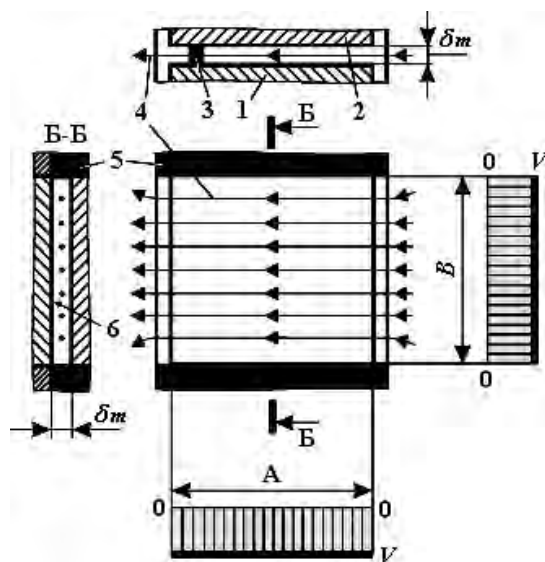


Рис. 1. Технологическая схема РОД образцов в условиях постоянной скорости потока в торцевом МЭЗ: 1 – ЭИ; 2 – ЭЗ; 3 – электрическая дуга; 4 – линия течения рабочей жидкости; 5 – боковое (резиновое) уплотнение; 6 – исследуемая поверхность ЭИ.

– методом аналитической растровой электронной микроскопии (установка Philips – СЭМ 515, фирма Филлипс, Голландия) выполняли анализ структурно-фазового состояния поверхности графитового ЭИ после РОД. В отраженных электронах изучали общую картину структуры и ее отдельных фрагментов (рис. 2,а). Как видим, картина распределения для данного режима обработки – «островковая» и не однородна. Далее, в характеристическом излучении на фоне общей анализируемой площади получали картину локального распределения железа – основного компонента материала ЭЗ, перенесенного на ЭИ (рис. 2,б). Сравнивая рис. 2,а с рис. 2,б, можно сделать вывод, что «островки» на поверхности графитового ЭИ имеют сложный фазовый состав, то есть представляют собой композиты, причем кроме металлической Fe-фазы M они включают в себя и не металлическую фазу H , которая видна на рис. 2,а и не видна на рис. 2,б. Данным методом выполнена количественная оценка концентрации металлической фазы в структурных «островковых» образованиях. На рабочей поверхности ЭИ выявлены «островковые» участки с повышенным содержанием Fe (порядка 91–98 ат.%). Наряду с ними присутствуют и «островковые» зоны с содержанием Fe примерно 1–6 ат.%;

– методом микродифракционной просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-200 СХ, фирма ДЖЕОЛ, Япония, ускоряющее напряжение

20 кВ) исследовали структуру образца графитового ЭИ после РОД на различной глубине от рабочей (внешней) поверхности вплоть до не нарушенных по структуре слоев. С этой целью делали тонкий срез слоя с образца ЭИ, параллельный рабочей поверхности, толщиной немногим более 1000 мкм и, защищая рабочую поверхность специальной заглушкой, проводили ионное утонение среза до получения прозрачных (для электронного пучка) участков на поверхности. Для получения информации о структуре подповерхностных слоев графитового образца срезы на поверхности и на глубине подготавливали методом двухстороннего ионного утонения (скорость утонения ~ 5 мкм/час). В результате прямых исследований структурно-фазового состояния на просвет выявлены на рабочей поверхности ЭИ «островки» неправильной геометрической формы размерами примерно 1,0 x 0,6 мкм, имеющие сравнительно однородную внутреннюю структуру (рис. 3,а), а также «островки» с неоднородным составом во внутренних объемах (рис. 3,б). Размеры последних составляют ~ (3 x 1,5–2) мкм, а размеры внутренних образований – (0,03–0,07) мкм (рис. 3,б), которые просматриваются на темнопольных изображениях (рис. 2,з) в виде светлых пятен различных размеров. На микродифракционном отражении (рис. 2,в) на фоне колец, характерных для углерода, наблюдаются рефлексы точечного типа, характерные для железа;

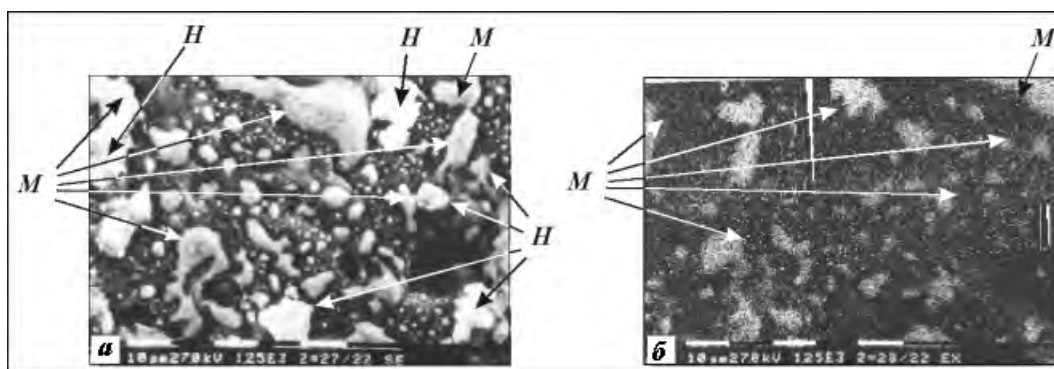


Рис. 2. Фрактография структуры поверхности графитового ЭИ после РОД и соответствующая ей картина распределения железа. а – $\times 580$; б – $\times 580$.

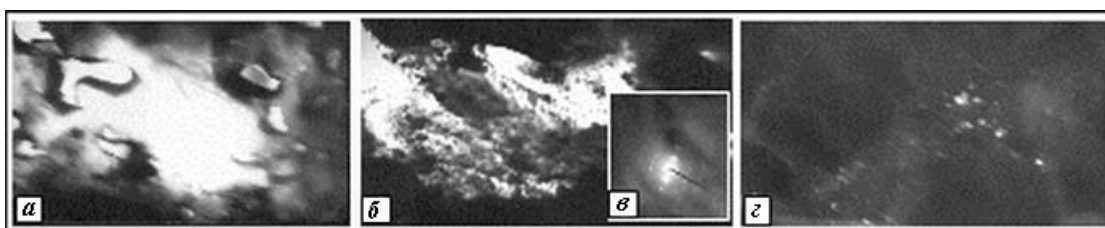


Рис. 3. Структуры «островков» на поверхности графитового ЭИ после РОД: а – плотные, мелкие и простые по составу «островки»; б – более крупные и сложные по составу «островки» и соответствующая им микродифракционная картина с кольцевыми отражениями от углерода и точечными от железа (в, 55000); з – темнопольное изображение внутренних образований структуры сложных по составу «островков». а – $\times 20000$; б – $\times 30000$; в – $\times 55000$; з – $\times 30000$.

– с помощью метода электронной оже-спектроскопии (система LAS-2000 фирмы Ribet, Франция) изучалась поверхность графитового ЭИ после РОД с использованием спектрометра типа «цилиндрическое зеркало». Спектры регистрировались с энергетическим разрешением 3,4 эВ на самописце и в дальнейшем обрабатывались на ЭВМ для расчета профилей по глубине. Расчет количественного элементарного состава поверхностных слоев осуществлялся по формуле

$$C_i = \frac{I_i}{K_i} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация i -го элемента в атомных процентах; I_i – интенсивность линий i -го элемента; K_i – коэффициент объемной чувствительности i -го элемента; n – количество элементов. Энергия пер-

вичного электронного пучка составляла 3 кэВ, а сила тока зонда – $5 \cdot 10^{-7}$ А. Информация снималась с поверхности 1000×1000 мкм. Для изучения распределения элементов по глубине поверхность исследуемых образцов подвергалась бомбардировке ионами аргона (ионное травление) с энергией 4 кэВ.

Скорость травления составляла 30 \AA в минуту. В результате исследования обнаружено (табл. 1), что неметаллические «островки» на рабочей поверхности графитового ЭИ имеют концентрацию углерода в пределах 71,5–100 ат. %, причем 100 ат. % слой углерода наблюдается до глубины 120 \AA , 90 ат. % слой – до глубины 1200 \AA , а 80 ат. % слой – до глубины 5400 \AA ;

Таблица 1. Содержание элементов в поверхностном слое графитового ЭИ после РОД (в ат. %)

Время травления, мин	C	O	Fe	S
0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
0,5	100,0	0,0	0,0	0,0
1,0	100,0	0,0	0,0	0,0
3,0	100,0	0,0	0,0	0,0
4,0	100,0	0,0	0,0	0,0
6,0	99,9	0,0	0,0	0,1
8,0	99,9	0,0	0,0	0,1
13,0	95,8	0,0	3,7	0,5
20,0	92,5	0,0	7,1	0,4
30,0	89,8	0,0	10,0	0,2
40,0	89,8	0,0	10,1	0,1
50,0	86,6	0,0	13,3	0,2
60,0	85,7	0,0	14,1	0,2
70,0	81,9	0,0	17,5	0,6
80,0	79,2	0,0	20,6	0,2
90,0	80,3	1,1	18,5	0,2
100,0	81,2	1,0	17,8	0,1
110,0	79,1	0,3	20,2	0,4
120,0	79,6	0,2	19,9	0,2
150,0	79,2	0,4	20,2	0,1
180,0	81,1	0,2	18,6	0,1
Светлые зерна	80,3	0,1	19,4	0,2
Светлые зерна	83,7	0,6	15,4	0,3
Светлые зерна	71,5	0,5	27,9	0,1
Серый участок	82,4	0,6	17,1	0,0
Темный участок	95,9	0,2	3,4	0,6

– методом рентгеновской фотоэлектрической спектроскопии (XPS система LAS-2000) проводилась оценка величины энергии связи электронных оболочек, входящих в состав образцов элементов и осуществлялся элементный количественный анализ не проводящих поверхностей исследуемых образцов. Формула расчета количественного состава аналогична формуле расчета для оже-спектроскопии

$$C_i = \frac{\frac{S_i}{K_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{S_i}{K_i}}, \quad (2)$$

где S_i – площадь под пиком для i -го элемента. При этом было использовано мягкое MgK_{α} рентгеновское излучение. Исследуемая рабочая поверхность графитового ЭИ после РОД предварительно

очищалась ионным травлением до глубины 120 нм. Информация снималась с поверхности размерами 3 x 3 мм. В результате выявлена следующая интегральная концентрация элементов в поверхностном слое графитового ЭИ: С – 97,82 ат.%; О – 1,86 ат.%; Fe – 0,32 ат.%. Обнаружены Fe-содержащие «острова» на глубине 6000 Å и глубже. Карбидов не обнаружено. Кроме того, установлено, что блоки разных структур обволакиваются тонкой (толщиной до 300 Å) пленкой неизвестного [С-Н]-соединения. Пленка находится в особом (нетокопроводном) состоянии, что подтверждается эллиптическими кольцами на микродифракционном отражении (рис. 3,в), характерными для нетокопроводных материалов. Следует отметить, что наблюдаемые кольца микродифракционного отражения внутренних структур графитовых «островков» на ЭИ всегда круглые (концентрические, не искаженные). Последнее свидетельствует о токопроводности внутреннего графита;

– для уточнения элементного состава поверхности графитового ЭИ после РОД и определения типа присутствующих химических соединений исследование образцов проводилось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (система LAS-2000) с использованием квадрупольного масс-спектрометра с регистрацией масс-спектров с помощью ЭВМ. Первичный пучок однозарядных ионов аргона с энергией 5 кэВ в режиме травления имел плотность 100 мкА/см² и подвергал травлению поверхность размерами 1200 x 1200 мкм, что обусловило установление скорости травления образцов в 30 Å в минуту. Диаметр ионного зонда при этом составил 150 мкм. Для устранения влияния краевого эффекта на результат, съем информации производился с площадки меньших размеров – 300 x 250 мкм. Для анализа элементного состава рабочей поверхности графитового ЭИ после РОД и определения типа химических соединений проводилась съемка масс-спектров в режиме «бар граф» на глубине 120 нм от ее исходного (не травленого) состояния. Скорость травления при анализе была примерно на порядок меньше, чем при снятии поверхностного слоя, и составляла 3 Å в минуту. Результатом анализа является масс-спектрограмма, приведенная на рис. 4. Как видно, наряду с другими ионами масс-спектрограмма рабочей поверхности ЭИ после РОД содержит ионы углерода С⁺ и железа Fe⁺, что подтверждает наличие на рабочей поверхности ЭИ двухфазного металлографитового слоя.

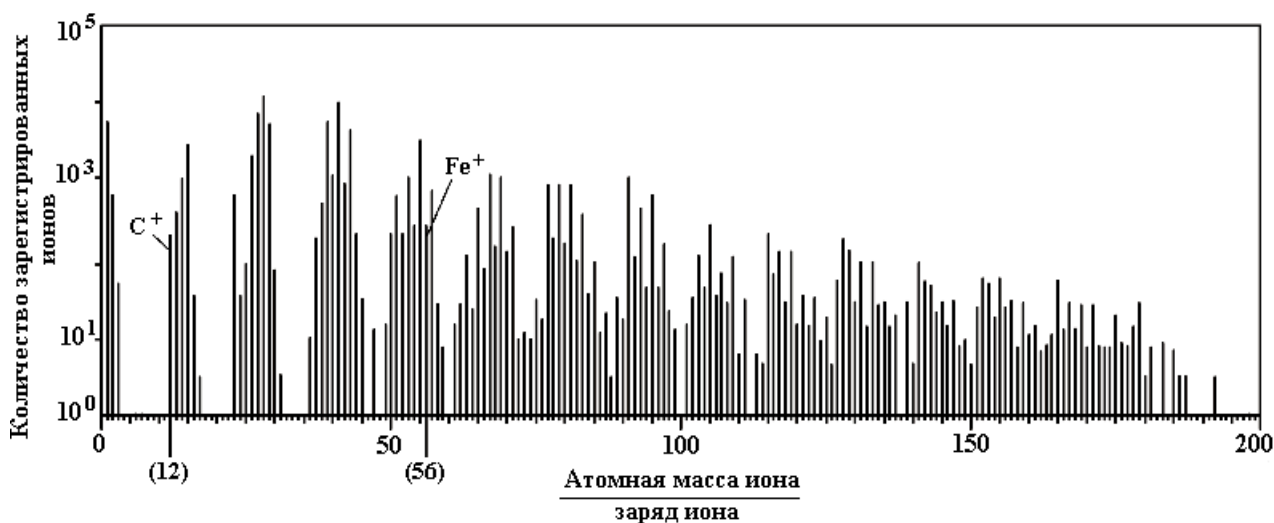


Рис. 4. Масс-спектрограмма рабочей поверхности ЭИ после РОД.

Анализ результатов исследования показал, что в условиях процесса РОД может быть справедлив следующий механизм образования защитного металлографитового слоя на ЭИ (рис. 5):

- а) происходит сближение электродов 1, 2 при прокачке рабочей жидкости между ними под технологическим давлением в плоскопараллельном потоке;
- б) возбуждается первая дуга 3, приводящая к образованию газовой полости 4;
- в) в момент горения дуги и спустя некоторое время после перехода ее на новый участок происходит плавление, испарение и взрывообразный термический выброс материалов ЭИ и ЭЗ из лунок. Вследствие этого на торцевой поверхности ЭИ откладывается материал ЭЗ 5. Продолжается дальнейшее расширение газовой полости;
- г) разрушается (схлопывается) газовая полость. На горячие участки ЭИ и на перенесенный на него материал ЭЗ осаждается графит 6 как результат пиролиза органической рабочей жидкости. Образуется двухфазный металлографитовый слой 7 на ЭИ;
- д) возбуждается новая дуга 3 в этом же месте, но между защитным слоем и ЭЗ.

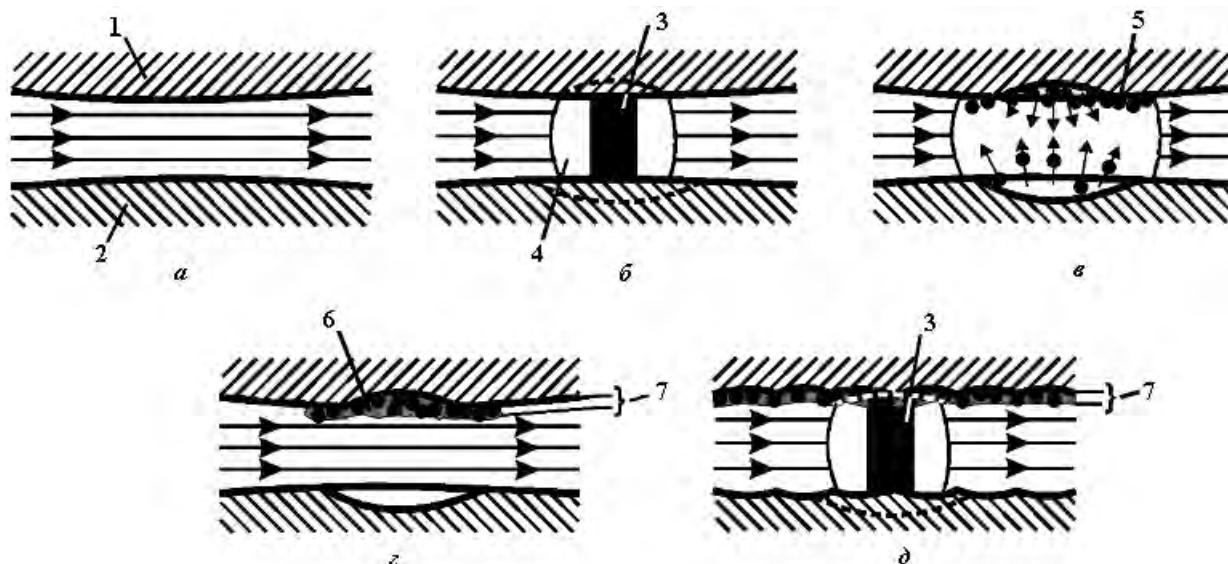


Рис. 5. Механизм образования защитного двухфазного металлографитового слоя на ЭИ, воспринимающего тепловой удар от горения дуги: 1 – ЭИ; 2 – ЭЗ; 3 – дуга; 4 – газовая полость; 5 – материал ЭЗ; 6 – графитовый слой; 7 – защитный слой.

Следует отметить, что образование именно **двухфазного** защитного металлографитового слоя на ЭИ удовлетворительно решает проблему его стойкости. При этом металлическая фаза, владеющая относительно небольшим удельным электрическим сопротивлением (для Fe: $\rho_c = 9,71 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), относительно низкой температурой плавления (для Fe: $t_{пл} = 1535$ °С), относительно повышенной теплопроводностью (для Fe: $\lambda = 75$ Вт/м·К) и каркасной пространственной структурой, выполняет тройную функцию:

- во-первых, она эффективно (с относительно небольшим расходом энергии на теплообразование) подводит электрический ток в момент горения дуги к графитовой фазе, удельное электрическое сопротивление которой в 80–140 раз больше {для С: $\rho_c = (400-1400) \cdot 10^{-8}$ Ом·м};
- во-вторых, она эффективно отводит (рассеивает) тепло в тело ЭИ и тем самым уменьшает его температуру, а следовательно, и степень разрушения защитного слоя;
- в-третьих, она создает предпосылки для прочного сцепления с графитовой фазой за счет развитой поверхности.

В то же время графитовая фаза, обладая высокой температурой плавления-сублимации (для С: $t_{пл} = 3950$ °С), эффективно воспринимает тепловой удар от горения электрической дуги и тем самым обеспечивает электроэрозионную стойкость ЭИ.

Толщина защитного слоя S на ЭИ, как показано выше, зависит от плотности технологического тока в дуговом разряде и с ее повышением снижается. Поскольку плотность технологического тока в условиях процесса РОД зависит от гидродинамического фактора, то справедливой может быть зависимость толщины слоя от скорости потока в МЭП, схематично представленная на рис. 6. Как видим, с уменьшением скорости потока V толщина слоя S увеличивается, а слой уплотняется. Если на малых скоростях защитный слой сплошной (рис. 6, а–в), то при повышении скорости он может иметь дискретную (пористую) структуру (рис. 6, г). Увеличение толщины защитного слоя (рис. 6, а) указывает на нарушение равновесия между скоростями его образования и разрушения, вследствие чего наблюдается такое явление, как отрицательный износ ЭИ. В результате интенсивного повышения массопереноса не только на ЭИ, но и на ЭЗ, на торцевую поверхность, которой при весьма низких скоростях потока осаждается графитовый слой б, процесс дестабилизируется и сопровождается интенсивным шлакованием МЭЗ, короткими замыканиями, что приводит к снижению производительности обработки.

Если процессы образования и разрушения защитного слоя сбалансированы, то износ ЭИ может быть минимальным и приближаться к нулю (рис. 6,б). В реальных условиях процесс разрушения защитного слоя немного опережает процесс его образования, в результате этого защитный слой может быть сплошным, но тонким (рис. 6,в), когда толщина слоя S меньше глубины лунки h_d , или иметь дискретную структуру (рис. 2,а,б,г), а износ ЭИ – положительный.

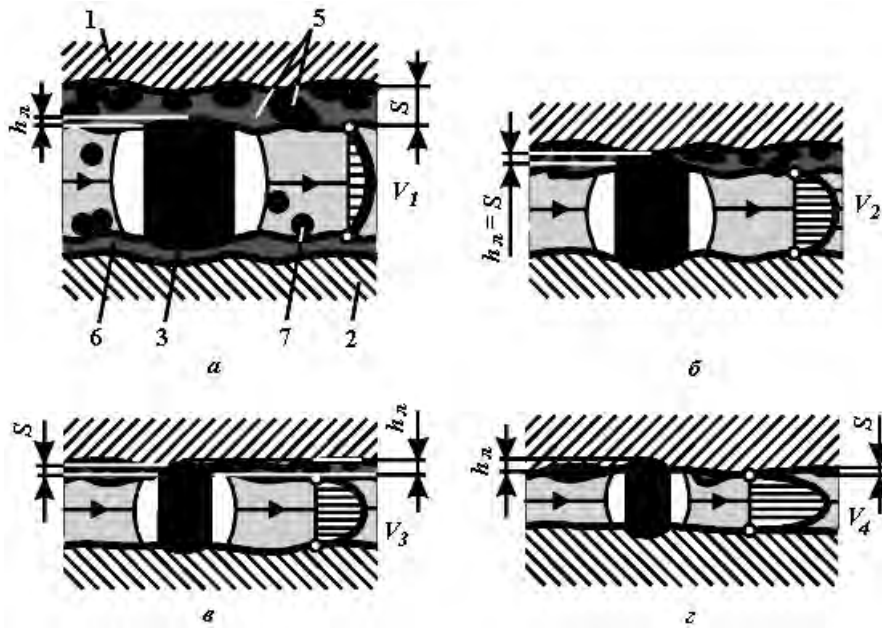


Рис. 6. Качественная зависимость толщины и формы защитного двухфазного металлографитового слоя S на ЭИ от скорости потока в МЭЗ ($V_1 < V_2 < V_3 < V_4$): а – $S > h_d$; б – $S = h_d$; в – $S < h_d$; г – $S \ll h_d$; 1 – ЭИ; 2 – ЭЗ; 3 – дуга; 4 – газовая полость; 5 – защитный слой; 6 – графитовый слой; 7 – продукты эрозии.

Таким образом, в условиях процесса РОД доминирующими факторами, определяющими износ ЭИ, являются массоперенос материала ЭЗ на ЭИ с дальнейшим осаждением на нем графитовой пленки и образованием двухфазного металлографитового слоя, сдерживающего факельный механизм эрозии. Безыносный режим обусловлен возможностью горения электрической дуги между ЭЗ и перенесенным на ЭИ защитным слоем, то есть без термического контакта с материалом ЭИ.

С целью прогнозирования износа графитового ЭИ, а следовательно, управления точностью процесса РОД внутренних поверхностей, проведены экспериментальные исследования и установлены многофакторные взаимосвязи износа с режимом обработки и с геометрическими параметрами электродов. При этом электрический режим задавался величиной технологического тока I (А) и напряжением на дуге U (В); гидродинамический режим – статическим давлением на входе в МЭЗ P_{cm} (МПа); геометрические параметры электродов – площадью обработки отверстий в плане F (мм²), глубиной обрабатываемого отверстия h (мм) или высотой рабочего пояса на ЭИ s (мм), относительным диаметром технологического канала в ЭИ D/d (отношение внешнего диаметра ЭИ D к диаметру технологического канала d). Материалы ЭИ и ЭЗ, а также состав применяемой рабочей жидкости одинаковы с указанными выше.

Матрица планирования экспериментальных исследований относительного линейного износа графитового цилиндрического ЭИ без рабочего пояса (рис. 7,а) при прошивке отверстий и полостей на обратной полярности представлена в табл. 2, а математическая модель относительного линейного износа графитового ЭИ имеет вид

$$\gamma_l = 1,89 + 0,589x_3 - 3,77x_1z_3x_4 - 0,471x_1x_6 - 0,421x_2 + 0,391x_2x_4 + 0,186x_1, \quad (3)$$

где $x_1 = 0,005 (I - 300)$; $x_2 = 0,2 (U - 30)$; $x_3 = 5 (P_{cm} - 0,6)$; $x_4 = 0,000571 (F - 3140)$; $z_3 = 125 (x_3^2 + 2,48 \cdot 10^{-8} - 0,889)$; $x_6 = 0,5 [(D/d) - 6]$.

Как видим (рис. 8,а), наибольшее влияние на относительный линейный износ ЭИ оказывает статическое давление рабочей жидкости на входе в межэлектродный промежуток P_{cm} , с повышением которого износ увеличивается. В этой связи фактор P_{cm} , который характеризует гидродинамические условия течения рабочей жидкости в МЭП, следует признать главным управляющим.

Из графической зависимости $\gamma_l = f(P_{cm}, F)$, представленной на рис. 8,б, следует, что одновременное уменьшение P_{cm} и F может привести к отрицательному линейному износу ЭИ (зона А), при котором наблюдается интенсивное образование защитного металлографитового слоя на ЭИ и шлакование межэлектродного зазора. Процесс обработки при этом затухает и может лишь искусственно

поддерживаться следящей за торцевым межэлектродным зазором системой в режиме релаксации (обработка – разведение электродов для промывки МЭЗ, с дальнейшим повторением данного цикла).

Таблица 2. Матрица планирования и результаты экспериментальных исследований относительного линейного износа графитового электрода-инструмента (план 2^{6-3})

Факторы		I, A	U, B	$P_{cm}, MПа$	$F, мм^2$	$h, мм$	D/d	$\gamma_{л}, \%$		
Основной уровень (X_{i0})		300	30	0,6	3140	12,5	6			
Интервалы варьирования (ΔX_i)		200	5	0,2	1884	7,5	2			
Верхний уровень ($x_i = + 1$)		500	35	0,8	5024	20	8			
Нижний уровень ($x_i = - 1$)		100	25	0,4	1256	5	4			
Код		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	y_5		
Номер опыта	Порядок реализации	1	6	+	+	+	+	-	-	2,67
		2	2	-	+	+	-	+	-	0,51
		3	4	+	-	+	-	-	+	3,45
		4	7	-	-	+	+	+	+	3,30
		5	1	+	+	-	-	+	+	0,71
		6	8	-	+	-	+	-	+	2,00
		7	3	+	-	-	+	+	-	1,49
		8	5	-	-	-	-	-	-	1,02
Опыты в центре плана		1	0	0	0	0	0	0	1,90	
		2	0	0	0	0	0	0	1,85	
		3	0	0	0	0	0	0	1,95	
		4	0	0	0	0	0	0	1,90	

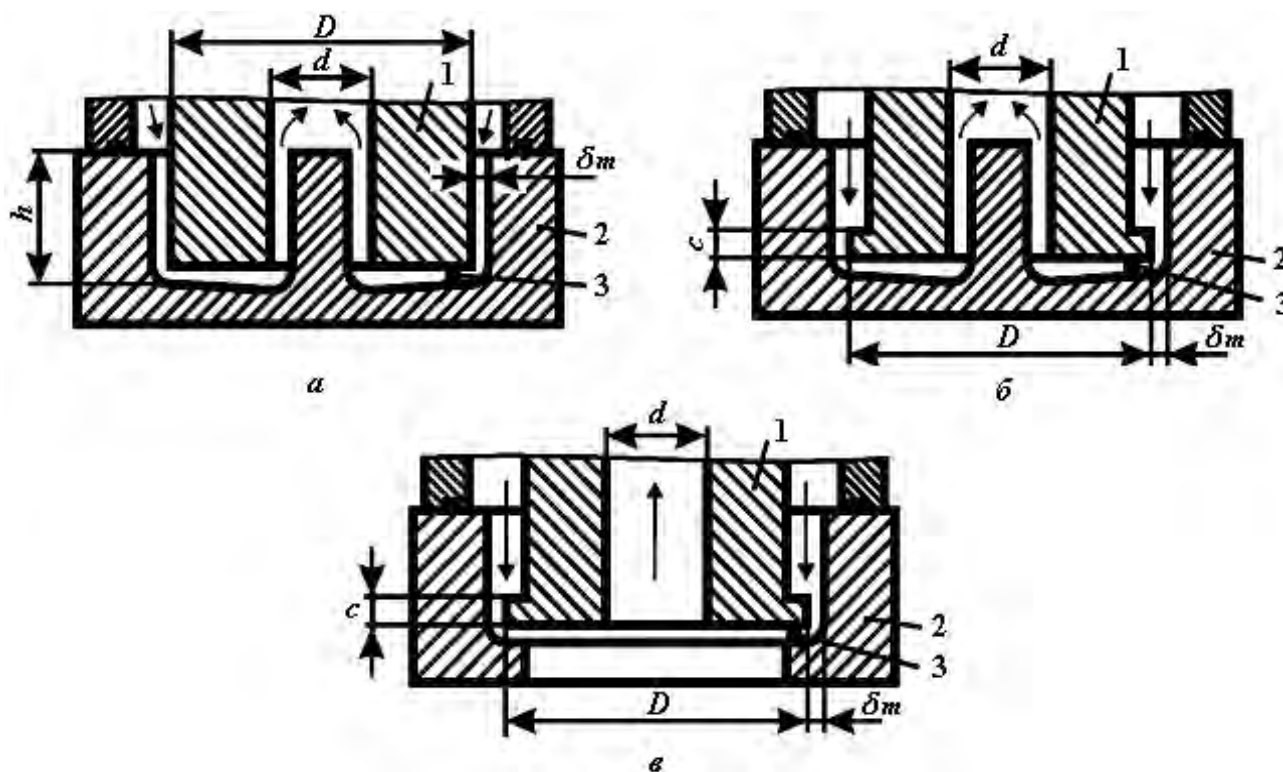


Рис. 7. Технологические схемы размерного формообразования внутренних поверхностей электрической дугой с использованием однозонного способа обратной прокачки рабочей жидкости через торцевой межэлектродный зазор: а – схема прошивки без рабочего пояaska на ЭИ; б – схема прошивки с рабочим пояском на ЭИ; в – схема растачивания; 1 – ЭИ; 2 – ЭЗ; 3 – дуга.

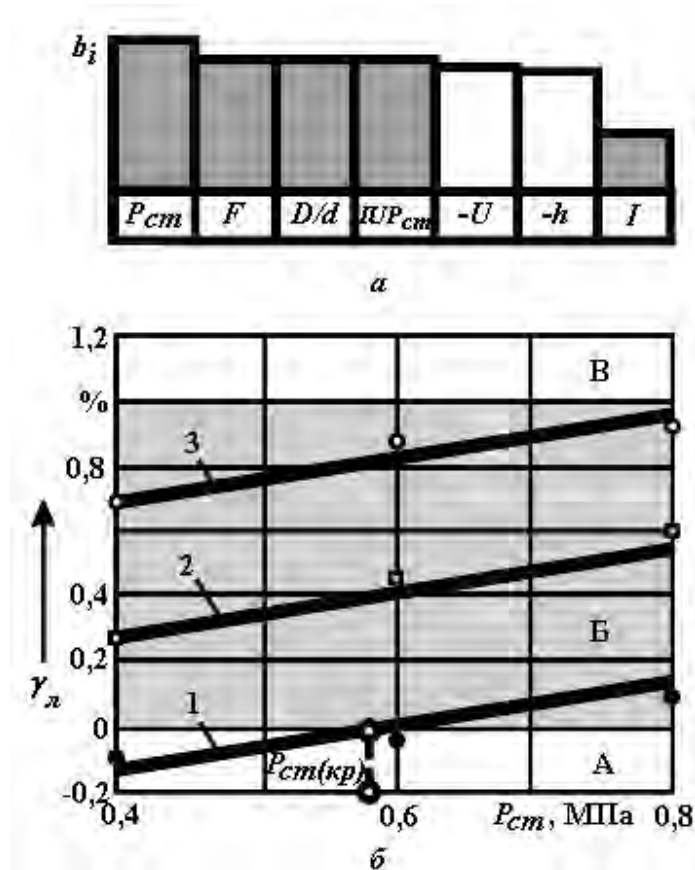


Рис. 8. Степень влияния переменных факторов на относительный линейный износ графитового ЭИ γ_l (а) и зависимость γ_l от P_{cm} и F (б).

Для точного формообразования торцевой поверхности ЭЗ целесообразно использовать такие значения факторов P_{cm} и F , которые соответствуют зоне Б (на рис. 8,б выделена серым цветом) и обеспечивают относительный линейный износ ЭИ в пределах $0 < \gamma_l < 1\%$.

Существенное увеличение площади обработки приводит к повышению износа выше верхнего предела (зона В). Такие режимы целесообразно использовать преимущественно при РОД сквозных отверстий, когда изменение геометрии торцевой поверхности не влияет на точность их обработки.

С целью снижения износа ниже верхнего предела при РОД крупногабаритных полостей и глухих отверстий ярко выраженная его зависимость от площади обработки обуславливает необходимость применения многозонного способа обратной прокатки рабочей жидкости через торцевой межэлектродный зазор [9]. При многозонной прокатке (рис. 9) торцевой межэлектродный зазор искусственно разделен на определенное (необходимое) количество зон (гидродинамических модулей), каждая из которых реализует однозонный способ обратной прокатки. Обработка крупногабаритной поверхности может осуществляться одновременно во всех зонах, однако в рамках каждой зоны факторы F и P_{cm} поддерживаются на оптимальном уровне, соответствующем условию малоизносной обработки ($\gamma_l < 1\%$). Таким образом, одним из критериев возможности применения однозонного способа обратной прокатки является ограничение площади обработки в связи с повышением износа ЭИ выше допустимого уровня.

В физическом понимании влияние F на γ_l объясняется следующим образом. С увеличением площади обработки повышается вероятность создания одинаковых условий для одновременного возбуждения нескольких электрических дуг на разных участках МЭЗ (рис. 10,а). В связи с многоканальностью процесса обработки, в соответствии с правилом Кирхгофа, сила тока I , питающая эти дуги, будет равна сумме элементарных сил токов I_i , проходящих через них (рис. 10,б), то есть

$$I = \sum_1^n I_i = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n. \quad (4)$$

Вследствие этого сила тока в канале единичной дуги уменьшается, однако плотность тока повышается. Последнее подтверждается зависимостью (4) плотности тока в дуге j (А/м²) от силы тока I (А) и динамического давления потока P_0 , (Па), полученной в работе [4].

$$j = 2,86 \cdot 10^6 \cdot I^{-0,12} \cdot P_0^{0,41}. \quad (5)$$

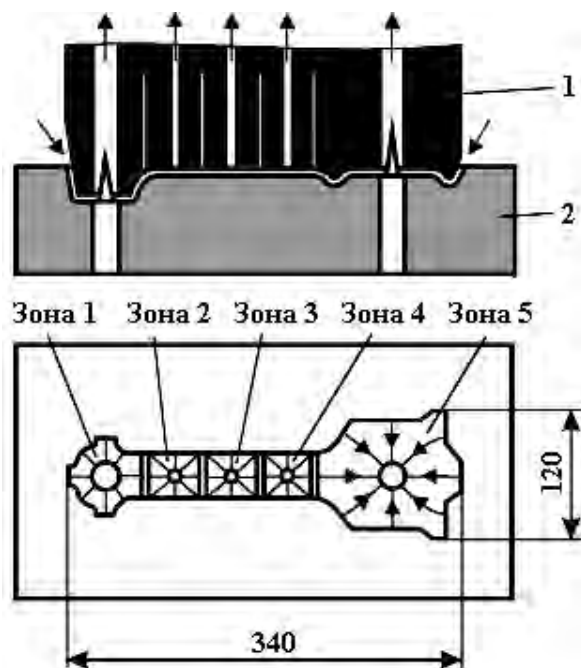


Рис. 9. Схема реализации многозонального способа обратной прокатки для РОД полости ручьевого вставки ковочного штампа на деталь «Шатун»: 1 – ЭИ; 2 – ЭЗ.

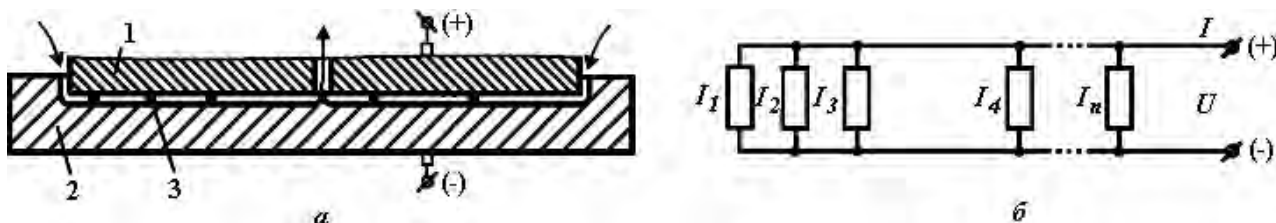


Рис. 10. К физическому механизму дробления электрической дуги при РОД крупногабаритной поверхности с использованием однозонального способа обратной прокатки рабочей жидкости через торцевой МЭЗ: а – технологическая схема формообразования поверхности; б – эквивалентная электрическая модель многоканального процесса РОД; 1 – ЭИ; 2 – ЭЗ; 3 – дуга.

Повышение плотности тока в дуге, как известно, приводит к интенсификации факельного механизма эрозии, в результате чего износ повышается.

Влияние факторов D/d и U на износ графитового ЭИ довольно значительно (рис. 8,а), что свидетельствует о широких технологических возможностях управления им в процессе РОД.

Незначительная зависимость износа от силы технологического тока I (рис. 8,а) обосновывает возможность осуществления **высокопроизводительной и малоизносной обработки** при одновременном увеличении I и уменьшении P_{cm} .

При прошивке отверстий и полостей цилиндрическим ЭИ с рабочим пояском c (рис. 7,б) получены следующие математические модели относительного линейного износа графитового ЭИ:

– на обратной полярности

$$\gamma_{л} = 0,67 - 0,36x_2 + 0,35x_6 - 0,22x_5 + 0,1x_1 + 0,04x_3, \quad (6)$$

где $x_1 = 0,02 (I - 150)$; $x_2 = 0,2 (U - 30)$; $x_3 = 5 (P_{cm} - 0,6)$; $x_5 = 0,111 (c - 11)$; $x_6 = 0,8 [(D/d) - 2,75]$.

Модель (6) справедлива в следующем диапазоне изменения переменных факторов:
 $I = 100\text{--}200$ А; $U = 25\text{--}35$ В; $P_{cm} = 0,4\text{--}0,8$ МПа; $F = 314\text{--}1256$ мм²; $c = 2\text{--}20$ мм; $D/d = 1,5\text{--}4$;
 – на прямой полярности

$$\gamma_n = 0,88 + 0,7x_3 - 0,45x_1 - 0,34x_2 + 0,22x_5, \quad (7)$$

где $x_1 = 0,0066 (I - 250)$; $x_2 = 0,2 (U - 30)$; $x_3 = 1,25 (P_{cm} - 1,2)$; $x_5 = 0,111 (c - 11)$.

Модель (7) справедлива в следующем диапазоне изменения переменных факторов:
 $I = 100\text{--}400$ А; $U = 25\text{--}35$ В; $P_{cm} = 0,4\text{--}2$ МПа; $F = 314\text{--}1256$ мм²; $c = 2\text{--}20$ мм; $D/d = 1,5\text{--}4$.

При РОД на обратной полярности износ ЭИ γ_n (5) одинаково зависит от напряжения на электродах U и относительного диаметра технологического канала в ЭИ D/d . В физическом смысле уменьшение износа графитового ЭИ при увеличении U объясняется повышением величины межэлектродного зазора, а следовательно, уменьшением скорости потока в нем. Увеличение значения фактора D/d приводит к уменьшению гидравлического сопротивления течения жидкости в торцевом МЭЗ, увеличению скорости потока в нем, а следовательно повышению износа ЭИ.

При РОД на прямой полярности износ ЭИ γ_n (6) практически в одинаковой мере зависит от статического давления рабочей жидкости на входе в межэлектродный промежуток P_{cm} и высоты рабочего пояска c . В данном случае повышение P_{cm} приводит к повышению износа ЭИ, что объясняется аналогично, как и при прошивке цилиндрическим ЭИ без пояска. Уменьшение высоты рабочего пояска на ЭИ c приводит к увеличению износа, что связано со снижением гидравлического сопротивления МЭП и увеличением скорости рабочей жидкости в нем. Зависимость $\gamma_n = f(c)$ обосновывает необходимость уменьшения давления P_{cm} при уменьшении высоты пояска на ЭИ c , с целью предупреждения повышения скорости потока в МЭЗ, а следовательно, уменьшения относительного линейного износа ЭИ.

Из результатов сравнительного анализа процесса РОД образцов из стали 45 графитовыми ЭИ на обратной и прямой полярностях (рис. 11) вытекает, что, в диапазоне варьирования факторов, износ ЭИ на обратной полярности изменялся в пределах 0,4–1,3%, на прямой полярности – в пределах 1,3–4,8%, а отношение износа ЭИ на прямой полярности к его износу на обратной полярности – в пределах 1,9–4. Последнее свидетельствует о том, что для точного формообразования торцевой поверхности ЭЗ электрической дугой при применении однозонного способа обратной прокачки рабочей жидкости через торцевой МЭЗ необходимо давать предпочтение обратной полярности. Кроме этого, полученные положительные результаты относительного линейного износа ЭИ на прямой полярности указывают на перспективность и экономическую целесообразность применения данного процесса для высокопроизводительной обработки внутренних поверхностей.

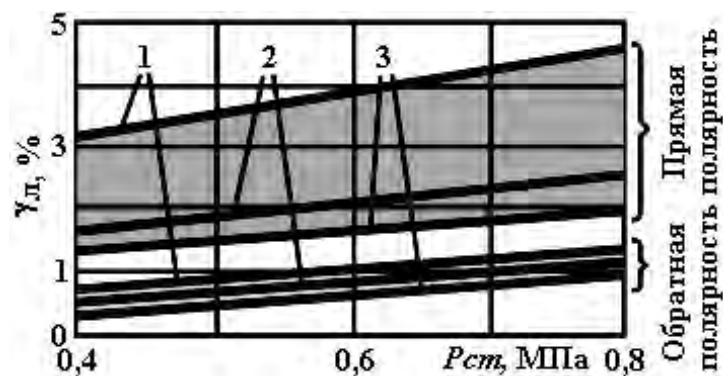


Рис. 11. Зависимость относительного линейного износа ЭИ γ_n от P_{cm} , c и полярности РОД ($I = 200$ А; $U = 25$ В; $D/d = 1,5$): 1 – $c = 2$ мм; 2 – $c = 11$ мм; 3 – $c = 20$ мм.

При растачивании (чистовая обработка) электрической дугой на обратной полярности (рис. 7,в) математическая модель относительного линейного износа графитового ЭИ имеет вид

$$\gamma_n = 0,44 - 0,25x_1 - 0,25x_5 + 0,19x_3 + 0,19x_1x_6 - 0,18x_1x_2 + 0,13x_3x_6 + 0,12x_1x_4, \quad (8)$$

где $x_1 = 0,066 (I - 45)$; $x_2 = 0,2 (U - 30)$; $x_3 = 5 (P_{cm} - 0,6)$; $x_4 = 0,019 (F - 188,5)$; $x_5 = 0,111 (c - 11)$; $x_6 = 0,66 [(D/d) - 4,5]$.

Модель (8) справедлива в следующем диапазоне варьирования переменных факторов: $I = 30\text{--}60$ А; $U = 25\text{--}35$ В; $P_{cm} = 0,4\text{--}0,8$ МПа; $F = 138\text{--}239$ мм²; $c = 2\text{--}20$ мм; $D/d = 3\text{--}6$.

Из модели (8) следует существенная зависимость относительного линейного износа ЭИ от силы технологического тока I , высоты рабочего пояска c на ЭИ и давления рабочей жидкости на входе в МЭП P_{cm} , причем с повышением I и c износ уменьшается, а при повышении P_{cm} – увеличивается. Вариации изменения факторов в рамках диапазона исследования позволили получить относительный линейный износ ЭИ в пределах $-0,4\text{--}0,7\%$. Последнее свидетельствует о высокой точности чистовой РОД, возможности многократного использования графитовых ЭИ при формообразовании электрической дугой внутренних поверхностей (полостей, глухих и сквозных отверстий).

Выводы

1. С использованием методов аналитической растровой и микродифракционной просвечивающей электронной микроскопии, а также методов электронной оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектрической спектроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопии подтверждена предложенная авторами гипотеза о наличии на торцевой поверхности графитового ЭИ после РОД двухфазного (Fe – C) защитного слоя, воспринимающего тепловой удар от горения электрической дуги.

2. Описан физический механизм электроэрозионной стойкости графитовых ЭИ в условиях процесса РОД, позволивший объяснить возможность осуществления малоизносного режима.

3. Установлены многофакторные экспериментальные взаимосвязи линейного износа графитового ЭИ с электрическим и гидродинамическим режимами РОД, а также с геометрическими параметрами электродов, позволяющие как управлять износом, так и прогнозировать его в условиях применения различных схем формообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фотеев Н.К.* Технология электроэрозионной обработки. М., 1980.
2. *Мицкевич М.К., Бушик А.И., Бакуто И.А. и др.* Электроэрозионная обработка материалов / Под ред. И. Г. Некрашевича. Минск, 1988.
3. *Левит М.Л., Падалко О.В.* Материалы и методы для изготовления фасонных электродов-инструментов электроэрозионных копировально-прошивочных станков. М., 1975.
4. *Носуленко В.І.* Розмірна обробка металів електричною дугою: Дис... д-ра техн. наук: 05.03.07. Кіровоград, 1998.
5. *Meshcheriakov G.N.* Electro-physical Processes in Electropulse Machining // Process and Metal Transfer. Annals of the CIRP. 1970. Vol 18. P. 491–499.
6. *Мицкевич М.К.* Разработка научных основ технологии электроэрозионного формообразования деталей разделительных штампов, создание комплекса технологических процессов и специализированного оборудования: Автореф. дис... д-ра техн. наук. Минск, 1985.
7. *Боков В.М.* Размерная обработка электрической дугой фасонных полостей: Автореф. дис... канд. техн. наук. Киев, 1986.
8. Электроэрозионная и электрохимическая обработка. Расчет, проектирование и применение электродов-инструментов. Часть 1 / Под ред. А. Л. Лившица, А. Роша. М., НИИМАШ, 1980.
9. Исследование, разработка и внедрение технологии и оборудования для размерной обработки дугой полостей штампов: Отчет о НИР № 424 / Кировоградский ин-т с/х машиностроения. – № ГР 79024781; Инв. № 02830060982. Кировоград, 1983.

Поступила 05.03.02

Summary

It is shown experimentally that a formation of two-phase metalcarbon permanently renewing layer on the working surface of graphitic electrode in the process of dimensional machining by electric arc application takes place. The physical mechanism of erosion resistance of graphitic electrode during the dimensional machining is described. The method of mathematical planning of experiment is used for established of cybernetic inter coupling of relative linear wearing of graphitic electrode with electrical and hydrodynamic modes of dimensional machining by means of electric arc application, and also with geometrical parameters of electrodes. It allows to control wearing of electrodes in the process of dimensional machining and to forecast wearing.

В.Ф. Соколов, Ю.А. Соколова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭРОЗИИ КАТОДА В ПРОЦЕССЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДОМ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153460, Россия*

1. Введение

Магнетронные распылительные системы широко используются в тонкопленочной технологии благодаря высоким скоростям осаждения покрытий и использованию газовой среды при низком давлении. В то же время существует проблема получения методом магнетронного распыления однородных по толщине тонких пленок и появления профиля эрозии распыляемой мишени из-за удержания разряда вблизи катода магнитным полем. Эти вопросы исследуются экспериментально и теоретически в ряде работ для разных параметров разряда и конструкций магнетронов. Например, в работе [1] измерено распределение магнитного поля вблизи катода планарного магнетрона постоянного тока и экспериментально показано, что имеется строгая корреляция между эрозией катода и оптической эмиссией плазмы. В работе [2] изучены проблемы генерации плазмы и формирования эрозионного профиля путем численного моделирования движения электронов в цилиндрической магнетронной распылительной системе с ферромагнитной мишенью. В работе [3] методом Монте-Карло анализируются особенности переноса материала от мишени к подложке в импульсных магнетронах.

Ранее нами был выполнен ряд экспериментов по нанесению металлических и металлсодержащих пленок на поверхность различных неорганических и полимерных материалов методом магнетронного распыления [4-6]. Осаждение пленок проводили с помощью планарного магнетрона постоянного тока с катодом из меди или алюминия; в качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Варьировались различные режимы напыления, позволяющие получать пленки с заданными свойствами (адгезионными, электрическими, оптическими и др.). Были измерены интенсивности излучения возбужденных атомов меди, алюминия и аргона в магнетронной распылительной системе и с помощью математической обработки построены зависимости, связывающие интенсивность излучения с давлением рабочего газа и током разряда. Это позволило обеспечить контроль процесса магнетронного распыления для получения пленок нужной толщины. Однако вопросы оптимизации процесса, связанные с осаждением однородной по толщине пленки и равномерной эрозией мишени, остаются открытыми.

Данная работа посвящена анализу влияния параметров разряда в плоском магнетроне постоянного тока на изменение профиля распыляемой мишени.

2. Методика анализа

Процесс магнетронного распыления условно можно представить в виде трех основных последовательных стадий: распыление мишени под действием бомбардировки положительными ионами плазмообразующего газа; движение распыленных атомов от мишени к подложке; осаждение атомов на подложке и образование пленки.

Нами была разработана модель, описывающая процесс распыления мишени магнетронного устройства, которая качественно хорошо соответствует условиям нашего эксперимента. Согласно этой модели зона разряда представляет собой кольцо, прилегающее к поверхности мишени (рис.1), а свойства разряда определяются параметрами D_m , D_k , L_k , I , τ . Поток положительных ионов из сечения кольца на поверхность мишени описывается выражением

$$P_i = a \cdot \exp \left[- \left(\frac{x - D_m}{D_k} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где D_m – диаметр светящейся разрядной области, D_k – ширина этой области, a – численный коэффициент.

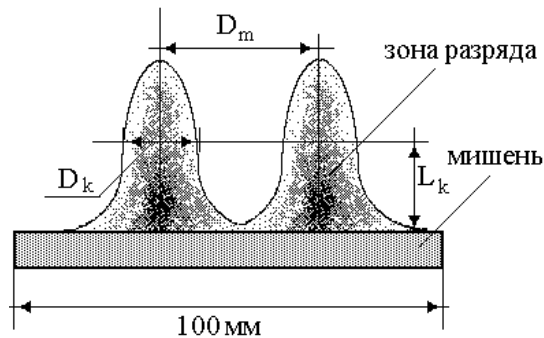


Рис. 1. Модель зоны разряда.

Величина L_k характеризует расстояние, на котором концентрация ионов равна половине их максимальной концентрации; I – ток разряда; τ – время распыления.

Известно, что коэффициент распыления металла при бомбардировке положительными ионами определяется физическими и химическими свойствами пары рабочий газ – металл, энергией бомбардирующего иона и углом падения (то есть углом между потоком ионов и нормалью к поверхности). Для того чтобы учесть угловую и энергетическую зависимости коэффициента распыления интересующих нас мишеней использовали имеющиеся в литературе [7] данные об интегральных коэффициентах распыления металлов ионами аргона и приведенную в [8] угловую зависимость коэффициента распыления для пары аргон – германий. В результате математической обработки и нормирования имеющихся данных для коэффициента распыления получено следующее выражение:

$$S(\theta, E) = 0,18 \cdot S(E) + 2 \cdot S(E) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\theta - 80}{d\theta} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где E – энергия бомбардирующего иона, θ – угол падения иона на поверхность мишени.

Расчет проводился для углов падения $0 - 90^\circ$ и энергий ионов $5 - 750$ эВ. Результаты расчета по формуле (2) для интересующих нас мишеней показаны на рис. 2. Видно, что качественно эти зависимости похожи, но для атомов меди коэффициент распыления выше, поэтому в дальнейшем все расчеты профиля проводились для мишени из меди, которая в равных условиях подвергается более сильной эрозии.

Процедура численного исследования процесса распыления мишени заключалась в следующем. В вертикальной плоскости, пересекающей по диаметру мишень, область разряда и подложку, на поверхности мишени фиксировалось 150 точек с координатами, соответствующими начальному состоянию мишени. Большинство расчетов было проведено в предположении, что исходная мишень плоская (хотя в программе предусмотрено задание любого произвольного профиля мишени). Расстояние между мишенью и подложкой в этой плоскости также разбивалось на 150 частей. Для всех заданных точек поверхности мишени определялся поток ионов из каждой точки зоны разряда; и с учетом энергии и угла падения ионов, а также коэффициента распыления металла рассчитывалось изменение координат точек на поверхности, то есть фактически изменение профиля мишени в процессе распыления. Расчет повторялся многократно до истечения заданного времени процесса, которое составляло 100 условных шагов. Другие параметры расчета имели следующие значения: ток разряда составлял $100 - 600$ мА, энергия ионов аргона – $105, 230$ и 355 эВ, величину D_m изменяли от 20 до 50 мм, D_k – от 10 до 40 мм, L_k – от 10 до 50 мм, радиус мишени от 0 до 50 мм. Расстояние от мишени до подложки равнялось 100 мм. Расчет проводился в предположении, что длина свободного пробега ионов составляет величину не менее 10 см, что соответствует давлениям рабочего газа не выше $0,01$ Па. Выбор всех параметров расчета определялся наиболее близкими их значениями к условиям эксперимента.

3. Результаты анализа

На рис. 3–7 представлены результаты проведенного нами анализа условий равномерного распыления медной мишени магнетрона. По оси x отложен радиус мишени, по оси y – время процесса, по оси z – рассчитываемый профиль мишени, начиная с исходного профиля и кончая фактически полученным в результате распыления. В нижней части рисунков схематично представлен вид светящейся области разряда. Зависимость эрозии мишени от энергии бомбардирующих ионов в исследуемом диапазоне при прочих равных условиях оказывается слабой (рис.3). Наиболее четко проявляется изменение профиля мишени в зависимости от параметров D_m и D_k , которые определяются геометрией и напряженностью магнитного поля и конструкцией магнитопровода. С увеличением диаметра светящейся области распыление происходит более равномерно (рис. 4), а с ростом толщины этой области – наоборот (рис. 5). Однозначная связь имеется также между профилем распыляемой мишени и током разряда (рис. 6) – чем больше ток, тем сильнее эрозия. Что касается зависимости профиля мишени от эффективной толщины зоны разряда, определяемой напряженностью электрического поля, то при различных значениях других параметров она может быть разной, то есть эрозия мишени может либо увеличиваться, либо уменьшаться с ростом L_k . На рис. 7 приведены некоторые подобранные сочетания параметров, позволяющие достичь равномерного распыления мишени.

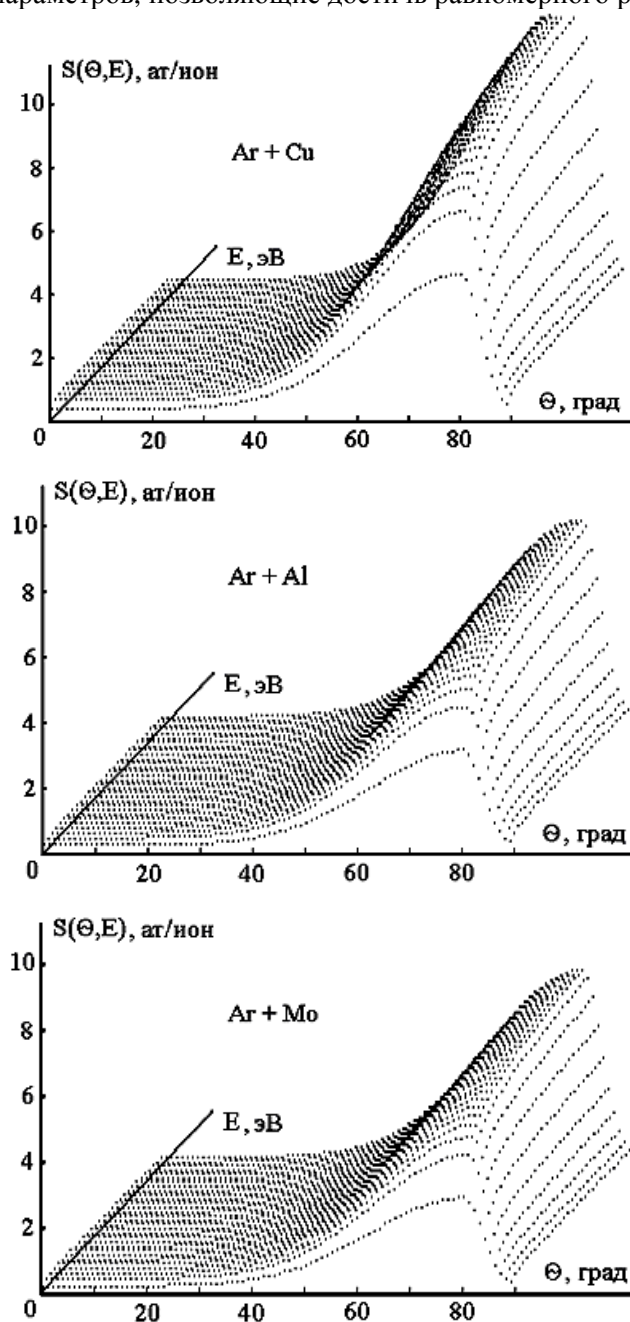


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления материала мишени от угла падения и энергии ионов.

Таким образом, результаты анализа подтверждают возможность проведения процесса магнетронного распыления с равномерной эрозией мишени при выбранных условиях, что на практике позволяет получить экономию дефицитных и дорогостоящих материалов.

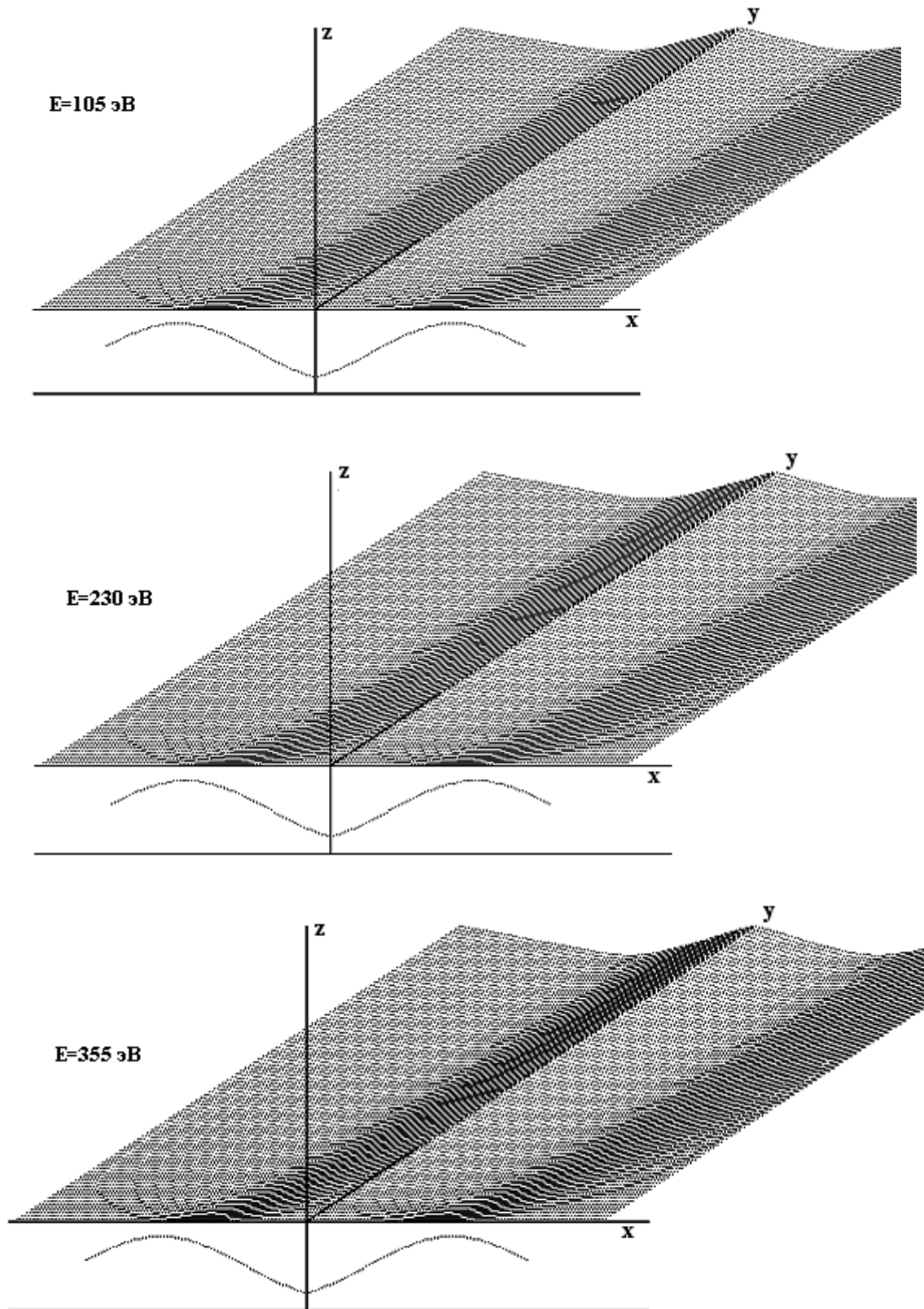


Рис. 3. Изменение профиля мишени в процессе распыления в зависимости от энергии тонов $D_m = 50 \text{ мм}$, $L_k = 20 \text{ мм}$, $D_k = 40 \text{ мм}$, $I = 200 \text{ мм}$.

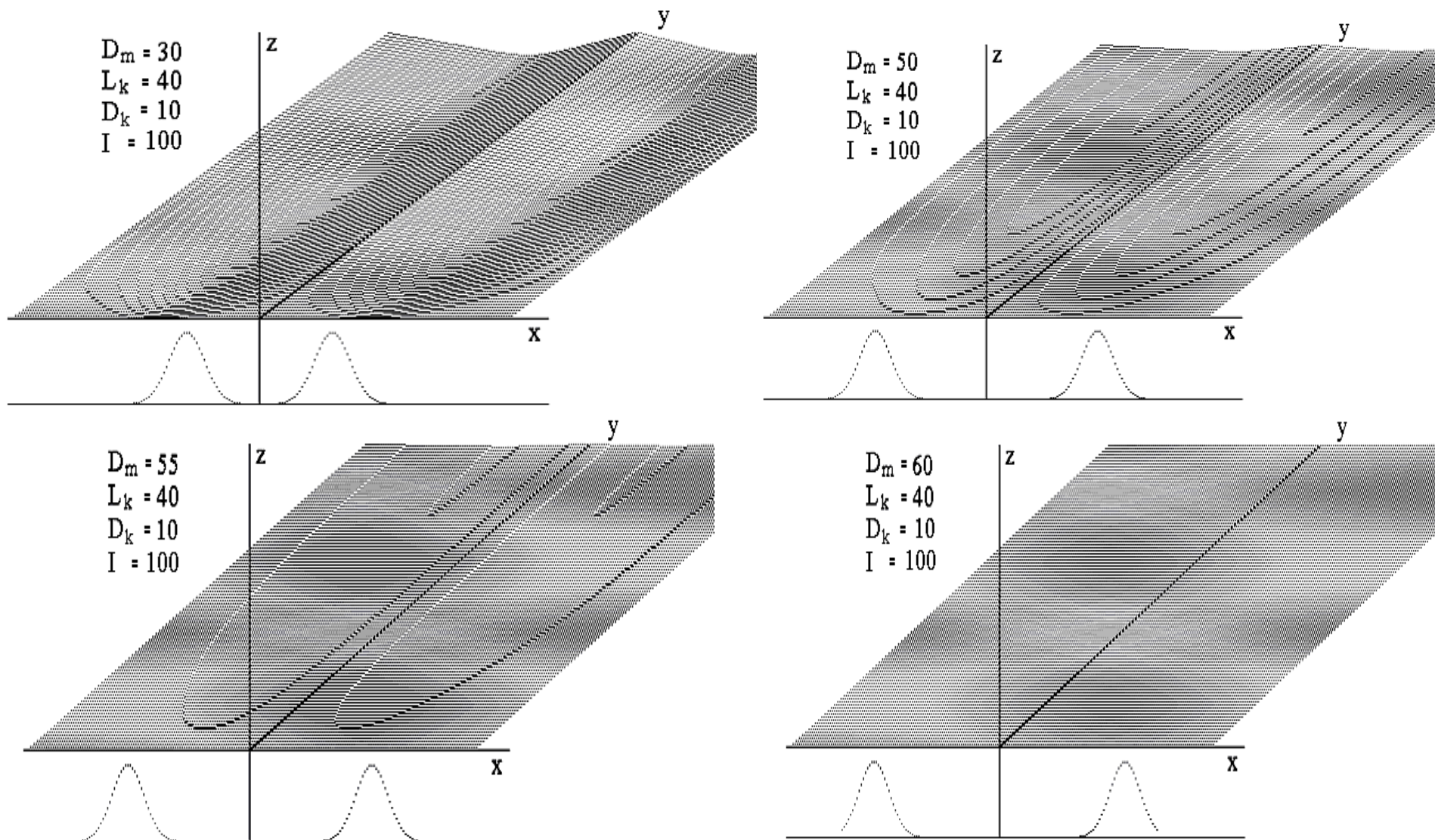


Рис. 4. Изменение профиля мишени в процессе распыления в зависимости от диаметра светящейся области разряда.
 $E = 105$ эВ.

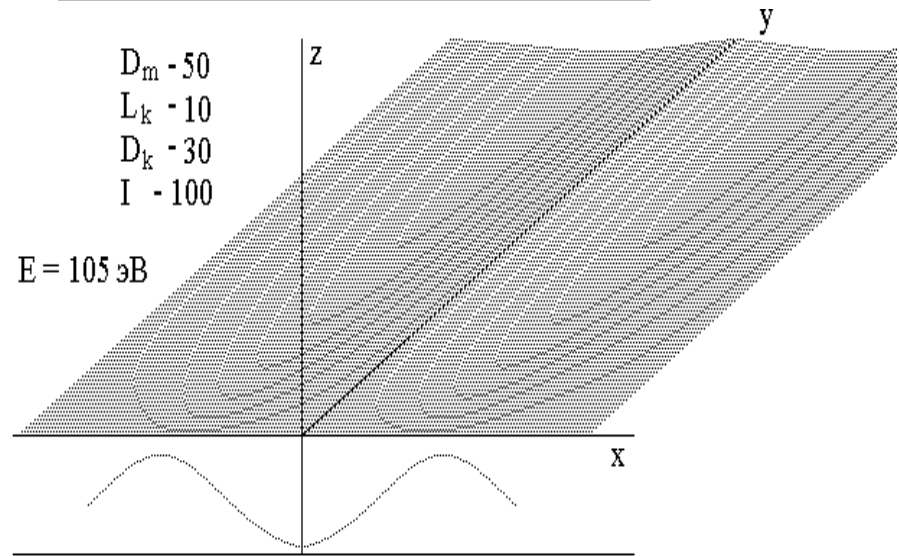
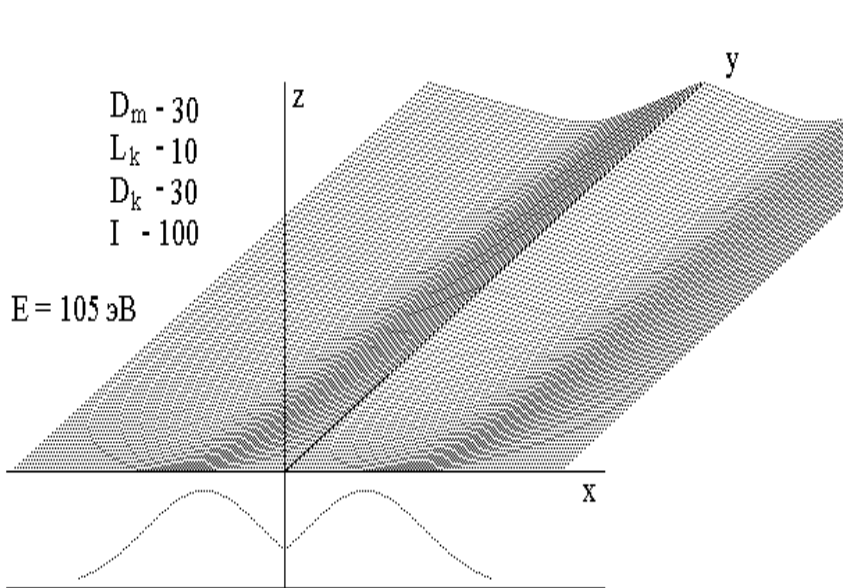
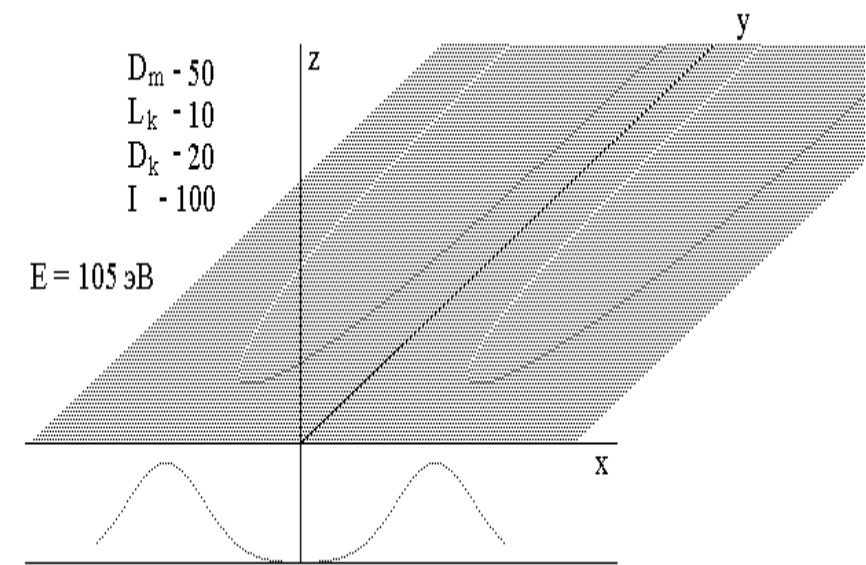
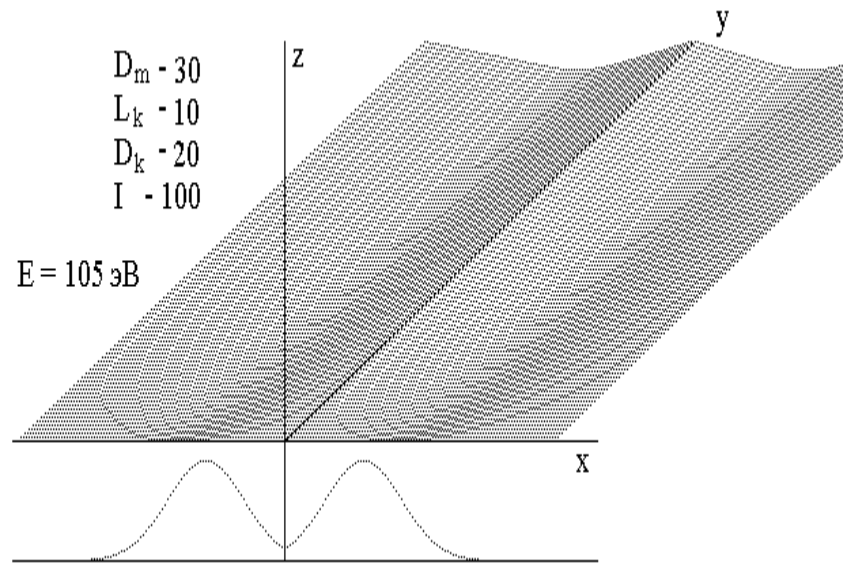


Рис. 5. Изменение профиля мишени в процессе распыления в зависимости от толщины светящейся области разряда.
 $E = 105 \text{ эВ}$.

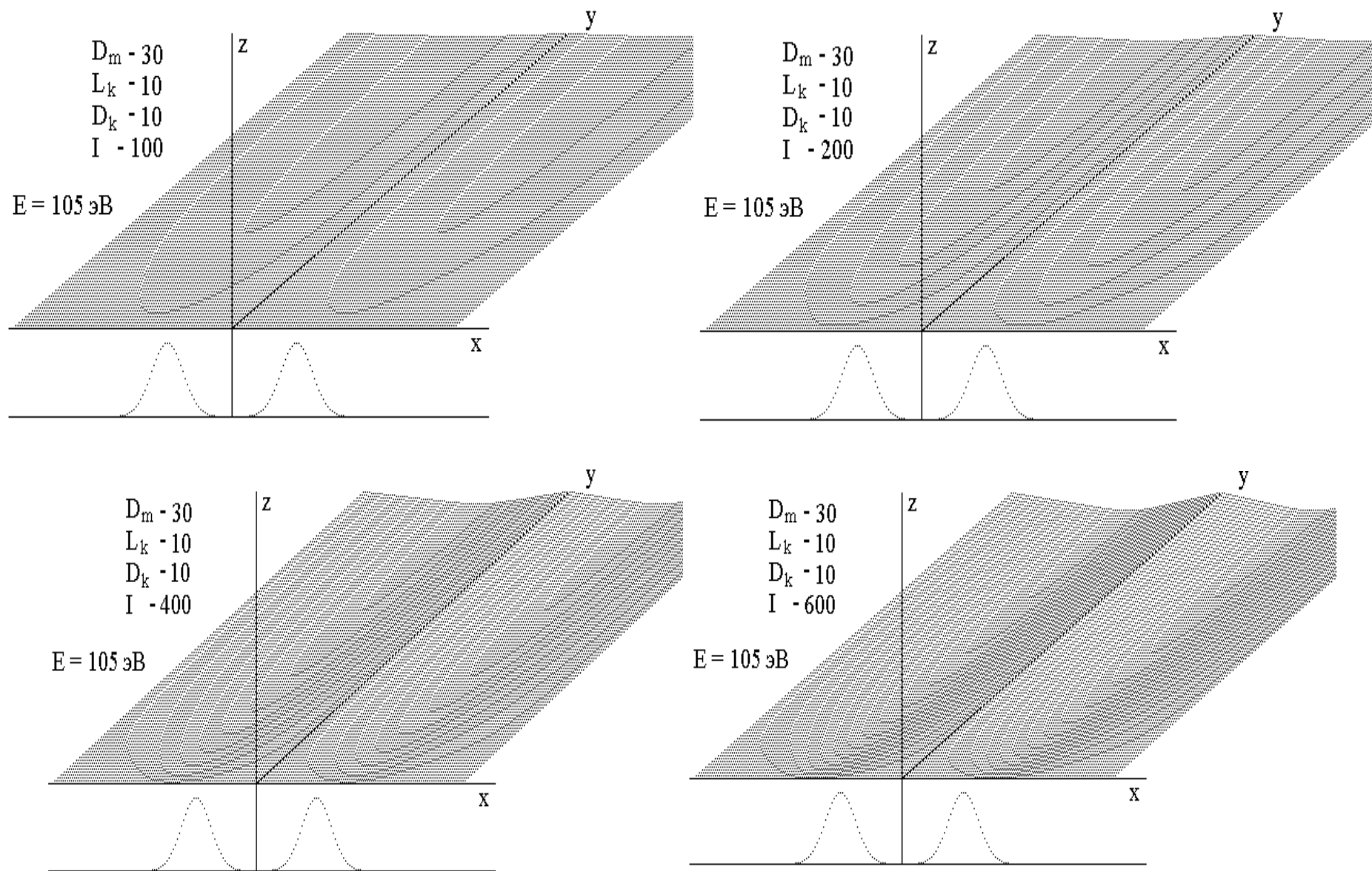


Рис. 6. Изменение профиля мишени в процессе распыления в зависимости от тока разряда.
 $E = 105 \text{ эВ}$.

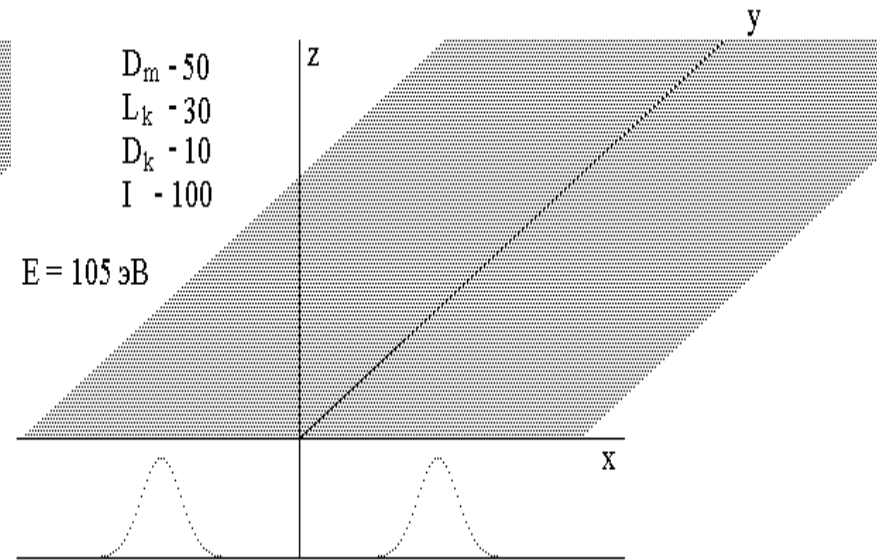
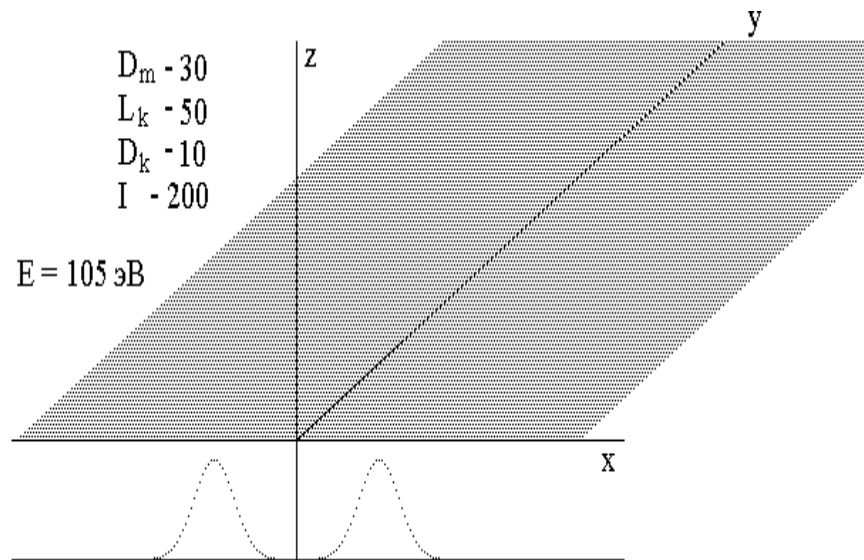
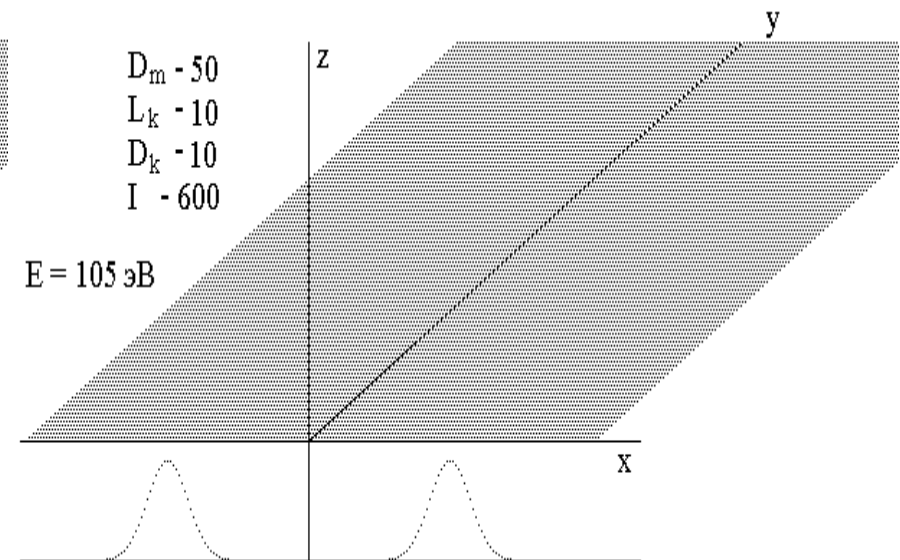
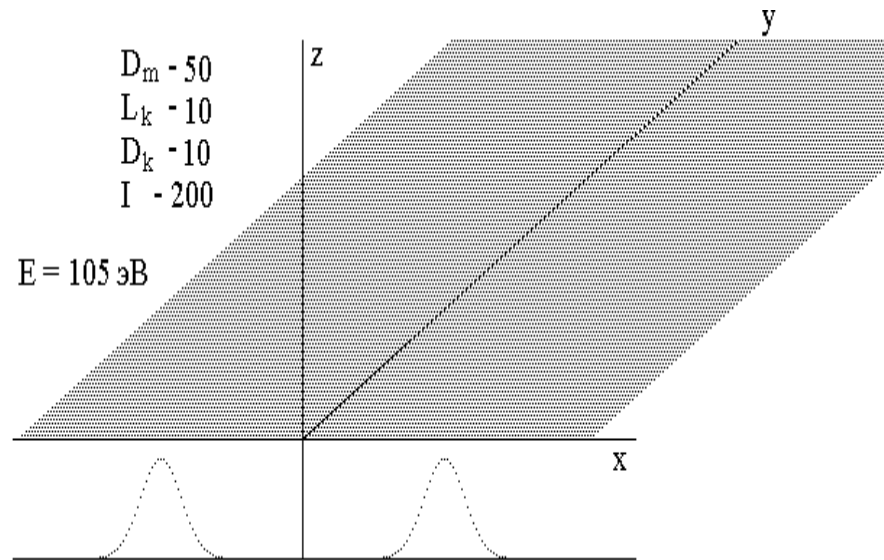


Рис. 7. Условия равномерной эрозии мишени.
 $E = 105 \text{ эВ}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Debal F., Cammarata F., Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M.* Correlation between the cathode erosion, the optical emission and the magnetic field distribution in magnetron sputtering systems // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998. V. 31. P. L31–L33.
2. *Ido S., Kashiwagi M., Takahashi M.* Computational studies of plasma generation and control in magnetron sputtering system // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. 4450-4454.
3. *Kuzmichev A.I., Goncharuk I.M.* Simulation of the material transfer in the pulse magnetron sputtering system // *Contrib. Papers of III Intern. Conf. "Plasma Physics and Plasma Technology"*, Minsk, Belarus, IМАРН ВNAS. 2000. V.1. P. 228–231.
4. *Соколов В.Ф., Соколова Ю.А., Протасевич А.А.* Исследование излучения магнетронного разряда в процессе напыления тонких пленок // *Физика и химия обработки материалов.* 1996. № 3. С. 84–89.
5. *Соколов В.Ф., Соколова Ю.А.* Плазменная модификация углеродных волокнистых материалов для медицинских применений // *Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. "Перспективные химические технологии и материалы"*, Пермь, ПермГТУ. 1997. С.243.
6. *Соколов В.Ф., Соколова Ю.А., Крайнов Р.Н., Тымочко А.М.* Плазмохимическое осаждение и свойства тонких полимерных и металлсодержащих пленок на основе гексаметилдисилоксана // *Физика и химия обработки материалов.* 1999. № 4. С. 33–40.
7. *Готра З.Ю.* Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М., 1991. С. 282 – 283.
8. *Гасенко А.М.* Моделирование процесса развития рельефа поверхности при ионной бомбардировке // *Материалы XII Междунар. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью"*. М., МАИ, 1995. Т.1. С. 105–108.

Поступила 16.12.01

Summary

Correlation between discharge parameters and a profile of the target sputtered in a DC planar magnetron system is studied. With simulation procedure the best conditions are determined for uniform cathode erosion.

ЛИТЕРАТУРА

Г. Я. Вяслева, Н. М. Селиванова, А.А. Коноплева, Д. М. Торсуев, В.П. Барабанов

ПОЛУЧЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Казанский государственный технологический университет,
ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия*

Введение

Современная техника предъявляет повышенные требования к конструкционным материалам в связи с более жесткими условиями их эксплуатации. Особая роль отводится в этом плане изоляционным полимерным покрытиям, физико-механические свойства и структура которых в значительной степени определяется способом их нанесения и обработки.

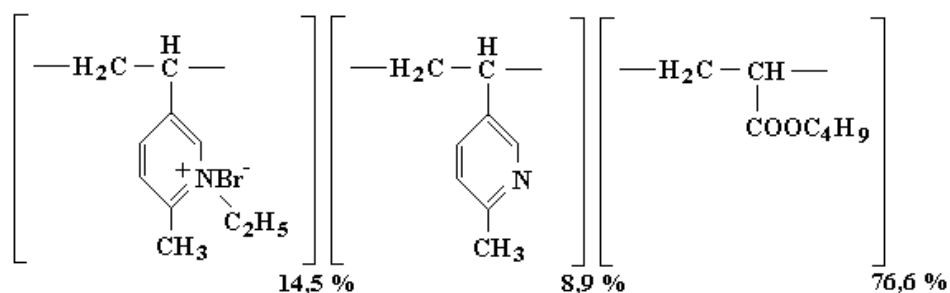
В настоящее время широкое распространение получили электрохимический и электростатический методы формирования покрытия на электроде [1–3]. Одной из определяющих причин влияния параметров электрического поля на эксплуатационные свойства таких покрытий является воздействие на структуру [4–5]. Так, известно, что микроструктура покрытий, полученных другими способами, например наливом, имеет неоднородности, встречаются фрагменты с крупными частицами и т.д. Структурная организация электроосажденных покрытий представляет собой плотноупакованную матрицу из одинаковых по размеру фибриллярных или сферических плотноупакованных элементов. Следовательно, регулировать свойства покрытий, формирующихся на электроде, возможно путем

варьирования электрических параметров процесса (напряжения, плотности тока, времени воздействия), а также состава композиции.

Настоящая работа посвящена получению фторлоновых защитных и изоляционных покрытий методом электроосаждения и электростатического напыления в поле высокого напряжения. Кроме того, для улучшения адгезионных, прочностных и защитных свойств покрытий в композицию вводились различные пигменты и наполнители.

Объекты исследования и методика эксперимента

Для получения полимерных покрытий методом электроосаждения использовалась многокомпонентная диметилформамидная дисперсия на основе политрифторхлорэтилена (Ф-3). Фторопласт-3 представляет собой белый порошок с размером частиц 5–7 мкм. Частицы порошка Ф-3 хорошо смачиваются, слегка набухают и приобретают отрицательный заряд только в диметилформамиде. Поэтому этот растворитель был выбран нами в качестве дисперсионной среды. Для придания частицам фторопласта положительного заряда в композицию вводился специально синтезированный катионный полиэлектролит (СПЛ):



Бутилакрилатный фрагмент придает сополимеру эластичность и способствует сцеплению частиц порошка Ф-3, электроосажденного на катоде. Пиридиниевые функциональные группы, оказывающие ингибирующее воздействие, кватернизированы на 14,5% бромистым этилом, в результате чего в макромолекуле сополимера возникают солевые группы, хорошо диссоциирующие в диметилформамиде с образованием поликатионов. Положительно заряженные пиридиниевые группы СПЛ адсорбируются на частицах фторопласта и придают им положительный заряд, вследствие чего на катоде формируется композиционное покрытие. Состав исследуемых дисперсий приведен в табл.2.

Поскольку свойства покрытий зависят от присутствия в них различных пигментов и наполнителей, в настоящей работе оценивалось влияние их природы на защитную функцию изоляционных пленок. В табл. 1 приведены свойства изучаемых объектов.

Таблица 1. Свойства пигментов и наполнителей

Пигмент	Механизм защитного действия	Цвет	Размер частиц, мкм	Плотность, г/см ³	ζ – потенциал, мВ	
					в ДМФ	в ДМФ+СПЛ
Cr ₂ O ₃	Пассивируют металл	зеленый	4,0–5,0	4,6–5,0	+0,63	+2,2
ZnO		белый	7,5–8,5	5,6	+11,6	+72,0
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	Образует на металле трудно растворимые соединения	белый	1,2–1,3 1,7–1,8	2,3	+2,8	+6,7
Al-пудра	Катодно защищают металл	серебристый	8,0–10,0	2,5–2,6	-2,8	+2,0
Zn-пыль		серый	3,0–5,0	5,6	-1,37	–

Электроосаждение производилось в ячейке объемом 130 см³ из диметилформамидной композиции на катоды из стали 3 размером 4 см². Перед нанесением покрытий образцы очищались механически от загрязнений, тщательно обезжиривались, и фосфатировались. Аноды изготавливались из нержавеющей стали размером 40×30 см².

Методом электроосаждения невозможно получать покрытия значительной толщины, так как электрод изолируется плохо проводящим ток осадком. Обычная толщина таких покрытий не превы-

шает 25–30 мкм. Для наращивания толщины на электроосажденный (грунтовочный) слой наносили несколько слоев (2–3 слоя) порошковой сухой композиции (Ф-3 + пигмент) методом электростатического напыления в поле высокого напряжения. Используемая установка состоит из источника высокого напряжения, пневмоэлектрического распылителя, в котором частицы порошка в поле коронного разряда приобретают отрицательный заряд, и компрессора.

Параметры напыления и формирования покрытий методом электростатического напыления: напряжение – 60 кВ, время напыления одного слоя – 10 с, давление воздуха – до 1 атм, расстояние между электродами – 0,2–0,3 м.

Проводили двух-трехкратное последовательное напыление, наращивая толщину до 100–120 мкм. Полимерные осадки, получаемые как методом электроосаждения, так и электронапылением, подвергались термической обработке при температуре 260–265⁰С в течение 30–40 минут.

Для оценки защитных свойств покрытий исследовалась их проницаемость, о которой судили по количеству протиффундировавших через пленку, снятую с образца, хлорид-ионов. Методика эксперимента подробно описана в работе [6]. Свободные пленки получали методом катодного отслаивания покрытия с подложки. Электрод с покрытием (катод) и угольный анод погружали в 0,1 N раствор NaCl и в течение 6–9 часов подвергали электролизу при 6 В. Выделяющийся на катоде водород отслаивает покрытие с подложки.

Для оценки скорости протекания электрохимических реакций на границе металл – полимерное покрытие измерялось поляризационное сопротивление с помощью прерывистого тока [7].

Результаты и обсуждение

Известно, что процесс электроосаждения и электростатического напыления можно рассматривать как один из способов регулирования структуры, а значит, и свойств покрытий.

В качестве критериев оценки влияния электрического поля на процесс формирования покрытий были выбраны привес на электроде, рассеивающая способность и внешний вид образцов.

Было установлено, что наибольшее количество осадка формируется при содержании 7% фторопласта и 5–7% пигмента от содержания пленкообразователя в композиции.

Таблица 2. Условия получения композиционных покрытий на электроде

Тип покрытия	Состав диметилформамидной композиции	Электроосаждение		Толщина, мкм
		U, В	τ, с	
Ф-3 + СПЛ	7 % Ф-3 + 7 · 10 ⁻³ г/100 мл СПЛ (грунт)	110–120	15	20–25
Ф-3 + СПЛ + Cr ₂ O ₃	(грунт) + 5% Cr ₂ O ₃	110–120	15–20	20–25
Ф-3 + СПЛ + CaHPO ₄ · 2H ₂ O	(грунт) + 5% CaHPO ₄ · 2H ₂ O	120	15–20	25–30
Ф-3 + СПЛ + Zn-пыль	(грунт) + 5% Zn-пыль	120–130	10–15	30–35
Ф-3 + СПЛ + ZnO	(грунт) + 5% ZnO	90–100	10	25–30
Ф-3 + СПЛ + Al-пудра	(грунт) + 5 % Al-пудра	120	10–15	40–45

Снижение массы высадившегося осадка при концентрациях выше оптимальных связано с образованием рыхлых конгломератов, которые отрываются с поверхности электрода.

На процесс формирования покрытий на электроде большое влияние оказывает продолжительность электроосаждения.

Из рис.1 видно, что с увеличением времени электроосаждения привес осадка сначала растет, достигая определенной величины, а затем снижается, что связано с изолирующим влиянием непроводящей ток полимерной пленки. Наибольший привес и наилучшее покрытие наблюдается при введении в композицию оксида цинка и оксида хрома.

Поскольку все исследуемые композиции представляют собой коллоидные системы, процесс электроосаждения проводился в потенциостатическом режиме. Скорость процесса при этом будет зависеть от электрофоретической подвижности коллоидных частиц, а она в свою очередь связана с

электрокинетическим потенциалом. При проведении же процесса в режиме постоянного тока, то есть гальваностатическом, из-за большого сопротивления формирующейся на электроде полимерной пленки необходимо значительно повышать напряжение в цепи, что может привести к сильному разогреву электрода в ванне и к электрическому пробое.

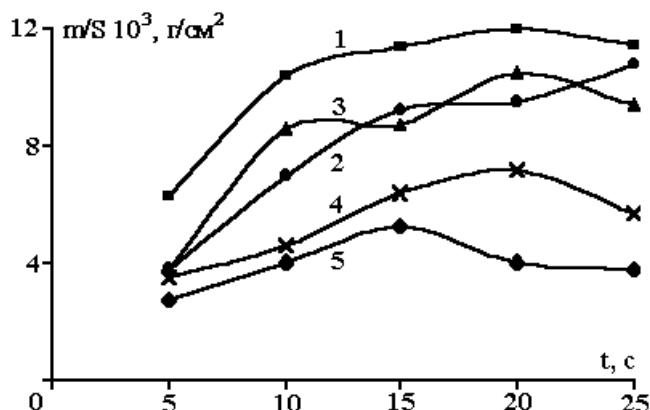


Рис. 1. Зависимость привеса полимерного осадка от времени электроосаждения.
1 – ZnO; 2 – Cr₂O₃; 3 – Al-гидрат; 4 – CaHPO₄ · 2H₂O; 5 – Zn-пыль.

Из рис.2 видно, что на подложке с ростом напряжения наблюдается увеличение массы осадка на электроде, однако при больших напряжениях привес снижается, образуются дефекты, формируются рыхлые агрегаты, которые легко отрываются от подложки. Экстремальный вид зависимостей позволил установить диапазон напряжений, при которых осаждаются качественные покрытия (табл. 2). При этом достигаются лучшие защитные свойства и максимальная рассеивающая способность.

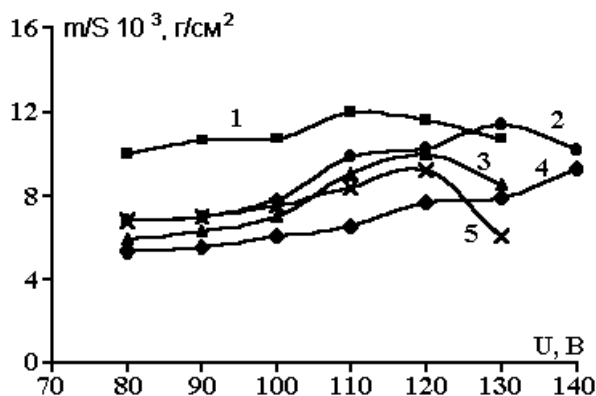


Рис. 2. Зависимость привеса полимерного осадка на электроде от напряжения.
1 – ZnO; 2 – Cr₂O₃; 3 – Al-гидрат; 4 – Zn-пыль; 5 – CaHPO₄ · 2H₂O.

Рассеивающая способность (РС) – это способность равномерно покрывать сложнопрофилированные поверхности. Для количественной оценки рассеивающей способности использовался метод двойного катода [8]. В центре прямоугольной ячейки помещались два катода, площадью 40×40 мм², на расстоянии 5 мм, жестко закрепленные в крышке, а по краям – два анода из нержавеющей стали такой же площади. Расчет РС производился по формуле

$$PC = \Delta m_1 / \Delta m_2 \cdot 100 \%,$$

где Δm_1 – привес полимерного осадка на внутренних сторонах катодов, мг; Δm_2 – привес полимерного осадка на внешних сторонах катодов.

Как видно из рис. 3, для всех зависимостей имеется ярко выраженный экстремум. Причем максимальная рассеивающая способность соответствует тем значениям напряжения, при которых наблюдается наибольший привес осадка. Наиболее высокой рассеивающей способностью обладает композиция с добавкой Cr₂O₃, а самой низкой – с окисью цинка. Это, по-видимому, связано с тем, что

введение пигментов приводит к увеличению изолирующих свойств осадка, вследствие чего растет сопротивление полимерной пленки, при этом ток в ячейке падает (рис. 4).

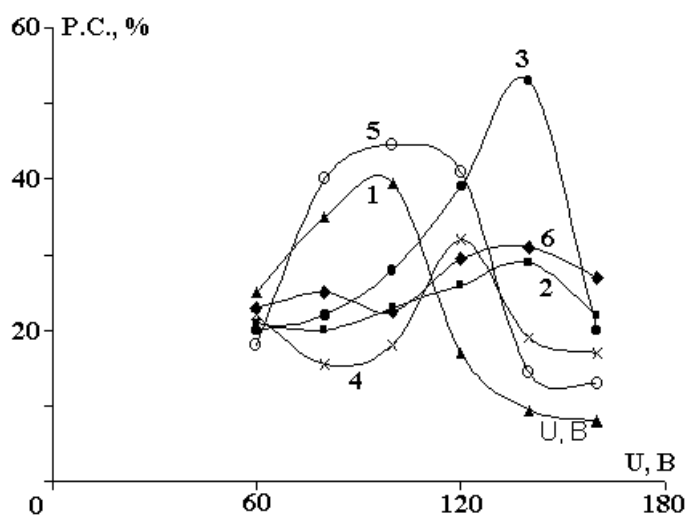


Рис. 3. Зависимость рассеивающей способности от напряжения.
1 – Zn-пыль; 2 – ZnO; 3 – Cr₂O₃; 4 – CaHPO₄ · 2H₂O; 5 – Ф-3; 6 – Al-пудра.

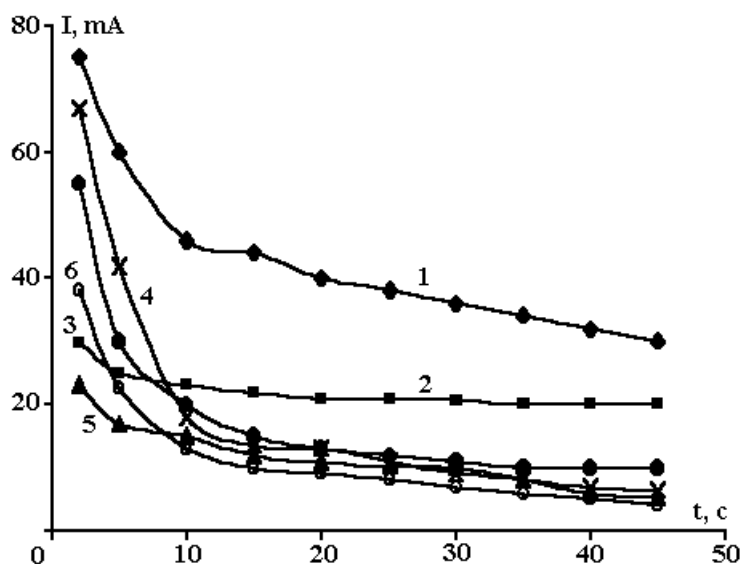


Рис. 4. Падение тока в процессе электроосаждения.
1 – Zn-пыль; 2 – ZnO; 3 – Cr₂O₃; 4 – CaHPO₄ · 2H₂O; 5 – Ф-3; 6 – Al-пудра.

Чем выше рассеивающая способность композиции, тем равномернее и плотнее электроосажденное покрытие и тем выше его изолирующая способность, которую можно оценить по отношению начального тока I_n к конечному I_k , измеренным в процессе электроосаждения в потенциостатическом режиме.

Роль пигментов в покрытии сводится в основном к уменьшению электрохимической гетерогенности из-за лучшей рассеивающей способности, к повышению электрического сопротивления и торможению катодных и анодных процессов под пленкой, а также к снижению проницаемости ионов вследствие закрытия пор частицами пигментов.

На рис. 5 представлены кривые зависимости проницаемости электроосажденных (грунт) и комбинированных (грунт и электронапыление) от времени. Проницаемость пленок рассчитывалась по формуле

$$P = c\mu V / S,$$

где c – концентрация продифундировавшихся хлорид-ионов ($\text{г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$), определенная титрованием в момент времени τ (с); μ – атомная масса хлорид-иона; V – объем ячейки (л); S – площадь пленки (см^2)

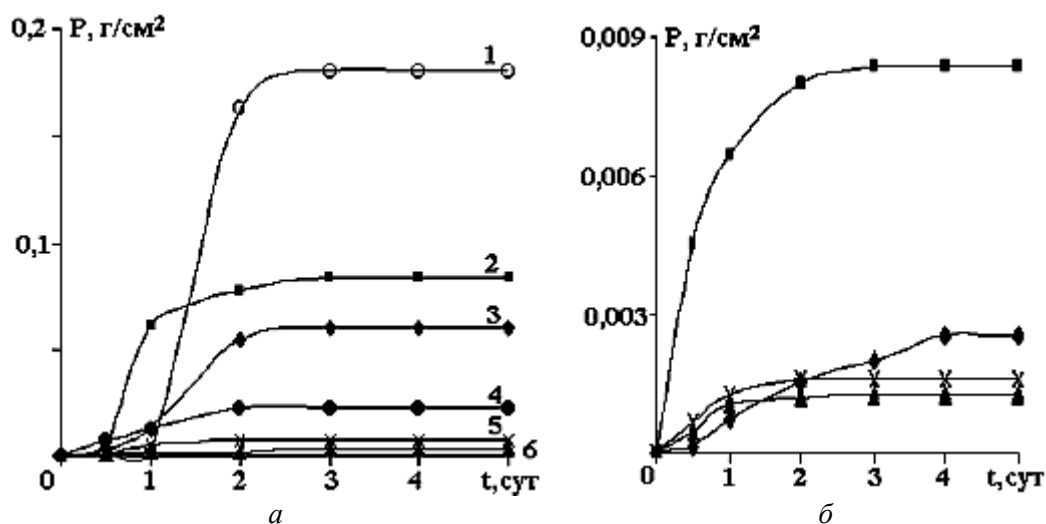


Рис.5. Кинетические зависимости проницаемости хлорид-ионов.

a – электроосажденные покрытия: 1 – Φ -3 + СПЛ (грунт); 2 – грунт + ZnO ; 3 – грунт+ Zn -пыль; 4 – грунт+ Cr_2O_3 ; 5 – грунт+ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; 6 – грунт+ Al -пудра. *б* – комбинированные: 1 – грунт 2+2 слоя ЭСН; 2 – грунт 3+2 слоя ЭСН; 3 – грунт 5+2 слоя ЭСН; 4 – грунт 6+2 слоя ЭСН.

Как видно из рис. 5, проницаемость электроосажденных покрытий больше проницаемости комбинированных, так как последние имеют достаточно большую толщину (100–120 мкм), поэтому такие покрытия обладают как адгезионным, так и барьерным механизмом защиты. Из электроосажденных наиболее проницаемыми являются ненаполненные фторопластовые покрытия. Наименьшей проницаемостью обладает покрытие, наполненное алюминиевой пудрой. Такие покрытия менее пористы.

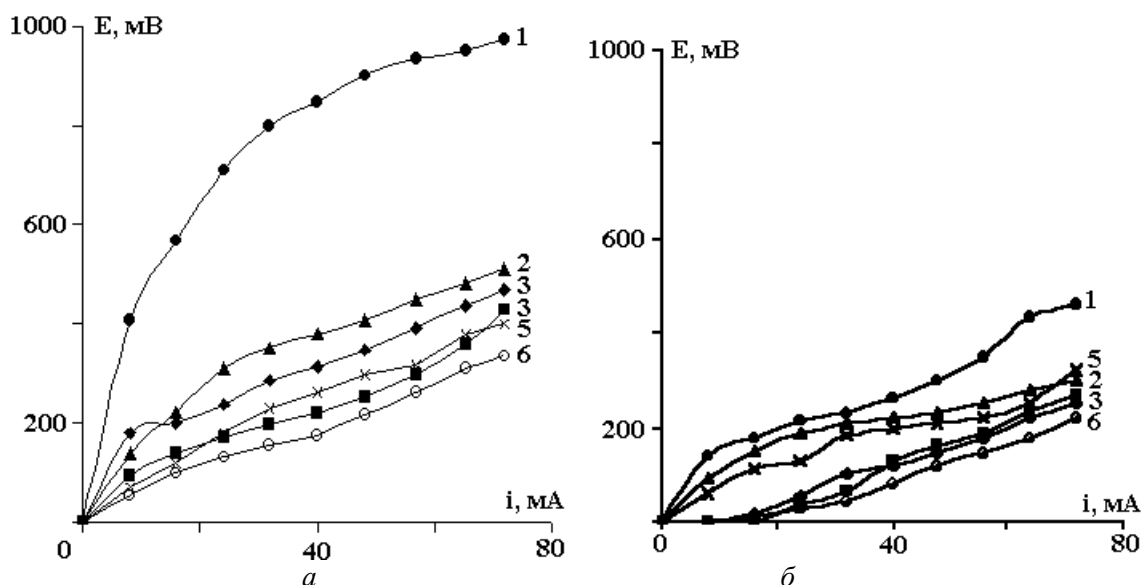


Рис. 6. Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые электроосажденных покрытий.

1 – Cr_2O_3 ; 2 – Al -пудра; 3 – Zn -пыль; 4 – ZnO ; 5 – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; 6 – Φ -3.

В торможении коррозионных процессов на металле под пленкой заметную роль играет омическое сопротивление покрытия, однако оно не является определяющим и большое значение имеет поляризационное сопротивление. Применяя метод прерывистого тока и измеряя потенциал в момент прерывания, можно исключить I_r , то есть падение напряжения, соответствующее омической составляющей. Проводя катодную и анодную поляризацию электрода, то есть оценивая величину поляризационного сопротивления, судили о типе коррозионных процессов под полимерным покрытием. Крутой подъем как катодных, так и анодных поляризационных кривых свидетельствует о хорошем торможении электрохимических реакций под покрытием (рис. 6), то есть высокие коррозионные свойства композиционных покрытий определяются высоким поляризационным сопротивлением.

лением. Поляризуемость всех типов покрытий выше при катодной поляризации, чем при анодной следовательно, катодные процессы ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) под пленкой тормозятся в большей степени, чем анодные ($\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).

Увеличение толщины комбинированных покрытий приводит к резкому возрастанию поляризации (рис. 7), что свидетельствует о еще более сильном торможении коррозионных реакций под пленкой [9]

Выводы

Проведенные исследования показали значительную роль электрических факторов при формировании полимерных покрытий на электроде.

Показано, что природа пигмента оказывает большое влияние как на процесс электроосаждения, так и на изоляционную защитную функцию фторопластовых композиционных покрытий. Обнаружено, что электроосажденные покрытия образуют весьма равномерный, плотноупакованный структурными элементами осадок, в котором практически отсутствуют сквозные поры и перенос коррозионно-активных агентов через покрытие осуществляется только диффузионным путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова И.А., Коган Н.Д., Ратников. Окраска электроосаждением. М., 1982.
2. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л., 1987.
3. Барабанов В.П., Вяселева Г.Я. Формирование многокомпонентных полимерных покрытий на электроде // Российский химический журнал. 1999. Т. 28. С. 57–62;
4. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М., 1971.
5. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико–химические основы производства полимерных пленок. М., 1978.
6. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Исследование проницаемости защитных покрытий // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 3. С. 298–297.
7. Михайловский Ю.Н., Леонов В.В., Томашев Н.Д. Измерение сопротивления изоляционных защитных покрытий на металлах, погруженных в электролит // Защита металлов. 1965. Т.1. № 5. С. 577–582.
8. Крылова И.А., Котлярский Л.Б., Стуль Т.Г. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М., 1974.
9. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А., Бутьяненко В.Н. Физико – химические и защитные свойства лакокрасочных полимерных пленок // Коррозия металлов и сплавов. 1965. № 2. С. 220–240.

Поступила 25.02.2002

Summary

In the course of this work we have been researching the influence of the electric fields on the process of polymeric composite coatings formation on the electrode, on its structure and protective properties. Fluoroplast coatings were applied to a cathode by means of electrodeposition or electrostatic sputtering. The modification of properties was introduced by different pigments. We have investigated the voltage and time electrodeposition influence on both mass polymeric deposit, and on scattering ability of electrolytic cell. Protective properties have been evaluated by the polarization resistance, and by permeability of chloride-ions through free polymeric films. In the course of our research disposed that the less permeable casting is the combination one with Al-powder. Coatings containing the Cr_2O_3 pigment have high polarization resistance.

Л.З. Богуславский, И.П. Гук, Н.И. Кускова, А.С. Хайнацкий, А.Н. Щербак

ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

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

Введение

Открытие фуллеренов – новой аллотропной формы углерода, реализованной в виде сфероидальной полой молекулы, стало ярким явлением конца XX века. Многие лаборатории мира в последнее время занимаются проблемой синтеза фуллеренов и изучением их физических и химических свойств. Хотя фуллерены имеют небольшую историю, это научное направление быстро развивается.

Единственным способом получения фуллереносодержащей сажи для промышленности является метод Хаффмана-Кретчера [1], в котором сажу получают в электрической дуге с графитовыми электродами в атмосфере гелия. Смесь фуллеренов выделяют из сажи экстракцией с помощью органических растворителей, а чистые фуллерены получают с использованием жидкостной хроматографии [1–3]. Наибольшую долю в себестоимости фуллереновых продуктов вносит фуллереносодержащая сажа. Однако экспериментальных исследований, которые помогли бы усовершенствованию метода получения сажи и соответственно снижению себестоимости фуллеренов, пока явно недостаточно.

Указанный способ применяют также для получения фуллеренов, легированных атомами металлов. Альтернативные методы получения фуллерен- и металлосодержащих веществ также не исследованы.

Из анализа работ [2, 3], посвященных исследованию электродугового распыления графита с целью получения фуллереносодержащей сажи, известно, что для синтеза фуллеренов необходимо сначала получить углеродный пар, затем высокотемпературную плазму, разлет и охлаждение которой в условиях низкого давления ($\sim 10^3 - 10^4$ Па) приводит к образованию замкнутых кластеров углерода C_{60} , C_{70} , C_{76} и т.д. Указанные процессы, как следует из результатов экспериментальных исследований высоковольтного электрического разряда в конденсированных средах [4–6], могут быть реализованы и при некоторых режимах электрического взрыва (ЭВ) цилиндрических графитовых проводников.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения фуллеренов в процессе высоковольтного электрического разряда в графитовых материалах.

Экспериментальные результаты

Нами была проведена серия экспериментальных исследований электрического разряда в графитовых материалах, помещенных в воздух, воду или жидкие диэлектрики и имеющих длину $l = 0,04$ м и разные диаметры ($3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ м), при различных режимах (начальные напряжения изменяли от 9,8 до 40 кВ, емкости конденсаторов – от 1 до 6 мкФ, индуктивность $L = 3 \cdot 10^{-6}$ Гн). Исследуемые образцы обладали различной электропроводностью – от $2 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^5$ См/м и плотностями – от $1,4 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^3$ кг/м³.

Импульсы высокого напряжения микросекундной длительности подавали на электроды, замыкаемые тонкими графитовыми проводниками цилиндрической формы. Разряд, в зависимости от параметров источника напряжения и проводимости графитовых материалов, развивался в виде электрического пробоя (ЭП), электрического взрыва (ЭВ), за которым с паузой или без паузы тока следовал пробой, или ЭВ без последующего пробоя. После реализации серии разрядов одного вида жидкость вместе с продуктами ЭВ или ЭП сливали из разрядной камеры, а при ЭВ графитовых

проводников в воздухе полученную сажу соскабливали со стенок. Одним из преимуществ описываемого способа может быть использование в качестве рабочей среды неполярного растворителя (бензол, толуол и др.)

Был проведен качественный химический (по характерному изменению окраски раствора полученной сажи в толуоле) анализ образцов сажи, позволивший быстро исключить режимы и среды (воздух или жидкости), при которых фуллерены не образуются. В таблице приведены запасенные энергии W_0 , виды разряда, используемые среды, а также цвет раствора сажи в толуоле.

Результаты качественного анализа продуктов ЭВ

W_0 , kJ	Вид разряда	Среда	Цвет раствора
0,20–0,40	ЭВ с паузой тока	соляровое масло	красно-коричневый
0,20	ЭП	соляровое масло	светло-коричневый
0,20	ЭВ без пробоя	соляровое масло	бесцветный
0,66	ЭВ без паузы тока	соляровое масло	то же
0,86	ЭВ согласованный	соляровое масло	то же
0,20–0,40	ЭВ с паузой тока	толуол	красно-коричневый
0,20–0,40	то же	вода	бесцветный
0,20–0,40	то же	воздух	то же

Исходя из результатов качественного анализа, можно утверждать, что сажа, полученная электровзрывным способом при режимах, соответствующих ЭВ с паузой тока графитовых проводников, погруженных в толуол, соляровое масло или в другой неполярный растворитель, является фуллеренсодержащей. При ЭВ в воде или воздухе фуллерены не образуются.

Образцы сажи были исследованы также спектрофотометрическим методом, позволяющим анализировать смеси веществ без предварительного их разделения и обладающим высокой чувствительностью, селективностью и большой скоростью анализа. Проведенные исследования поглощения света в видимой и ультрафиолетовой областях материалами, полученными в результате ЭВ или ЭП графитовых проводников при различных режимах, позволили получить спектры поглощения, характеризующие их состав. Спектрограммы представляют собой кривые с большим числом максимумов и слабо выраженной структурой в результате блендирования полос. Для выявления составляющих компонент спектров было проведено их разложение на полосы с использованием метода наименьших квадратов. Экспериментальную кривую аппроксимировали суммой гауссовых кривых, задаваемых формулами

$$G(\lambda) = S \exp\left(\left(\lambda - \lambda_{\max}\right) / \sigma\right)^2,$$

где λ – длина волны, S – интенсивность, λ_{\max} – положение максимума полосы, σ – ширина полосы.

На рис. 1 представлен спектр поглощения сажи (сплошными линиями, для разных интервалов длин волн (а, б)), полученной при одном из режимов ЭВ с паузой тока графитовых проводников в толуоле, и результат его разложения указанным выше способом (пунктирными линиями). Сравнивая положения максимумов рассчитанных спектральных полос с известными данными [2], можно утверждать, что в продуктах ЭВ с паузой тока действительно содержатся фуллерены: C_{60} ($\lambda_{\max} = 218, 263, 354$ нм); C_{70} ($\lambda_{\max} = 225, 248, 333, 355, 375$ нм); C_{76} ($\lambda_{\max} = 230, 286, 328, 350, 378$ нм) и C_{84} ($\lambda_{\max} = 280, 320, 380, 393$ нм). Сравнение со спектрами высших фуллеренов не проводили. На спектрограммах продуктов ЭП, согласованного режима или ЭВ с паузой тока положения максимумов составляющих полос не совпадают с фуллереновыми. Результаты спектрофотометрического и качественного анализов согласуются.

Использование электровзрывного метода синтеза фуллеренов предоставляет также возможность получения химических соединений металлов с фуллеренами M_mC_n или эндодральных молекул, в которых атом металла содержится в центре полой молекулы фуллерена, для обозначения которых применяется формула M_mC_n . Для получения указанных материалов могут быть использованы графитовые проводники с напыленными на поверхность металлическими слоями. Нами был реализован ЭВ графитовых проводников с напыленным медным слоем. Спектрограммы материалов, содержащих медь и углерод, приведены на рис. 2. Из спектрограмм видно, что полученный при ЭВ в соляровом масле и в воде материал содержит фуллерены C_{60} и C_{76} . Остальные максимумы характерны для меди. Использование при напылении более тугоплавкого металла,

температура испарения которого сравнима с температурой испарения графита, позволит, по-видимому, получить эндодральные молекулы фуллеренов, содержащие атомы металла.

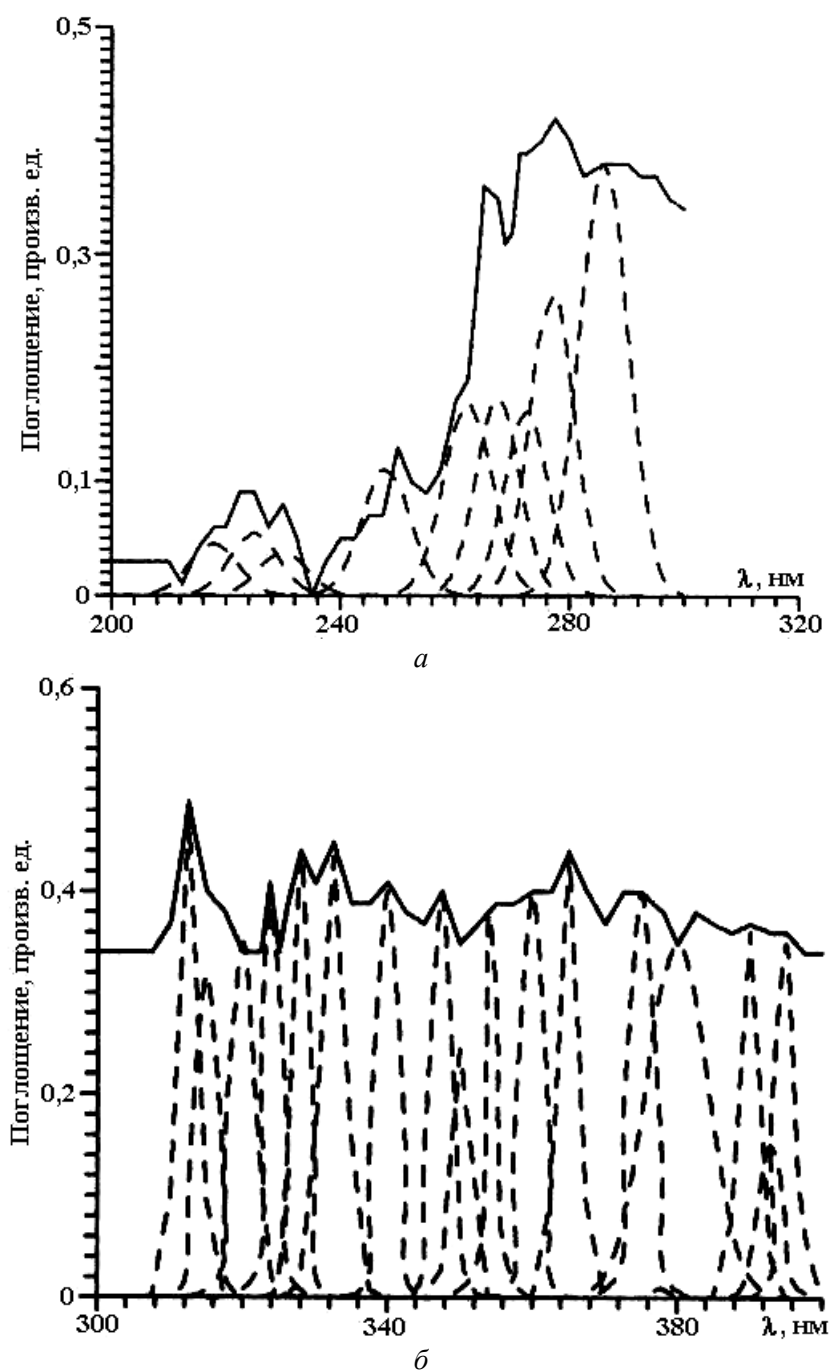


Рис. 1. Спектр поглощения сажи, полученной в процессе ЭВ с паузой тока графитовых проводников в толуоле (сплошная кривая) для разных интервалов длин волн (а, б), и результат его разложения на составляющие полосы (пунктирные кривые).

Обсуждение результатов

Рассмотрим механизм синтеза фуллеренов в процессе ЭВ графитовых проводников в жидком растворителе. Режимы ЭВ с паузой тока обеспечивают однородное испарение графита, причем на испарение стержня расходуется только часть запасенной энергии.

Максимальное давление к моменту взрыва проводника достигает величин $P = (10-20)$ МПа, а температура $T = 4200$ К. Пары графита не проводят ток, поэтому далее следует пауза тока. Продукты испарения в виде кластеров углерода сначала находятся в парогазовой полости, окруженной жидким растворителем. По мере расширения парогазовой полости плотность паров и давление уменьшаются, что создает условия для ионизации паров электрическим полем, то есть

электрического пробоя. Образование углеродной плазмы приводит к быстрому росту тока, и температура в плазменном канале возрастает до $T \sim 10^4$ К. После выделения всей запасенной энергии импульс тока прекращается. В дальнейшем происходит остывание и рекомбинация плазмы. Углеродный газ продолжает расширяться, давление в газовом пузыре при расширении резко падает и согласно расчету порядка 100 Тор, при которых, как показано в экспериментах по электродуговому способу получения фуллеренов [2], и происходит синтез фуллеренов. Так как при слиянии легких кластеров углерода в фуллереновые кластеры выделяется энергия, то углеродный газ на этом этапе необходимо интенсивно охлаждать. Охлаждение газа происходит на границе горячего газа с окружающей жидкостью – растворителем. Возникающее в дальнейшем интенсивное перемешивание с окружающей средой, способствующее их быстрому охлаждению, необходимость которого связана с экзотермичностью реакции образования фуллеренов, происходит за времена порядка десятков миллисекунд.

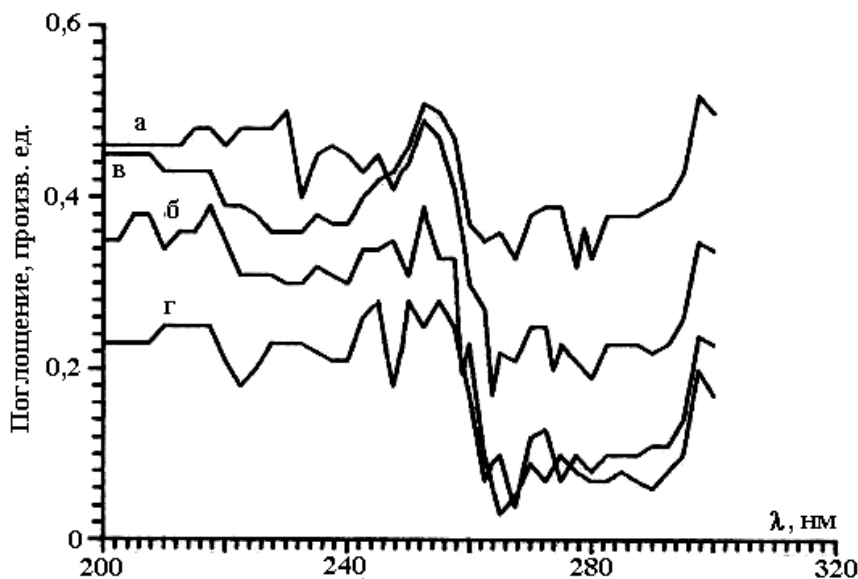


Рис. 2. Спектры поглощения материалов, полученные в процессе ЭВ графитовых проводников с медным слоем: а – ЭВ в соляровом масле; б – ЭВ в воде; в и г – для крупной и мелкой фракций сажи, полученной при ЭВ в воздухе.

Одним из основных преимуществ предлагаемого метода является то, что фуллерены после ЭП находятся непосредственно в растворе, не смешиваясь и не соединяясь с сажей. Так как, графит и сажа нерастворимы, то в растворе содержатся только синтезированные фуллерены и легкие кластеры, причем тут же происходит слияние и агрегация последних. Сажа и неиспарившиеся или графитизированные частицы углерода представляют собой нерастворимый осадок, который удаляют из камеры после завершения процесса.

После насыщения раствор, содержащий только фуллерены разного вида, сливают из камеры и фильтруют для удаления нерастворимого осадка (сажи и графита). Для разделения фуллеренов на кластеры одного вида применяют методы жидкостной хроматографии.

Заключение

Таким образом, показано, что существуют режимы ЭВ графитовых проводников, при реализации которых образуются фуллерены. Так как синтез фуллеренов происходит в процессе ЭВ с паузой тока, при котором запасенная энергия меньше энергии сублимации графитового проводника [2], то можно сделать вывод об определяющей роли умеренного режима испарения графита, не приводящего к разложению углерода на отдельные атомы, и необходимости генерации и нагрева разреженной углеродной плазмы при пробое.

Согласно проведенным оценкам, синтез фуллеренов в процессе ЭВ с паузой тока происходит при температурах $T = (2-2,5) \cdot 10^3$ К и давлении $P \sim 10^4$ Па. При меньших температурах, по-видимому, образуются сажевые частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kraetschmer W., Lamb L.D., Fosioripoulos K., Huffman D.R. Solid C_{60} – a new form of carbon// Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.

2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
3. Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып.2. С. 125–128.
4. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
5. Кускова Н.И. Искровые разряды в конденсированных средах // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 120–124.
6. Богуславский Л.З., Хайнацкий С.А. Условия зажигания импульсного коронного разряда в водных растворах электролитов // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей: Сб. докладов VI междунар. науч. конфер. Санкт-Петербург, 2000. С.171–175.

Поступила 27.12.01

Summary

The presence of fullerenes in soot obtained under influence of high-voltage discharges on graphite materials has been studied with the methods of qualitative and spectrum photometric analyses. The fullerene synthesis is shown to take place during current pause modes of graphite wires electrical explosion in a non-polar solvent.

И.Н. Сергеева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОР МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

Введение

Газоразрядная активация растворов электролитов является перспективным методом инициирования разнообразных гомогенных и гетерогенных взаимодействий в растворах. Возможные направления ее практических применений включают модифицирование природных и синтетических полимерных материалов [1], стерилизацию растворов и изделий [2], очистку воды [3–7]. Рациональное применение плазменно-растворных систем требует знания механизма и эффективности активирования, так же как химизма иницируемых реакций при разных типах используемых разрядов. Целью настоящего исследования было сопоставление действий тлеющего разряда атмосферного давления и диафрагменного разряда на водный раствор красителя метиленового синего.

Методика эксперимента

Тлеющий разряд атмосферного давления постоянного тока возбуждали между металлическим электродом (анодом) и поверхностью раствора красителя. Электрическая схема и принципиальная схема установки приведены на рис. 1,а. Катод изготавливался из медной проволоки, анод – из нержавеющей стали. Ток разряда в зависимости от условий эксперимента составлял 20–50 мА, напряжение на электродах – до 10 кВ.

Схема установки для исследований диафрагменного разряда приведена на рис. 1,б. В стеклянную ячейку помещали электроды из нержавеющей стали, один из которых находился в кварцевой ампуле. В нижней части ампулы имелось отверстие диаметром ≈ 2 мм – диафрагма. Приложение внешнего напряжения между электродами вызывает протекание тока электролиза, замыкающегося через диафрагму. При возрастании плотности тока в области диафрагмы возникает перегревная неустойчивость и образуется паровой пузырь, перекрывающий отверстие диафрагмы.

В этот момент прохождение тока прекращается и вся внешняя ЭДС оказывается приложенной к возникшему паровому зазору. Если ее величина достаточно велика, имеет место электрический пробой, и в пузыре возникает электрический разряд. Пузырь “схлопывается”, цепь снова замыкается и описанный процесс повторяется. В результате внутри объема раствора возникает квазипериодический (диафрагменный) разряд. Ток разряда в проводившихся нами экспериментах составлял 20–50 мА, напряжение на электродах не превышало 1 кВ.

Водные растворы красителя метиленового синего (концентрация $\sim 0,01$ г/л) подвергали действию тлеющего и диафрагменного разрядов при различных токах. Время обработки до полного обесцвечивания раствора в зависимости от типа разряда, pH раствора и тока разряда составляло от 5 до 90 мин. Необходимые величины pH получали, добавляя в раствор красителя H_2SO_4 и $NaOH$, для создания проводимости растворов, необходимой для зажигания диафрагменного разряда, в раствор красителя вводили Na_2SO_4 .

Кинетику деструкции красителя исследовали спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 220–350 и 450–750 нм ($\lambda_{max} = 667$ нм) на приборе Spесord M-40, периодически отбирая пробы раствора из реактора.

Изучение явления пост-эффекта проводили несколькими способами:

1. Растворы красителя (pH = 3) подвергали плазменной обработке тлеющим и диафрагменным разрядами при токах 50 мА в течение 2, 5 и 10 мин, затем отбирали пробы из реактора и изучали изменение спектров поглощения красителя во времени в отсутствие плазменной обработки.

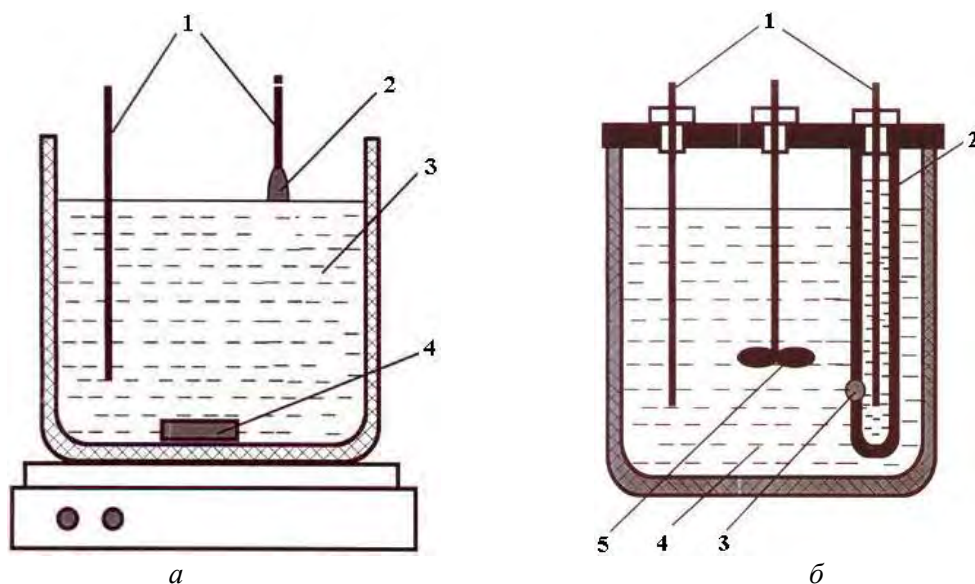


Рис. 1. а – принципиальная схема ячейки для тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом: 1 – электроды; 2 – зона плазмы; 3 – электролит; 4 – магнитная мешалка; б – принципиальная схема ячейки для диафрагменного разряда: 1 – электроды; 2 – кварцевая ампула; 3 – диафрагма (зона плазмы); 4 – электролит; 5 – мешалка.

2. Растворы электролита ($H_2O+H_2SO_4+Na_2SO_4$) с pH = 3 обрабатывали в разрядах обоих типов в течение 2, 5 и 10 мин, сразу же добавляли краситель до концентрации 0,01 г/л. После этого из раствора отбирали пробы и анализировали спектры поглощения через определенные интервалы времени.

3. Эксперименты проводили аналогично п.2, с той разницей, что краситель добавляли к обработанным в разряде растворам электролита не сразу, а через 20 мин.

Результаты и обсуждение

В результате действия разрядов обоих типов в видимой области спектра поглощения красителя наблюдалось снижение оптической плотности растворов. Рост тока разряда в любом случае приводил к ускорению деструкции красителя, причем скорость процесса увеличивалась в кислой среде (pH < 4). Существенно, на наш взгляд, что под действием диафрагменного разряда при прочих близких условиях раствор обесцвечивался быстрее (рис. 2).

Вид спектров поглощения в области 450–750 нм практически не менялся и был одинаков для обоих типов разряда (рис. 3). В УФ области наблюдали совершенно иную картину. Здесь тип разряда

определял характер изменений в спектрах поглощения растворов. Для обоих типов разряда характерно возрастание оптической плотности растворов при увеличении времени плазменной обработки, но в случае диафрагменного разряда оно незначительно, а в случае тлеющего разряда – на порядок больше при одинаковых временах обработки, близких значениях токов разряда и pH (рис. 4).

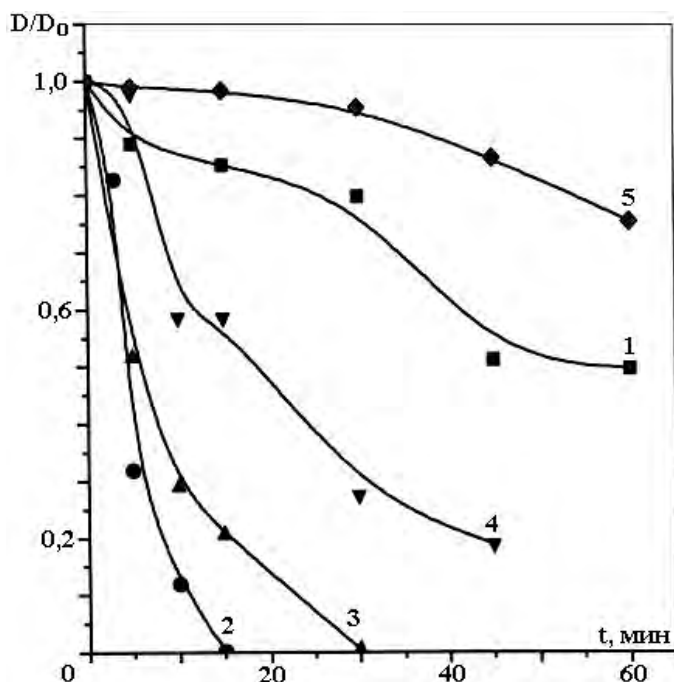


Рис. 2. Изменение оптической плотности раствора красителя метиленового синего при различных условиях плазменной обработки.
 1 – диафрагменный разряд, pH≈10, ток 20 мА;
 2 – диафрагменный разряд, pH≈3, ток 20 мА;
 3 – тлеющий разряд, pH≈3, ток 20 мА;
 4 – диафрагменный разряд, pH≈10, ток 40 мА;
 5 – тлеющий разряд, pH≈10, ток 40 мА.

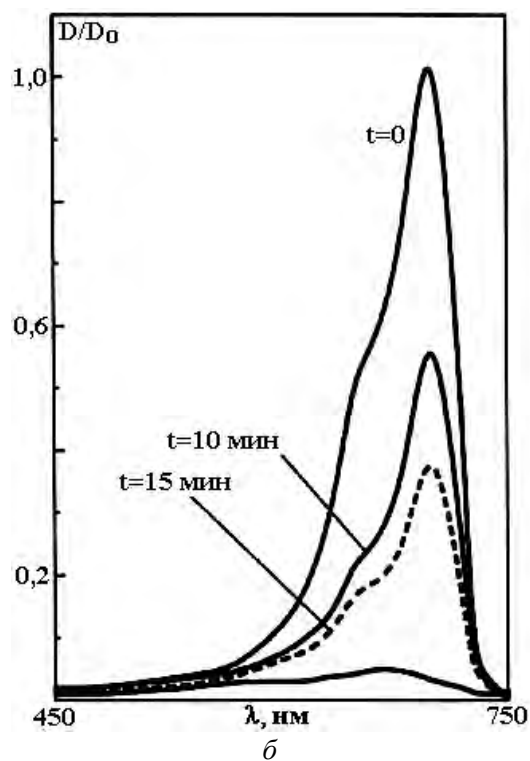
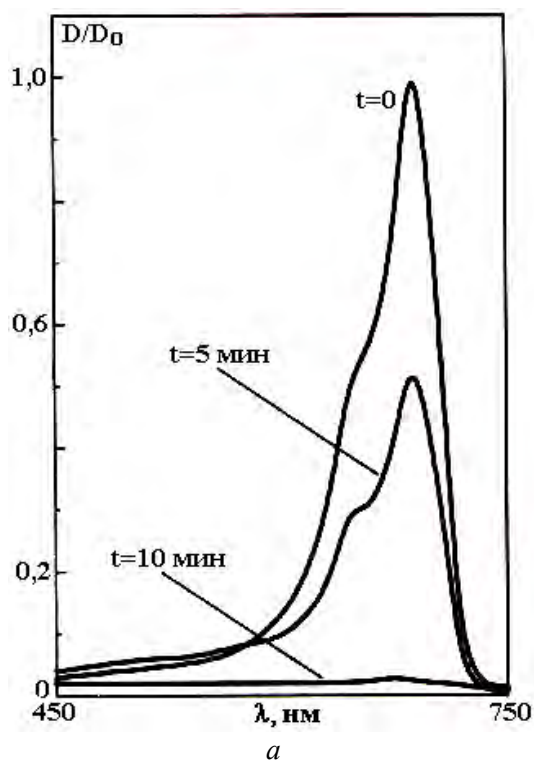


Рис. 3. Спектры поглощения красителя метиленового синего в растворе в процессе плазменной обработки (t – время обработки). Ток разряда 20 мА, pH=3: а – диафрагменный разряд; б – тлеющий разряд.

Это может интерпретироваться как результат более глубокой окислительной деструкции красителя под действием диафрагменного разряда.

На наш взгляд, приведенные данные говорят о различии механизмов действия тлеющего и диафрагменного разрядов на растворы. Возможно, что эти два типа разрядов различаются скоростью

генерации активных окислительных частиц. Это согласуется с результатами наших предыдущих исследований, показавших, что в растворах, активированных действием этих двух типов разряда образуется существенно разное количество пероксида водорода. Кроме того, считаем, что в диафрагменном разряде к химической активации раствора добавляется действие ударной волны, возникающей при горении разряда. Видимо, это и является причиной того, что молекулы красителя под действием диафрагменного разряда деструктурируют на более мелкие фрагменты, чем под воздействием тлеющего, что и находит свое отражение в спектрах поглощения обработанных в плазме растворов красителя.

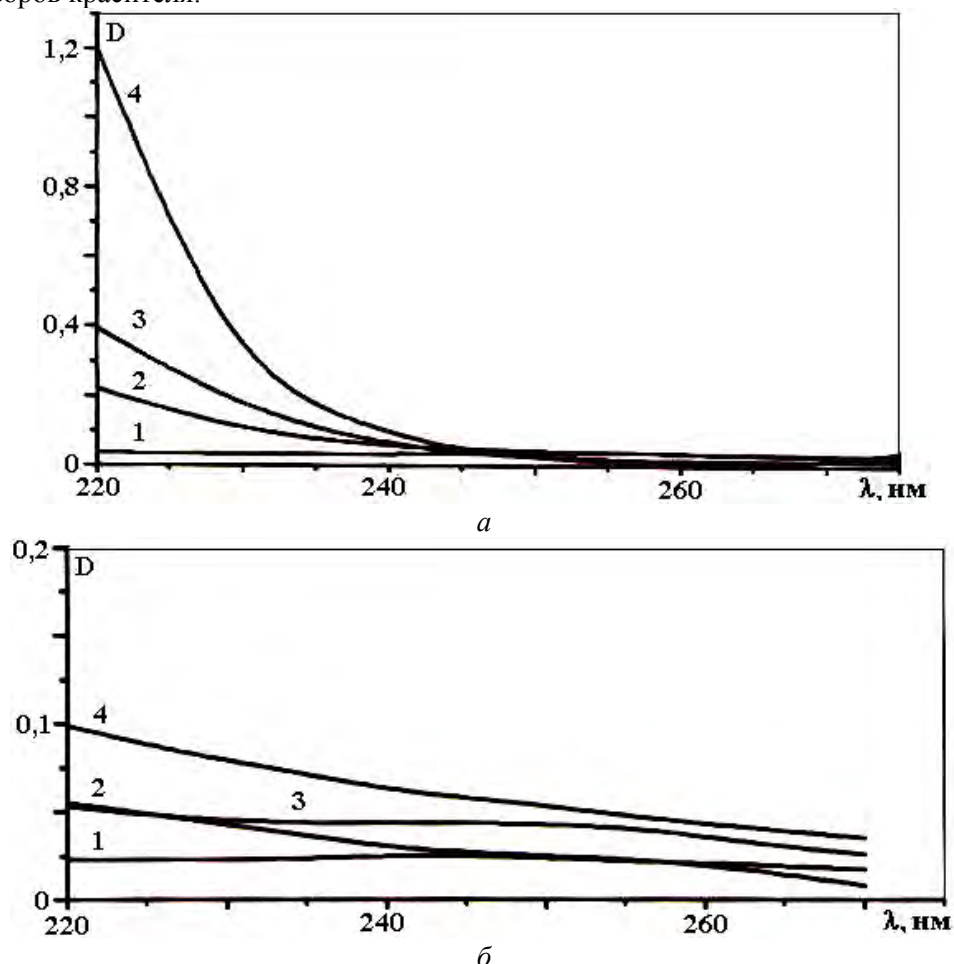


Рис. 4. Спектры поглощения красителя метиленового синего в растворе в процессе плазменной обработки: 1 – исходный раствор; 2 – время обработки 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 45 мин. Ток разряда 20 мА, рН ≈ 3. а – диафрагменный разряд; б – тлеющий разряд.

Ранее нами обнаружено, что при плазменной обработке растворов электролитов наблюдается пост-эффект – протекание процессов, вызванных действием разряда на раствор после прекращения непосредственной разрядной обработки. В данном случае наблюдали, что в кислой среде после прекращения действия разряда концентрация красителя в растворах продолжала уменьшаться. При этом предварительное кратковременное воздействие диафрагменного разряда вызывало больший эффект, чем воздействие тлеющего при одинаковых условиях (рис. 5). Нужно отметить, что концентрация красителя снижалась до одинакового уровня как в случае плазменной обработки растворов красителя, так и при добавлении красителя в предварительно активированный действием разрядов электролит (рис. 6). На свету деструкция метиленового синего после плазменной обработки всегда протекала быстрее, чем в темноте (рис. 7).

Из анализа полученных результатов следует: действие газовых разрядов на растворы принципиально может вызывать три разных эффекта – активация растворителя (образование радикалов Н, ОН и сольватированных электронов), активация растворенного вещества и изменение структуры раствора. Из этих эффектов сравнительно хорошо изучено лишь образование первичных химически активных частиц, а также пероксида водорода под действием импульсных разрядов и квазистационарного тлеющего разряда.

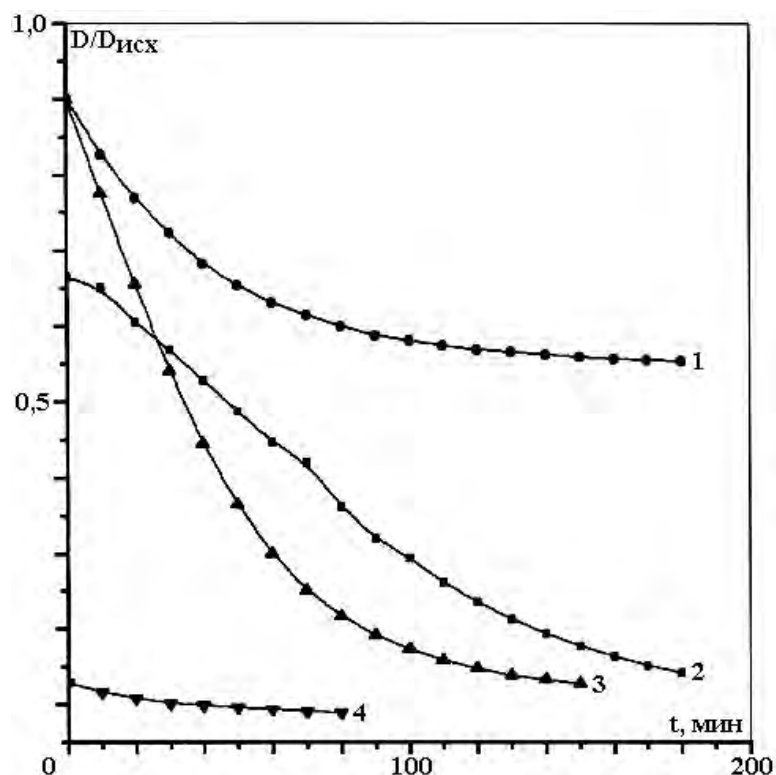


Рис. 5. Изменение оптической плотности раствора метиленового синего после плазменной обработки (пост-эффект). Ток разряда 50 мА, $pH \approx 3$, $\lambda_{\max} = 667$ нм. 1 – тлеющий разряд; 5 мин, 2, 3, 4 – диафрагменный разряд (5, 2 и 10 мин).

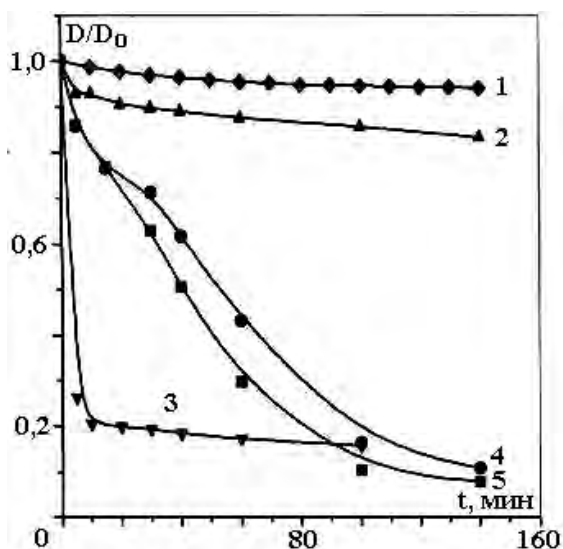


Рис. 6. Изменение оптической плотности метиленового синего в растворе, предварительно активированном в плазме: 1 – тлеющий разряд, $t=10$ мин, в темноте; 2 – диафрагменный разряд, $t=10$ мин, в темноте; 3 – диафрагменный разряд, $t=10$ мин, на свету; 4 – диафрагменный разряд, $t=5$ мин, в темноте; 5 – диафрагменный разряд, $t=5$ мин, на свету.

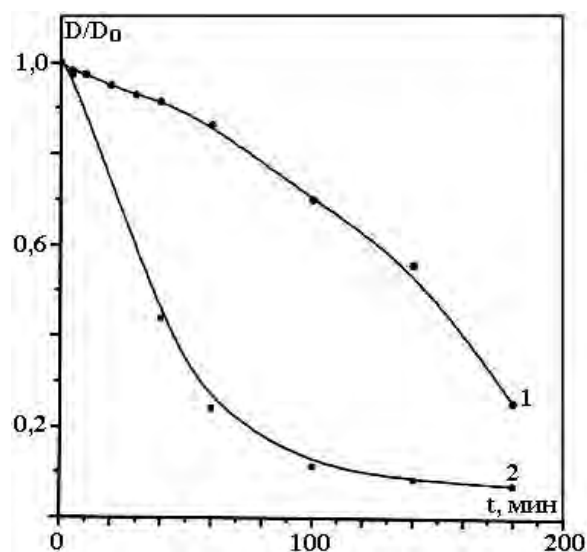


Рис. 7. Изменение оптической плотности метиленового синего при добавлении красителя в предварительно активированный и выдержанный в течение 20 мин раствор электролита. Диафрагменный разряд, время активации 10 мин, ток разряда 50 мА, $pH \approx 3$, $\lambda_{\max} = 667$ нм, $t_{p-ра} = 40^{\circ}C$: 1 – на свету; 2 – в темноте.

Отметим, что различие тлеющего и диафрагменного разрядов наблюдается при непосредственном их действии на растворы красителя, в пост-эффекте с предварительной обработкой растворов красителя и в скорости деструкции красителя, добавляемого в растворы электролитов, предварительно обработанных разрядом при отсутствии красителя. Таким образом, можно утверждать, что роль прямой активации растворенного вещества вряд ли велика. В то же

время пост-эффект не может быть вызван короткоживущими первичными активными частицами, а роль пероксида водорода не может быть определяющей, поскольку добавление H_2O_2 к раствору красителя, не подвергающегося действию разряда, отнюдь, не приводит к результатам, аналогичным пост-эффекту. Таким образом, причину длительного и сильного пост-эффекта следует искать в воздействии разряда на структуру раствора, которое может быть более сильным в условиях ударной волны диафрагменного разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Simor M., Černak M., H. Krump, I. Hudes* // 13 th Symp. On Application of Plasma Processes / Symp. Proceedings, January 15-21, Tale, Low Tatras, Slovakia. P. 136–137.
2. *Masayuki Sato, Takashi Ohgiyama, J.S. Clements* // IEEE Transactions on Industry Applications / 1996. Vol. 32. No 1. P. 106–112.
3. *W.F.L.M. Hoeben, E.M. van Veldhuizen, W.R. Rutgers, G.M.W. Kroesen* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol.32. L132–L137.
4. *Bing Sun, Masayuki Sato, J.S. Clements* // J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 32. P. 1908–1915.
5. *Anto Tri Sugarto, Masauri Sato* // Thin Solid Films. 2001. Vol. 386. P. 295–299.
6. *Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik* // Plasma Sources and Technology. 2001. Vol. 10. P. 82–91.

Поступила 14.01.02

Summary

The destruction of aqueous solutions of methylene blue dye under the of glow action discharge and diaphragm discharge at atmospheric pressure was the subject of our investigation. Dependences of efficiencies (rates) of the process from discharge currents and from pH of solutions were determined. The existence of prolonged post effect was found out. The efficiency of diaphragm discharge was shown to be higher in all cases. The proposal was made about the modification of solution structures under the action of discharges.

А.А. Авдеев

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НАПРЯЖЕНИЯ НА ТОК НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА

*Институт энергетики АН РМ,
ул. Академией, 5, MD-2028, г. Кишинев, Молдова*

Несамостоятельный разряд в воздухе при атмосферном давлении в системе электродов с резконеоднородным полем применяется в электрофильтрах, ионизаторах, ЭГД–генераторах. Эффективность этих систем определяют обычно по их полезному эффекту: количеству осажденного вещества, количеству и концентрации ионов или по перепаду давления в ЭГД–насосе. Полезный эффект, как правило, связан с количеством перенесенного заряда через промежуток, то есть с током разряда. В применениях, связанных с несамостоятельным разрядом в воздухе, отмечается усиление полезного эффекта с переходом от постоянного тока к пульсирующему [2] (ЭГД – генераторы) или от постоянного тока к переменному [1] (адгезия, озон). Причем во всех случаях с ростом частоты эффект усиливается [2]. Поскольку в разных применениях несамостоятельного разряда положительный эффект выражен не в электрических величинах, хотя он является производной разряда, трудно применять накопленный опыт или переносить его на другие объекты из-за несопоставимости результатов.

Из опыта высоковольтного аппаратостроения известны данные о напряжении зажигания короны при разных формах высокого напряжения [3]. Оно снижается примерно в два раза при переходе от постоянного к переменному. Коронный разряд также сопровождается переносом заряда. Аналогия между коронным разрядом, озоном, ЭГД-эффектом и эффективностью электрофильтра очевидна и не требует доказательств, так как речь идет об одном эффекте, но различных его применениях.

Эта аналогия дает право предполагать положительную корреляцию между переносом заряда и положительным эффектом перечисленных выше систем. Это очевидное обстоятельство позволяет снизить затраты на исследования, например озонаторов, а также переносить некоторые закономерности из исследований перечисленных выше направлений.

Цель работы – методика измерений переноса заряда через разрядный промежуток при значительной переменной составляющей напряжения.

На рис. 1 показана схема для снятия ВАХ разрядного промежутка. Параллельное соединение $C(Q)$ и $R(i)$ – это электрический эквивалент разрядного промежутка, где $C(Q)$ – емкость промежутка, зависящая от пространственного распределения заряда при стационарном процессе, а $R(i)$ – сопротивление промежутка, зависящее от концентрации носителей тока или от тока. Целесообразно все нелинейности отнести к $R(i)$, а емкостью промежутка обозначить геометрическую емкость, которую имеет данный промежуток в отсутствие разряда C . Тогда током разряда можно назвать разность суммарного тока, информацию о котором снимали с шунта R , и тока, проходящего через емкость: $i_p = i_{\Sigma} - i_c$, где i_p – разрядный ток. На рис. 2 показана измерительная схема с разрядным промежутком. Постоянное напряжение подается с генератора Г2. Параллельно ему установлен генератор импульсов до 6 кВ положительной или отрицательной полярности. Такое соединение позволило уменьшить индуктивность в разрядной цепи. С высоковольтного делителя напряжения R_1 , R_2 через разделительный конденсатор $C2$ подается сигнал, аналогичный по форме емкостному току через разрядный промежуток. Усилитель А1 инвертирует его и подает на вход А2 через $R9$. Туда же через $R4$ поступает сигнал с $R3$, пропорциональный полному току через разрядный промежуток. Этот сигнал не инвертируется и имеет постоянную составляющую, которая равна току разряда. Эти два сигнала находятся в противофазе на входе А2 и меняя коэффициент усиления усилителя А1 резистором $R8$, добиваются компенсации переменной составляющей двух сигналов:

$$i_{полн.} - i_{сг} = 0.$$

Это делается при импульсном напряжении на промежутке. При включении генератора постоянного напряжения Г2 на входе А2 появляется нескомпенсированная постоянная составляющая. Она интегрируется через $C4$, а резистором $R12$ подбирается такой коэффициент усиления по постоянному току, при котором выходное напряжение с А2 не выходило бы за выбранный предел. Усилитель А3 преобразует выходное напряжение с А2 в ток для гальванометра, $C3$ служит для подавления поля.

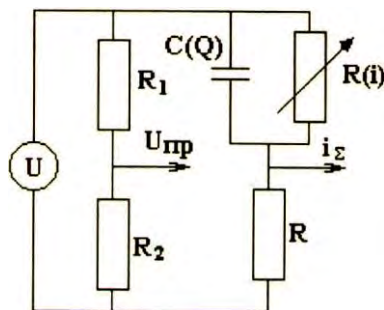


Рис. 1. Эквивалентные параметры промежутка в принципиальной схеме измерения.

Данная схема позволила измерять постоянный ток разряда в пределах ± 100 нА при входных сигналах порядка нескольких вольт после делителя напряжения. При увеличении $R4$ и $R5$ в k раз, во столько же крат расширяется предел измерений.

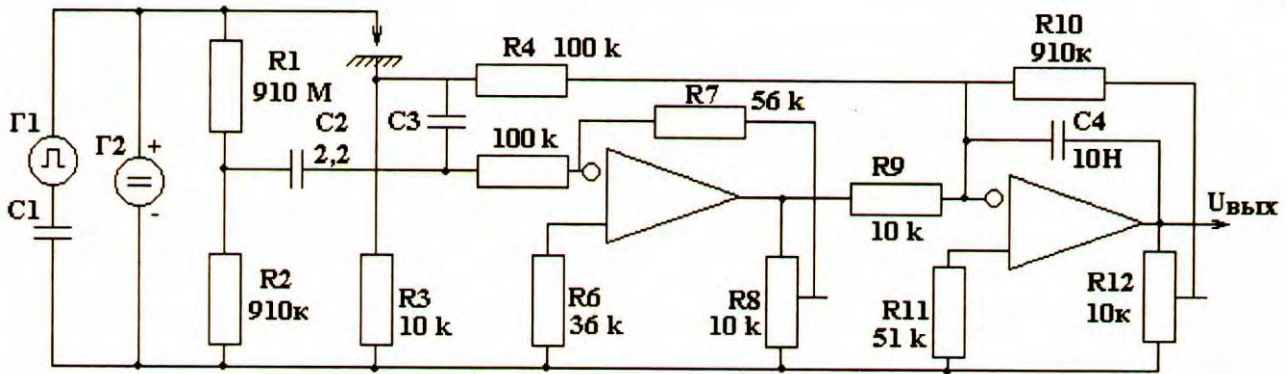


Рис. 2. Практическая схема измерения среднего тока переноса через промежуток.

Проведенные измерения показали, что без постоянного напряжения ток переноса через промежуток отсутствует. Длительность импульсов 2 мкс, амплитуда до 5,5 кВ, положительной и отрицательной полярности. Частота следования импульсов – 20 кГц. Длина промежутка 3 мм.

При подаче на острие положительного постоянного напряжения ток переноса появлялся при напряжении 1,2 кВ. При добавлении к постоянному напряжению импульсов любой полярности ток переноса увеличивался. Измерения проводились в области начальных токов с целью определения различий во влиянии на ток полярности импульсов. Существенных различий выявлено не было. Так как ток в начальной стадии является квазистационарным, можно сказать, что различие не выходит за пределы 20–50% по току при практически одинаковом постоянном и импульсном напряжениях.

На рис. 3 представлена осциллограмма отрицательного импульса в растянутом виде. Пунктиром показаны импульсы, которые появляются при постоянном напряжении большем чем 1,2 кВ.

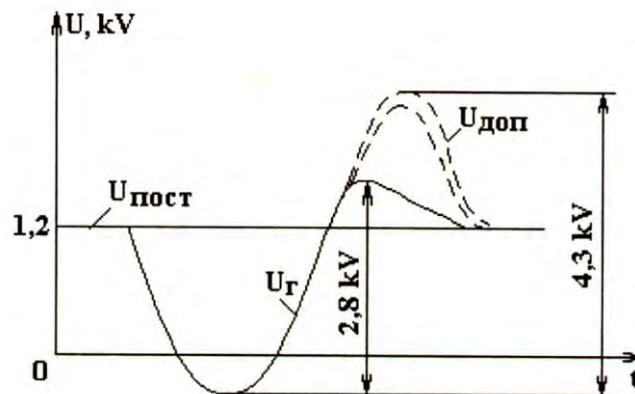


Рис. 3. Отрицательный импульс на положительном постоянном напряжении. Аналогичная осциллограмма показана на рис. 4 для положительных импульсов.

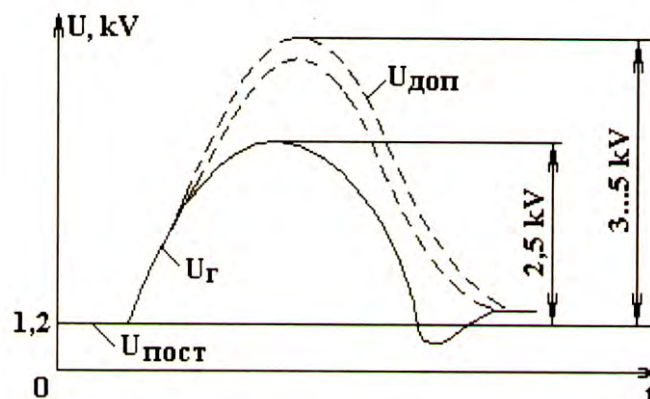


Рис. 4. Положительный импульс на положительном постоянном напряжении.

Указанные значения соответствуют разрядному току в 50–75 нА.

При уменьшении постоянного напряжения импульсы, показанные пунктиром, уменьшаются до нуля вместе с током разряда. При уменьшении импульсного напряжения они также уменьшаются до нуля одновременно с током разряда, но в случае отрицательных импульсов (рис. 3) их уменьшение идет медленнее, чем импульсов от генератора, а в случае положительного напряжения – быстрее. Сравнивая две осциллограммы, можно заметить, что дополнительные импульсы появляются в обоих случаях на положительных переходах напряжения, то есть в конце участка, где производная положительна. Абсолютное напряжение при отрицательных импульсах примерно в два раза меньше, чем при положительных.

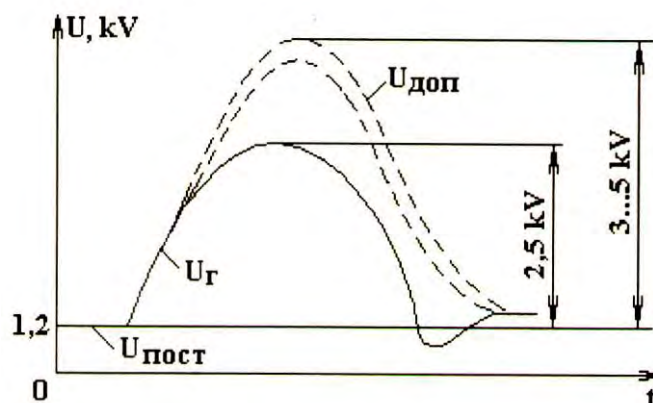


Рис. 5. Двухполярный импульс на отрицательном постоянном напряжении.

Данные эксперименты проводились с помощью источника напряжения, имеющего малую индуктивность на выходе. На промежутке без генератора импульсов, но с индуктивностью, включенной последовательно с промежутком и источником постоянного напряжения положительной полярности форма напряжения совпадает с рис. 4.

Выводы

Основываясь на полученных данных, можно утверждать:

1. Переменная составляющая в виде коротких импульсов влияет на начальный ток переноса заряда и в то же время даже при удвоенной амплитуде короткие импульсы не могут обеспечить ток переноса без постоянной составляющей.
2. Существует режим при определенной постоянной составляющей на промежутке, близкой к минимальной при которой еще есть ток, когда короткие импульсы носят управляющий или дозирующий характер для тока переноса. Такой режим выгоднее энергетически, чем барьерный разряд при получении озона, а также обеспечивает большую устойчивость к пробое промежутка.
3. Показан один из способов измерения малых постоянных токов через разрядный промежуток при наличии большой переменной составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горин Ю.В. и др. Модификация поверхности композиционных материалов // Электронная обработка материалов. № 3. 1991.
2. Бумагин Г.И. Резонансные явления в ЭГД- преобразователях энергии при питании короны пульсирующим и импульсным напряжением // Электронная обработка материалов. 1992. № 2.
3. Костиков В.Г., Никитин Ч.Е. Источники электропитания высокого напряжения РЭА. М., 1986.

Поступила 16.01.02

Summary

Article deals with the investigation of charge transfer in the air gap needle-plane at the direct voltage. The discrete nature of charge transfer and the influence of short voltage pulses additionally applied on a discharge gap on initial currents are found.

ТОЛЩИНА ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПРИ АНОДНОМ НАГРЕВЕ ВЕРТИКАЛЬНО ПОГРУЖЕННОГО ЦИЛИНДРА

*Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
ул. 1-го Мая, 14, г. Кострома, 156001, Россия
*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

Введение

Толщина парогазового слоя является важнейшей внутренней характеристикой процесса нагрева, поскольку именно от нее зависит величина выделяемой в прианодной области мощности источника питания и температура нагреваемой детали. Изменение толщины парогазовой оболочки по вертикали, или ее профиль, определяют распределение температуры по обрабатываемой поверхности. Несмотря на важность этой величины, до сих пор отсутствуют сведения о ее толщине с приемлемой точностью. Для катодного процесса нагрева имеются визуальная оценка толщины оболочки 0,2–1,2 мм [1] или ее расчет по следующей формуле [2]:

$$\delta = \sqrt[4]{\frac{4\mu_1\lambda_1(T - T_s)z}{\psi g \rho_1(\rho_2 - \rho_1)}}. \quad (1)$$

Вероятно, соотношение (1) получено для насыщенного пленочного кипения при условии, что скорости пара и электролита на их границе совпадают. Здесь μ_1 – динамическая вязкость пара, λ_1 – коэффициент теплопроводности пара, T – температура нагреваемой детали, T_s – температура кипения электролита, z – вертикальная координата, ψ – теплота парообразования, g – ускорение силы тяжести, ρ_1 – плотность пара, ρ_2 – плотность раствора электролита. По этой формуле толщина катодной оболочки снижается от 0,3 до 0,04 мм при уменьшении температуры катода от 800 до 300°C [3].

Предпринимались попытки измерить анодную парогазовую оболочку на статических фотографиях. Утверждалось, что ее толщина увеличивается от 0,07 до 0,25 мм при разогреве раствора серной кислоты от 25 до 63°C, что сопровождалось снижением температуры анода от 750 до 400°C при неизменном напряжении 140 В [4]. В измерениях не учитывалось преломление света на межфазной границе и не указаны координаты съемки электрода длиной 14 мм. Численные оценки средней толщины анодной оболочки, полученные для различных условий нагрева, дают значения от 0,01 до 0,12 мм [5–7]. Расчет основывался на решении уравнения теплопроводности в тонком парогазовом слое, нагреваемом проходящим электрическим током. В работе предлагается расчет профиля анодной парогазовой оболочки и его сравнение с экспериментальными и теоретическими данными.

Эксперимент

В качестве анода использовался стальной цилиндрический образец диаметром 8 мм, погружаемый в 15% водный раствор хлорида аммония на глубину 90 мм. Торцевая поверхность образца анода изолировалась от раствора керамическим экраном. Нагревание осуществлялось в стандартной ячейке цилиндрической формы диаметром 100 мм с продольным обтеканием вертикально ориентированного образца. Электролит подавался в ячейку с помощью насоса через патрубок в центре ее основания, затем переливался через край ячейки в поддон, откуда поступал в теплообменник. Охлаждение электролита водопроводной водой позволяло поддерживать его температуру равной $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ на выходе из теплообменника. Напряжение на ячейке измерялось вольтметром, температура раствора в различных точках прианодной зоны измерялась термопарой медь-константан, сигнал которой регистрировался самописцем КСП-4. Расход электролита определялся поплавковым ротаметром.

Оказалось, что температура раствора в прианодной области, так же, как и сила тока, пульсируют из-за неизбежных колебаний парогазовой оболочки в электрическом поле. Статистической обработке с помощью пакета «MathCad» подвергались три значения тока и температуры, полученных из экспериментальной записи непрерывного сигнала: среднее, максимальное и минимальное. При оценке максимального и минимального значений по два крайних отбрасывались как грубые ошибки. Средние значения тока (А) представлены в таблице для различных напряжений и расходов электролита.

Напряжение, В	Расход электролита, л/мин						
	1,4	1,85	2,3	2,8	3,85	4,9	5,9
140	23,27	25,00	26,78	25,57	28,52	28,47	30,05
160	21,49	22,40	23,61	23,70	24,61	27,04	28,43
180	19,33	20,24	21,84	22,27	22,75	24,70	25,87
200	18,50	19,20	20,32	19,00	21,45	23,05	24,05
220		18,42	19,76	19,24	21,04	22,19	22,84
250	16,86	18,42	19,11	17,16	20,06	20,93	21,72
270		16,77	18,33	17,42	20,19	21,88	22,27

Вольт–амперные характеристики анодного нагрева, как обычно, падающие; увеличение расхода электролита способствует повышению тока, вероятно, из-за сжатия парогазовой оболочки.

На рис. 1 представлены значения температуры раствора в зависимости от расстояния до анода на различных глубинах в цилиндрической системе координат. Начало координат размещалось на оси анода в его нижней точке, вертикальная ось z направлена вертикально вверх. При удалении от анода температура снижалась тем сильнее, чем ниже точка ее измерения. Этот факт косвенно подтверждает расширение оболочки в вертикальном направлении и заметный перегрев электролита в верхней части нагревательного устройства. Оказалось, что при точности измерения координаты термопары 1 мм невозможно построить изотермы, соответствующие температурам выше 66°C. Это говорит о том, что в прианодной зоне толщиной 1–2 мм температурный напор свыше 30°C, поскольку граница раздела между парогазовой оболочкой и раствором сама представляет собой изотерму с температурой 100°C.

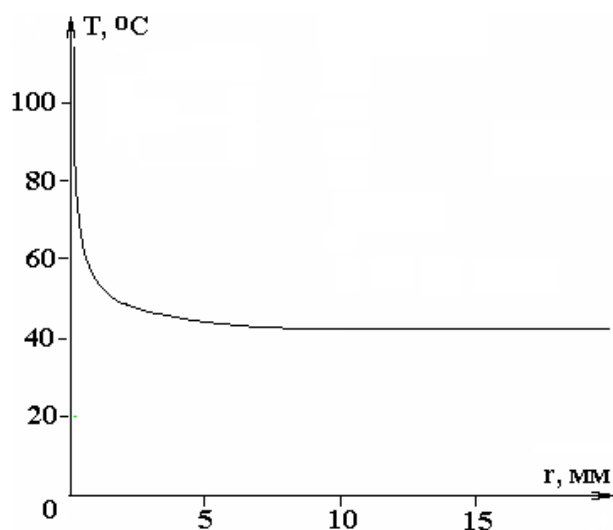


Рис. 1. Температура электролита в зависимости от расстояния до анода при $z = 20$ мм. Напряжение 180 В, расход электролита 2,8 л/мин. Температура нижней части анода (2 мм от торца на оси цилиндра) – 840 °C, в верхней (на уровне раствора в ячейке) – 730 °C

Распределения температуры можно экстраполировать функциями следующего вида:

$$T(r, z) = a(z)e^{-r} + \frac{b(z)}{r} + c(z), \quad (2)$$

где $a(z)$, $b(z)$, $c(z)$ – численные коэффициенты, подбираемые из условия малости отклонений от измеренной температуры, для каждого значения z . Подстановка $T = 100^\circ\text{C}$ давала координату $r = \delta$, соответствующую данной z . Такая экстраполяция дает степенную зависимость профиля парогазовой оболочки от вертикальной координаты. Однако при данной точности измерений не удалось определить даже порядок толщины парогазовой оболочки.

Теоретический анализ

Рассчитаем профиль парогазовой оболочки на основе известного подхода, применяемого для пленочного кипения. Исходными соотношениями являются одномерные уравнения энергии и движения для стационарного режима. Будем считать парогазовую оболочку плоской, поскольку ее толщина гораздо меньше радиуса анода (рис. 2). Для ламинарного движения пара вдоль вертикального цилиндра, пренебрегая конвективными членами в тонкой оболочке, используем следующее уравнение [8, 9]:

$$\mu_1 \frac{d^2 v}{dr^2} = g(\rho_1 - \rho_2). \quad (3)$$

Здесь v – вертикальная проекция скорости пара. На границе с металлическим анодом скорость пара равна нулю, то есть $v(0) = 0$. На границе паровой оболочки с раствором условия обычно задаются двумя способами [8, 9]. В первом случае считается, что скорости пара и раствора на их межфазной границе совпадают, это означает отсутствие механического взаимодействия между фазами и равенство нулю касательных напряжений, то есть $\frac{dv}{dr}(\delta) = 0$, где $\delta = \delta(z)$. При этих условиях решение уравнения (3) имеет следующий вид:

$$v_1 = \frac{g(\rho_2 - \rho_1)}{2\mu_1} (2\delta r - r^2). \quad (4)$$

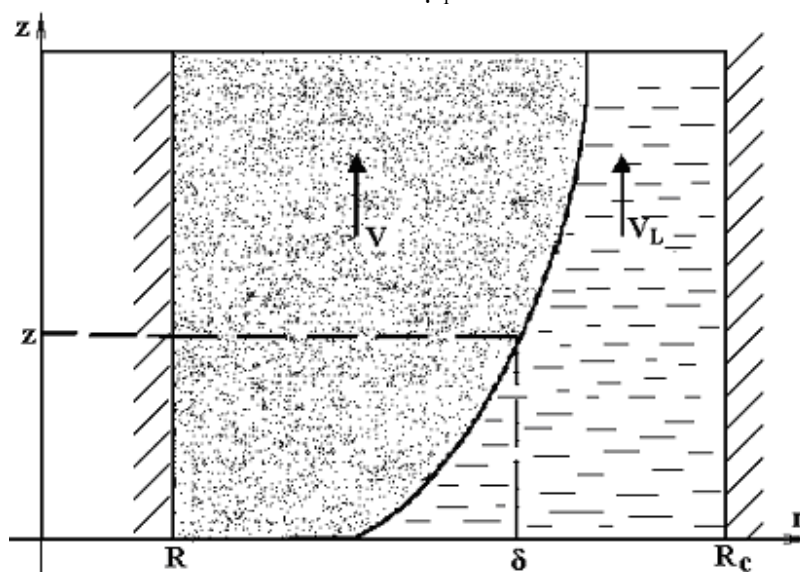


Рис. 2. Схема расчета теплового баланса в потоке пара

Второй случай, традиционно рассматриваемый в теплофизических задачах, соответствует неподвижной жидкости и нулевой скорости пара на границе раздела фаз. Для анодного нагрева это условие менее справедливо. Более реалистично задать скорость пара на границе, равную скорости проточного электролита. Тогда скорость пара будет равна

$$v_2 = \frac{v_L}{\delta} r + \frac{g(\rho_2 - \rho_1)}{2\mu_1} (\delta r - r^2), \quad (5)$$

где v_L – скорость вертикального течения раствора.

Другое отличие анодного нагрева от пленочного кипения заключается в наличии внутренних источников тепла, которые действуют в парогазовой оболочке из-за прохождения через нее электрического тока. Поэтому уравнение энергии будет таким:

$$\lambda_1 \frac{d^2 T}{dr^2} + w = 0, \quad (6)$$

где T – температура пара, w – объемная мощность внутренних источников тепла в парогазовой оболочке. Аналогично [5] пренебрегаем тепловым потоком на границе анод – оболочка, то есть $\frac{dT}{dr}(0) = 0$. Температуру пара на границе оболочка – раствор примем равной температуре насыщения раствора, то есть $T(\delta) = T_s$. Соответствующее этим граничным условия распределение температуры будет параболическим:

$$T(r) = T_s + \frac{w}{2\lambda_1} (\delta^2 - r^2). \quad (7)$$

Теперь запишем уравнение теплового баланса для участка пара около теплоотдающей поверхности, под которой следует понимать поверхность максимальной температуры [6]. Доля тепла, поступающего из оболочки в анод, составляет несколько процентов от общего выделения энергии, поэтому теплоотдающая поверхность расположена гораздо ближе к аноду, чем к раствору. Пренебрежение тепловым потоком из оболочки в анод означает, что в качестве теплоотдающей поверхности рассматривается поверхность анода. Рассмотрим прилегающий к аноду участок длиной z в вертикальном направлении, который за время dt отдаст тепло $dQ = q 2\pi R z dt$ (рис. 2). Здесь $q = w\delta$ – плотность теплового потока; R – радиус анода. Это тепло получают проходящий мимо него пар объемом dV_1 и недогретый раствор электролита объемом dV_2 . Очевидно, $dV_1 = 2\pi R \delta \langle v \rangle dt$, где $\langle v \rangle$ – скорость пара, усредненная по r . Объем нагреваемого раствора $dV_2 = \pi (R_c^2 - R) v_L dt \approx \pi R_c^2 v_L dt$, где $R_c^2 = 100$ мм – радиус катода (цилиндрической ячейки). Баланс тепла описывается следующим уравнением:

$$w\delta 2\pi R z = c_1 \rho_1 2\pi R \delta \langle v \rangle [\langle T \rangle - T_s] + \psi \rho_1 2\pi R \delta \langle v \rangle + c_2 \rho_2 \Delta T \pi R_c^2 v_L, \quad (8)$$

где c_1 – теплоемкость водяного пара; c_2 – теплоемкость раствора электролита; ΔT – средний нагрев проточного раствора. Усреднение скорости пара и температуры дает для всех случаев следующее:

$$\langle v_1 \rangle = \frac{g\delta^2(\rho_2 - \rho_1)}{3\mu_1}, \langle v_2 \rangle = \frac{v_L}{2} + \frac{g\delta^2(\rho_2 - \rho_1)}{12\mu_1}, \langle T \rangle = T_s + \frac{w\delta^2}{3\lambda_1}. \quad (9)$$

Для удельной мощности объемных источников тепла используем выражение, полученное для прохождения тока через парогазовую оболочку по закону Ома [10]. Плотность тока $j = \sigma U/\delta$, откуда

$$w = \frac{\sigma U^2}{\delta^2}, \quad (10)$$

где σ – удельная электропроводность парогазовой фазы, U – напряжение нагрева. Подстановка второго варианта средней скорости (9) и (10) в (8) дает уравнение четвертой степени относительно δ :

$$\delta^4 + \frac{6\mu_1 v_L}{g(\rho_2 - \rho_1)} \delta^2 + \frac{18\lambda_1 \mu_1 c_2 \rho_2 \Delta T R_c^2 v_L}{g R \rho_1 (\rho_2 - \rho_1) (c_1 \sigma U^2 + 3\lambda_1 \psi)} \delta = \frac{36\lambda_1 \mu_1 \sigma U^2 z}{g \rho_1 (\rho_2 - \rho_1) (c_1 \sigma U^2 + 3\lambda_1 \psi)}. \quad (11)$$

Формально уравнение (11) позволяет рассмотреть частный случай использования раствора, разогретого до точки кипения, то есть при $\Delta T = 0$. Уравнение становится биквадратным, допускающим точное решение:

$$\delta = \sqrt{\frac{3\mu_1\nu_L}{g(\rho_2 - \rho_1)}} \left[\sqrt{1 + \frac{4g\lambda_1(\rho_2 - \rho_1)\sigma U^2 z}{\rho_1\mu_1\nu_L^2(c_1\sigma U^2 + 3\lambda_1\psi)}} - 1 \right]. \quad (12)$$

Численные оценки показывают, что при любом варианте анодного нагрева безразмерный комплекс под вторым радикалом превосходит единицу на три–пять порядков. Упрощенное решение совпадает с решением, соответствующим первому случаю, то есть отсутствию механического взаимодействия между паром и раствором:

$$\delta = \sqrt[4]{\frac{36\mu_1\lambda_1\sigma U^2 z}{g\rho_1(\rho_2 - \rho_1)(c_1\sigma U^2 + 3\lambda_1\psi)}}. \quad (13)$$

Похожий профиль парогазовой оболочки использовался для оценок толщины парогазовой оболочки при катодном нагреве (1).

Из практики анодного нагрева известно, что устойчивая парогазовая оболочка не может существовать в растворе, нагретом до температур выше 80–90°. Именно поэтому решения (1) и (13) далеки от реальных условий. Кроме того, эти соотношения не приведут к экспериментально наблюдаемым падающим вольт–амперным характеристикам, в чем легко убедиться подстановкой (13) в выражение для плотности тока, использованное в (10).

Численные оценки коэффициентов уравнения (11) показывают, что первые два члена меньше последующих на пять порядков. В реальном диапазоне переменных уравнение оказывается практически линейным, то есть

$$\delta = \frac{2\sigma U^2 Rz}{c_2\rho_2\nu_L\Delta TR_c^2}. \quad (14)$$

Расширение парогазовой оболочки с ростом напряжения оказывается достаточно большим, чтобы обеспечить падающую вольт–амперную характеристику. Однако нулевая толщина парогазовой оболочки в нижней части анода не имеет физического смысла, поскольку это означало бы наличие прямого контакта между раствором и раскаленным металлическим анодом. Поэтому в (14) следует ввести постоянную составляющую δ_0 :

$$\delta = \delta_0 + \frac{2\sigma U^2 Rz}{c_2\rho_2\nu_L\Delta TR_c^2}. \quad (15)$$

Выражение (15) можно упростить введением расхода электролита Q , равного

$$Q = Sv_L = \pi(R_c^2 - R_A^2)\nu_L \approx \pi R_c^2\nu_L, \text{ откуда } \nu_L R_c^2 = Q/\pi. \quad (16)$$

В таком случае толщина парогазовой оболочки будет равна

$$\delta = \delta_0 + \frac{2\pi R\sigma U^2 z}{c_2\rho_2 Q\Delta T} = \delta_0 + Az. \quad (17)$$

Обсуждение результатов

Профиль оболочки (17) позволяет рассчитать вольт–амперную характеристику анодного нагрева. Наблюдаемый ток

$$I = \int_0^h j(z)dS = \int_0^h \frac{\sigma U}{\delta} 2\pi R dz = \frac{c_2\rho_2 Q\Delta T}{U} \ln\left(1 + \frac{2\pi R h \sigma U^2}{\delta_0 c_2\rho_2 Q\Delta T}\right), \quad (18)$$

где h – глубина погружения анода. Отметим, что зависимость тока от напряжения убывающая, то есть вольт–амперная характеристика падающая. В эту характеристику входят режимные параметры

нагрева (напряжение и расход электролита), размеры обрабатываемой детали (радиус и высота), измеряемый перегрев электролита и табличные характеристики молекулярных свойств электролита. Неопределенными величинами являются удельная электропроводность парогазовой оболочки и ее толщина у основания анода. Отношение этих величин может быть найдено сравнением теоретического тока с наблюдаемым. Из (18) следует, что

$$\frac{\sigma}{\delta_0} = \frac{c_2 \rho_2 Q \Delta T}{2\pi R h U^2} \left[\exp\left(\frac{IU}{c_2 \rho_2 Q \Delta T}\right) - 1 \right]. \quad (19)$$

Для одного из опытов таблицы $U = 180$ В, $I = 22,27$ А, $R = 4$ мм, $h = 90$ мм, $Q = 2,8$ л/мин, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ (рис. 1). Удельная теплоемкость раствора $c_2 = 4,22 \cdot 10^3$ Дж/кг·К [11], плотность $\rho_2 = 1,1 \cdot 10^3$ кг/м³. В этом случае $\sigma/\delta_0 = 159$ Ом⁻¹·м⁻². В изученном диапазоне переменных значения этого отношения изменяются от 70 до 470 Ом⁻¹·м⁻². Отношение σ/δ_0 явно снижается при увеличении температуры нагрева, то есть с увеличением расхода электролита во всем изученном диапазоне, или с ростом напряжения в пределах восходящей ветви вольт–температурной характеристики (до 200–250 В в зависимости от скорости течения раствора).

Удельная электропроводность парогазовой оболочки σ определяется напряженностью электрического поля, обеспечивающего эмиссию анионов. Отсутствие надежных данных не позволяет судить о влиянии напряжения на удельную электропроводность парогазовой среды, поскольку повышение напряжения неизбежно влечет за собой утолщение оболочки. При этом несомненно, что рост температуры при увеличении напряжения повысит толщину оболочки δ_0 в нижней части анода. Не исключено, что удельная электропроводность растет с увеличением напряжения, но, очевидно, медленнее, чем δ_0 . Однако в рамках использованной модели электропроводность оболочки предполагалась постоянной, поэтому в расчетах должны быть использованы средние значения.

Удельную электропроводность парогазовой оболочки можно оценить следующим образом. Из соотношений (7) и (10) температура анода равна

$$T_A = T_s + \frac{\sigma U^2}{2\lambda_1}, \quad (20)$$

откуда удельная электропроводность

$$\sigma = \frac{2\lambda_1(T_A - T_s)}{U^2}. \quad (21)$$

Измерения показывают, что температура анода при увеличении напряжения растет не так быстро, как следует из (20). Эта зависимость не учитывает изменения характера проводимости оболочки при высоких напряжениях и пригодна лишь для грубых оценок. Расчет электропроводности согласно (21) для условий таблицы (температура образца не указана) дает значения от $2,87 \cdot 10^{-3}$ до $4,74 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·м⁻¹, откуда средняя электропроводность парогазовой оболочки составляет $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·м⁻¹. В таком случае толщина оболочки δ_0 в нижней части анода будет увеличиваться с ростом температуры, то есть при увеличении расхода электролита в изученных пределах или при росте напряжения до 200–250 В. Для рассмотренного выше частного случая нагрева при 180 В с расходом 2,8 л/мин получим $\delta_0 = 25,1$ мкм. Согласно (17) толщина парогазовой оболочки в верхней части анода длиной 90 мм составит 160 мкм.

Для сравнения на рис. 3 представлены расчетные зависимости средней толщины парогазовой оболочки от напряжения для образца гораздо меньших размеров. Кривая 1 получена по формуле (17), кривая 2 – по методике [7]. Обе зависимости близки к линейным и совпадают по порядку величин.

Удельная электропроводность парогазовой оболочки в реальных условиях нагрева оказалась на два порядка выше, нежели в оболочке, толщина которой стабилизировалась дополнительным источником тепла. Очевидно, что проводимость оболочки определяется подвижностью носителей заряда (анионов раствора) и их концентрацией. Поэтому из полученного результата следует, что для прохождения тока через оболочку постоянной толщины, то есть поддерживаемую дополнительным источником тепла, достаточно заметно меньшей концентрации ионов. Реальные условия нагрева требуют гораздо большего тока и выделяемой мощности для обеспечения устойчивости парогазовой

оболочки. Это достигается более интенсивной эмиссией анионов раствора, то есть повышенной электропроводностью оболочки.

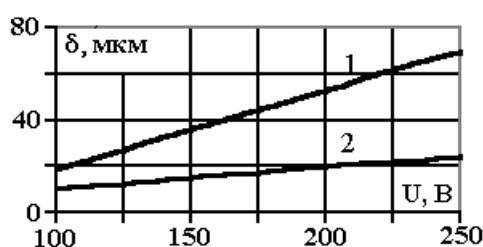


Рис. 3. Зависимость средней толщины парогазовой оболочки от напряжения нагрева образца диаметром 1 мм, длиной 10 мм в 13% растворе хлорида аммония.
1 – расчет по формуле (17), 2 – расчет по методике [7].

Выводы

1. Рассмотрено ламинарное движение прианодной парогазовой оболочки с внутренними источниками тепла, позволяющее рассчитать ее толщину. Полученный профиль парогазовой оболочки, возникающей при анодном нагреве в водных растворах, соответствует экспериментально наблюдаемым вольт–амперной и вольт–температурной характеристикам.

2. Выполнена оценка удельной электропроводности парогазовой среды для реальных условий анодного нагрева, составляющая $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНИД КГУ им. Н.А. Некрасова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мураc В.С. Некоторые элементы процесса электролитного нагрева // Сборник научных трудов. Вып. 3. Минск, 1956. С. 87–104.
2. Семенова Г.А. Исследование процессов неизотермического цианирования стали // Автореф. Дис. канд. техн. наук. Л., 1972. С.5.
3. Ванин В.С., Семенова Г.А. Цианирование стали с нагревом в электролите // Металловедение и термическая обработка металлов. 1965. №10. С. 47–48.
4. Лазаренко Б.Р., Дураджди В.Н., Факторович А.А. и др. Об особенностях электролитного нагрева при анодном процессе // Электронная обработка материалов. 1974. № 3. С. 37–40.
5. Ганчар В.И., Дмитриев Э.Г. Вольт–амперные и вольт–температурные характеристики анодного электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1989. № 2. С. 23–25.
6. Ганчар В.И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 60. № 1. С. 92–95.
7. Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1994. № 4. С. 56–61.
8. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М., 1981. С. 274–275.
9. Теория теплообмена / Под ред. А.И. Леонтьева. М., 1979. С. 415.
10. Белкин П.Н. Анодный нагрев в водных растворах // Вестник Костромского государственного педагогического университета. 1997. № 4. С. 55–58.
11. Теплотехника / Под ред. В.Н. Луканина. М., 1999.

Поступила 24.01.02

Summary

The profile of the anode vapor-gas shell has been calculated. The electrical conductivity of the vapor-gas phase under normal operating conductions of the anode heating has been estimated.

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ДВИЖУЩЕЙСЯ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

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

Задача о неустойчивости незаряженной или слабозаряженной капли, находящейся в электрическом поле и парящей в восходящем воздушном потоке, представляет значительный интерес для разнообразных приложений технической физики, геофизики и технологии [1–3]. В частности, она важна для теории грозового электричества, поскольку напряженность естественного электрического поля в облаках недостаточна для зарождения линейной молнии [4]. Из экспериментов [5] известно, что обдувание градины потоком воздуха снижает критическую для зажигания коронного разряда величину напряженности внешнего электрического поля. Это связано с взаимодействием двух видов неустойчивости свободной поверхности водяного слоя на поверхности градины: неустойчивости поверхности раздела по отношению к индуцированному заряду [3] и к тангенциальному разрыву поля скоростей [6].

Будем искать критические условия неустойчивости заряженной поверхности сферической капли радиуса R идеально проводящей несжимаемой жидкости с плотностью ρ_2 , имеющей заряд Q и находящейся в однородном электростатическом поле с напряженностью \vec{E}_0 , движущейся вдоль \vec{E}_0 с постоянной скоростью \vec{U} относительно идеальной несжимаемой диэлектрической среды, имеющей плотность ρ_1 и диэлектрическую проницаемость ϵ . Коэффициент поверхностного натяжения границы раздела сред обозначим σ .

Предположение, о том, что форма капли близка к сферической, обусловлена следующими соображениями: с одной стороны, под действием электрического поля капля будет деформироваться вдоль поля в фигуру, близкую к сфероиду вращения [7], с другой стороны, в силу уравнения Бернулли деформироваться к сплюснутому сфероиду [8], поскольку скорость обдувающего каплю потока и падение давления в нем максимальны в области экватора. В случае, когда векторы напряженности электрического поля \vec{E}_0 и скорости обдувающего потока \vec{U} коллинеарны, эти две тенденции могут скомпенсировать друг друга, и форма капли будет близка к сферической. Кроме того, данное предположение существенно упрощает расчеты.

Волновые движения в окружающей среде и в капле будем считать потенциальными с гармоническими потенциалами скоростей $\Psi_1(\vec{r}; t)$ и $\Psi_2(\vec{r}; t)$ соответственно. Искажение границы раздела сред $\xi(\vec{r}, t)$, появляющееся из-за теплового движения молекул, будем считать осесимметричным и малым ($|\xi|/R \ll 1$). Рассмотрение проведем в сферической системе координат с началом в центре капли в линейном приближении по $|\xi|/R$.

Для упрощения расчетов введем безразмерные переменные, в которых $R=1$, $\sigma=1$, $\rho_2=1$. Тогда все остальные физические величины, входящие в формулировку задачи (за которыми оставим обычные обозначения), будут выражены в единицах своих характерных значений:

$$r_* = R; \quad t_* = R^{3/2} \rho_2^{1/2} \sigma^{-1/2}; \quad U_* = R^{-1/2} \rho_2^{-1/2} \sigma^{1/2};$$

$$P_* = R^{-1} \sigma; \quad Q_* = R^{3/2} \sigma^{1/2}; \quad E_* = R^{-1/2} \sigma^{1/2}.$$

Уравнение возмущенной поверхности капли запишется в виде

$$r(\theta, t) = 1 + \xi(\theta, t).$$

Математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\Delta\Phi = 0; \quad \Delta\Psi_i = 0; \quad (i=1,2); \quad (1)$$

$$r=0: \quad \nabla\Psi_2 = 0; \quad \Phi = \text{const}; \quad (2)$$

$$r = 1 + \xi: \quad \frac{\partial\xi}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial\Psi_1}{\partial\theta} \frac{\partial\xi}{\partial\theta} = \frac{\partial\Psi_1}{\partial r}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} = \frac{\partial\Psi_2}{\partial r}; \quad (4)$$

$$-\rho \frac{\partial\Psi_1}{\partial t} + \frac{\partial\Psi_2}{\partial t} - \frac{1}{2} \rho (\nabla\Psi_1)^2 - P_E + P_\sigma = 0; \quad (5)$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \Phi \rightarrow -\vec{E}_0 \cdot \vec{r}; \quad \nabla\Psi_1 = \vec{U}. \quad (6)$$

Здесь $\rho \equiv \rho_1/\rho_2$; $\Phi(\vec{r}; t)$ – потенциал электрического поля; $\vec{n}_z \parallel \vec{E}_0$; $P_\sigma = P_\sigma^0 + P_\sigma(\xi)$ – давление сил поверхностного натяжения; $P_E = P_E^0 + P_E(\xi)$ – давление электрического поля на поверхности капли. Величины P_σ^0 и P_E^0 имеют нулевой порядок малости, а $P_E(\xi)$ и $P_\sigma(\xi)$ – первый порядок малости по $|\xi/R|$. Выражение для P_σ выведено в [6], а давление электрического поля P_E легко рассчитывается по схеме, подробно изложенной в [9, 10]

Решение уравнений Лапласа (1) для потенциалов Φ , Ψ_1 и Ψ_2 с учетом граничных условий (2), (6) и возмущение $\xi(\theta, t)$ будем искать стандартными гидродинамическими методами [6, 9–11], используя известные рекуррентные соотношения для сферических функций [12], в виде разложения по нормированным сферическим функциям $Y_n(\theta)$, в силу симметрии задачи зависящим только от угла θ .

Дисперсионное уравнение, получающееся в результате решения задачи (1)–(6), представляет собой бесконечный определитель вида

$$\begin{vmatrix} \chi_2 S^2 - WeM_2 + \gamma_2 & \rho USI_2 - (wW)^{\frac{1}{2}} X_2 & WeJ_2 - wG_2 & 0 & \dots \\ -\rho USL_3 - (wW)^{\frac{1}{2}} F_3 & \chi_3 S^2 - WeM_3 + \gamma_3 & \rho USI_3 - (wW)^{\frac{1}{2}} X_3 & WeJ_3 - wG_3 & \dots \\ WeK_4 - wT_4 & -\rho USL_4 - (wW)^{\frac{1}{2}} F_4 & \chi_4 S^2 - WeM_4 + \gamma_4 & \rho USI_4 - (wW)^{\frac{1}{2}} X_4 & \dots \\ 0 & WeK_5 - wT_5 & -\rho USL_5 - (wW)^{\frac{1}{2}} F_5 & \chi_5 S^2 - WeM_5 + \gamma_5 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

где $We \equiv \rho U^2$; $W \equiv \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon}$; $w \equiv \frac{\varepsilon E^2}{4\pi}$;

$$\alpha_n = \frac{n(n-1)}{\sqrt{(2n-1)(2n+1)}}; \quad \beta_n = \frac{(n+1)(n+2)}{\sqrt{(2n+1)(2n+3)}}; \quad K_n = \frac{9\alpha_n \alpha_{n-1}}{2n};$$

$$L_n = \frac{(9n+6)\alpha_n}{2n(n+1)}; \quad T_n = \frac{9n(n-1)(n-2)}{\sqrt{(2n-3)(2n-1)^2(2n+1)}}; \quad F_n = \frac{3n(2n-3)}{\sqrt{(2n-1)(2n+1)}};$$

$$\chi_n = \frac{\rho}{(n+1)} + \frac{1}{n}; \quad \gamma_n = (n-1)[n+2-W] - w\lambda_n; \quad M_n = \frac{9\alpha_n\beta_{n-1}}{2n} + \frac{9\beta_n\alpha_{n+1}}{2(n+2)};$$

$$I_n = \frac{(9n+12)\beta_n}{2(n+1)(n+2)}; \quad X_n = \frac{3(n+1)(2n-1)}{\sqrt{(2n+1)(2n+3)}}; \quad J_n = \frac{9\beta_n\beta_{n+2}}{2(n+2)};$$

$$\lambda_n = 9 \left(\frac{n^3}{(2n-1)(2n+1)} + \frac{(n+1)^2(n+2)}{(2n+1)(2n+3)} - \frac{4n(n+1)-2}{(2n-1)(2n+3)} \right);$$

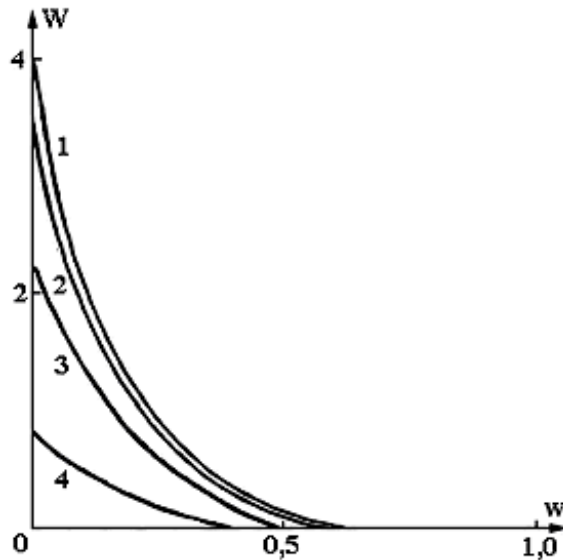
$$G_n = \frac{9n(n+1)(n+2)}{\sqrt{(2n+1)(2n+3)^2(2n+5)}}.$$

Здесь S – комплексная частота, переменные We , W и w определяют соответственно параметры Вебера, Рэлея и Тейлора.

Определитель (7) имеет бесконечно большой порядок, и связь частот капиллярных осцилляций S с параметрами We , W , w , n нужно искать путем последовательных приближений, например, как это сделано в [9]. Тем не менее, некоторые выводы о виде такой связи в нулевом приближении можно сделать сразу. В пренебрежении взаимодействием мод, критические условия устойчивости n -й моды капиллярных колебаний определяются приравнением n -й диагональной компоненты определителя (7) и имеют простой аналитический вид:

$$(n-1)(n+2) - WeM_n - (n-1)W - w\lambda_n = 0. \quad (8)$$

Тройка чисел, соответствующая координатам точки в пространстве переменных We , W , w , определяет критическое значение параметров We , W , w , при которых данная мода становится неустойчивой. Из (8) видно, что попарная зависимость параметров друг от друга является линейной. При равенстве нулю двух из трех параметров критические значения третьего параметра для основной моды ($n=2$) определены равенствами: $We=0,97$, $W=4$, $w=0,86$.



Зависимость критического значения параметра Рэлея W от безразмерного параметра Тейлора w для основной моды при $\rho = 10^{-3}$ и различных значениях скорости U : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30.

На рисунке представлена зависимость параметра Рэля W от параметра Тейлора w для основной моды при различных значениях скорости U , отношении плотностей среды и капли $\rho = 10^{-3}$, рассчитанной по (7) на основе определителя 6×6 . Зависимость $W(w)$, приведенная на рисунке, учитывает взаимодействие мод и в отличие от зависимости, представленной формулой (8), не является линейной. Кроме того, при равенстве нулю параметра Рэля критическое значение параметра Тейлора меньше, чем в линейном случае и составляет примерно $W=0,63$. Из (8) (рисунок) видно, что критические условия реализации неустойчивости заряженной поверхности капли существенно зависят от скорости ее движения, снижаясь с ростом скорости.

Численный анализ дисперсионного соотношения (7) показывает, что критические условия реализации неустойчивости капли по отношению к индуцированному заряду существенно снижаются при наличии на капле собственного заряда и обдувающего потока газа. Это происходит вследствие суперпозиции двух типов неустойчивости: неустойчивости свободной поверхности капли по отношению к тангенциальному скачку поля скоростей и неустойчивости по отношению к собственному или индуцированному внешним полем заряду. В зависимости от отношения плотностей капли и среды, величины ее заряда, напряженности электрического поля и скорости обдувающего потока капля может претерпевать как апериодическую, так и колебательную неустойчивости. Апериодическая неустойчивость при малых скоростях обдувающего потока реализуется в деформации к вытянутому сфероиду и со сбросом избыточного поверхностного заряда путем эмиссии высокодисперсных сильнозаряженных капелек; при больших скоростях обдувающего потока – в деформации к парашютообразной (при малых значениях напряженности электрического поля) или крестообразной (при больших значениях напряженности электрического поля) форме и распаде на несколько мелких и крупных капель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
2. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Деление заряженных капель во внешнем электрическом поле на части сравнимых размеров (обзор) // Электронная обработка материалов. 2000. №4. С. 17–28.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
4. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л., 1989.
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. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М., 1986.
7. Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 280 P. 383–397.
8. Гонор А.Л., Ривкин В.Я. Динамика капли // Итоги науки и техники. Серия: Механика жидкости и газа. Т.17. М, 1982. С. 98–159.
9. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной сферической капли, движущейся относительно среды // Электронная обработка материалов. 1998. № 1–2. С. 48–50.
10. Ширяева С.О., Лазарянц А.Э. и др. Метод скаляризации векторных краевых задач. Препринт ИМРАН № 27. Ярославль, 1994.
11. Ширяева С.О., Григорьев А.И. Методы расчёты критических условий электрогидродинамических неустойчивостей. Ярославль, 1996.
12. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

Поступила 11.02.02

Summary

It have been shown for instability of a charged drop with respect to the induced charge that the critical conditions are decreased essentially if the drop have an own charge and is blown by a gas flow.

ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПОДНЯТИЕ ВОДЫ В МАКРОКАПИЛЛЯРАХ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Бендеры, 12, г. Ровно, UA 33028, Украина*

**Ровенский государственный технический университет,
ул. Соборная, 11, г. Ровно, UA 33028, Украина*

Влажные тела природного и искусственного происхождения являются капиллярно-пористыми коллоидными телами. Они пронизаны сетью макро- и микропор разнообразных размеров и формы, которые являются транспортными каналами в процессе увлажнения (кинетика) и емкостями жидкости в равновесном состоянии (статика увлажнения). Физические, химические и технологические свойства влажных тел определяются молекулярными взаимодействиями твердой фазы тела с окружающей паровоздушной средой и с водой в разных агрегатных состояниях, удерживаемой в макро- и микрокапиллярах. Внешнее электрическое поле (ЭП) оказывает влияние на молекулярные взаимодействия, имеющие электромагнитную природу. Во влажных пористых телах это влияние распространяется и на капиллярные явления, под которыми в широком смысле понимают поверхностные явления на границах соприкасающихся сред (в поверхностных слоях), вызванные молекулярными и внешними силами (гравитационные и различные градиентные поля). В более узком смысле капиллярные явления – это явления, вызванные влиянием поверхностного натяжения, то есть межмолекулярных взаимодействий и внешних сил, на равновесие (статика) и движение (кинетика) свободных поверхностей жидкостей, а также границ жидкостей с твердыми телами или другими несмешивающимися жидкостями.

Таким образом, капиллярные явления охватывают различные случаи равновесия и движения поверхности жидкости под действием сил межмолекулярного взаимодействия и внешних сил. Наиболее простое и распространенное капиллярное явление – всасывание жидкостей в капилляры.

Целью данной работы явилось изучение процесса впитывания воды отдельными цилиндрическими макрокапиллярами в присутствии (воздействие поля) и после прекращения действия неоднородного ЭП (эффект последействия поля) различных напряженностей E , включая и разрядное поле. Цилиндрические капилляры больших радиусов являются, с одной стороны, простейшей моделью макропор реальных капиллярно-пористых тел, а с другой – большими резервуарами, из которых микрокапилляры этих тел всасывают воду и подают ее на значительную высоту (почвы, грунты, растения и др.). Известно [1], что средняя линейная скорость переноса прямо пропорциональна квадрату радиуса капилляра и обратно пропорциональна длине столбика жидкости в капилляре. В микрокапиллярах ($1 \cdot 10^{-7} > r_0 > 1 \cdot 10^{-9}$ м) скорость движения жидкости намного меньше скорости ее передвижения в макрокапиллярах. Однако передвижение воды в них лимитируется противодействием силы тяжести. Компенсирование в определенных пределах гидростатического давления или увеличение капиллярного давления в макрокапиллярах позволило бы значительно уменьшить время транспортирования воды на значительные высоты и ее аккумуляцию на длительное время.

Из условия равновесия капиллярного и гидростатического давлений столба жидкости высотой h_0 следует закон капиллярного поднятия (закон Жюрена)

$$h_0 = \frac{2\sigma_{21} \cos \theta}{r_0(\rho_2 - \rho_1)g}, \quad (1)$$

где ρ_2 и ρ_1 – плотности жидкости и ее пара; σ_{21} – поверхностное натяжение воды, граничащей с паровоздушной средой.

Величина краевого угла смачивания θ , характеризующего молекулярное взаимодействие трех фаз при равновесии между ними, определяется законом Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{21}}, \quad (2)$$

где σ_{31} – поверхностное натяжение твердой фазы на границе с влажным воздухом; σ_{23} – поверхностное натяжение воды, контактирующей с твердым телом.

Из уравнений (1) и (2) видно, что изменение величины h_0 может достигаться за счет изменения плотностей воды и пара или межфазных поверхностных натяжений, то есть изменения сил когезии и адгезии. Сравнение энергии предпробивных ЭП и глубины потенциальной ямы для молекулы жидкой воды, пребывающей в окружении соседних молекул [2], несомненно, указывает на незначительную способность этих полей заметно влиять на интенсивность сил когезии. Водяной пар до состояния насыщения можно считать идеальным газом (силы когезии отсутствуют). Использование формулы Больцмана показывает, что относительное изменение концентрации молекул пара в области наибольшей неоднородности предпробивного ЭП составляет не больше 3% [3].

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики. Для рассматриваемой гетерогенной системы оно может быть записано в следующей форме:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq. \quad (3)$$

Уравнение (3) выражает приращение энергии Гиббса dG при бесконечно малом переходе системы в новое положение равновесия. Из него следует, что поверхностная энергия ($G^s = \sigma s$) и, в частности, σ (при $s = \text{const}$) может изменяться за счет привнесения в систему различных видов энергии: тепловой, механической, химической и электрической. Превращения различных видов энергии сопровождаются такими явлениями, как изменение адгезии и смачивания, капиллярности, адсорбции, электрического состояния и реакционной способности с изменением дисперсности составных частей гетерогенной системы. Уравнение (3) также показывает, что изменение состояния равновесия системы в ЭП возможно при изменении величины ее электрического заряда dq . Последнее можно осуществить за счет возникновения связанных зарядов (при поляризации фаз), либо при внесении в них свободных зарядов (при растворении, диссоциации, насыщении ионами при воздействии разрядных полей). Изменения при этом межфазных натяжений приведут к изменениям положения уровня воды в капиллярах.

В [4] на основе метода Онзагера показано, что наличие внешнего ЭП может приводить к увеличению или уменьшению концентрации носителей тока (ионов в случае электролитов, электронов и дырок в полупроводниках) у границ сред, что приводит к уменьшению или увеличению коэффициента поверхностного натяжения растворов электролитов и твердых тел (полупроводников и даже металлов). При изменении величины и направления поля возможны изменения не только величины, но и знака $\Delta\sigma$. При этом могут возникать колебания жидкости или кристаллических пластинок, связанные с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от внешних полей. В [5] термодинамические уравнения для неоднородной системы с плоским поверхностным слоем обобщены на случай произвольно направленного внешнего однородного ЭП. В результате получены зависимости поверхностного натяжения жидкостей, в том числе и воды, на границе с насыщающим паром как от величины, так и от направления поля. Там же указано на изменение двухфазного равновесия в этом случае.

Из приведенных соображений, базирующихся на положениях классической термодинамики, следует, что в принципе возможны изменения высоты подъема воды в макрокапиллярах при воздействии внешних ЭП. Что касается неравновесной термодинамики капиллярных систем, то здесь исследования только недавно расширены за область применимости линейной теории. Николс и Пригожин [6] показали важную роль флуктуаций вблизи точек ветвления. Этот подход подчеркнул нуклеативный процесс образования диссипативных структур, который вызывается

флуктуациями закритического размера. В [7] на основе теории Глендорфа – Пригожина приводится термодинамический анализ устойчивости заряженных жидких межфазных поверхностей. Рассмотрены члены, приводящие к неустойчивости, обусловленные экспериментально наблюдаемой нестабильностью заряженной поверхности жидкости. Здесь явно выделяется значение концепции “упорядочение путем флуктуаций” для нелинейных неравновесных заряженных капиллярных систем. Показано, что электрохимические напряжения, приложенные к поверхности, способны вызвать деформацию и ее движение. Этот термодинамический подход дополняет кинетический анализ устойчивости для определения пороговых условий неустойчивости поверхности, обусловленный электрическими напряжениями, переносом вещества и поверхностными реакциями. При этом система может перейти с одной термодинамической ветви на другую, которая может соответствовать совершенно другой структуре. Интенсивные электрические разряды, являющиеся сильно неравновесными процессами, в капиллярной системе, согласно принципу Ле-Шателье – Брауна, могут вызвать такие же по интенсивности компенсирующие процессы, которые далеко уведут ее от прежнего состояния равновесия. Для описания таких высокоинтенсивных процессов и их последствий для состояния системы потребуется применение методов термодинамики сильно неравновесных процессов [8].

В [9] обсуждаются известные экспериментальные данные о влиянии колебаний на изменение высоты подъема жидкостей, в том числе и воды, в капиллярных трубках с внутренним диаметром 0,5 – 5 мм. Обнаружено, что при относительных колебаниях жидкости и капилляра возможен не только дополнительный подъем, но и опускание уровня жидкости. Выдвигается гипотеза, объясняющая это явление асимметрией сопротивления при втекании и вытекании жидкости из капилляра. В рассматриваемых в [9] работах других авторов эффект объяснялся различными причинами: поперечными колебаниями стенок капилляра; существованием градиента продольной колебательной скорости стенки капилляра; изгибными колебаниями капилляра. Дрожалова и Китайгородский, например, считают, что Δh – эффект имеет место только при звуковых давлениях выше порога кавитации, причем максимум эффекта отвечает звуковому давлению 0,15–0,3 мПа. Высокоскоростная съемка показала, что подъем жидкости связан с локализацией кавитационного облака вблизи входа в капилляр. Это привело авторов к выводу, что дополнительный подъем происходит вследствие захлопывания кавитационных пузырьков во входном сечении капилляра. Следовательно, к ранее приведенным причинам следует присовокупить кавитационную гипотезу эффекта. Однако ни одна из гипотез не дает непротиворечивого объяснения экспериментальных данных не только количественно, но и качественно. Поэтому можно считать, что в настоящее время нет единой теории относительно природы Δh – эффекта. Вероятно, это явление даже в такой простой системе – многовариантное.

Наложение ЭП оказывает влияние на электрические свойства влажного диэлектрика вследствие перераспределения в капиллярах и порах как формы, так и положения газовых или жидкостных включений. Согласно [10], при воздействии ЭП помимо обычных капиллярных сил появляются дополнительные силы электрического происхождения. Явления, вызываемые этими силами, носят общее название электрокапиллярных явлений. Очевидно, сюда можно отнести эффекты Эвершеда и Фарадея – Сумото. Последний касается диэлектрических жидкостей. Изменение высоты столбика жидкости может быть очень значительным, кроме того при высоких напряжениях явление осложняется фонтанированием и бурным кипением жидкости.

Влияние ЭП на скорость фильтрации жидкостей в пористых телах рассматривалось на протяжении многих лет рядом ученых. Большое значение имеют работы Поливанова и Нетушила и др. Но в них отсутствует информация о впитывании жидкостей в одиночный цилиндрический капилляр под влиянием ЭП, как простейшей модели реальных капиллярно-пористых тел. Такие сведения приведены в работах [11, 12], где теоретически и экспериментально показано, что неоднородное ЭП может существенно влиять на кинетику капиллярного впитывания жидкостей в отдельные тонкие ($r = 7 - 38$ мкм) кварцевые капилляры. Действие поля наиболее заметно на конечной стадии капиллярной пропитки. Но поскольку опыты проводились на капиллярах, длина которых была значительно меньше, чем высота подъема жидкости, факт влияния ЭП на конечное положение мениска не был установлен. К тому же не использовались даже слаботочные разрядные ЭП. Эксперименты [13, 14] показали, что слаботочный высоковольтный разряд типа коронного или других разновидностей оказывает сильное воздействие на процесс испарения различных жидкостей, включая воду, и может более чем на порядок увеличить скорость процесса обезвоживания по

сравнению с безразрядными условиями. Указанный эффект проявляет зависимость от характера разряда, его режимов, расположения электродов, величины заглублиения мениска жидкости.

В состоянии равновесия высота столбика жидкости в вертикальном капилляре, находящемся в неоднородном постоянном ЭП, будет определяться из условия

$$(\rho_2 - \rho_1)gh = \frac{2\sigma_{21} \cos \theta}{r_0} + P_e, \quad (4)$$

где P_e – давление, создаваемое пондеромоторными силами за счет ЭП.

Представим уравнение (4) в виде

$$(\rho_2 - \rho_1)g = \frac{2\sigma_{21} \cos \theta}{r_0 h} + \frac{P_e}{h} \quad (5)$$

или

$$f_z = f_\kappa + f_e, \quad (6)$$

где f_z, f_κ, f_e – плотности объемных гравитационных, капиллярных и электрических сил. В свою очередь

$$f_e = f_n + f_c, \quad (7)$$

где f_n, f_c – объемные механические силы, действующие на поляризационные и свободные заряды в жидкости. Если принять, что диэлектрическая проницаемость воды ϵ пропорциональна ее плотности ρ_2 , то

$$f_n = 0,5\epsilon_0(\epsilon - 1)\nabla E^2. \quad (8)$$

При плотности свободных зарядов ρ_c в жидкости

$$f_c = \rho_c E. \quad (9)$$

Учитывая уравнения (8) и (9), выражение (6) получим в виде

$$(\rho_2 - \rho_1)g = \frac{2\sigma_{21} \cos \theta}{r_0 h} + 0,5\epsilon_0(\epsilon - 1)\nabla E^2 + \rho_c E, \quad (10)$$

откуда

$$h_e = \frac{2\sigma_{21} \cos \theta}{r_0 \left((\rho_2 - \rho_1)g - (0,5\epsilon_0(\epsilon - 1)\nabla E^2 + \rho_c E) \right)}. \quad (11)$$

Таким образом, в каждом единичном объеме жидкости в капилляре даже при $\rho_c = 0$ возникают электромеханические силы (8), стремящиеся переместить их в область большей неоднородности ЭП. Но поскольку в любом реальном диэлектрике, а тем более в воде, являющейся активным растворителем, $\rho_c \neq 0$, то к поверхности мениска из объема жидкости будут мигрировать ионы знака, противоположного полярности электрода, расположенного в воздухе над мениском воды в капилляре. В результате под действием кулоновской силы (9) жидкость будет перемещаться к верхнему электроду, то есть согласно (11) будет осуществляться подъем воды в капилляре.

Впитывание в пористые тела и отдельные капилляры определяется одними и теми же физическими механизмами. Однако интерпретация опытов с пористыми телами затруднена в связи со сложностью геометрии их порового пространства. Поэтому, а также вследствие того, что равновесный краевой угол смачивания стремится к нулю, для изучения влияния неоднородного ЭП на ход этого процесса были проведены эксперименты на отдельных кварцевых капиллярах с радиусами от 0,1 до 5 мм. Капилляры были изготовлены по методике Института физической химии РАН. Их вытягивали из трубок плавленого кварца высокой чистоты (более 99,99% SiO₂) и внутренняя их поверхность была молекулярно гладкой и гидрофильной. Диэлектрическая проницае-

мость использованного кварца составила 3,75. Плавленный кварц очень хороший изолятор, удельное сопротивление его наиболее высокое среди твердых изоляторов – $5 \cdot 10^{16}$ Ом·м. Коэффициент линейного расширения, наоборот, очень низок и составляет $0,57 \cdot 10^{-8}$ м/К, что исключает увеличение диаметра капилляра при возможном нагреве в слаботочном разрядном ЭП на величину, большую ошибки опыта.

Калибровка и условия подготовки капилляров к опытам не отличаются от описанных в [11–13]. Для исследования пропитки установленных вертикально капилляров под воздействием постоянного неоднородного ЭП использовалась установка, схема которой приведена в [11]. Отличие состояло лишь в том, что нижний электрод в виде вольфрамовой фольги опускался в широкий фторопластовый сосуд с водой, а конец заостренного верхнего игольчатого электрода из вольфрамовой проволоки, толщина которой была намного меньше внутреннего диаметра капилляра, располагался в устье капилляра. Следовательно, можно считать, что неоднородное ЭП создавалось совокупностью электродов игла – плоскость. В качестве плоскости выступала поверхность воды в широком сосуде. Характер распределения напряженности поля по продольной оси исследуемого капилляра и методика измерения E подробно описаны в [11–13]. Для опытов использовался бидистиллированная вода с первоначальной удельной электропроводностью в равновесии с воздухом $\sigma = 5,9 \cdot 10^{-4}$ См/м. После опускания в воду металлического электрода начинался неконтролируемый процесс его растворения и, естественно, вода превращалась в электролит. Он имел ту или иную концентрацию ионов вольфрама, а также ионов, принесенных с воздуха, которые избирательно адсорбируются на поверхности мениска и поверхности прилегающей к нему пленки воды. Диссоциация ОН – групп обуславливает заряд поверхности кварца [15]. Поверхностное и объемное насыщение воды ионами происходит и при наличии в капилляре коронного разряда (КР) или искрового разряда (ИР), а также при электролизе воды и набухании поверхностного слоя кварца в случае длительного контакта с водой. После окончания опытов электропроводность воды была на уровне водопроводной и составила $5,2 \cdot 10^{-2}$ См/м.

Впитывание воды в капилляр осуществлялось в термостатируемой камере, где колебания температуры не превышали 0,5 К. Температуру капилляра в ходе опытов контролировали тонкими медь-константановыми термопарами, которые были экранированы от электростатических наводок. Измерения выполнялись при 293 К и начинались после выдерживания капилляра в течение нескольких часов в атмосфере насыщенных паров, создаваемой залитой в сосуд водой. После крепления капилляра и выведения камеры на заданный температурный и влажностный режим включалось ЭП. С помощью электродвигателя сосуд с жидкостью подводился к нижнему устью капилляра. Момент контакта капилляра с жидкостью принимался за начало измерений. Наблюдение за положением мениска жидкости в капилляре велось с помощью микрокатетометра КМ – 8 через переднюю прозрачную стенку камеры при боковом освещении капилляра. Для уменьшения влияния случайных вибраций камера была установлена на амортизирующие подкладки. Координата мениска определялась с точностью ± 3 мкм.

При наличии ЭП за счет увеличения E и ∇E^2 , а также плотности свободных зарядов ρ_c знаменатель формулы (11) будет уменьшаться, а высота h_e подъема воды в капилляре будет расти. Эти выводы касаются доразрядных ЭП, а следовательно, обратимых равновесных процессов, то есть когда выключается ЭП ($E=0$), уровень жидкости быстро релаксирует к жюреновскому. Формула (11) применима лишь к грубым макрокапиллярам, когда пондеромоторные силы сравнимы с капиллярными и зависимостью величин σ_{21} и $\cos\theta$ от параметров ЭП можно пренебречь. Изменение уровня жидкости под воздействием неоднородного ЭП успешно используется в электрогидродинамических устройствах автоматики [16].

Ситуация, однако, кардинально меняется с переходом в область разрядных, даже слаботочных ЭП. В случае возникновения КР поверхности объемной и пленочной жидкости, примыкающие к мениску, а также стенки капилляра насыщаются ионами, одноименными со знаком потенциала коронирующего электрода. На них воздействуют противоборствующие силы электростатического давления $0,5\varepsilon_0\varepsilon E^2$, поверхностного натяжения и коронного ветра (КВ), который также успешно используется в электрогазодинамических устройствах автоматики. С увеличением E сложным образом изменяются все межфазные поверхностные натяжения [5 – 8], следовательно, в числителе (11) будут таким же образом меняться величины σ_{21} и θ . С ростом E увеличивается ∇E^2 . При этом уменьшается начальная величина радиуса r_0 , поскольку за счет неоднородных по длине капилляра концентраций поляризационных и свободных зарядов возникает дополнительное к внешнему

неоднородное ЭП с градиентом, направленным к устью капилляра. Это приводит к вытягиванию в том же направлении макроскопической толщины смачивающей пленки. Этому способствуют и случайные во времени продавливания КВ мениска [14]. Пробой разрядного промежутка происходит между металлическим электродом и точкой на поверхности деформированного мениска, соответствующей максимальной напряженности ЭП. Поэтому с ростом E разрядного поля свободное сечение капилляра уменьшается, что приводит к дополнительному подъему жидкости. Противодействие конкурирующих процессов приводит к сложным колебаниям жидкости относительно исходного уровня.

С последующим увеличением E , а следовательно, и ∇E^2 , а также плотности тока возрастает давление КР и возникают новые эффекты, в частности, электромеханические (диспергирование смачивающей пленки), звуковые и тепловые. Звуковые могут содействовать подъему жидкости по механизму [9], а тепловые высушивают смачивающую пленку и уменьшают величину σ_{21} . С переходом КР в интенсивный разряд, когда возле острия электрода начинают зарождаться стримеры и достигают мениска, в столбике воды появляются парогазовые пузырьки. Это приводит к довольно резкому уменьшению ρ_2 и к увеличению ρ_1 за счет повышения температуры жидкости, что ведет к интенсификации испарения воды (увеличение плотности насыщающего пара в капилляре). Но разогрев коронирующего электрода (иногда до температуры плавления) уменьшает плотность воздуха возле устья капилляра и возникает течение влажного воздуха, противоположное КВ. Авторы [14] полагают, что основным механизмом, “ответственным” за интенсификацию испарения жидкости в условиях слаботокового разряда, является не объемный тепловой эффект, а воздействие разряда на поверхностный слой жидкости и вовлечение паров жидкости в разрядные процессы, которые сопровождаются вытяжкой этих паров из устья капилляра (то есть оказывают действие, подобное насосу). К тому же нормальный к мениску электрогазодинамический поток обеспечивает при отражении поперечное перемешивание парогазовой смеси. Это способствует значительному уменьшению парциального давления пара возле поверхности испарения. Опыты [14] показали, что при изменении тока КР от 10 до 70 мкА скорость электрогазодинамического потока изменяется от 6 до 13 м/с. В этих условиях возможна генерация продольных микровихрей в пограничном слое [17]. При этом ламинарный поток переходит в турбулентный, что обеспечивает возбуждение интенсивного уноса пара от поверхности мениска. Естественно, это способствует дополнительному подъему воды в капилляре за счет разрежения среды (насосный эффект).

Перечисленные конфликтующие явления и потоки усиливают как частоту, так и амплитуду вышеупомянутых стохастических колебаний. Причем это явление более интенсивно проявляется в случае положительной полярности коронирующего электрода. Последнее совпадает с данными [14], где с помощью осцилографирования КР показано, что при отрицательном потенциале коронирующего острия ток в широком диапазоне значений имеет только постоянную составляющую и лишь в предпробивном режиме разряд носит импульсный характер. При положительном потенциале острия на фоне постоянной составляющей практически всегда имеют место импульсы тока. Частота этих импульсов и их характер зависят от величины напряжения на разрядном промежутке. Длительность импульсов тока меняется в пределах 30 – 70 мкс, а величина тока в импульсе колеблется в пределах 10 – 50 мкА. Область малых токов (до 25 мкА) соответствует режиму пульсирующего КР. При увеличении тока наступает искровое замыкание короны, что сопровождается резким увеличением частоты пульсаций тока. Более сильное влияние на интенсификацию процесса испарения оказывает пульсирующий КР и чем больше частота этих импульсов, тем больше коэффициент интенсификации. Пульсации тока, как и звуковые колебания, вызывают относительные колебания всех трех фаз капиллярной системы, что усиливает Δh – эффект [9].

С развитием ИР коронный ветер постепенно исчезает, а вместе с ним и обусловленные им эффекты. Но нарастают новые, еще в большей степени нестационарные процессы [8]. Еще в предпробивной области вследствие насыщения приповерхностного объема воды ионами знака коронирующего электрода и их взаимного отталкивания возникает электрическая сила, действующая противоположно силе поверхностного натяжения при горизонтальной поверхности (силам когезии). Она суммируется с лапласовской силой вогнутого мениска, способствуя дополнительному подъему жидкости. При некоторой критической величине заряда q_k наступит преобладание электрической силы над силами поверхностного натяжения и гравитации. В результате нарушается устойчивость поверхности жидкости. Визуально неустойчивость проявляется в выбросе высокодисперсных капелек с поверхности мениска. Они увлекаются отраженными от поверхности жидкости электрогазодинамическими потоками [18] и отбрасываются на стенки капилляра на

разные, в том числе довольно значительные расстояния от поверхности жидкости. Иногда они оседают даже на коронирующем электроде, изменяя параметры КР и КВ [19]. Выброс струек капелек наблюдается и с заряженных капелек.

Впервые теоретическое изучение капиллярных колебаний и критерий устойчивости заряженной, идеально проводящей капли были представлены Рэлеем в [20]. Он представил каплю как колебательную систему с бесконечным набором собственных частот колебаний. При этом номер моды соответствовал числу выпуклостей (или впадин) на поверхности капли. Наименее устойчивой оказалась основная (вторая) мода. Капля становится неустойчивой и выбрасывает струйки капелек. При превышении зарядом рэлеевского предела у нее не существует равновесных сферических форм. Появление неустойчивости более высоких мод капиллярных волн приводит к нелинейной динамике поверхности капли [21]. Возможно, это ведет к развитию спонтанных колебаний столбика жидкости и к выбросу капелек, поскольку в определенном приближении его можно рассматривать как последовательность удлиняющихся вытянутых эллипсоидов с частотами и амплитудами, отличными от начальной стадии реализации неустойчивости.

При дальнейшем повышении напряжения, вызывающем ИР, амплитуда и частота таких колебаний настолько увеличивается, что основной столбик при возвращении к положению равновесия разрывается на ряд более мелких частей. Между вторичными столбиками образуются пузырьки паровоздушной смеси, которые продвигаются вглубь капилляра, заполненного жидкостью основного столбика. Это означает, что вода по смачивающей пленке, которая покрывает участок капилляра между менисками пузырьков, перекачивается в область большей неоднородности поля ближе к устью капилляра. Подобный эффект был отмечен и ранее [13] для тонких капилляров. В капиллярах больших диаметров в результате флуктуации толщины толстой неравновесной смачивающей пленки, а также уменьшения ее толщины, вследствие развития ИР не только по оси трубки, но и по пленке, последняя подсушивается. В результате вторичные столбики разрушаются и в виде крупных капелек соскальзывают на поверхность мениска основного столбика, увеличивая его длину.

С последующим увеличением напряженности ЭП увеличивается и плотность тока ИР, а следовательно, и джоулев разогрев как смачивающей пленки, так и жидкости основного столбика. Это приводит к возникновению, с одной стороны, продольных и поперечных градиентов температуры, а с другой, ведет к интенсификации движения жидкости, обусловленные струйным течением [22] и термоэлектрическими эффектами [23]. Но одновременно проявляются термоосмотические течения и уменьшение толщины смачивающей пленки вследствие ее испарения. Все эти явления действуют в противоположных направлениях относительно высоты подъема жидкости, что вызывает изменение механизма колебаний уровня жидкости в капилляре.

В столбике жидкости за счет электролиза воды и ее объемных локальных вскипаний формируются сравнительно крупные пузырьки, которые и далее существенно уменьшают ее плотность. Вместе с тем резкая интенсификация испарения жидкости с мениска столь же заметно увеличивает плотность пара, поскольку КВ уже не уносит ее. В итоге в знаменателе формулы (11) уменьшается разность плотностей воды и пара, что увеличивает Δh – эффект. Последнему также способствует вытягивание пузырьков вдоль поля, то есть вдоль оси капилляра. В результате эффекта Эвершеда возникает относительное движение жидкости и пузырьков, что стимулирует перетекание части жидкости из области слабого в область сильного поля [24].

С переходом ИР в более насыщенную форму (при дальнейшем повышении напряжения) стремительно увеличивается джоулев разогрев всех трех фаз, что вызывает изменение всех физических свойств, включая плотности и поверхностные натяжения. Существенным фактором является очень быстрое и полное испарение смачивающей пленки как за счет выделения в ней джоулева тепла в количестве, достаточном для реализации интенсивного высокотемпературного испарения, так и выбивания высокоэнергетическими ионами и атомами кластеров воды с числом молекул воды вокруг протонов и ионов, достигающим 50 и более [25]. Визуально это проявлялось появлением на короткое время тумана. После его исчезновения, видимо, за счет испарения микрокапелек и кластеров, ИР прекращался (хотя ЭП не выключалось), поскольку резко возросло сопротивление как сухих стенок капилляра, так и осушенной газовой среды. Но при этом настолько же значительно возросла неоднородность ЭП вдоль стенок и в объеме канала капилляра. Толстая пленка воды по стенке стремительно вытягивалась к электроду, а за ней также быстро продвигался и столбик жидкости. Как только расстояние между столбиком воды и электро-

дом сокращалось до пробивного, следовал импульс конденсированного ИР. После этого реализовывались предыдущие процессы и столбик снова резко опускался.

При дальнейшем незначительном увеличении напряжения энергия импульса возрастала настолько, что разрушалась пленка адсорбированной влаги, а материал стенки капилляра подвергался электроискровой эрозии. Удар высокоскоростного импульса плазмы о поверхность воды обеспечивал довольно высокое выплескивание воды на стенки, так что отдельные капли вылетали за пределы капилляра. Этому способствует и энергия ударной волны, сопровождающая прохождения искрового импульса через столбик воды при чередующихся расширениях и сужениях канала разряда в воде. В результате образуются интенсивные гидротоки (электрогидравлический эффект [26]), направленные вверх по стенке капилляра при расширении канала разряда и вниз – при его сужении. Поверхностная температура канала разряда в воде может достигать $15 \cdot 10^3 - 25 \cdot 10^3$ К, что приводит к интенсивному испарению воды внутрь расширяющегося канала. Это охлаждает плазму канала, как и выполняемая работа при расширении против внешнего давления, что вызывает обратный процесс сужения образовавшейся цилиндрической полости. Снова повышается температура и давление, но до значительно меньших значений; начинается новое менее интенсивно протекающее расширение, затем снова сходящееся движение и т. д. Затухающие колебательные явления такого рода порождают в жидкости большое количество микропузырьков. При этом возможны эффекты, подобные явлению кавитации. Как известно, на заключительном этапе схлопывания кавитационных пузырьков возникают огромные давления и температуры. Их воздействие на твердую фазу капиллярной системы приводит к эрозии материала стенки и зарождению новых фаз, отличных от исходных. Локальным выделением энергии при кавитационном смыкании микропузырьков обусловлено образование микрократеров на стенках и появление твердых частиц в воде с поперечными размерами от долей микрона до нескольких десятков микрон [27]. Понятно, что происходящие процессы способствуют развитию неупорядоченных колебаний столбика воды с более значительными частотами и амплитудами.

Новое незначительное повышение напряженности ЭП в канале вследствие крайней неоднородности жидкой среды порождает локальные мощные источники тепла σE^2 , способствующие взрывным вскипаниям воды, что приводит к периодическим выбросам отдельных порций пара и воды с капилляра. Под воздействием электронно - ионной бомбардировки возможно распыление материала стенок и образование дефектов на поверхности кварца. Если источник высокого напряжения достаточно мощный, то при дальнейшем повышении напряжения ИР вырождается в дуговой и происходит бурное объемное испарение жидкости с возможным очаговым плавлением и даже испарением внутренней поверхности капилляра. Понятно, что в этом случае капилляр деформируется и может приобретать конусность, а также из цилиндрического превращаться в гофрированный (четочный) или иной произвольной формы сечения по его длине. Конусность может как повышать, так и понижать высоту столбика жидкости в зависимости от направления сужения. Если четочный капилляр нижним концом погружен в смачивающую жидкость, то она поднимется на высоту h_1 , соответствующую высоте поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре, радиус которого равен r_1 (радиус расширения четочного капилляра) [1]. Если же четочный капилляр весь погрузить в жидкость, а затем поднять так, чтобы нижний конец оставался в жидкости, то высота столбика жидкости будет равна h_2 , то есть соответствовать высоте поднятия в узком капилляре, у которого радиус равен радиусу сужения четочного капилляра r_2 . Задержка жидкости на более высоком уровне, обуславливаемая нахождением мениска в суженном участке, может происходить и в капиллярах с иной структурой пространства канала.

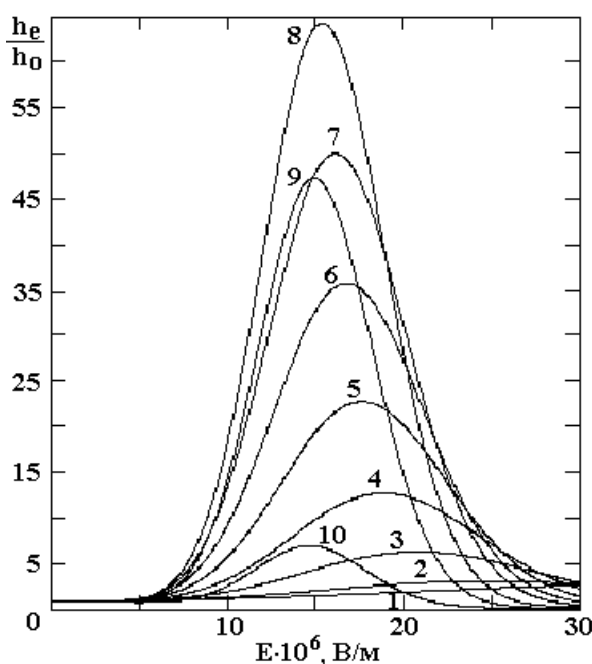
Таким образом, в случае изменения формы внутреннего канала в дуговом разряде, после выключения ЭП вследствие капиллярного гистерезиса возможно как понижение, так и повышение уровня воды относительно исходного. Это зависит от того, где в момент выключения находился мениск. Кроме того, после выключения поля наблюдается интенсивная конденсация большой массы перегретого водяного пара на стенках капилляра и они "запотевают". Затем образуются крупные капли, которые сливаются в настолько толстую пленку, что достаточно узкий капилляр практически мгновенно полностью заполняется конденсатом. Если капилляр не достаточно узкий, то его просветность настолько уменьшается, что уровень поднявшейся жидкости значительно превосходит первоначальный.

Под действием разрядного поля и тока происходят не только кавитационные и электроэрозионные явления на поверхности твердой фазы [28], но появляются и существенные электрохимические изменения свойств жидкой фазы [29]. Действительно, при насыщении дистиллиро-

ванной воды продуктами газового разряда, а также эрозии нижнего электрода и стенок капилляра, она превращается в концентрированный электролит. В его объеме под влиянием электрического тока протекают сложные физико-химические процессы, в результате которых происходят такие превращения, как коагуляция и флокуляция частиц, изменение валентности ионов при окислительно-восстановительных реакциях с участием примесей воды, формирование твердой и газовой фаз, деструкция соединений и т. д. Физико – химическое состояние электролита определяют также продукты электродных реакций. При миграции продуктов вглубь раствора происходит их химическое взаимодействие с примесями или водой. Это изменяет окислительно-восстановительные и протолитические реакции, приводящие к изменению pH и Eh раствора. При электролизе образуются растворимые продукты, а также газовая и твердая фазы. Начальная паровоздушная фаза также насыщается разнообразными продуктами газового разряда, включая и значительную концентрацию озона. Эти продукты реакционноактивны и поэтому определенное время в газовой фазе и на поверхностях остальных двух фаз могут осуществляться химические реакции.

Таким образом, после прекращения действия разрядного ЭП все три фазы капиллярной системы по своим свойствам далеко уходят от первоначально равновесного состояния. Неравновесность нового состояния вызывает интенсивные релаксационные процессы, стремящиеся вернуть систему в целом и столбик жидкости, в частности, в исходное положение. Поэтому не только в силу быстроменяющегося пространственного положения уровня жидкости при воздействии разряда, но и в силу наличия после отключения поля быстротекущих релаксационных процессов фиксация положения мениска начиналась спустя 5 минут. За это время все колебательные процессы прекращались и положение мениска стабилизировалось.

На рис. 1 представлены некоторые из полученных зависимостей $h_e/h_0(E)$ для воды в капиллярах разных радиусов. Вначале впитывание шло без поля до достижения столбиком высоты h_0 , а затем включалось поле. Через некоторый промежуток времени (обычно не более 10 мин.), когда колебания столбика жидкости стабилизировались возле определенного уровня ЭП выключалось, после чего фиксировалось положение мениска.



Зависимость относительной высоты поднятия воды в кварцевых макрокапиллярах разных радиусов r_0 , мм : 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5; 5 – 2; 6 – 2,5; 7 – 3; 8 – 3,8; 9 – 4,5; 10 – 4,95, от напряженности ЭП.

Как видно из графиков, начиная с напряженностей, приблизительно равных $3,5 \cdot 10^6$ В/м, заметно проявляется положительный Δh – эффект. Для меньших значений E поле на 3 – 5% повышает уровень жидкости, в капиллярах, близких за радиусами, до 3,8 мм. При этом зависимости $h_e/h_0(E)$ близки к линейным. Это свидетельствует о практической обратимости процессов в области

доразрядных ЭП. С появлением КР ($E_{KP} \approx 3,5 \cdot 10^6$ В/м) наблюдается отступление от линейности и тем раньше, чем больше радиус. Чем выше напряженность ЭП, тем круче идут зависимости $h_e/h_0(E)$, приближаясь к характерному для каждого радиуса максимуму. Эти зависимости характерны для высокоинтенсивных процессов, далеко уводящих систему от первоначального состояния равновесия. Заметное расхождение кривых происходит при достижении напряжений E_{KP} . Для широких капилляров E_{KP} определяется формулой Пика, для более узких, начиная с $r_0 < 0,5$ мм, наблюдаются увеличения E_{KP} по сравнению с определяемыми с формулы Пика. Это связано с ограниченностью пространства, необходимого для развития внешней зоны КР.

Для одинаковых значений E влияние поля проявляется сильнее при впитывании в капилляры с большими радиусами вплоть до $r_0 = 3,8$ мм. Дальнейшее увеличение r_0 ведет к уменьшению влияния поля. Это, по-видимому, можно объяснить падением капиллярного давления с увеличением r_0 и ростом относительной роли ЭП, поскольку величина объемных электрических сил не зависит от r_0 для широких капилляров. При $r_0 > 3,8$ мм капиллярное всасывание вырождается и взаимодействие трех соприкасающихся фаз, а также влияние ЭП на это взаимодействие, не может уже столь существенно изменить уровень большой массы воды в очень широкой капиллярной трубке. Однако для $r_0 \rightarrow \infty$ уравнение (4) не теряет физического смысла за счет P_e , а вместе с ним и уравнение (11). Действительно, при относительной влажности воздуха, близкой к единице, по стенкам широкого сосуда вода все же подымается, поскольку под влиянием неоднородного ЭП изменяется величина “движущей силы” [30]

$$\Delta\sigma = K(\sigma_{31} - \sigma_{23}) - \sigma_{21}. \quad (12)$$

Здесь K – коэффициент шероховатости, определяемый уравнением Дерягина – Венцеля [3]

$$K = \cos\theta_{ш} / \cos\theta, \quad (13)$$

$\theta_{ш}$ – равновесный краевой угол на шероховатой поверхности. Так как всегда $K > 1$, то $|\cos\theta_{ш}| > |\cos\theta|$. При смачивании $\cos\theta > 0$, поэтому шероховатость, увеличивая $\cos\theta$, уменьшает угол смачивания, то есть улучшает смачивание, а следовательно, способствует повышению уровня жидкости.

Согласно [31] произведение $rh = a^2$ называется капиллярной постоянной и при 293 К для воды на границе с собственным паром или с влажным воздухом она равна $1,49 \cdot 10^{-5}$ м². Эта постоянная является физико-химической константой данной жидкости или, точнее, данной поверхности раздела жидкость – пар и не зависит от формы прибора, размера трубки и материала ее стенок. Очевидно, что изменение этой константы после прекращения действия ЭП указывает на изменение свойств поверхностного слоя воды в капилляре, происшедшее под действием поля. Если представить графически зависимости $a^2(E)$ для воды в капиллярах тех же радиусов, что и на рис. 1, то из сопоставления этих рисунков будет видно, что кривые для одних и тех же радиусов симбатны. Следовательно, между глубиной изменения физико-химических свойств поверхностного слоя воды под воздействием ЭП и высотой ее подъема при фиксированном радиусе капилляра после прекращения действия поля существует прямая корреляция. Поскольку для кварца краевой угол весьма близок к нулю, к тому же он термо- и химически стойкий, механически прочен, то, видимо, он мало подвержен эрозии под воздействием слаботочных разрядных ЭП. Таковыми можно считать поля до максимумов зависимостей $h_e/h_0(E)$ и $a^2(E)$. Это означает, что дополнительный подъем воды в ЭП и длительное сохранение уровня воды в капилляре после выключения поля обусловлено прежде всего глубокими изменениями физико-химических свойств воды под влиянием слаботочных разрядных полей. Время релаксации τ_p , то есть промежуток времени, в течение которого высота столбика уменьшается в 2,71 раза, прямо пропорционально отношению E/E_{KP} и составляет примерно 20 суток при E , которые соответствуют максимумам указанных кривых.

Из уравнения (4) при условии $\cos\theta = 1$ можно получить новую капиллярную постоянную

$$a = \sqrt{a^2} = \sqrt{\frac{2\sigma_{21} + P_e r_0}{(\rho_2 - \rho_1)g}}, \quad (15)$$

которая определяет характерный размер капиллярной системы $L < a$, при которой становятся существенными капиллярные явления [32]. Для воды при $P_e = 0$ и температуре 293 К $a = 3,8$ мм. Следовательно, если радиус капилляра $r_0 = L$ будет больше 3,8 мм, то искривленные возле противоположных стенок участки поверхности воды уже не перекрываются и поднятие жидкости прекращается. Но, как видно из формулы (15), наличие неоднородного ЭП увеличивает значения a и, следовательно, r_0 в тем большей степени, чем более высокие значения имеют E и ∇E . Действительно, как видно из рис.1, при значении $r_0 = 4,95$ мм и E , соответствующей максимуму кривой $h_e/h_0(E)$, ЭП вызывает заметный подъем жидкости. В наших опытах слабое капиллярное всасывание в ЭП наблюдалось при диаметре капилляра равном 10 мм. Нужно заметить, что при $r_0 = 3,8$ мм и более величиной h_0 служила высота поднятия воды возле стенки капиллярной трубки, поскольку в отсутствие ЭП поднятие жидкости на оси такого широкого капилляра равнялось нулю. Следовательно, и в таком широком капилляре после выключения внешнего поля продолжает существовать очень сильное внутреннее поле, обусловленное значительной поверхностной концентрацией зарядов. В [33] указывается, что по сравнению с металлами и полупроводниками исследование изоляторов, к которым принадлежит и аморфный кварц, сопровождается дополнительными экспериментальными трудностями, связанными с существованием электростатического заряда, образующегося на поверхности диэлектрика в процессе имплантации ионов и электронов при электронно-ионной бомбардировке этой поверхности. При этом образуются различные дефекты – как точечные, так и протяженные. Внутреннее поле удерживает на противоположных стенках макроскопические пленки воды такой толщины, что они обеспечивают радиус жидкостного канала несколько меньшей величины характеристической капиллярной постоянной без поля. Отметим, что в работе [34] для предпробивной стадии электрического разряда под действием ЭП под металлическим электродом с полированной полусферической поверхностью диаметром 2,7 мм наблюдался подъем водного электролита в сосуде с $r_0 \rightarrow \infty$. При этом поверхность электролита принимала конусообразную форму, и электрический пробой разрядного промежутка осуществляется между электролитным “острием” и металлическим электродом.

Существование максимумов на кривых зависимостей $h_e/h_0(E)$ и $a^2(E)$, особенно четко выраженных для капилляров с большими радиусами, свидетельствует о смене механизмов влияния при значительном увеличении E внешнего ЭП на свойства взаимодействующих фаз. Как показали наблюдения, значения E_m , отвечающие максимумам указанных кривых, соответствуют переходу слабotoчного КР в сильноточный ИР. Постепенное вырождение КР влечет за собой значительное уменьшение степени насыщения ионами поверхностей твердой и жидкой фаз, а это равносильно уменьшению центров дальнедействующих пондеромоторных сил, удерживающих макроскопические пленки воды на внутренней поверхности капилляра и дополняющих лапласовые силы на поверхности мениска, ответственные за подъем жидкости в капилляре. Естественно, это обуславливает постепенное снижение уровня жидкости в капилляре после прекращения действия поля, хотя напряженность его была гораздо выше значения E_m . Вместе с тем развитие интенсивного ИР при дальнейшем увеличении E ($E > E_m$) приводит к значительной электроэрозии внутренней поверхности капилляра, внедрению в нее “отравляющих” продуктов в виде разнообразных химических соединений, образующихся в воздухе и воде под действием ИР. Разогрев поверхности канала капилляра ведет к удалению таких мощных адсорбционных центров, как группы ОН, взаимодействующие с молекулами воды по механизму водородных связей. Согласно [35] разупрочняющее влияние плазмы газового разряда увеличивается по мере роста напряжения разряда и обусловлено разогревом поверхности стекла, десорбцией воды из поверхностного слоя стекла, а также химическим взаимодействием частиц плазмы с компонентами стекла. Все это стимулирует развитие гидрофобизации поверхности твердой фазы, а следовательно, и водоудерживающей способности стенок капилляра. Толщина смачивающих пленок воды резко уменьшается, а с ней увеличивается просветность жидкостного канала, что ведет к снижению высоты столбика воды в капилляре после снятия действия поля. Во второй своей части кривая $a^2(E)$ уже не может быть совокупностью физико-химических констант данной жидкости при разных E поля или, точнее, данной поверхности раздела жидкость – пар и не зависит от формы прибора, размера трубки и материала ее стенок. Теперь она может характеризовать изменение краевого угла смачивания за счет изменения всех трех величин поверхностных натяжений в формуле (2). Падение значений a^2 обусловлено коренным изменением свойств приповерхностного слоя твердой фазы, а с ними и адгезионной способности по отношению к воде [33, 35].

Как видно из рис. 1, при $E \gg E_m$ падение адсорбционной способности приводит к такой потере смачивающих свойств, что $\cos\theta$ приобретает все меньшие значения и уровень жидкости опускается ниже исходного, то есть отношение h_e/h_0 становится меньшим единицы после прекращения действия поля. Для широких капилляров это отношение сравнительно быстро стремится к нулю. Чем уже капилляр, тем при более высоких $E \gg E_m$ наблюдается это явление. С уменьшением радиуса капилляра происходит размывание максимумов, а само значение E_m стремительно смещается в область более высоких напряженностей. Это связано с тем, что с уменьшением диаметра капилляра для возникновения и развития КР нужно резко увеличивать напряженность ЭП, поскольку объем зоны ионизации сокращается обратно пропорционально кубу радиуса. Поэтому возникновение и переход КР в ИР в узких капиллярах происходит при гораздо больших напряженностях, чем в капиллярах с большими диаметрами. При дальнейшем сужении канала капилляра КР может вообще не возникнуть. В таких капиллярах существенно затрудняется и возникновение ИР [36].

Результаты наших экспериментов хорошо согласуются с классической лавинно-стримерной теорией пробоя газов. Согласно этой теории образованию проводящего канала между электродами предшествует развитие электронной лавины, распространяющейся от катода к аноду. До тех пор, пока диаметр капилляра превышает размер головки лавины, ограничение объема разрядного промежутка на его электрической прочности не сказывается. В том случае, когда диаметр капилляра становится меньше головки лавины, стенки его препятствуют процессу развития разряда, поэтому требуется дополнительная затрата энергии, выражающаяся в увеличении пробивной напряженности $E_{пр}$. Все это указывает на то, что критические значения диаметра капилляра, начиная с которых наблюдается увеличение $E_{пр}$ воздуха в них, должны быть соизмеримы с максимальными размерами головки лавины в момент стримерообразования. Экспериментальные данные, полученные Ретером в камере Вильсона [37], показывают, что максимальный радиус электронной лавины в момент стримерообразования при пробое воздушного промежутка в 1 см лежит в пределах 0,07–0,13 мм.

Полученные экспериментальные данные показали, что начиная с радиуса 0,1 мм и меньше для возбуждения в капилляре ИР необходимо почти экспоненциальное нарастание пробивной напряженности ЭП. Сравнивая приведенные значения радиусов электронной лавины с критическим размером радиуса использованных капилляров, нетрудно убедиться в их хорошем соответствии. Экспериментальные данные согласуются с теоретическими представлениями о пробое газов в том смысле, что критическое значение радиуса в 0,1 мм при длине капилляров больше 1 см не зависит от их длины [37]. Экспериментальные исследования электрической прочности воздуха в капиллярно-пористых диэлектрических средах (пористые стекла, имеющие одинаковую твердую фазу и отличающиеся лишь размерами пор) показали [36], что качественная зависимость электрической прочности этих тел, включая и бетоны, от размеров пор имеет такой же характер, как и у одиночных капилляров. Поэтому полученная в данной работе информация по подъему воды в одиночных капиллярах в ЭП может быть применима к реальным оводненным капиллярно-пористым системам.

Таким образом, неоднородные ЭП, в особенности слаботочные разрядные поля, способны существенно влиять на подъем в широких капиллярах воды, которая в своем объеме почти на два порядка ослабляет напряженность внешнего ЭП. При насыщении поверхностного слоя воды ионами прибавляется экранирующее действие ее поверхности, которое существенно дополняет объемный эффект ослабления поля. Но, тем не менее, благодаря взаимодействию в данном капиллярном явлении трех фаз и воздействию на них внешнего неоднородного ЭП, особенно разрядного, уводящего оводненную гетерогенную систему далеко от первоначального равновесного состояния за счет значительного изменения поверхностных свойств ее фаз и в первую очередь жидкой фазы, происходит значительный подъем жидкости в широких макрокапиллярах. Подобный электрогидродинамический Δh – эффект может быть использован для интенсификации процессов фильтрации воды и пропитки реальных капиллярнопористых систем, а также для ускорения процесса сушки их за счет подъема зоны испарения свободной воды ближе к поверхности тела с последующим диспергированием ее и выброса капелек за пределы тела без затрат теплоты фазового перехода [38]. Согласно [39], высокая концентрация ионов даже в дистилляте, а тем более в водопроводной воде, на порядки превышающей концентрации ионов в жидких диэлектриках (трансформаторное масло и др.), приводит к увеличению плотности объемных зарядов ρ_e , возникающих в электролитах как в области межфазных границ (объемный заряд двойного электрического слоя), так и

вследствие электростатической индукции (струи, капли, пленки). Это ведет к пространственному разделению ионов, а следовательно, к образованию отрицательных и положительных зарядов, отстоящих в пространстве на диаметр капли, струи (в рассматриваемом случае столбика воды), толщину пленки. Возникающие заряды можно представить как дипольные структуры с плотностью зарядов $+\rho_{0c}$ и $-\rho_{0c}$, притягивающихся между собой с силой $f_k = -\rho_{0c}^2/r^2$ [40]. На этом этапе происходит превышение сил притяжения над силами отталкивания, когда капля или столбик воды приобретает лишь заряды одного знака при более высоких полях. В последнем случае происходит значительное изменение свойств воды вследствие обогащения окислами азота, озоном, абсорбции различных продуктов разряда. Это явление способствует улучшению питания растений и других объектов живой природы за счет насыщения природных вод указанными продуктами при грозах и передвижению влаги в сильных атмосферных полях.

Естественно, высказанные здесь соображения являются во многом гипотетическими и потребуют дальнейшей проверки и уточнения. Однако вся совокупность данных укладывается в некоторую общую картину. Это позволяет с немалой величиной вероятности надеяться на достоверность основных концепций, использованных нами при объяснении происходящих процессов в заполненных водой широких макрокапиллярах как в присутствии полей, так и после прекращения их воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., 1954.
2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды / Пер. с англ. А.К. Шамелина. Л., 1975.
3. Каминский В. А., Павленко А. М., Шаумян А. И. Влияние электростатического поля на давление насыщенного пара // Электронная обработка материалов. 1977. № 6. С. 39–40.
4. Иоффе И. Ф. О влиянии внешних полей на термодинамические свойства растворов и поверхностное натяжение // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1969. Т.57. Вып. 2(8). С. 529–533.
5. Бродская Е. Н., Русанов А. И. О влиянии произвольно направленного электрического поля на поверхностное натяжение жидкостей // Коллоидный журнал. 1983. Т. XLV. № 4. С. 636–643.
6. Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in Nonequilibrium System, N. Y., Wiley, 1977.
7. Штайнхен А., Санфельд А. Термодинамическая устойчивость заряженных поверхностей: В моногр. Современная теория капиллярности: К 100-летию теории капиллярности Гиббса / Под ред. проф. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.Ч. Гудрича (США). Л., 1980.
8. Пастухов В.Н. Исследование внутренней структуры канала электрического разряда в воде // Электронная обработка материалов. 1982. № 4. С. 50–55.
9. Кардашев Г. А., Соболев В. Д., Чураев Н.В., Шаталов А. Л. Влияние колебаний на уровень жидкости в капилляре // Коллоидный журнал. 1976. Т. XXXVIII, № 3. С. 461–466.
10. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М., 1982.
11. Карпович И. Н., Панченко М. С., Панасюк А. Л., Чураев Н. В. Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно-пористыми телами // Электронная обработка материалов. 1982. № 4. С. 62–66.
12. Карпович И. Н., Чураев Н. В., Панченко М. С., Панасюк А. Л. Ускорение капиллярной пропитки внешним неоднородным электрическим полем // Коллоидный журнал. 1982. Т. XLIV. № 6. С. 1044–1050.
13. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С. Влияние поля коронного разряда на испарение жидкостей из капилляров // Инженерно-физический журнал. 1981. Т. XLI, № 6. С. 1049–1056.
14. Бабеня Л. А., Головейко А. Г., Новикова В. И. и др. Интенсификация испарения жидкостей под действием слаботочного высоковольтного разряда // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. L, № 6. С. 951–959.
15. Ершов А. П., Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Кинетика движения пузырька газа в капилляре // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 2. С. 200–207.
16. Денисов А.А., Нагорный В.С. Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматизации. Л., 1979.
17. Юрченко Н.Ф., Зигмантас Г.П. Генерация продольных вихрей в пограничном слое при наличии массовых сил // Инженерно-физический журнал. 1989. Т. 57. № 3. С.392–398.
18. Болога М.К., Руденко В.М. Об интенсификации испарения жидкости под воздействием электрического поля // Электронная обработка материалов. 1975. № 3. С. 37–40.

19. Григорьев А.И., Голованов А.С., Григорьева И.Д. О критических условиях возникновения огней св. Эльма // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 21–30.
20. Rayleigh J. W. S. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // Physophical Magazin. 1882. V. 14. P. 184–186.
21. Ширяева С.О., Белоношко Д.Ф., Григорьев А.И., Голованов А.С. Нелинейные капиллярные колебания заряженной капли // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 26–35.
22. Штернер С.Р. Возникновение струйного течения закритических водных растворов электролитов при джоулевым разогреве в тонких капиллярах // Инженерно-физический журнал. 1981. Т. XXXX. № 2. С. 213–217.
23. Саранин В.А. Движение жидкости, обусловленные термоэлектрическими эффектами // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 30–34.
24. Коробейников С.М. Деформация пузырьков в электрическом поле // Инженерно-физический журнал. 1979. Т. XXXVI. № 5. С. 882–884.
25. Николаев Е.Н., Танцырев Г.Д., Сараев В.А. Вторичная эмиссия кластеров воды на ионах щелочных металлов // Журнал технической физики. 1976. Т. 46. Вып. 10. С. 2184–2187.
26. Гак Е.З. Гидродинамические эффекты в водных средах в электрических и магнитных полях // Инженерно-физический журнал. 1982. Т. XLIII. № 1. С. 140–153.
27. Меркулова С.П., Шелетин Л.А. Об особенностях импульсного воздействия на твердые материалы // Инженерно-физический журнал. 1979. Т. XLVIII. № 5. С. 812–815.
28. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. М., 1978.
29. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов, 1989.
30. Биховський А.І. Деякі випадки застосування електрокапілярності // Український хімічний журнал. 1974. Т. 40. № 5. С. 478–482.
31. Физический энциклопедический словарь. Т.2, М., 1962. С. 278–279.
32. Физическая энциклопедия. Т.2, М., 1990. С. 240–241.
33. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А. Парамагнитные центры в ион – имплантированных неорганических стеклах // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 1. С. 3–30.
34. Дураджи В.Н. Об электрическом импульсном разряде между металлическим и электролитным электродами // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 22–26.
35. Пух В. П., Байкова Л. Г., Иванов – Омский В. И., Звонарева Т. К. Влияние ионной бомбардировки на прочность стекол // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 5. С. 648–651.
36. Бернацкий А.Ф., Целебровский Ю.В., Чунчин В.А. Электрические свойства бетона. М., 1980.
37. Ретер Г. Электронные лавины и пробой в газах. М., 1968.
38. Панченко М.С., Чураев Н.В., Панасюк А. Л., Мосиевич О.С., Марченко Е.М. О возможности электронно – ионной сушки керамического материала // Электронная обработка материалов. 1986. № 5. С. 37–41.
39. Гак Е.З. Электрогидродинамические явления в водных электролитах и их применение к решению задач электромагнитной гидродинамики // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 29–36.
40. Жаров Н. А., Григорьев А. Н. Капиллярные колебания заряженного пузырька в жидкости // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 15–21.

Поступила 12.01.02

Summary

Discharging fields can influence on water raining in broad quartz macrocapilars thanks to interaction of three phases and influence on them outside nonuniform electric fields. Influence and afterinfluence effects on this fact are caused by a considerable changing of surface properties of moisture and solid phases.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

П.П. Малюшевский, В.И. Купный, С.М. Тихоненко, А.Я. Горелик, Г.А. Атанов,
А.Д. Кравченко, С.А. Козак, И.Р. Хомяк

РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОПЛИВО- СОДЕРЖАЩИХ МАСС ИЗ ОБЪЕКТА “УКРЫТИЕ”. ЧАСТЬ III (Электроразрядный генератор упругих колебаний. II вариант)

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, Украина, 54018
Объект “Укрытие”, г. Славутич, Украина
г. Славутич Киевской обл., 255190, Украина*

Результаты исследований, представленных в I и II частях статьи, позволяют сделать вывод о целесообразности поиска относительно более простых решений исполнительных органов электроразрядных установок для разрушения бетоноподобных масс. Решение такой задачи позволит резко сократить массо-габаритные характеристики генератора импульсных токов (ГИТ), повысить надежность всех элементов ГИТ и электроразрядного генератора упругих колебаний (ЭРГУК), перейти к модульному принципу компоновки электроразрядной установки в целом. Последнее является главным в решении проблемы доставки оборудования для разрушения бетоноподобных масс и ТСМ в труднодоступные (для технических средств) подреакторные помещения бывшего четвертого блока ЧАЭС. Этим исследованиям и посвящена данная часть статьи. В их основу положен ряд физических принципов, не исследованных нами ранее: фокусировка импульсных полей давлений за пределами ЭРГУК в толще разрушаемой бетоноподобной массы, используя специальную геометрию разрядной камеры, предварительное импульсному нагружению создание в толще бетоноподобной среды знакопеременного квазистатического поля механических напряжений. Все перечисленные физические принципы должны позволить создать не только модульную конструкцию электроимпульсной установки, повысить надежность создаваемого оборудования, но и обеспечить необходимую направленность разрушения, его щадящий режим, не затрагивающий нагружением ни аварийные строительные конструкции, ни различные по физическим свойствам слои лавоподобных ТСМ под напластованиями “свежего” бетона и т.п. Результаты исследований были учтены при разработке технических предложений модульного варианта электроимпульсной установки для разрушения бетоноподобных масс в объекте “Укрытие”.

Способ формирования локальной зоны высоких механических напряжений за пределами электроразрядной камеры

Как показано в I части статьи, важнейшим способом эффективного разрушения монолитных объектов может стать фокусировка генерируемых ЭРГУК импульсов интенсивных упругих колебаний непосредственно в объекте разрушения. Во второй части статьи подробно исследована такая возможность путем формирования из группы каналов электрических разрядов специальной плазменной структуры в ЭРГУК за счет сходящихся ударных волн. Эти исследования позволили установить несколько малопримемых для условий аварийного четвертого блока ЧАЭС особенностей ЭРГУК, работающих на таком принципе. Поиск эффективных средств был продолжен.

Особенности разряда в замкнутом объеме

Обычно когда разряд осуществляется в замкнутом объеме, на канал могут воздействовать отраженные от границ объема волны, способные повлиять на режим разряда. При исследовании таких разрядов необходимо учитывать эффект “запаздывания” воздействия отраженных волн: в

течение времени $\tau \cong 2r_l/c$, где r_l – расстояние между каналом и границей объема, канал не “чувствует” наличия границ и разряд развивается как бы в безграничном объеме. Простая оценка показывает, что при $r_l \cong 1,5$ см для воды время запаздывания составляет $\tau \cong 20$ мкс, что близко к длительности активной стадии характерных режимов разряда. Поэтому отраженные волны практически не могут изменить режим ввода энергии в канал на активной стадии.

Многочисленное отражение волн от канала и границ объема создает сложную волновую картину в возмущенном объеме жидкости, что затрудняет или делает невозможным расчет давления в такой системе. С целью упрощения расчет выполнялся в квазистатическом приближении, когда предполагают не дискретное, а непрерывное повышение гидростатического давления в замкнутом объеме из-за увеличения объема расширяющегося канала.

Из условия сохранения массы возмущенной жидкости находим изменение ее плотности:

$$\rho / \rho_0 = V_0 / (V_0 - V_k), \quad (1)$$

где V_0 – внутренний объем сосуда, равный объему невозмущенной жидкости; V_k – объем разрядного канала.

Для разрядов в воде с учетом выражения (1) и известного уравнения состояния воды в форме Тета

$$(p + B) / (p_0 + B) = (\rho / \rho_0)^n (p + B) / (p_0 + B) = (\rho / \rho_0)^n, \quad (2)$$

после несложных преобразований при $V_k \ll V_0$ получаем зависимость гидростатического давления в воде от объема канала:

$$\rho_\infty \approx \rho_0 + B n V_k / V_0. \quad (3)$$

При точных расчетах необходимо еще учитывать запаздывание во времени между моментами изменения объема канала и времени изменения гидростатического давления, воздействующего на канал. В приближенных расчетах такое запаздывание не учитывается из-за сложности его реализации.

Значение характеристик разрядов в свободном и замкнутом объемах

Полупериод колебаний	I_{max} кА	T_{max} 10^3 К	p_{max} МПа	r'_{max} м/с	T , 10^3 К	p , МПа	r_l , мм	η_ρ	η_m	τ , мкс
Первый	94/94	57/57	740/740	580/570	29/31	120/160	5,3/4,8	0,37/0,37	0,13/0,12	11/11
Второй	84/82	26/30	–	–	24/28	57/190	8,3/5,2	0,47/0,50	0,19/0,13	10/10
Третий	78/73	22/29	–	–	21/29	38/285	10/4,9	0,53/0,62	0,22/0,12	10/10

Примечание: над чертой – значения разряда в свободном объеме воды, под чертой – в замкнутом.

Исследовали влияние ограниченности объема $V_0 = 220$ см³ на разряд с параметрами $U_0 = 35$ кВ., $C = 10$ мкФ, $L = 1$ мкГн, $l_p = 3,5$ см в течение трех полупериодов колебаний тока. Результаты изложены в таблице, где для каждого полупериода колебаний тока приведены значения максимумов тока, температуры плазмы, газокинетического давления и скорости расширения канала, а также значения температуры плазмы, давления, радиуса канала, электрического и механического КПД на конец полупериода и длительность этого полупериода.

Из таблицы следует, что значения разрядных характеристик в первом полупериоде колебаний тока практически не зависят от ограниченности объема, даже если не учитывается запаздывание воздействия отраженных волн. Различия в значениях характеристик появляются во втором и третьем полупериодах, когда объем канала становится соизмерим с объемом невозмущенной воды. Установлено, что при разряде в замкнутом объеме даже без учета дискретности воздействия отраженных волн все же наблюдаются пульсации скорости расширения канала, объема, давления и температуры плазмы канала. А это приводит к немонотонному изменению указанных характеристик относительно

одноименных характеристик разряда в свободном объеме. Так, радиус канала неограниченного разряда растет непрерывно, а радиус канала ограниченного разряда к концу третьего полупериода даже уменьшается до 4,9 мм по сравнению с 5,2 мм на конец второго полупериода; соответственно этому уменьшается и значение механического КПД. Давление в канале неограниченного разряда непрерывно монотонно уменьшается от максимального 740 до 120 МПа соответственно. Давление в канале ограниченного разряда после снижения с максимального 740 до 160 МПа в конце первого полупериода, затем снова повышается до 285 МПа к концу третьего полупериода. Аналогично изменяется температура плазмы в канале.

Из рассмотрения таблицы видно, что на конец третьего полупериода радиус канала и механический КПД – отношение работы канала к запасенной в конденсаторе энергии – в 2 раза меньше соответствующих величин для разряда в свободном объеме, а давление – в 7,5 раз больше. Это указывает на рост внутренней энергии канала разряда в замкнутом объеме.

Таким образом, для разрядов в замкнутом объеме характерно повышение температуры, давления и внутренней энергии канала при снижении работы расширения канала против сил внешнего давления.

Разрядная камера – эллипсоид вращения

С точки зрения фокусировки волн сжатия в разрядных камерах ограниченного объема перспективной представляется камера в форме эллипсоида вращения, в одном из фокусов которой находится источник гидродинамических возмущений. Для таких камер следует ожидать фокусировку волн сжатия в окрестностях второго фокуса и образования здесь зоны повышенного давления.

Рассмотрим задачу о движении жидкости в камере, имеющей форму эллипсоида вращения, при расширении газовой полости в одном из фокусов камеры. Для построения математической модели процесса сделаем следующее допущение. Жидкость (вода) заполняет весь объем камеры (за исключением газовой полости), находится под давлением p_0 и покоится. Газовая полость имеет сферическую форму, центр которой совмещен с правым фокусом камеры (рис. 1). Газ в полости – идеальный с некоторым эффективным показателем адиабаты γ – находится под давлением p_{k0} ($p_{k0} \geq p_0$) и занимает объем V_{k0} . В момент времени $t = 0$ полость начинает расширяться и приводит жидкость в движение. Процесс расширения полости происходит квазистационарно, и параметры газа зависят только от времени. Поверхность камеры жесткая и недеформируемая. Кратковременность процесса и высокие импульсные нагрузки, с одной стороны, требуют учета сжимаемости жидкости, а с другой, позволяют пренебречь вязкостью и теплопроводностью, считая процесс адиабатическим. Из постановки задачи следует, что движение жидкости будет осесимметричным.

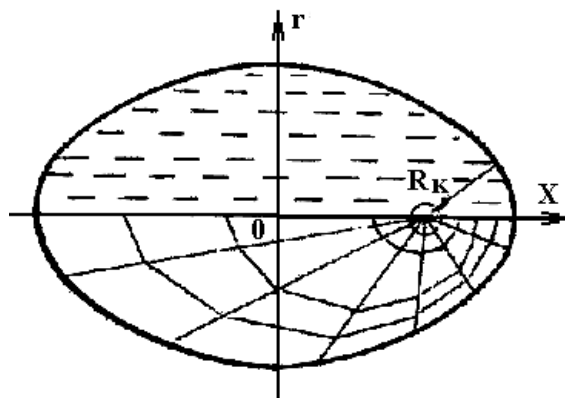


Рис. 1. Расчетная схема разрядной камеры эллипсоидальной формы

Начало цилиндрической системы координат поместим в центре камеры, ось x направим вдоль большой полуоси, а ось r – малой (рис. 1). С принятыми допущениями движение жидкости будет описываться системой уравнений нестационарной газовой динамики, которую запишем в дивергентной форме [1].

$$\frac{\partial(\rho r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u r)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} = 0,$$

$$\frac{\partial(\rho ur)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[(\rho u^2 + p)r] + \frac{\partial(\rho uvr)}{\partial r} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\rho vr)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho uvr)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial r}[(\rho v^2 + p)r] = p.$$

Здесь t – время, x и r – осевая и радиальная координаты; u и v – компоненты скорости по осям x и r .

Система уравнений (4) замыкается уравнением состояния воды (2).

Сформулируем начальные и граничные условия. В начальный момент времени

$$u(0, x, r) = 0, \quad v(0, x, r) = 0, \quad p(0, x, r) = p_0, \quad x_l \in G, \quad (5)$$

где G – область, ограниченная поверхностями камеры и газовой полости.

На жесткой поверхности камеры ставится условие не протекания:

$$w_n(t, x_c, r_c) = 0, \quad (6),$$

где w_n – нормальная к поверхности камеры компонента скорости, x_c, r_c – координаты поверхности камеры.

На границе газовой полости, являющейся контактной поверхностью, ставится условие равенства нормальных составляющих скоростей и давления

$$w_n(t, x_k, r_k) = w_{nk}, \quad p(t, x_k, r_k) = p_k, \quad (7)$$

где w_{nk} – нормальная составляющая скорости расширения газовой полости, x_k и r_k – координаты газовой полости.

Параметры в газовой полости изменяются со временем и связаны с уравнением баланса энергии [2]:

$$p_k \frac{dv_k}{dt} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{d\rho_k v_k}{dt} = p_{\Sigma} \quad (8)$$

где v_k – объем полости канала.

Уравнение баланса энергии дополняется начальными условиями:

$$p_k(0) = p_{k0}, \quad v_k(0) = v_{k0}. \quad (9)$$

Таким образом, поставленная задача сводится к решению системы уравнений (4), (5), (8) с начальными и граничными условиями (5) – (7), (9). Аналитического решения задача не имеет и решается численно методом С.К. Годунова [1], развитым для расчета нестационарных движений жидкости в работах [2, 4].

Расчетная сетка подвижна и строится следующим образом. Одно семейство сеточных линий образовано лучами, выходящими из фокуса камеры, где расположена газовая полость (рис. 1). Лучи проводятся под углом $\Delta\varphi = \pi(N_n - 1)$, где N_n – число лучей. Отрезки лучей, заключенных между поверхностями камеры и газовой полости, разбиваются на M равных частей. Одноименные узлы соединяются прямыми, образуя второе семейство сеточных линий. Первая сеточная линия совпадает с границей газовой полости и перемещается по закону движения полости, который заранее неизвестен и определяется в процессе расчета движения жидкости. В расчетах использовались сетки с размерами 24 на 12 ячеек и 48 на 24 ячеек по углу и лучу соответственно. Ниже представлены неко-

торые результаты расчетов для эллипсоида вращения с полуосями $a = 100$ мм и $b = \sqrt{\frac{3}{2}} a = 87$ мм

(для такого эллипсоида фокусы находятся посередине больших полуосей). Начальное давление в жидкости равно атмосферному, показатель адиабаты $\gamma = 1,263$, что соответствует продуктам в газовой полости, образованной при подводном электрическом взрыве [2].

На рис. 2 представлено поле давлений на момент времени $t = 100$ мкс для варианта с начальными данными: радиус газовой полости $r_{k0} = 10$ мм, давление в ней $p_{k0} = 500$ МПа, энергия в газовую полость введена мгновенно в начальный момент времени.

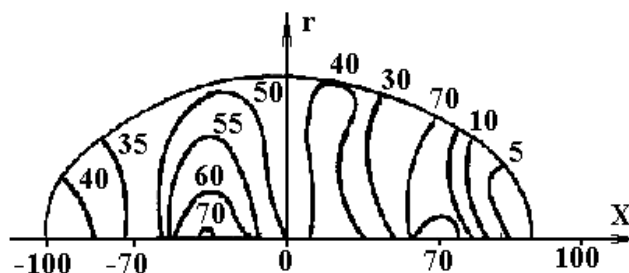


Рис. 2. Поле давлений в разрядной камере эллипсоидальной формы.

На начальный момент времени максимальное давление развивается в правой части газовой полости и достигает 100 МПа. К моменту времени $t = 80$ мкс волны сжатия достигают левой части камеры и начинают отражаться от ее поверхности. Основная масса жидкости движется влево, что приводит к резкому понижению давления в правой части камеры, хотя газовая полость и продолжает расширяться. В левой части камеры скорость жидкости направлена к оси симметрии. Происходит стекание потоков, что приводит к локальному повышению давления – фокусировке волн сжатия. К моменту времени $t = 100$ мкс в этой части камеры формируется явно выраженная зона повышенного давления (рис. 2). Максимальное давление (около 70 МПа) наблюдается на оси симметрии между вторым фокусом камеры и ее центром. Немного меньшие давления (около 50 МПа) развиваются на поверхности камеры в том же сечении. В правой части камеры давление в этот момент достигает 5–10 МПа. Со временем происходит разворот потока жидкости. К моменту времени $t = 200$ мкс основная масса жидкости движется уже вправо, происходит сжатие газовой полости. Область повышенного давления также смещается вправо к центру камеры, давление в ней уменьшается. В дальнейшем происходит очередная пульсация газовой полости.

В рассматриваемом варианте ввод энергии в газовую полость произведен мгновенно. В действительности при электрическом разряде ввод энергии происходит за конечный промежуток времени τ , зависящий от электрических параметров разрядного контура. На рисунках 3, 4 приведены некоторые результаты расчетов для заданного закона ввода энергии, взятого из работы [3]. Начальный радиус газовой полости $r_{k0} = 2$ мм, давление в полости $p_{k0} = 0,1$ МПа, полная введенная энергия $E_0 = 1$ кДж.

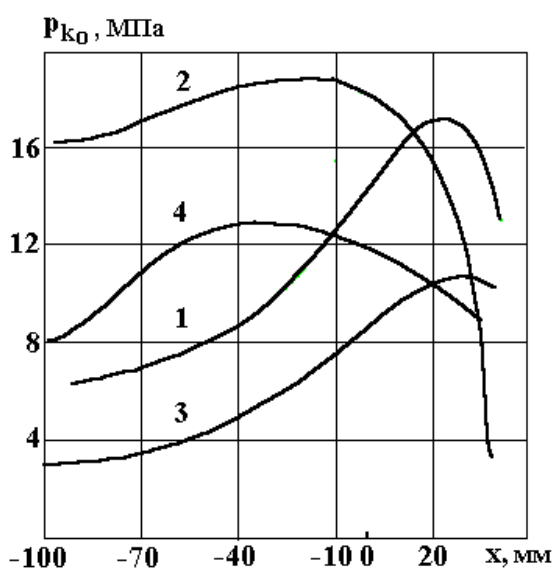


Рис. 3. Распределение давлений на оси эллипсоидальной камеры.

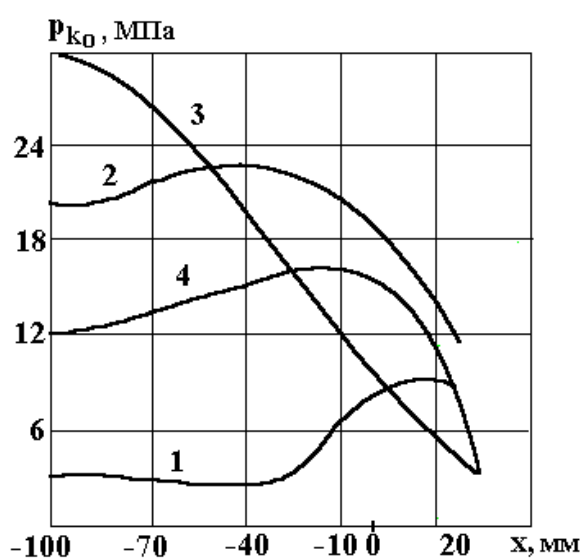


Рис. 4. Распределение давлений на оси эллипсоидальной камеры для разной продолжительности ввода энергии.

На рис. 3 показано распределение давления на оси камеры для $t = 10$ мкс в моменты времени 80, 120, 140 и 200 мкс (кривые 1–4 соответственно). Как видно, к моменту времени $t = 120$ мкс в окрестности второго фокуса камеры формируется зона повышенного давления, которая первоначально перемещается к поверхности камеры (кривая 3). В дальнейшем происходит сжатие газовой полости, и область повышенного давления смещается к центру камеры (кривая 4).

На рис. 4 приведено распределение давления на оси камеры для разной продолжительности ввода энергии: кривые 1 и 2 соответствуют $\tau = 10$ мкс, а кривые 3 и 4 – 50 мкс. Распределения даны на момент 100 и 120 мкс (кривые 1, 3 и 2, 4 соответственно). Характер изменения давления в обоих вариантах подобен. Различие в максимальных значениях давления обусловлено разной скоростью ввода энергии. Для более быстрого разряда давление в камере выше (кривые 1 и 2), так как при этом возрастает интенсивность волн сжатия.

Следовательно, принципиальная возможность фокусировки волн сжатия в камерах в форме эллипсоида вращения при наличии источника электродинамических возмущений в одном из фокусов камеры вполне реальна. Отсюда ясно, что геометрия разрядного объема играет существенную роль в электровзрывных силовых импульсных системах.

Конструктивная схема моноимпульсного ЭРГУК с фокусировкой волн давления в бетоне.

В соответствии с изложенными выше теоретическими предпосылками, ЭРГУК моноимпульсного исполнения целесообразно выполнить с массивным корпусом и разрядной камерой эллипсоидальной формы, один из фокусов которой совмещен с оконечностью электрода, а второй – мнимый фокус должен находиться за пределами ЭРГУК, за мембраной, замыкающей разрядную камеру. Электрический разряд – коронный. Рабочая среда – водно-солевой раствор с удельной электропроводностью более 10 см/м. Не исключается вариант использования традиционного разряда с пробоем жидкостного разрядного промежутка.

Конструктивная схема представлена на рис. 5.

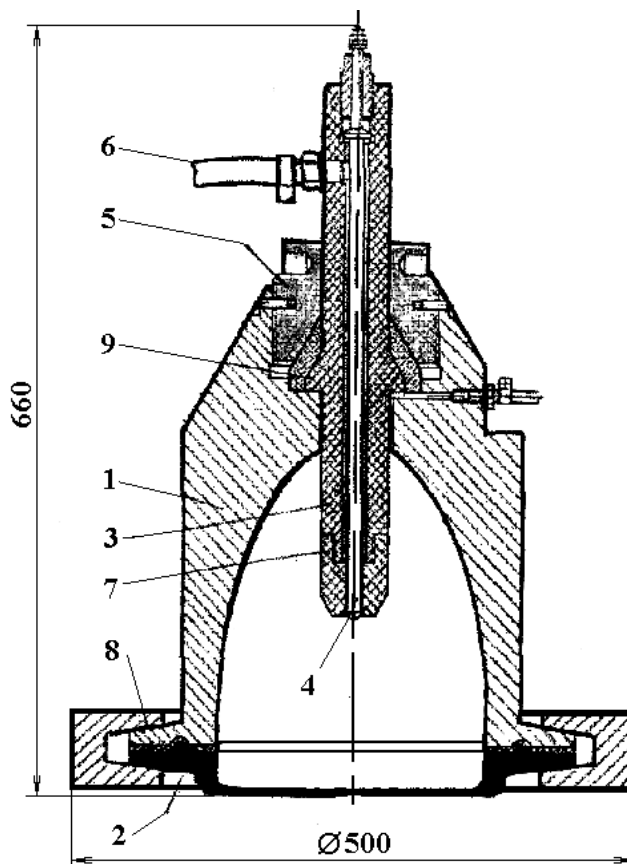


Рис. 5. Конструктивная схема ЭРГУК.

1 – корпус; 2 – мембрана; 3 – проходной изолятор; 4 – электрод; 5 – прижим; 6 – система прокачки; 7 – наконечник; 8 – кремальера; 9 – уплотнение.

Здесь обеспечена легкоъемность рабочей мембраны, электродной системы и подводящего кабеля. Предусмотрена возможность прокачки рабочей жидкости с целью исключения недопустимо высокого ее нагрева. ЭРГУК должен быть выполнен в двух исполнениях (для работы с различными по мощности напластованиями бетонов или лав) – калибром 200 мм и калибром 250 мм (калибр определяется диаметром миделевого сечения эллипсоидальной разрядной камеры) как базовым размером. Выбор материала мембраны в конечном счете должен проводиться экспериментально.

Было принято важнейшее конструктивное решение – отказ от жесткого закрепления плиты (мембраны) на корпусе ЭРГУК и применение вместо него эластичного присоединения ее путем подвески на кольцевой мембране из вакуумной резины. Кроме того, плита предлагается в виде съемного элемента, снабженного концентраторами взрывного воздействия различной геометрии, поставленными таким образом, что оказываются расположенными в области фокусировки импульса упругих колебаний. Последний возбуждает в концентраторах собственные упругие колебания, увеличивая этим эффективность взаимодействия ЭРГУК с разрушаемым объектом. Не исключается, конечно, и вариант исполнения плиты с плоской внешней стороной как базовый вариант.

Следует отметить, что система прокачки рабочей жидкости может быть здесь использована и как средство управления параметрами электровзрывного воздействия, поэтому в ней предусматривается возможность реверса потока.

Электродная система должна иметь оголенную часть токовода-анода минимальных размеров (например, выступающую из-под изолятора полусферу радиусом 1–3 мм).

Масса ЭРГУК в сборе (без рабочей жидкости) не больше 160 кг.

Блок разрядного контура моноимпульсного ЭРГУК

Для обеспечения мобильности сборки и монтажа комплекта оборудования для разрушения и дробления бетоноподобных масс в труднодоступных помещениях четвертого аварийного блока ЧАЭС было принято решение выполнить разрядный блок как отдельный и самостоятельный, соединенный с зарядным только кабелем. Это удалось сделать в результате принятия разработчиками ряда нетрадиционных решений.

Модуль разрядного блока выполнен весьма простым по конструкции, что позволило обеспечить его ручную переноску. Принципиальная электрическая схема блока оригинальна. Характерная ее особенность – заряд накопительной емкости производится через воду разрядной камеры РОР и соответственно через разрядный промежуток. Это позволяет стабилизировать разрядные импульсы последовательно.

Конструктивная схема модуля разрядного блока также имеет особенности, обеспечившие малогабаритность и малый вес при наибольшей продуктивности:

- коммутатор размещен одним полюсом практически непосредственно на конденсаторе, а вторым – непосредственно на обшивке корпуса модуля;
- применены быстросъемные коаксиальные разъемы и на питающем кабеле от разрядного блока, и на силовом кабеле разрядного контура, идущего к РОР.

Кожух модуля разрядного блока имеет внутреннюю изоляцию, что позволило значительно сократить его размеры. Он обеспечивает полную герметичность внутреннего пространства.

Такой модуль может быть перенесен в сильно загрязненное и труднодоступное помещение, установлен и подключен к зарядному блоку и РОР в течение 30 с.

За время всех испытаний и отработки технологии модуль разрядного блока не имел отказов или даже сбоев в работе, что подтверждает надежность конструктивных решений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Атанов Г.А.* Расчет выстрела гидропушки методом “распада разрыва”// Гидромеханика. 1974. Вып. 30. С. 51–54.
2. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М., 1971.
3. *Гаврилов Г.И., Горовенко Г.Г., Малюшевский П.П., Рябинин А.Г.* Разрядно-импульсная технология обработки минеральных сред. Киев, 1979.
4. *Атанов Г.А.* Расчет гидродинамической кумуляции// Изв. вузов. Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1975. 15. № 3. С. 800–805.

Поступила 22.08.02

Summary

Results of researches on creation of effective electrodischarge means for destruction similar concrete weights and lavas in object "Shelter" the ChAPS are resulted. Due to giving to the discharge chamber ellipsoid forms and supply of the mobile part directly cooperating with a destroyed file, an elastic suspension bracket managed to be solved this problem successfully.

А.А. Поликарпов, М.К. Болога, И.И. Берил

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

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

Лимитирующим фактором для увеличения удельной производительности в процессе нейтрализации растительных масел в водных растворах щелочи с нижней подачей масла в виде капель через распределительную систему является образование и увеличение по высоте переходного эмульсионного слоя на границе раздела масло-раствор щелочи. С ростом удельной производительности нейтрализатора выше допустимого увеличивается высота эмульсионного слоя, что дестабилизирует процесс нейтрализации. С целью увеличения удельной производительности нейтрализаторов с нижней подачей сырья предложен и исследован в лабораторных условиях способ разрушения переходного слоя в электрическом поле [1]. Вследствии высокой концентрации проводящей фазы в переходном слое, разрушение эмульсии проводилось с использованием перфорированных диэлектрических диафрагм в межэлектродном пространстве [2]. Данные полученные в [1], свидетельствуют о возможности стабилизации высоты переходного слоя с увеличением удельной производительности, при этом достигается снижение концентрации дисперсной фазы в нейтрализованном масле.

Для реализации процесса в производственных условиях разработан и изготовлен нейтрализатор производительностью 150–160 кг в сутки, схематически представленный на рис.

Габаритные размеры нейтрализатора вместе с термостатирующей рубашкой: высота – 1100 мм, внешний диаметр – 180 мм, внутренний объем – 17 л. Для нейтрализации использовалось свежегидратированное масло, выработанное из гибридных сортов подсолнечника.

С целью предотвращения падения напряжения между электродами 5 и 6 устанавливалась перфорированная диэлектрическая диафрагма 7. Предусмотрен периодический переток дисперсной фазы, накапливаемый на диафрагме, в soapstock. Для определения энергозатрат на создание электрического поля измеряли токи в межэлектродном пространстве.

Нейтрализация масла проводилась при оптимальных значениях основных параметров процесса, найденных в [1]. Масло поступало через каплеобразователь 2, при температуре 70°C сквозь слабый раствор щелочи концентрацией 20 г/л. В переходном слое эмульсия подогревалась с помощью контура 4 до температуры 80°C. Термостатирование раствора щелочи проводилось контуром 8. Оптимальная напряженность электрического поля составляла 4–10 В/м. В опытах поддерживался стабильный расход масла, при этом напряжение между электродами и токи в межэлектродном пространстве были стабильными.

В таблице представлены данные по нейтрализации подсолнечного масла с применением электрического поля.

Кислотность гидратированного масла составляла 4,6 мг КОН.

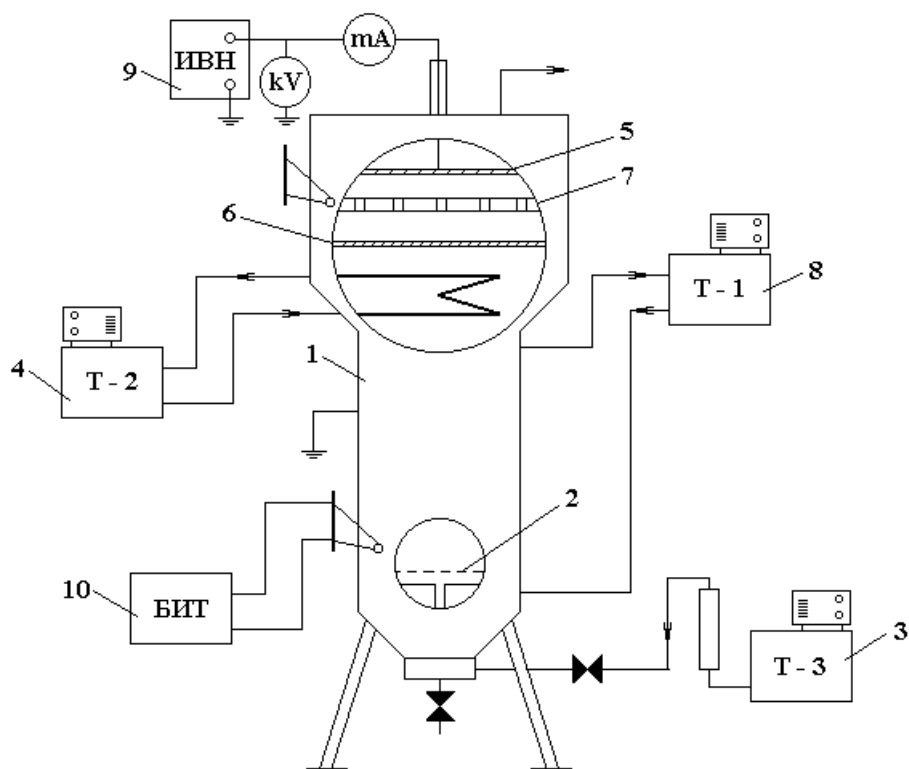


Схема электронейтрализатора:

1 – корпус нейтрализатора; 2 – каплеобразователь; 3 – система подогрева и дозирования масла; 4 – контур подогрева эмульсии; 5, 6 – высоковольтный и заземленный электроды; 7 – диэлектрическая перфорированная диафрагма; 8 – контур подогрева раствора щелочи; 9 – источник высокого напряжения; 10 – блок измерения температуры.

№ п/п	Остаточное содержание щелочи в масле, φ, %	Кислотное число в нейтрализованном масле, мг. КОН
1	0,18	0,54
2	0,27	0,53
3	0,34	0,51
4	0,31	0,52

Примечание. Напряженность электрического поля $E \cdot 10^{-4}$, В/м.

Остаточное содержание мыла в нейтрализованном масле составляло в среднем 0,018%.

Энергозатраты на создание электрического поля составляют в среднем 200 Вт-час на тонну нейтрализованного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поликарпов А.А., Берил И.И., Болога М.К. Нейтрализация подсолнечного масла с использованием электрического поля // Электронная обработка материалов. 1999. № 2. С. 42–45.
2. А. с. СССР № 872111. Устройство для разрушения эмульсий. 1979.

Поступила 04.03.2002

Summary

A method of emulsion transition layer destruction at neutralization of free fatty acid by means of drop method in the solution of alkali of weak concentration in an electric field for industrial neutralizer is proposed and investigated. The results on neutralization at optimal parameters of the process are presented. Energy consumption on electric field creation are evaluated.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

А.А. Зубенко, А.Н. Ющишина

ОЧИСТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ РЕАКТОРАХ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГРУЗКОЙ

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

Введение

Главные источники поступления ионов хрома в поверхностные воды – процессы обработки металлов (нанесение гальванических покрытий, травление, полировка). Для очистки сточных вод от этого высокотоксичного металла в основном используют реагентные и электрохимические методы [1]. В реагентном методе очистки происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида действием раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при поддержании $\text{pH}=8,5-9,0$. Степень очистки при этом составляет 9%, что не позволяет обеспечить заданную ПДК (0,1 мг/л для Cr^{6+} и 0,5 мг/л для Cr^{3+} [2]) в очищенной воде.

Электрохимическая обработка хромсодержащих стоков позволяет обеспечить необходимую степень очистки [3]. Ее проводят в электрокоагуляторах, представляющих собой емкости со стальными электродами. При пропускании постоянного тока материал электродов растворяется, и образующиеся ионы двухвалентного железа восстанавливают ионы шестивалентного хрома до трехвалентного с образованием нерастворимых гидроксидов, выпадающих в осадок.

В [1] описан электрокоагулятор колонного типа, с помощью которого модельный раствор, содержащий 300 мг/л CrO_4^{2-} , при обработке с плотностью тока на электродах $0,015 \text{ A/cm}^2$ практически полностью был очищен через 10 мин. Данный метод позволяет очищать сточную воду от ионов хрома до требований ПДК, однако он имеет ряд недостатков. К ним можно отнести громоздкость оборудования (размеры коагуляторов составляют $0,5-10,0 \text{ м}^3$), пассивацию поверхности стальных электродов и самый актуальный для нашего времени недостаток – большие энергозатраты на диспергирование. Удельные энергозатраты при электролизном генерировании Fe^{2+} составляют $7,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ (27 кДж/г), для удаления 1 г хрома расходуется $23-30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$ ($83-110 \text{ кДж/г}$) электрической энергии и $3-5 \text{ г}$ железа [4].

В данной статье предлагается новый электрохимический метод очистки хромсодержащих стоков – электроразрядный. Удельные энергозатраты этого способа на диспергирование железа составляют всего $2,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ ($\sim 10 \text{ кДж/г}$), что более чем в два раза ниже, чем при использовании электрокоагуляторов. При этом на удаление 1 г хрома расходуется $3,1-4,6 \text{ г}$ железа, то есть практически столько же, как и при электролизе.

В электроразрядном способе очистки хромсодержащих стоков используется эффект электроискровой эрозии [5, 6], возникающей в слое токопроводящих металлических гранул при прохождении в нем сильнотоочных импульсов. При таком способе диспергирования образуются как ионы Fe^{2+} , так и мелкодисперсные частицы железа (средний диаметр $\sim 10 \text{ мкм}$), которые при последующем взаимодействии с водой образуют гидроксиды. При наличии в воде хромат-ионов происходит их химическое восстановление ионами двухвалентного железа до ионов Cr^{3+} , которые благодаря близким химическим свойствам адсорбируются поверхностью гидроксидов железа с образованием нерастворимого гидроксида хрома (III).

Методика эксперимента

Исследования проводились на двух лабораторных установках – высоковольтной и низковольтной, состоящих из электрической части и реакторов.

Высоковольтный реактор представляет собой прозрачную емкость прямоугольной формы с внутренними размерами 520x40x200 мм. Отрицательный и положительный электроды были изготовлены из стального листа $\delta=10$ мм марки Ст.3 длиной 250 мм и шириной 35 мм, они устанавливались на торцах реактора на расстоянии 500 мм друг от друга. На дно реактора между электродами засыпали металлозагрузку, в качестве которой использовали рубленые из стальной (Ст.3) проволоки диаметром 4 мм гранулы длиной 5 мм. Толщина металлозагрузки – 20 мм, ее вес – 1,5 кг.

Низковольтный реактор был изготовлен из оргстекла в виде емкости прямоугольной формы с габаритными размерами 100x100x140 мм и внутренними – 66x66x100 мм. На торцах реактора устанавливались железные (Ст.3) пластинчатые электроды толщиной 5 мм. Активное сечение реактора – 66x56 мм. Толщина металлозагрузки составляла 50 мм, а ее вес – 720 г. Электроды и металлозагрузка опирались на диэлектрическую прокладку с отверстиями диаметром 2 мм. Суммарное сечение отверстий составляло ~5% активной площади реактора. Между перфорированной прокладкой и дном реактора оставляли технологический зазор высотой 10 мм. Для работы в проточном режиме реактор был оснащен входным и выходным отверстиями.

В экспериментах на низковольтной установке обрабатывали модельный раствор с содержанием хромового ангидрида CrO_3 – 38,5 мг/л (рекомендуемая концентрация подаваемого на очистные сооружения раствора хрома или в пересчете на Cr^{6+} – 20 мг/л).

На высоковольтной установке обрабатывали как модельные растворы с концентрацией CrO_3 – 38,5 и 270 мг/л, так и сточную воду, отобранную со сливных колодцев ванн хромирования с концентрацией в пересчете на Cr^{6+} ~ 40 мг/л.

При выполнении исследований с целью очистки частиц металлозагрузки от ржавчины перед экспериментом ее предварительно обрабатывали в проточной воде электрическими разрядами с суммарной энергией 50–100 кДж в течение 5–10 мин.

Обрабатываемый раствор заливали в реактор до уровня, превышающего высоту металлозагрузки на несколько миллиметров. При этом его объем в высоковольтном реакторе – 0,25 л, в низковольтном – 0,12 л.

Режимы электроразрядной обработки представлены в таблице. После обработки раствор сливали в чистую посуду, отстаивали в течение 1,5–2,0 часов, декантировали с осадка и выполняли химический анализ содержания хрома колориметрическим методом с дифенилкарбазидом [7].

Результаты экспериментов по очистке воды от хрома

U, кВ	C, мкФ	E, Дж	n	E_{Σ} , кДж	V, л	$[\text{Cr}^{6+}]$, мг/л	ΔE , кДж/г	m_p , мг	$m_p/V \cdot [\text{Cr}^{6+}]$	$[\text{Cr}^{6+}]_{\text{ост.}}$, мг/л	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{ост.}}$, мг/л
Высоковольтная установка											
17	0,5	72	10	0,72	0,25	20	144	72	14,4	0	0
17	0,5	72	5	0,36	0,25	20	72	36	7,2	0	0
17	0,2	29	5	0,145	0,25	20	29	14,5	2,9	0,22	0
17	0,2	29	6	0,174	0,25	20	35	17,4	3,5	0,08	0
17	0,2	29	7	0,203	0,25	20	41	20,3	4,1	следы	0
17	0,2	29	8	0,232	0,25	20	47	23,2	4,6	0	0
17	0,2	29	50	1,45	0,25	140	41	145	4,1	2,6	0
17	0,2	29	55	1,6	0,25	140	46	160	4,6	0,09	0
17	0,2	29	10	0,29	0,25	40	29	29	2,9	0,31	0
17	0,2	29	15	0,435	0,25	40	44	44	4,4	0,05	0
17	0,2	29	20	0,58	0,25	40	58	58	5,8	0	0
Низковольтная установка											
0,55	33	5	10	0,05	0,12	20	21	5,0	2,1	0,24	0
0,55	33	5	15	0,075	0,12	20	31	7,5	3,1	следы	0
0,55	33	5	20	0,1	0,12	20	42	10,0	4,2	0	0

Результаты и обсуждение

Результаты выполненных экспериментов приведены в таблице. Видно, что в модельном растворе с концентрацией хрома 20 мг/л очистка до норм ПДК при использовании высоковольтного ректора происходит при удельных энергозатратах 35–41 кДж/г. Расход материала металлозагрузки при этом составляет 3,5–4,1 грамма железа на 1 грамм удаляемого хрома.

При увеличении концентрации хрома в модельном растворе до 140 мг/л удельные затраты на удаление хрома возрастают до 46 кДж/г, а удельный расход железа в этом случае равен 4,6.

При очистке сточных вод гальванического участка с концентрацией хрома 40 мг/л удельные энергозатраты составляют 44 кДж/г, а расход металлозагрузки – 4,4.

При использовании низковольтного реактора очистка модельного раствора происходит при удельных энергозатратах – 31 кДж/г и удельном расходе железа – 3,1. Уменьшение величины удельного расхода металла, по-видимому, связано с тем, что с понижением энергии разряда размер диспергируемых частиц металлозагрузки уменьшается, а следовательно, возрастает общая адсорбционная поверхность коагулянта.

Таким образом, сравнивая результаты электроразрядного способа очистки хромсодержащих сточных вод с электролизным, можно сделать вывод о значительном (более, чем в два раза) снижении удельных энергозатрат – от 83–110 кДж/г для электролизного до 31–46 кДж/г для электроразрядного. При этом удельный расход материала металлозагрузки остается таким же – 3,0–5,0.

Заключение

Применение электроразрядного способа очистки хромсодержащих стоков позволяет более чем в два раза снизить удельные энергозатраты по сравнению с электролизным методом.

Обозначения

U – начальное напряжение емкостного накопителя, кВ; C – емкость накопителя, мкФ; E – запасаемая энергия одиночного импульса, Дж; n – количество импульсов в цикле обработки воды; E_{Σ} – суммарная энергия в цикле обработки воды, кДж; V – объем обрабатываемой воды, л; $[Cr^{6+}]$ – исходная концентрация хрома в обрабатываемой воде, мг/л; ΔE – удельные затраты электрической энергии на удаление 1 г хрома, кДж/г; $m_p = E_{\Sigma}/\Delta Fe$ – расчетный расход металлозагрузки, г; ΔFe – экспериментальная величина удельной энергозатраты на эрозию металлозагрузки, при использовании Ст.3, численно равная ~10 кДж/г; $[Cr^{6+}]_{ост.}$, $[Cr^{3+}]_{ост.}$ – остаточная концентрация шести- и трехвалентного хрома в обработанной воде, мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
2. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч.2 / Под ред. Л.А. Кульского и др. Киев, 1980.
3. Гвоздев В.Д., Ксенофонтов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. М., 1988.
4. Макаров В.М., Беличенко Ю.П., Галустов В.С., Чуфаровский А.И. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. М., 1988.
5. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 45–48.
6. Ладыхов-Роев Ю.П., Ткаченко В.Ф., Левченко В.Ф. Исследование электрической эрозии и диспергирования материалов в среде при разрядно-импульсных технологиях // Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности. Ч.2, Николаев, 1988, С.206.
7. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М., 1973.

Поступила 05.02.02

Summary

The results of researches on clearing of chrome containing of wastewater by an electrodischarge method are represented. The experiments were carried out on low-voltage (up to 550 W) and high-voltage (up to 17 kW) installations. The principle of clearing of water from hexavalent chrome is based on its reducing by bivalent iron ions which are generated under electrical discharge between metallic particles in an aqueous medium with further precipitation of the chrome (III) ions and iron hydroxides. It has been shown, that the investigated method allows to achieve the concentration of chrome in water that is not exceeding of values of marginal concentration. Thus energy efficiency of the given method is lower in 2 times in comparison with electrolysis one at identical consumption of coagulant.

ИНФОРМАЦИЯ

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЯ В МАШИНОСТРОЕНИИ» (РОССИЯ, Г. ТУЛА 2002 Г.)

4–5 июня 2002 года в Тульском государственном университете (г. Тула, Россия) состоялась очередная научно-техническая конференция «Современная электротехнология в машиностроении» (СЭТ-2002), посвященная 75-летию со дня рождения основателя тульской школы электротехнологов, профессора, Лауреата Государственной премии СССР, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Федора Владимировича Седыкина, безвременно ушедшего в 1982 году. В отличие от предыдущей, состоявшейся в 1997 году, настоящая конференция была международной (в состав Оргкомитета конференции вошли представители различных научных центров России, Украины, Польши, Молдовы).

Состоявшееся в первый день пленарное заседание было посвящено открытию конференции. Во вступительном слове ректора ТГУ проф. Э.М. Соколова были отражены заслуги Ф.В. Седыкина как руководителя тульской школы электротехнологии и организатора высшей школы (Ф.В. Седыкин был ректором Тульского политехнического института (впоследствии Тульского государственного университета) и зам. Министра высшего и среднего образования РСФСР). Отмечена определяющая роль Ф.В. Седыкина в создании и развитии в ТПИ новых методов обработки материалов, и прежде всего, методов импульсной электрохимической размерной обработки. Велика заслуга Ф.В. Седыкина в подготовке инженерных кадров и кадров высшей квалификации (кандидатов и докторов наук). Роль Ф.В. Седыкина в организации и развитии в ТПИ новых методов обработки была также подчеркнута в докладе проф. Шадского Г.В. (г. Тула).

В докладе проф. А.Д. Давыдова (Институт электрохимии Российской Академии наук г. Москва) были представлены новые, ранее неизвестные данные об истории возникновения и развития методов электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металлов, а также данные о современном уровне развития и использования этих методов в технологии обработки различных материалов в ведущих странах мира.

Пленарное заседание завершилось возложением цветов и митингом участников конференции у мемориальной доски Ф.В. Седыкина на здании ТГУ.

Секционные заседания проходили в рамках работы четырех секций: электрофизико-химические воздействия на материалы; высокоэнергетические методы обработки материалов; комбинированные методы; нетрадиционное применение электротехнологии. Ряд докладов был представлен в виде стендовых.

К началу конференции был издан сборник ее трудов. Следует отметить, что изданный сборник в существенно большей степени отразил современное состояние электротехнологии и перспективы ее применения в машиностроении, нежели собственно конференция, поскольку, очевидно, в силу известных финансовых трудностей не все докладчики смогли принять участие в работе конференции.

Из секционных следует отметить доклад проф. В.М. Волгина (Тульский госуниверситет), посвященный применению современных численных методов расчета процессов ионного массопереноса в электрохимических системах и в условиях электрохимического формообразования, в частности. Использованию аналитических методов решения задач электрохимического формообразования был посвящен доклад проф. В.В. Клокова (Казанский госуниверситет); в частности, были представлены новые аналитические

решения задач электрохимического формообразования при наличии экранов (как на поверхности электродов, так и в межэлектродном промежутке).

Доклад А.И. Дикуса, О.О. Редкозубовой, С.П. Ющенко (Институт прикладной физики АН РМ), Л. Криксунова, Д. Харриса (BMC Ind. Inc., США) «Микро- и макрораспределение тока и скоростей анодного растворения в условиях электрохимической микрообработки при наличии искусственной изоляции (масок)» был представлен проф. А.И. Дикусаром. Показано, что независимо от вида микрораспределения (распределения скоростей растворения в полости) макрораспределение определяется в основном первичным распределением тока. Установлена определяющая роль эффектов ионного массопереноса (третичного распределения тока) в микрораспределении скоростей растворения в полости и повышения локализации травления.

Следует отметить, что тенденция развития теории и технологии микрообработки (в частности, электрохимической) является одной из основных в современной электрохимической размерной обработке. Ряд работ, выполненных в ТГУ под руководством проф. Сундукова В.К. посвящен различным вариантам электрохимической размерной микрообработки, что нашло отражение в докладах конференции (электрохимическое микроформирование тел вращения, электрохимическое разделение зонда, электрохимическое утонение проволоки и др.). В докладе проф. А.В. Введенского и О.А. Козадева (Воронежский госуниверситет) были показаны особенности влияния нестационарного концентрационного поля, обусловленного различным видом микрошероховатости поверхности на токовые транзиенты (зависимости ток – время). Большой интерес вызвал стендовый доклад С.И. Захаркина (Тульский ГУ) «Исследование процесса размерной электрохимической обработки при сверхмалых межэлектродных зазорах», в котором были представлены результаты моделирования и экспериментального исследования электрохимического формообразования на межэлектродных зазорах, величина которых сравнима с показателями шероховатости поверхности.

В докладе проф. Н.А. Амирхановой с сотрудниками (УГАТУ, г. Уфа) были представлены интересные экспериментальные материалы различного влияния крупнозернистой и ультрамелкозернистой структуры меди на некоторые технологические показатели ЭХРО.

Из работ секции «Высокоэнергетические методы обработки материалов» следует отметить работы Гайдукова Ю.Н. (Тульский ГУ) «Газодинамические процессы при лазерной обработке неметаллических материалов», проф. В.В. Любимова и др. (Тульский ГУ) «Исследование физико-механических свойств покрытий при МДО титанового сплава BT1 - 0» и др.

На секции, посвященной нетрадиционным применениям электротехнологии, интерес вызвали работы проф. Любимова В.В., проф. Сундукова В.К. и др. (Тульский ГУ) «Исследование функциональных свойств материалов с памятью формы, применяемых в медицинской технике», доклад Ю.Н. Шалимова (Воронежский технический университет) «Нетрадиционные технологии восстановления деталей машин» и др.

В заключение следует отметить хорошую организацию конференции, в чем немалая заслуга Оргкомитета во главе с заслуженным деятелем науки РФ, проф. В.В. Любимовым. В памяти участников прошедшая конференция останется как одна из вех в их научной деятельности, способствующая плодотворному обмену мнениями и получению принципиально новой информации в различных областях электротехнологии.

А.И. Дикусар