

А.В. Семенчук, И.И. Сафронов

О ЗАКОНЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

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

Качество покрытия детали материалом электрода при электроискровом легировании определяется рядом параметров процесса: энергетических (емкостью конденсатора и напряжением его зарядки), механических (виброударной скоростью и углом удара электрода о деталь), физико-химических свойств электродных материалов, состава и состояния межэлектродной среды.

При разработке новых типов технологических установок для легирования необходимо прогнозировать ожидаемые параметры покрытия: макро- и микрогеометрию нанесенного слоя, его микротвердость, физико-химический состав и эксплуатационные свойства, что вызывает необходимость моделирования процессов в электроискровом промежутке на стадии проектирования установок.

В настоящее время при теоретическом анализе и расчете процессов в электроискровом промежутке используют детерминированные модели, в которых полагают наличие жесткой функциональной причинно-следственной связи между различными параметрами процессов. Однако во многих случаях параметры имеют значительный разброс (табл. 1). При этом детерминированные модели недостаточно адекватно отражают состояние процесса и должны быть заменены статистическими (индетерминированными).

Одним из перспективных способов реализации статистического моделирования является метод Монте-Карло, который предусматривает три этапа: 1 – генерирование вектора входных параметров с заданным законом распределения; 2 – нахождение по полученному вектору входных параметров функционально связанного с ним вектора выходных параметров; 3 – обработка полученного множества векторов выходных параметров методами математической статистики [1].

Осуществление первого этапа (генерации входного вектора) предполагает, что закон распределения генерируемого вектора определен.

О статистическом характере некоторых величин неоднократно упоминалось как нами, так и другими авторами. Так, в табл. 1 [2] приведены данные распределения пробивного расстояния при фиксированном пробивном напряжении для различных состояний электродных материалов и межэлектродной среды. Закон распределения в упомянутой работе не приводится. Анализ этих данных, проведенный нами при помощи критерия Пирсона [3], показал, что закон распределения пробивного расстояния d логнормален [4]:

$$f(d) = (\sqrt{2\pi}d\sigma)^{-1} \exp\left[-0,5(\ln d - \ln a)^2 / \sigma^2\right] \text{ при } d > 0. \quad (1)$$

или, что то же самое

$$f(y) = (\sqrt{2\pi}\sigma)^{-1} \exp\left[-0,5(y - m)^2 / \sigma^2\right], \quad (2)$$

Таблица 1. Количество пробоев при 100 испытаниях МЭП 1–10 мкм и при 25 испытаниях 0,1–1,0 мкм [2]

| d, мкм | А | | Б | |
|-----------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| | Обычный воздух | Загрязненный воздух | Обычный воздух | Загрязненный воздух |
| 10 | 5 | 12 | – | – |
| 10-9 | 0 | 3 | 16 | 24 |
| 9-8 | 1 | 4 | 5 | 6 |
| 8-7 | 0 | 7 | 7 | 9 |
| 7-6 | 1 | 9 | 9 | 13 |
| 6-5 | 1 | 10 | 12 | 10 |
| 5-4 | 0 | 7 | 9 | 7 |
| 4-3 | 2 | 6 | 10 | 9 |
| 3-2 | 1 | 4 | 8 | 6 |
| 2-1 | 3 | 5 | 5 | 3 |
| 1 | 86 | 33 | 19 | 13 |

| d, мкм | А | | | | Б | | | |
|-----------|-------------|----------------------------|-------------------|--------------------------|-------------|----------------------------|-------------------|--------------------------|
| | Ва- куум | Очищен- ный воз- дух | Обычный воздух | Загрязнен- ный воздух | Ва- куум | Очищен- ный воз- дух | Обычный воздух | Загрязнен- ный воздух |
| 1,0-0,9 | 2 | 3 | 5 | 16 | 22 | 22 | 23 | 24 |
| 0,9-0,8 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,8-0,7 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 0,7-0,6 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 0,6-0,5 | 2 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 0,5-0,4 | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0,4-0,3 | 2 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,3-0,2 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2-0,1 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 11 | 10 | 7 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 |

Примечания: А – медные электроды, которые обрабатывались предварительным воздействием разрядов для получения заглаженной оплавленной поверхности; Б – электроды, поверхность которых перед каждым испытанием зачищалась наждачной бумагой.

где

$$Y = \ln d, m = \ln a. \quad (3)$$

Однако из-за ограниченности представленного в [2] материала сделано это с невысокой достоверностью (уровень значимости $\varepsilon = 0,3$). Дополнительный анализ полученных нами экспериментальных данных позволил довести уровень до $\varepsilon = 0,05$.

Воздух очищали, пропуская через фильтр, заполненный очищенной стеклянной ватой. Искусственное загрязнение проводилось частицами дыма. Вакуум – $(10^{-3}-10^{-2}) \cdot 1,3$ Па, $U = 100$ В.

Исследование закона распределения пробивного расстояния при фиксированном пробивном напряжении производилось на экспериментальной установке, состоящей из двух сближающихся микрометрическим винтом электродов, к которым подводилось напряжение 200 В от предварительно заряженного конденсатора малой емкости (0,01 мкФ).

Момент пробоя определялся при помощи электростатического вольтметра С-50/4, пробивное расстояние – по показаниям микрометрического винта. Объем выборки равнялся 2000.

Приведенные в литературе [5] данные о нормальном законе распределения пробивного расстояния при больших напряжениях ($U \geq 30$ кВ), объясняются тем, что при $\ln a \gg \sigma$ и $\sigma \rightarrow 0$ логнормальное распределение вырождается в нормальное с параметрами $m_H = a$, $\sigma_H = a$, в чем нетрудно убедиться при помощи предельного перехода $\sigma \rightarrow 0$ в выражении (1). Строго говоря, распределение не может быть нормальным и при больших значениях пробивного расстояния, так как нормальное распределение определено на интервале $-\infty < d < \infty$, а отрицательные значения пробивного расстояния противоречат физическому смыслу процесса. Сказанное подтверждает

логнормальность распределения и при больших пробивных расстояниях, а используемый в этом случае нормальный закон является лишь вырожденной формой логнормального. При малых же пробивных расстояниях меняется характер пробоя, который перестает быть таундсендовским и становится автоэлектронным или взрывным [6], вследствие чего нормальный закон распределения становится неприемлемым, и требуется его замена более общим логнормальным.

При исследовании энергетических параметров эродирующих импульсов отмечался их значительный статистический разброс, особенно при использовании неразобренных релаксационных генераторов [6]. Для примера в табл. 2 приведены данные осциллографирования импульсного тока установки ЭФИ-10.

Таблица 2. Относительные разбросы напряжений и энергий импульсов установки ЭФИ-10

| Режим | $I_{p,cp}$, А | U_c , В | k_{II} | E , В | $k_{B,max}$ | k_A | $k_{A,max}$ |
|-------|----------------|-----------|----------|---------|-------------|-------|-------------|
| 1 | 0,5–0,7 | 11,5–6,7 | 1,7 | 15 | 2,23 | 2,89 | 4,97 |
| 2 | 0,6–1,2 | 10,8–8,2 | 2,05 | 25 | 3,04 | 4,2 | 9,24 |
| 3 | 1,2–1,5 | 27–16 | 1,68 | 45 | 2,81 | 2,82 | 7,89 |
| 4 | 1,5–2,0 | 45–28 | 1,60 | 75 | 2,67 | 2,56 | 7,12 |
| 5 | 2,0–2,5 | 58–25 | 2,32 | 140 | 5,60 | 5,38 | 31,36 |
| 6 | 2,0–2,5 | 120–86 | 1,39 | 200 | 2,32 | 1,93 | 5,38 |

Измерения проводились с настройкой вибратора в соответствии с номинальными значениями средних токов установки, так что на каждом режиме их величины изменялись от I_{min} до I_{max} (паспортные значения). В упомянутой работе [6] величина относительных разбросов параметров напряжения k_A и энергии k_B оценивалась при помощи коэффициентов

$$k_B = U_{max} / U_{min}, \quad k_A = A_{max} / A_{min}, \quad (4)$$

$$k_{B,max} = E / U_{min}, \quad k_{A,max} = A_E / A_{min}, \quad (5)$$

где E – ЭДС (напряжение холостого хода); $A_E = 0,5 \cdot CE^2$.

Как следует из данных табл. 2, энергии импульсов тока для различных режимов обработки могут отличаться от 5 до 31 раза.

Более поздние проведенные нами исследования показали, что и законы распределения энергетических параметров эродирующих импульсов также носят логнормальный характер.

В работах [7, 8] нами исследовалось влияние виброударной скорости, задаваемой углом отклонения маятникового механизма, на геометрические размеры лунок, оставляемых на детали единичными искровыми разрядами, при фиксированных энергетических параметрах (емкости конденсатора 100 мкФ и напряжения его зарядки 200 В) последних, соответственно при прямом и косом ударах электрода (ВК8) о деталь (сталь 45). При прямом ударе форма лунок была круглая, при косом – эллиптическая с сильно коррелированными осями эллипса ($\rho=0,8-0,9$).

Закон распределения полуосей X , Y эллипсов лунок отдельных разрядов [4] является двумерным логнормальным, имеющим в приведенном к каноническому виду плотность вероятностей

$$f(\ln X, \ln Y) = \frac{1}{2\pi\sigma_a\sigma_b} \exp \left[-\frac{(\ln X - \ln a)^2}{2\sigma_a^2} - \frac{(\ln Y - \ln b)^2}{2\sigma_b^2} \right], \quad (6)$$

где σ_a , σ_b – среднеквадратичные отклонения логарифмически преобразованных величин; a , b – медианы распределений большой и малой полуосей эллипса, являющиеся функцией виброударной скорости и угла удара электрода о деталь и изображенные на рис. 1 соответственно сплошной и штриховой линиями. Коэффициенты вариации γ одинаковы для обеих полуосей эллипса и равны отношению их среднеквадратичных отклонений σ'_a , σ'_b к медианам a , b . При изменении угла наклона образца γ менялся в малой степени, и его можно считать функцией только модуля виброударной скорости, изображенной на рис. 1 штрих пунктирной линией.

Совпадение эмпирического закона распределения с теоретическим двумерным логнормальным доказано в специально проведенном эксперименте с расширенной выборкой ($n=2000$) для виброударной скорости $V_0=2$ м/с и угла наклона $\alpha=45^0$ при помощи критерия Пирсона. При прямом ударе электрода ($\alpha=90^0$) двумерное распределение (6) вырождается в одномерное (2).

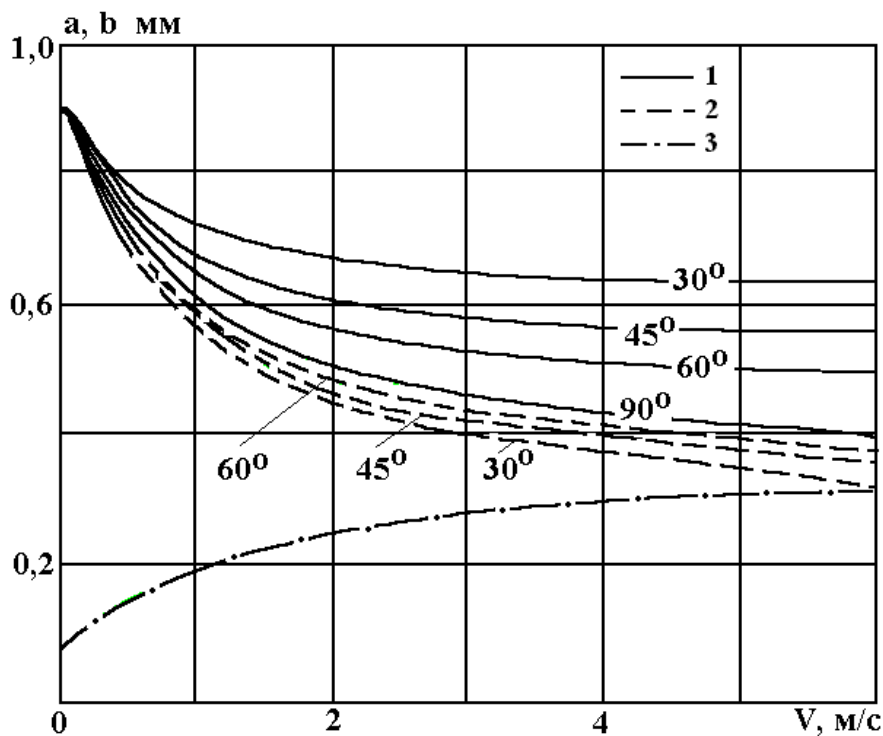


Рис. 1. Зависимость медиан полуосей эллипса лунок единичного разряда от виброударной скорости: 1 – большая полуось; 2 – малая полуось; 3 – коэффициент вариации γ .

Двухмерный логнормальный закон распределения геометрических размеров лунок (диаметра и глубины) единичных разрядов отмечался и при размерной обработке стальных деталей медным электродом [9]. В отличие от наших исследований эллипсности лунок в плане не наблюдалось, что дополнительно указывает на ее специфичность, связанную с наличием виброударного процесса с косым ударом электрода. Отмечался также логнормальный характер распределения глубины лунки. Коэффициент $K_h=r/h$, равный отношению радиуса лунки r к ее глубине h , в зависимости от энергетических параметров искровых разрядов, физико-химических свойств материалов электродов и других факторов изменялся в большинстве случаев от 4,5 до 5,5 (реже до 7,5) раз со средним значением 5. По другим данным диапазон его изменения был более широким: $K_h=5-12$ [10], $K_h=5-6$ при размерной обработке алюминия, $K_h=6-18$ – стали [11].

Из сопоставления наших данных [8] с данными [9] нетрудно заключить, что с учетом глубины лунка единичного разряда при косом ударе должна иметь форму трехосного эллипсоида, а закон распределения его полуосей должен быть трехмерным логнормальным.

В работе [12] приведены данные распределения диаметра лунок единичного разряда в зависимости от физико-химических свойств материалов (электрод – ВК6М, деталь – сталь Р6М5 и 9ХС), состава среды (кислород, углекислый газ, воздух) и энергии разряда (0,022 Дж, 0,09 Дж, 0,25 Дж). Для примера приведем заимствованные из данной работы кривые распределений диаметров (рис. 2, сплошные линии) при легировании детали из стали 9ХС электродом из ВК6М в углекислом газе при упомянутых энергиях разряда. Хотя авторами закон распределения не приводится, качественно хорошо просматривается его логнормальный характер: положительная асимметрия, уменьшающаяся при смещении моды вправо. Для количественного подтверждения данной гипотезы, прологарифмировав выражение (2) и введя обозначения

$$\ln(f(Y)) = p(Y), \quad \ln(2\pi) = A, \quad 1/\sigma = \alpha, \quad m/\sigma = \beta, \quad (7)$$

получим

$$p(Y) = -A + \ln \alpha - 0,5(\alpha Y - \beta)^2. \quad (8)$$

Прологарифмируем экспериментальное распределение логарифма диаметров лунок $\varphi(Y)$, определенное на интервале $g < Y < h$ ($-\infty < g < h < \infty$), и введем обозначение

$$\ln(\varphi(Y)) = q(Y). \quad (9)$$

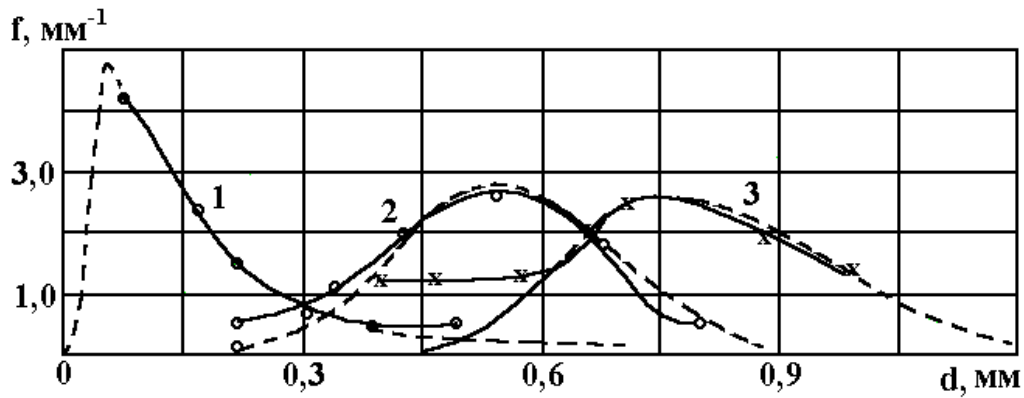


Рис. 2. Распределение диаметров лунок единичного разряда при легировании стали 9ХС электродом из ВК6М в углекислом газе при энергиях импульсов 0,022 Дж; 0,09 Дж и 0,25 Дж.

Применив к выражениям (7), (8) метод наименьших квадратов, получим минимизируемый функционал

$$S = \int_g^h [q(Y) - p(Y)]^2 dY = \int_g^h [q(Y) + A - \ln \alpha + 0,5(\alpha Y - \beta)^2]^2 dY, \quad (10)$$

минимум которого найдем гибридным методом [13]: приближенным (сходящихся интервалов) по α и аналитическим по β , приводящим при каждом фиксированном значении α к решению кубического уравнения

$$\beta^3 - 1,5\beta^2\alpha(g+h) + \beta \left[\alpha^2(g^2 + gh + h^2) - 2(\ln \alpha - A) + \frac{2}{h-g} \int_g^h d(Y) dY \right] - 0,25\alpha^3(g+h)(g^2 + h^2) + \alpha(g+h)(\ln \alpha - A) - \frac{2\alpha}{h-g} \int_g^h Y \cdot q(Y) \cdot dY = 0. \quad (11)$$

Переходя от параметров α и β при помощи выражений (7) и (3) к исходным параметрам d и $f(d)$, построим графики логнормального распределения (1) (рис. 2, штрих пунктирные линии). Из рис. 2 видно удовлетворительное совпадение экспериментального и теоретического логнормальных распределений. Мерой их расхождения является значение функционала (10). Аналогичные результаты дает анализ и других распределений из работы [12].

Таким образом, на основании рассмотрения наших данных и данных других авторов можно заключить, что логнормальный закон распределения, одно- и двухмерный, является характерным для электроискрового легирования. Он описывает распределения пробивного расстояния при фиксированном пробивном напряжении, напряжения и энергии электроискровых импульсов, геометрических размеров лунок единичных разрядов. Параметры распределений определяются рядом факторов: энергетических (емкостью конденсатора и напряжением его зарядки), механических (виброударной скоростью и углом удара электрода о деталь), физико-химических свойств электродных материалов, состава и состояния межэлектродной среды.

Использование параметров распределений при статистическом моделировании процессов в электроискровом промежутке позволяет обеспечить адекватность отражения их состояния, что приводит к улучшению технологических показателей и сокращению сроков разработки новых установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенчук А.В., Бортник М.И. Использование метода Монте-Карло при прогнозировании качества изделий // Алгоритмы экономических процессов. Кишинев, 1988. С. 97–101.
2. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985.
3. Венцель Е.С. Теория вероятностей. М., 1968.
4. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. М., 1985.
5. Электротехнический справочник. Изд. 5. М., 1974. Т. 1.

6. *Фурсов С.П., Пармонов А.М., Добында И.В., Семенчук А.В.* Источники питания для электроискрового легирования. Изд.2. Кишинев, 1983.
7. *Семенчук А.В.* Влияние виброударной скорости на параметры электроискрового легирования // Прогрессивные методы электрохимической и электрофизической обработки материалов. Уфа, 1979. С. 162–163.
8. *Сафронов И.И., Семенчук А.В., Джигун О.А., Цуркан И.В.* Влияние виброударной скорости при косом ударе на параметры электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 56–58.
9. *Фотеев Н.К.* Технология электроэрозионной обработки. М., 1980.
10. *Золотых Б.Н.* Основные вопросы теории электрической эрозии в импульсном разряде в жидкой среде. Автореф. докт. дис. М., 1968.
11. *Зингерман А.С., Каплан Д.А.* Зависимость электрической эрозии катода от длины разрядного канала // Журнал теоретической физики. 1959. Т. 29. № 7.
12. *Ким В.А., Кортаев Д.Н.* Газовая среда – как фактор управления эрозионным процессом при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1998. № 3–4. С. 37–43.
13. *Сафронов И.И., Семенчук А.В., Цуркан И.В., Фотеев В.В.* Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя. Кишинев, 1999.

Поступила 15.12.99

Summary

There is well seen from our facts and literary dates, that the lognormal law of distribution – one – and multi-measured is the characteristic to electric sparkle installation. It describes the distribution of the stroked distance with the fixed and stroked tension, tension and energy of the electric sparkle impulses, the holes geometrical measures of the single discharges. The distributions parameters are formed by some factors: energetical (the condenser volume and the strain of its charge), mechanical (the speed and angle of the materials of electrode against the detail), phisico-chemical features of the materials of electrodes, the compositions and state interelectrodes environment.

В.А. Тимощенко

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ НАНЕСЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА РАБОЧИЕ ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВ ДЛЯ ГОРЯЧЕЙ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКИ

г. Кишинев, Республика Молдова

Устойчивая работа штампов для горячей объемной штамповки может быть обеспечена при соответствии функционального назначения рабочих поверхностей гравюры штампа реальным условиям их работы. При этом важно обеспечить локальные оптимальные условия взаимодействия поверхностей с деформируемым металлом. Поэтому на основе оценки условий в зоне взаимодействия гравюры ручья штампа и деформируемой заготовки следует выявить участки рабочих поверхностей, свойства которых требуют изменения.

Основными причинами выхода из строя штампов для горячей объемной штамповки являются: разрушение или аварийная поломка, абразивный и адгезионный износ, разгарные трещины, смятие. Виды износа проявляются в локальных зонах гравюры штампа в зависимости от действующих на рабочую поверхность давления, теплового потока, от свойств и скорости течения по ней деформи-

руемого металла и др. В целом причины выбраковки штампов разнообразны и для их определения в реальной ситуации необходим комплексный анализ процесса штамповки. При этом особое внимание следует обратить на анализ эпюр давлений, температурного поля в пограничных слоях, распределения скоростей течения деформируемого металла по поверхностям гравюры и его действительных свойств в характерных зонах.

Анализ процессов штамповки с использованием метода линий скольжения [1] позволяет лучшим образом выявить характер и особенности распределения удельных усилий, зон с повышенной температурой. На эпюре давлений особый интерес представляют зоны, где давление достигает предельной для реализующихся условий величины $q > q_{пр}$ или резко возрастает $dq_2/dx \gg dq_1/dx$. В отдельных зонах локальное силовое воздействие может быть определяющим на процесс изнашивания.

В зонах резкого изменения давления, как правило, температура металла заготовки получает приращение ΔT и здесь может быть, что $T_{заг} + \Delta T \geq T_{кр}$. На рис. 1 в качестве примера приведено поле линий скольжения на заключительной стадии штамповки поковки с резкими переходами. Здесь зачернены зоны интенсивной локальной деформации, сопровождающейся дополнительным разогревом заготовки вследствие выделения тепла в узких прослойках и контактирующих зон штампа. В этих зонах поверхности штампа наиболее вероятно адгезионное изнашивание и появление разгарных трещин, борозд на поверхности ручья.

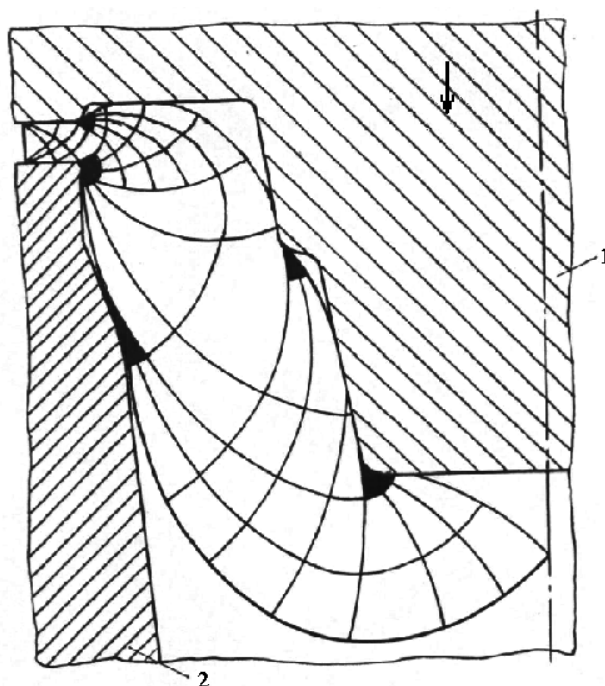


Рис. 1. Поле линий скольжения на заключительной стадии штамповки.
1, 2 – верхняя подвижная и нижняя части штампа.

Поскольку условия на рабочих поверхностях переменны, то только избирательным нанесением покрытий можно обеспечить их высокую износостойкость. Эффективность упрочняющих покрытий будет обеспечена в результате решения двуединой задачи: обеспечение высокой несущей способности поверхностного слоя и предотвращение или снижение интенсивности адгезионного схватывания взаимодействующих в процессе работы поверхностей [2]. В таком случае защитное покрытие должно включать вещества, противостоящие действию высоких температур и давлений.

Решение обеих задач обеспечивали нанесением покрытий электроэрозионным легированием. На рис. 2 показаны элементы рабочих частей некоторых штампов из стали 5ХНМ для штамповки поволоков из сталей 14ХНЗМА и 20ХНЗА на кривошипных горячештамповочных прессах в условиях Дрогобычского долотного завода (Украина). В ручье для окончательной штамповки “лапы” (рис. 2,а) интенсивно изнашивались поверхности “зуба” и облойных мостиков вследствие смятия, оплавления, формирования глубоких борозд и появления разгарных трещин. В штампе для штам-

повки “шарошки” интенсивному изнашиванию подвержены выпуклые поверхности “штыря” (рис. 2,б). Здесь преобладали разгарные трещины.

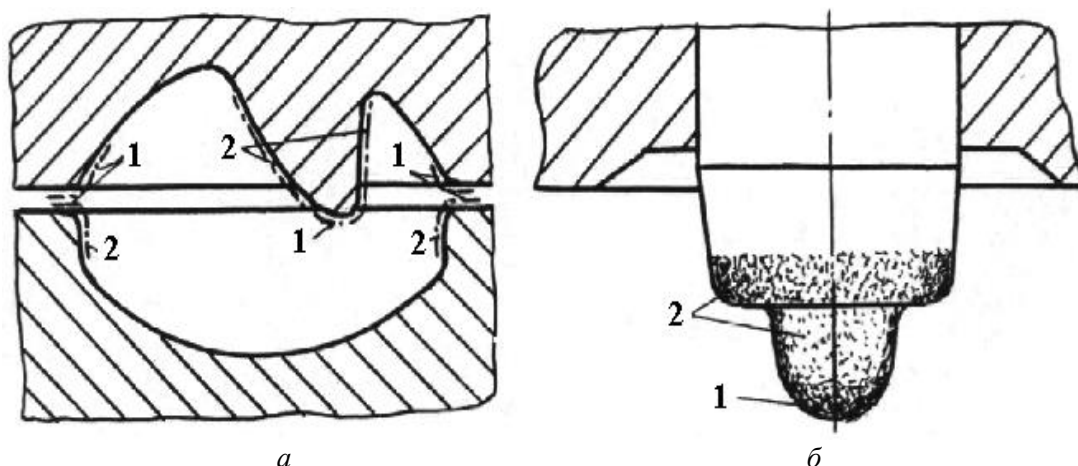


Рис. 2. Элементы рабочих частей штампов для объемной штамповки

В зависимости от зоны ручья и характера взаимодействия деформируемого металла с его поверхностью назначали материал электродов, количество слоев и рабочий ток легирования на установке Элитрон-52Б. На поверхности “зуба” (рис. 2,а) выделено две зоны, легирование которых проводилось при различных режимах в соответствии с эпюрой давлений, интенсивностью деформаций и характером течения металла: в зоне 1 сила тока составляла 80 А, в зоне 2—12 А. Поверхности облойного мостика легировали при $I = 80$ А в верхней и нижней части (1) и $I = 12$ А нижней части штампа (2). На поверхность “штыря” (рис. 2,б) наносили покрытие при $I = 30$ А в зоне 1 и $I = 12$ А в зонах 2. В качестве электродов использовали твердый сплав Т15К6. В зонах 1, подверженных разгару, наносили второй слой хромовым электродом при силе тока $I = 6$ А.

На рис. 3 показан штамп для штамповки “шарошки” бурильного инструмента и выделены зоны рабочих поверхностей, на которые наносили износостойкие покрытия. Радиусные выступы в нижней части 2 упрочняли твердым сплавом ВК8 при $I = 12$ А, а поверхности “штыря” 1, как сказано выше.

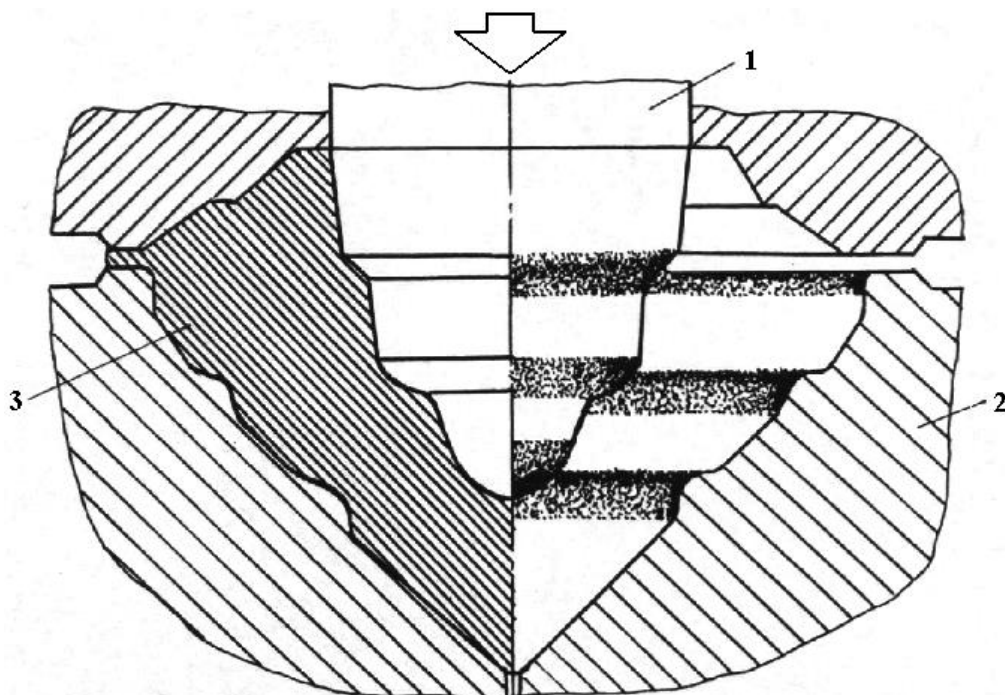


Рис. 3. Зоны нанесения упрочняющих покрытий на рабочие части штампа для штамповки “шарошки”.

1 – штырь; 2 – нижняя часть штампа; 3 – поковка.

Избирательное нанесение износостойких покрытий обеспечивало выравнивание интенсивности изнашивания рабочих поверхностей и резкое увеличение срока службы между ремонтами: в 2 раза штампа для “лапы” и в 4 раза – для “шарошки”.

Выводы

Определяющими причинами характерных видов износа в отдельных зонах рабочих поверхностей штампа являются истинные давления, температура, скорости скольжения деформируемого металла по поверхностям ручья, характеристики металлов заготовки и штампа в реальных условиях штамповки.

Материалы электродов и режимы избирательного нанесения износостойких покрытий методом электроэрозионного легирования, обеспечивающих равномерное по всей поверхности и менее интенсивное их изнашивание, назначали с учетом реальных условий взаимодействия деформируемого металла с поверхностями штампа. Избирательным нанесением износостойких покрытий на рабочие поверхности штампов в условиях Дрогобычского долотного завода обеспечено повышение их ресурса в 2–4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимощенко В.А. Развитие ресурсосберегающих технологий объемной штамповки // Кузнечно-штамповочное производство. 1994. № 6. С. 10–13.
2. Тимощенко В.А. Пластическое взаимодействие деформируемой заготовки и выступов шероховатой поверхности инструмента // Трение и износ. 1994. Т. 15. № 3. С. 440–445.

Поступила 17.12.99

Summary

It is shown that the appearance of characteristic types of wear on the separate zones on working surfaces of dies for hot drop forging is determined by real pressure values, boundary layer temperatures, deformed metal flow speed distribution on the due engraving surfaces and real values of local metal properties of forge stock and die in real conditions of forging. The zones for wear resistant coating as well as electrode material type and conditions of electroerosion alloying were selected considering the peculiarities of deformed metal and die surfaces interactions. The uniform and less intensive wear was provided on the all working surfaces of die. Under industrial conditions the service life of die for forging of forged pieces of complicated form has been increased by 2–4 times.

Ю.К. Стишков, М.А. Павлейно

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕМАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ЭГД-ТЕЧЕНИЙ

*НИИ Радиофизики Санкт-Петербургского государственного университета,
ул. Ульяновская, д.1, г. Санкт-Петербург, 198904, Россия*

Методы визуализации ЭГД-течений

Для исследования поля скоростей в гидродинамике часто используют различные методы визуализации течений. Визуализация ЭГД-течений представляет непростую задачу, так как слабопроводящие жидкости очень чувствительны к загрязнениям. Этот метод сталкивается с рядом трудностей. ЭГД-течения существуют в условиях высоких электрических полей, напряженностью порядка десятков киловольт на сантиметр, и электрические характеристики материала, из которого сделана метка, имеют большое значение. Если электрическая проводимость метки выше проводимости исследуемой жидкости, то под действием электрического поля метка приобретет электрический заряд, отличный от заряда окружающей жидкости, и ее скорость будет отличаться от скорости жидкости. Различие диэлектрических характеристик взвешенных частиц и окружающей жидкости приводит к тому, что в сильно неоднородном поле частицы также будут двигаться относительно жидкости. Все это существенно затрудняет наблюдение ЭГД-течений. В последнее время в ряде работ предложены методы визуализации ЭГД-течений, подобные методу визуализирующих включений [1]. Они заключаются в том, что в исследуемой жидкости растворяется жидкое диэлектрическое флюоресцирующее вещество (в малых количествах). Авторы утверждают, что добавление этого вещества практически не изменяет электрических свойств жидкости (диэлектрическая проницаемость остается постоянной, а электрическая проводимость исходной жидкости увеличивается незначительно). С помощью такого жидкого самосветящегося диэлектрика авторам удалось наблюдать линии тока электрогидродинамического течения. Основным недостатком этого способа заключается в том, что с течением времени флюоресцирующий растворитель вследствие перемещения и диффузии равномерно заполняет весь объем исследуемой жидкости – изначально четкие линии тока «расползаются». Следовательно, его можно использовать лишь ограниченное время. Вторым недостатком является то, что с помощью этого метода невозможно измерить скорости ЭГД-течения. В работе [2] при помощи современной видеоаппаратуры и специальных компьютерных программ получено изображение течения для масла с различной вязкостью и при различных напряженностях поля. На основе полученных данных делаются некоторые качественные выводы о структуре ЭГД-течения. В СПбГУ на протяжении многих лет для количественного исследования поля скоростей ЭГД-течений применяются мелкие газовые пузырьки [3]. Пузырьки не электризуются даже в сильно неоднородных электрических полях, а следовательно, не испытывают действия кулоновской силы. Действие диэлектрофоретической силы проявляется лишь в сильно неоднородных электрических полях и в реальных условиях ощущается весьма слабо. Основной причиной движения пузырьков является ЭГД-течение, что позволяет использовать их для измерения скорости течения. С помощью этого метода регистрируется общая картина течения, а при использовании импульсной подсветки можно измерить распределение скорости ЭГД-течения в межэлектродном промежутке.

Исследование поведения газовых пузырьков показало, что относительная погрешность в измерении скорости ЭГД-течения, обусловленная индивидуальным движением пузырьков, как правило, не превышает 5–10%. Этот эффект связан с наличием приэлектродных слоев повышенной напряженности, исключающих возможность прямого контакта с поверхностью электрода при условии введения пузырька воздуха в объем жидкости. Кроме того, если газовые пузырьки вводить в жидкость при помощи капилляров из изолирующего материала, то можно калибровать метки по размерам; реализовать необходимую дозировку меток; вносить минимум загрязнений в жидкость; облегчается ввод и вывод меток из области наблюдения; сводятся к минимуму потери света, так как газовые пузырьки полностью его отражают.

Равномерное заполнение исследуемой области течения можно осуществить путем перемещения капилляра поперек потока жидкости. Эксперименты показали, что движением пузырьков, связанным с действием кулоновских и диэлектрофоретических сил в неоднородном электрическом поле, а также архимедовых сил при определенных условиях можно пренебречь. В определенном диапазоне скоростей они вносят незначительные искажения ЭГД-течений. Обычно скорость ЭГД-течения на два порядка выше, чем скорость смещения пузырька под действием выше перечисленных сил. Таким образом, пузырьки воздуха являются наиболее подходящим инструментом для визуализации ЭГД-течений.

Программные средства обработки фото и видеозаписи ЭГД-течений

Изображение ЭГД-течения, полученное методом визуализирующих пузырьков, обычно записывается на фотопленку или регистрируется на видеоленту при помощи видеокамеры и видеомагнитофона. На рис. 1 приведена типичная фотография (негатив) ЭГД-течения, полученная при импульсной подсветке в отраженном свете на черном фоне. Световые импульсы подсветки имели форму меандра, длительность светового импульса T равна длительности промежутка между соседними импульсами. Время фотографирования превышает $20T$.

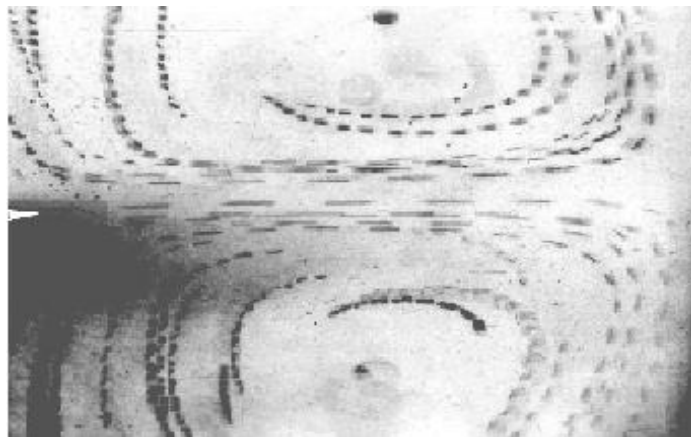


Рис. 1. Фотография ЭГД-течения.

Эксперимент поставлен в трансформаторном масле с примесью бутанола и ацетона, величина низковольтной проводимости 10^{-10} См/м, напряжение на электродах 10 кВ, межэлектродное расстояние 1 см. В качестве электродов использована система провод над плоскостью (на фотографии: провод слева, плоскость справа в виде вертикальной полосы). ЭГД-течение в подобной системе направлено от провода к плоскости и носит двумерный "плоский" характер. Пунктирные траектории на фотографии соответствуют линиям тока жидкости в различных областях поля скоростей ЭГД-течения. Для обработки фотографий ЭГД-течений авторами разработаны специальные пакеты программ, позволяющих с высокой точностью восстанавливать поля скоростей ЭГД-течений, проводить тестовую оценку достоверности полученной гидродинамической картины, строить поверхностные графики распределения скорости, карты линий уровня скорости, векторные поля скорости ЭГД-течений. Обработка состоит из нескольких этапов.

На начальном этапе фотография сканируется, выделяются отдельные траектории, маркируются начала и концы штрихов, определяется Y -координата центральной линии течения, координаты точек A и

B , где скорость течения равна нулю (центры завихрений), а также линии нулевой скорости, соответствующие поверхности электродов.

Далее определяются координаты маркирующих точек для выбранной линии тока. Путем вычисления промежутков между соседними точками определяются значения компонент скоростей V_x , V_y . В связи с тем, что в декартовой системе координат некоторые траектории не являются однозначными функциями координат и не допускают аппроксимации единой функцией, осуществляется переход в полярную систему координат, связанную с центрами завихрений A или B , в зависимости от места расположения траектории, и производится аппроксимация полученных данных методом наименьших квадратов – отрезками парабол (величина отрезков может варьироваться). При достижении требуемого качества аппроксимации производится переход в новую систему координат, связанную с расстоянием вдоль линии тока (см. рис. 2). Поскольку метод визуализации основан на наблюдении за отдельными движущимися частицами жидкости, переход в лагранжеву систему координат позволяет проводить обработку отдельных линий тока более точно, например, вычислять ускорение вдоль выделенной линии тока, проводить сопоставление геометрических и скоростных характеристик линий тока. На рис. 2 в качестве примера приведены одна из линий тока фотографии 1 (вверху), распределение исходной x -компоненты скорости и ускорения (внизу) вдоль линии тока. Расположение электродов показано на верхнем графике жирной стрелкой (лезвие) и сплошной линией (плоскость). Точки на графике соответствуют результатам обработки исходных экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Затем обрабатываемая линия тока разбивается на отрезки равной длины и в полученных, таким образом, точках определяются значения скорости V_x и V_y . На следующем этапе восстанавливается распределение ускорений вдоль линии тока путем вычисления приращений скорости на эквидистантных по времени отрезках, которыми являются исходные экспериментальные точки. Исходное распределение ускорений вдоль линии тока, также аппроксимируется по методу наименьших квадратов (см. рис. 2, внизу). Затем обрабатываемая линия тока вновь разбивается на отрезки равной длины и в полученных, таким образом, новых точках определяются значения приращений скорости dV_x и dV_y , значения которых делятся на соответствующие отрезки времени и приравниваются значениям ускорений в новых серединных точках. Эти значения приведены на рис.2, стрелками указано направление движения жидкости вдоль линии тока (вверху), начало отсчета на распределениях скорости и ускорение соответствует начальной точке выделенного участка линии тока. Как видно из рис. 2, X -компонента скорости сначала возрастает, затем имеется участок слабого изменения скорости, далее скорость падает. В соответствии с этим на графике x -компоненты ускорения наблюдаются положительная и отрицательная полуволны, причем торможение жидкости начинается еще в середине межэлектродного промежутка. В конце программы производится пересчет всех данных в исходную систему координат, связанную с неподвижными электродами. Для оценки погрешности обработки в конце программы приводятся следующие графики и рисунки: исходная и восстановленная траектории, то есть зависимость Y от X , зависимость X и Y от пройденного пути вдоль траектории, зависимость компонент скорости (V_x , V_y) и модули скорости, а также их восстановленных значений от пройденного пути вдоль траектории и распределений компонент скорости и ускорения в неподвижной системе координат. Аналогично обрабатываются все остальные линии тока, зарегистрированные на фотографии. Полученные данные объединяются. Получившееся при этом векторное поле называется исходным. Далее проводится интерполяция исходных данных на равномерной сетке. Шаг сетки выбирается в зависимости от нужд пользователя.

Результатами обработки исходной фотографии являются векторные поля скоростей и ускорений, карты линий уровня и поверхностные графики скоростей и ускорений, а также восстановленные линии тока течения и некоторые интегральные характеристики: расход жидкости вдоль произвольно выбранных линий тока жидкости.

Как уже отмечалось, ЭГД-течение, представленное на рис. 1, носит ламинарный, параллельно-струйный характер. Применительно к течениям такого рода интегральная форма закона сохранения вещества гласит: расход жидкости в любом сечении вдоль трубки тока постоянен. Напомним, что в случае плоского течения расход эквивалентен интегралу профиля скорости вдоль любых выбранных линий тока. Это положение используется в специальной программе для определения погрешности восстановления поля скоростей ЭГД-течения.

Результаты обработки и их анализ

На рис. 3 приведены исходное (вверху) и восстановленное (в середине) векторное поле скоростей и ускорений (внизу). По полю скоростей видно, что течение носит ламинарный, параллельно-струйный

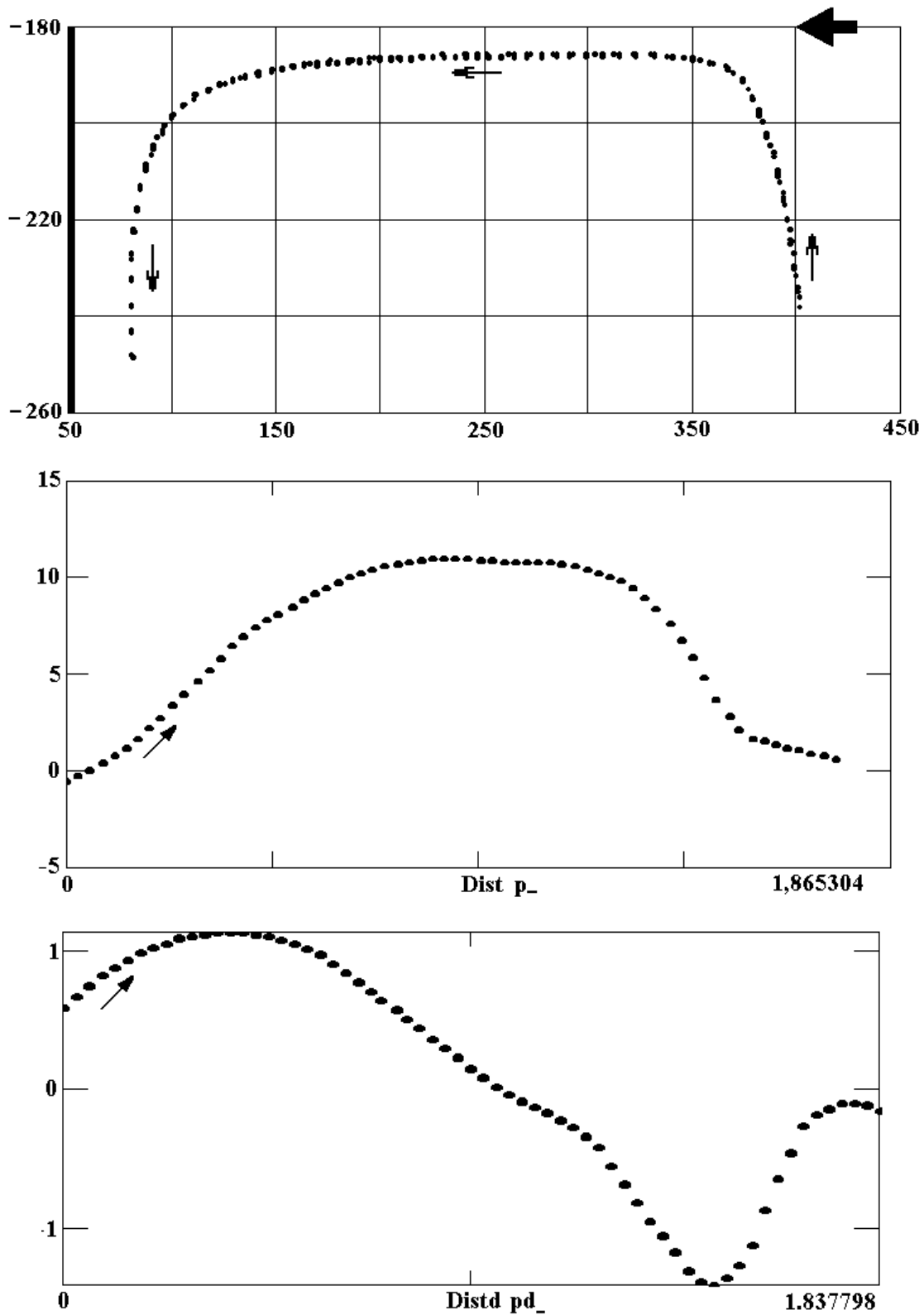


Рис. 2. Линия тока (вверху), распределение x -компоненты скорости и ускорения (внизу) вдоль линии тока.

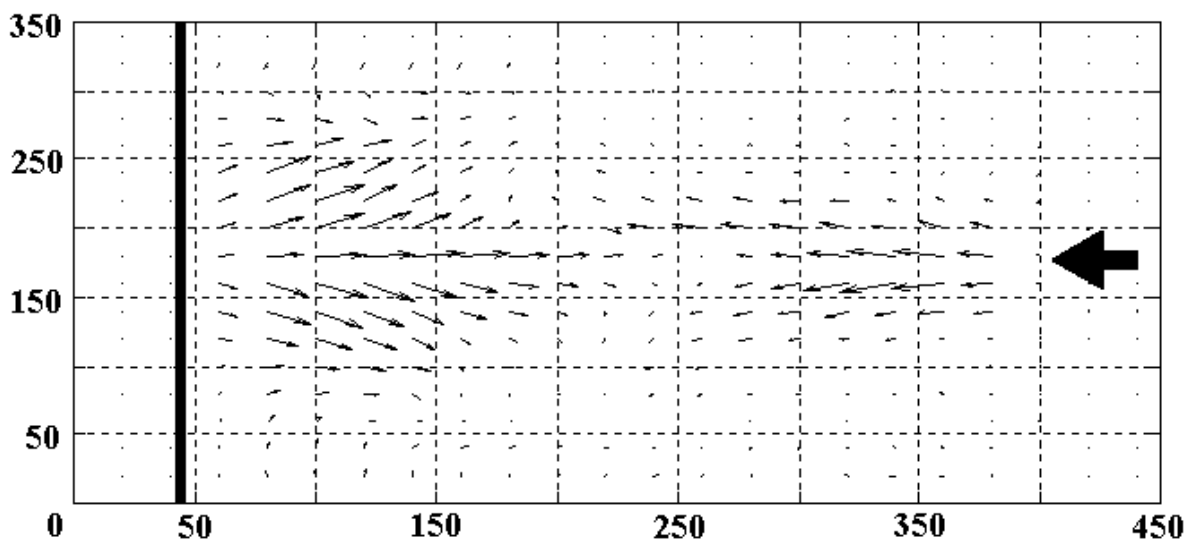
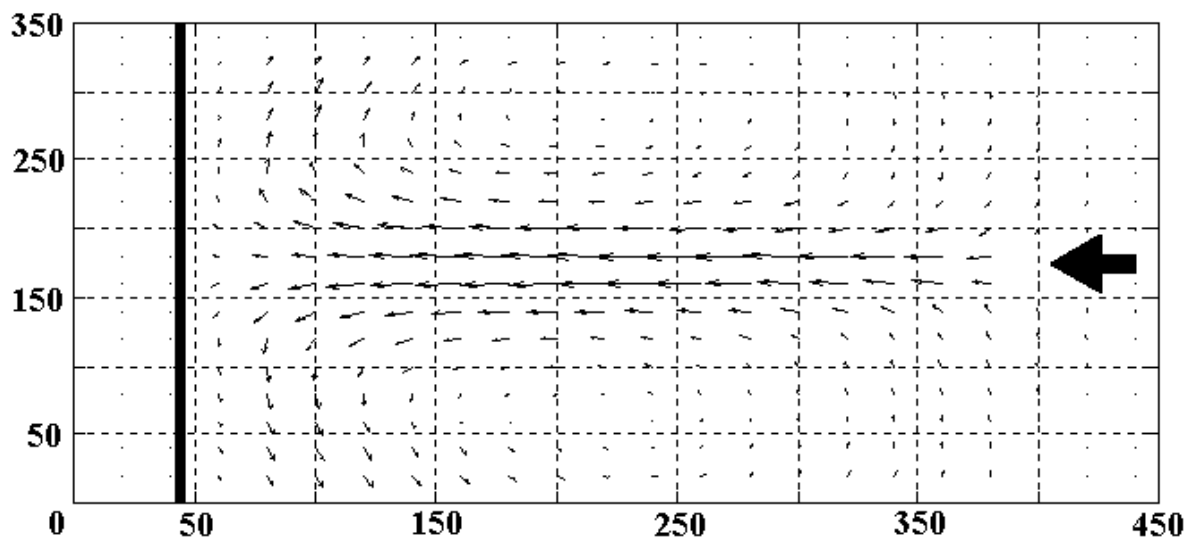
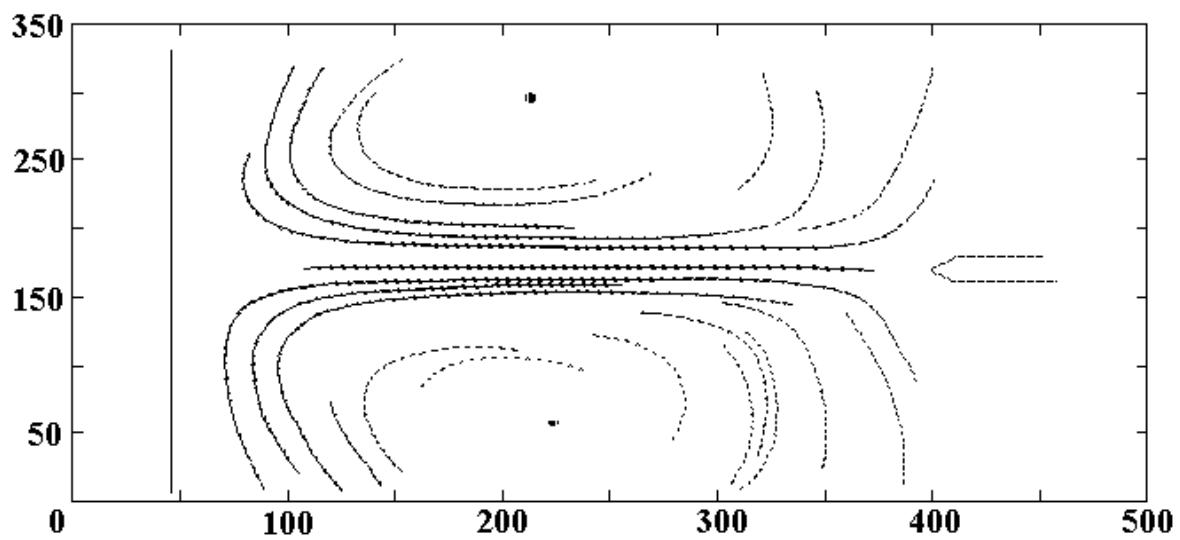


Рис. 3. Исходное (вверху) и восстановленные поля скоростей и ускорений (внизу).

характер, течение на большей части межэлектродного промежутка слабо изменяется. На рис. 4 и 5 приведены карты линий уровня и поверхностные графики скорости (вверху) и ускорения (внизу). Оценка относительной погрешности метода, проведенная путем вычисления расхода жидкости вдоль выбранных восстановленных линий тока, показала, что за исключением узких приэлектродных областей относительная погрешность не превышает 3–5%.

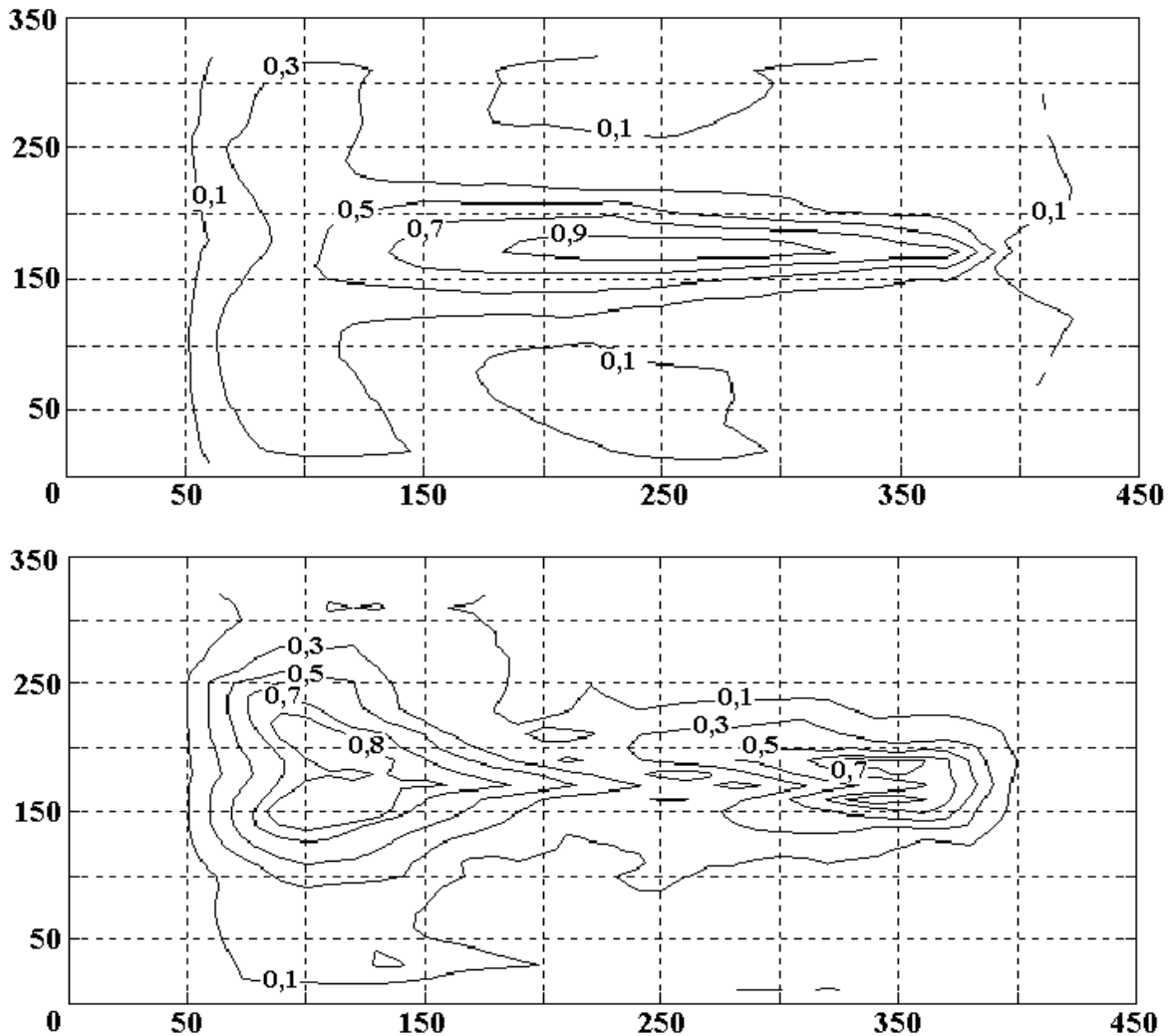


Рис. 4. Карты линий уровня скорости (вверху) и ускорения.

Анализ рис. 3–5 показывает, что зона интенсивного роста скорости находится в непосредственной близости к лезвиеобразному электроду, у противоэлектрода имеется зона торможения центральной струи ЭГД-течения. Область, занятую ЭГД-течением, можно условно разделить на несколько зон: в непосредственной близости к электроду имеется тонкий прилипший слой неподвижной жидкости (зона а). Этот слой имеет характерную толщину (десятые доли мм) и виден на некоторых фотографиях. В пределах этой зоны происходит инжекция электрического заряда в жидкость. Зона (b) – зона интенсивного ускорения жидкости электрическим полем хорошо видна на векторных полях скорости и ускорения, в пределах этой зоны происходит преобразование электрической энергии в энергию кинетическую. На поверхностном графике скоростей эта зона соответствует крутому лобовому склону, на поверхностном графике ускорений – левому горбу. Далее следует зона плавно изменяющегося течения (с). Эта зона, названная центральной струей ЭГД-течения, соответствует параллельно-струйной части течения, хорошо видной на фотографии течения, векторном поле скоростей и на карте линий уровня в виде вытянутых в направлении течения областей равного уровня скорости.

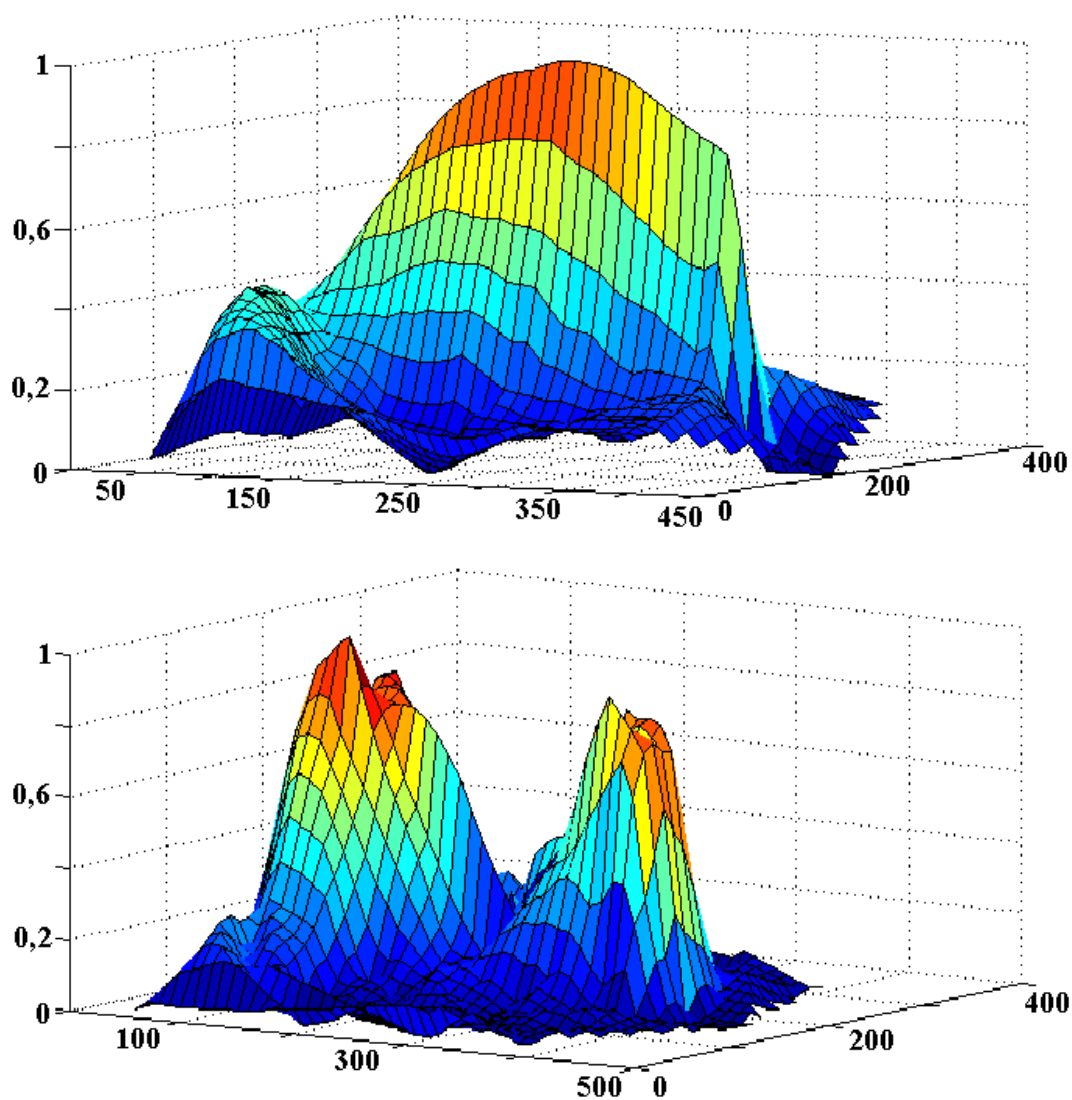


Рис. 5. Поверхностные графики скорости (вверху) и ускорения.

В пределах центральной струи течения ускорения незначительны. Далее следует зона (*d*) – торможения центральной струи ЭГД-течения у поверхности плоского противоиэлектрода, соответствующая заднему, более пологому склону поверхностного графика скорости и правому горбу поверхностного графика ускорений. Непосредственно к поверхности противоиэлектрода примыкает неподвижный приэлектродный слой жидкости. В пределах зоны (*d*) происходит резкое уменьшение модуля скорости течения, а также изменение направления течения, центральная струя раздваивается. Структура зоны (*d*) достаточно сложна. Как видно из векторного поля ускорений, торможение жидкости начинается еще в середине межэлектродного промежутка и здесь тормозящие силы направлены против течения. По мере раздвоения центральной струи направление действующих сил изменяется от противоположного направлению течению на коллинеарное ему, то есть в боковых струях жидкость также ускоряется. Это же показывают и графики распределений проекции ускорения на направление линии тока. Таким образом, плотность кинетической энергии жидкости резко падает, что хорошо видно из поверхностного графика скорости (см. рис. 3). Поскольку движущими силами ЭГД-течения являются кулоновские силы $f = \rho E$, а направление электрического поля в пределах центральной струи не может измениться на обратное, то торможение жидкости может происходить только в результате действия вязких сил. Однако наряду с этим необходимо предположить, что в пределах центральной струи резко падает плотность электрического заряда жидкости. Этот спад может происходить за счет рекомбинации заряда в центральной струе течения с противозарядом, полученным от плоского электрода. Этот важный вывод говорит о том,

что в неоднородном электрическом поле оба электрода поставляют электрический заряд в жидкость, а в объеме течения идет его интенсивная рекомбинация.

Таким образом, анализ зонной структуры течения показывает: ион, получивший электрический заряд на поверхности электрода, в пределах неподвижной зоны (а) движется относительно жидкости со скоростью, определяемой низковольтной подвижностью иона, формируя вокруг себя некую молекулярную структуру, обеспечивающую в дальнейшем повышенную степень его взаимодействия с молекулярным окружением. Далее, ион разгоняет жидкость в пределах зоны ускорения (b). Величина средней электрогидродинамической подвижности, определяемая как отношение средней скорости жидкости к средней скорости движения ионов относительно жидкости, в центральной струе ЭГД-течения составляет 10–20, то есть вне зоны ускорения ионы практически «вморожены» в жидкость [3]. "Присоединенную массу" отдельного иона можно оценить, приравнявая в зоне ускорения инерционные силы электрическим: $\rho E \sim \gamma \partial v / \partial t$, здесь ρ, E, γ, v – соответственно: объемная плотность заряда, напряженность электрического поля, плотность жидкости и скорость ЭГД-течения. Отношение $\rho/\gamma \sim E^{-1} \partial v / \partial t$ можно оценить, используя данные рис. 3–5. Максимальное ускорение в пределах центральной струи равно 10 м/с^2 , средняя напряженность электрического поля 10^6 В/м , плотность жидкости $8 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$. Отношение ρ/γ в центральной струе течения равно 10^{-5} Кл/кг , что соответствует присоединенной массе в $2 \cdot 10^{-11} \text{ г}$ в расчете на однозарядный ион. Таким образом, на каждый ион приходится присоединенный объем жидкости радиусом в 10^{-6} м , достаточно жестко связанный с ионом. В работе [4] в качестве основной причины повышенного ион-молекулярного взаимодействия рассмотрено образование надмолекулярных структур. Это необходимо приводит к изменению акустических и оптических свойств заряженной жидкости, в частности к акустической дисперсии, носящей резонансный характер и зависящей от объемной плотности заряда в жидкости [4]. Нелинейный электрооптический эффект, связанный с неоднородным распределением объемного заряда в жидкости, проявляется в виде сильной анизотропии оптических свойств заряженной жидкости [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sekino Yuichi, Ohyama Rui-ichiro, Kaneko K.* Measurements of Unsteady EHD Flow from Injection Charges on Free Surfaces by Particle Report Image Velocimetry // "Annular Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena". Atlanta, USA, 1998. Vol. 1. P. 162–165.
2. *Ohyama R., Kaneko K.* Optical Characterization of Steady EGD Fluid Motion // "Annular Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena". Atlanta, USA, 1998. Vol. 1. P. 158–161.
3. *Стушков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
4. *Stishkov Y.K., Steblyanko A.V.* Breakdown of the homogeneity of weakly conducting liquids in high electric fields // Zh.Tekh. Fiz. 1997. 67. P. 105–111.
5. *Stishkov Y.K.* Space charge influence on non-linear beam defocusing. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Atlanta, OMNIPRESS USA, 1998. Vol. I., P. 170–174.

Поступила 21.12.99

Summary

The paper describes features of the visualisation EHD-flows methods. It is demonstrated that the most precise method is the method of visualisation by means of gas bubbles. The paper contains methodology of processing photo and video materials of EHD-flows by means of special programmes, developed by authors. The programmes are based on well known mathematical systems MathCad and MatLab. The results of EHD flows processing are shown as vector fields, picture of isolines of velocity and surface diagram. Relative error of method is evaluated here. It does not exceed 10%. The paper contains analysis of received data and zone structure of EHD flows. The value order of attached mass of separate ion within the limits of central part of EHD-flows is identified.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАПИЛЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ ЗАРЯЖЕННОЙ ВЯЗКОЙ КАПЛИ

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

Несмотря на ряд публикаций, посвященных теоретическому исследованию капиллярных колебаний и устойчивости заряженных капель, выполненных как в линейной, так и в нелинейной постановке (см., например, [1-6] и указанную там литературу), до сих пор проблема влияния вязкости на физические характеристики капиллярных колебаний и устойчивости заряженной капли понятна лишь на качественном общезначимом уровне. Это связано с тем обстоятельством, что большая часть исследований, относящихся к вязким каплям, была выполнена численно и не содержит аналитических зависимостей, которые можно было бы использовать при более глубоком теоретическом анализе. В этой связи целесообразно выписать хотя бы аппроксимационные аналитические формулы для основных физических характеристик капли по результатам численных расчетов. Такие формулы могут быть использованы при качественном физическом анализе.

1. Пусть дана сферическая капля радиуса R вязкой несжимаемой жидкости плотности ρ с коэффициентом кинематической вязкости ν , на поверхности которой существуют капиллярные волны бесконечно малой амплитуды, возникающие уже вследствие теплового движения молекул жидкости и приводящие к деформации равновесной сферической поверхности $\xi(\theta, \varphi, t)$. Пусть жидкость является диэлектриком с диэлектрической проницаемостью ε и имеет однородное по объему распределение заряда с плотностью δ . Полный заряд капли Q . Окружающая среда – вакуум. Дисперсионное уравнение для капиллярных движений жидкости в описанных условиях получено в [7] и в безразмерных переменных, в которых $R = 1, \rho = 1, \sigma = 1$ имеет вид

$$s^2 + 2(n-1) \left[(2n+1) - n(n+2) \frac{2}{x} f_n(x) \right] \left(1 - \frac{2}{x} f_n(x)^{-1} \right) \nu s + s_0^2 = 0, \quad (1)$$

$$f_n(x) \equiv i_{n+1}(x)/i_n(x), \quad x \equiv (s/\nu)^{1/2}, \quad W = \frac{Q^2}{16\pi\sigma R^3},$$

$$s_0^2 = n \cdot (n-1) \cdot (n+2) - 4n \cdot (n-1) \frac{(\varepsilon-1)^2 n + 5\varepsilon + 1}{\varepsilon(\varepsilon \cdot n + n + 1)} W,$$

где $s = Re\ s + iIm\ s$ – комплексная частота, i – мнимая единица; n – номер моды капиллярных колебаний; σ – коэффициент поверхностного натяжения; $i_n(\zeta)$ – модифицированные сферические функции Бесселя первого рода от комплексного аргумента, определяемые соотношением

$$i_n(\zeta) = \sqrt{\frac{\pi}{2\zeta}} I_{n+1/2}(\zeta) = \begin{cases} \exp(-0,5n\pi i) \cdot j_n(\zeta \cdot \exp(0,5\pi i)) n\pi i & (-\pi < \arg \zeta \leq 0,5\pi), \\ \exp(1,5n\pi i) \cdot j_n(\zeta \cdot \exp(-1,5\pi i)) n\pi i & (0,5\pi < \arg \zeta \leq \pi), \end{cases}$$

$$n=0; \pm 1; \pm 2; \dots,$$

где $j_n(\zeta) = \sqrt{\frac{\pi}{2\zeta}} J_{n+1/2}(\zeta)$ – сферическая цилиндрическая функция Бесселя первого рода от комплекс-

сного аргумента, а $I_{n+1/2}(\zeta)$ и $J_{n+1/2}(\zeta)$ – модифицированная и простая функции Бесселя полуцелого порядка от комплексного аргумента, соответственно. W - параметр Рэлея, характеризующий устойчивость капли по отношению к собственному заряду [2, 4]. Если заряд, находящийся на капле, превышает критический $W = W_{n^*}$ (при котором $s_0^2 = 0$), то частота n -й моды колебаний s_n становится мнимой и начинается экспоненциальный рост амплитуды n -й моды.

Поставим перед собой цель на основе выписанного дисперсионного уравнения исследовать влияние вязкости заряженной капли на величину декремента затухания и частоту ее капиллярных колебаний, а также на величину инкремента неустойчивости капли. В аналитической форме такие зависимости из дисперсионного уравнения (1) получить не удастся. Поэтому попытаемся получить искомые аналитические зависимости путем аппроксимации результатов численного анализа.

2. На рис. 1,а приведены зависимости вещественной $Re s = Re s(\nu)$ и мнимой $Im s = Im s(\nu)$ компонент комплексной частоты z основной моды ($n = 2$) капиллярных колебаний капли от ее безразмерной вязкости ν , построенные при различных докритических значениях параметра Рэлея W . Вещественная компонента s определяет безразмерный декремент затухания капиллярных колебаний η , а мнимая – их частоту ω . На рис. 1,б те же зависимости, что и на рис. 1,а приведены в более крупном масштабе по вязкости. Из рисунков видно, что зависимость декремента затухания капиллярных колебаний η от вязкости ν линейная: $(\eta/\nu) = const$, во всем диапазоне существования колебательного процесса. Лишь в области очень малых вязкостей ($\nu \leq 0,05$) немного увеличивается константа в линейной зависимости $(\eta/\nu) = const$. Угол наклона обсуждаемой зависимости слабо зависит от величины заряда капли (от величины параметра Рэлея W), снижаясь с увеличением заряда (с увеличением W).

Как показывают численные расчеты по дисперсионному уравнению (1), для всех мод капиллярных колебаний капли при малых вязкостях (для $n = 2$ при $\nu \leq 0,01-0,03$ в зависимости от величины параметра W , см. рис. 1,б) декремент затухания хорошо описывается известным выражением [8]

$$\eta = \nu R^{-2} (n-1)(2n+1).$$

При больших вязкостях (для $n = 2$ при $\nu \geq 0,01-0,03$ в зависимости от величины параметра W) во всем диапазоне существования колебательного процесса зависимость декремента затухания η от вязкости ν и параметра W для основной моды может быть удовлетворительно аппроксимирована выражением

$$\eta = A \nu (1 + 0,1W). \quad (2)$$

То есть появляется слабая зависимость декремента от величины заряда капли (от W). Величина константы A легко вычисляется по углу наклона зависимостей на рис. 1: $A \approx 3,4$. Отметим, что при $\nu \leq 0,01-0,03$ (в зависимости от величины параметра W) величина константы больше: $A = 5$, что видно и из рис. 1,б.

Зависимость безразмерной частоты капиллярных колебаний заряженной капли от вязкости ν и параметра W во всем диапазоне существования колебательного процесса может быть удовлетворительно аппроксимирована выражением

$$Im s_c = Im s_0 (W_{2^*} - W)^{1/2} \left[1 - \frac{\nu^2}{\nu_*^2 (W_{2^*} - W)} \right], \quad (3)$$

где $Im s_0$ – частота капиллярных колебаний основной моды незаряженной капли идеальной жидкости; ν_* – безразмерная вязкость капли, при которой в отсутствии на капле заряда ($W = 0$) исчезают периодические движения. Согласно результатам численных расчетов $\nu_* \approx 0,76$, а квадрат безразмерной частоты $(Im s_0)^2 = 8$. Несложно видеть, что зависимость частоты от вязкости при $\nu < 1$ появляется лишь во втором порядке приближений по ν , как и следует из общей теории.

На рис. 2 приведены зависимости $Re s = Re s(\nu)$ величины вещественной компоненты комплексной частоты s основной моды ($n = 2$) капиллярных колебаний сферической капли (величины инкремента неустойчивости γ_c) от ее безразмерной вязкости ν , построенные при различных закритических значениях параметра Рэлея W (при $W > W_{n^*}$). Как можно судить по рис. 2, в закритической для реализации неустойчивости капли по отношению к собственному заряду области значений параметра W , зависимость вели-

чины инкремента неустойчивости γ_c от безразмерной вязкости ν и параметра W также можно описать аппроксимационной аналитической формулой

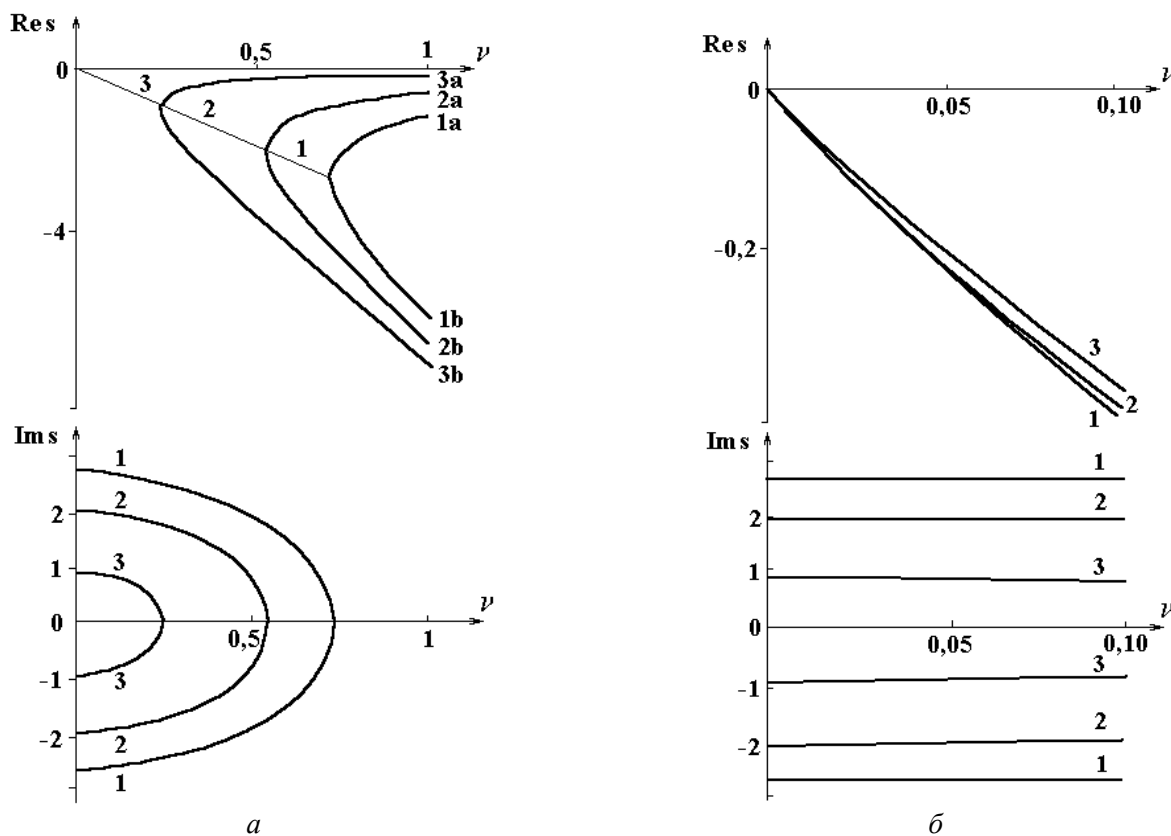


Рис. 1. а – зависимости величины вещественной $Re s = Re s(\nu)$ и мнимой $Im s = Im s(\nu)$ компонент безразмерной комплексной частоты s основной моды ($n = 2$) капиллярных колебаний капли от ее безразмерной вязкости ν , построенные при докритических значениях параметра Рэлея W : 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 0,9; б – те же зависимости, что и на рис. 1, а, но в более крупном масштабе по вязкости.

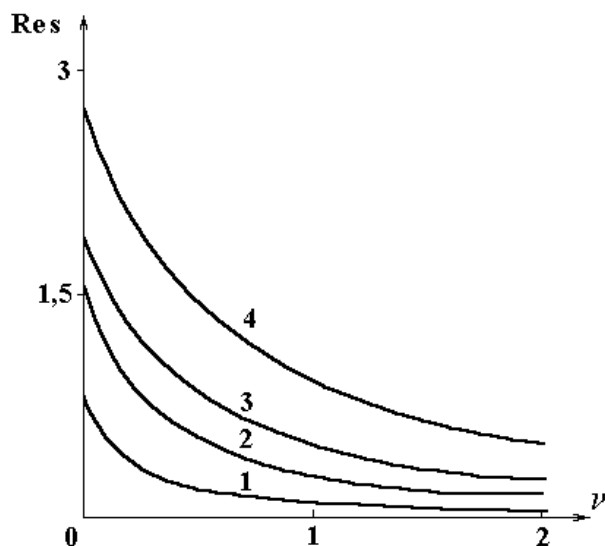


Рис. 2. Зависимости $Re s = Re s(\nu)$ величины вещественной компоненты комплексной частоты s основной моды ($n = 2$) капиллярных движений сферической капли от безразмерной вязкости ν , построенные при критических значениях параметра Рэлея W : 1 – 1,1; 2 – 1,3; 3 – 1,5; 4 – 2.

$$\gamma_c = \frac{\gamma_0}{I + \nu \cdot k(W)}, \quad k(W) = \left[I + \frac{4}{W+1} + \frac{I}{2(W-1)} \right], \quad (4)$$

где выражение

$$\gamma_0 = \text{Im } s_0 (W-1)^{1/2},$$

определяет инкремент неустойчивости капли идеальной жидкости. Очевидно, что вклад вязкости в величину инкремента определяется множителем

$$\frac{\gamma_c}{\gamma_0} = [1 + \nu k(W)]^{-1}. \quad (5)$$

Или же влияние вязкости на величину инкремента неустойчивости можно выразить в более привычных терминах в виде утверждения, что неустойчивое движение сильно заряженной сферической капли вязкой жидкости с инкрементом γ_0 затухает с декрементом η_c

$$\eta_c = \gamma_0 \left\{ I - \frac{I}{I + \nu k(W)} \right\}. \quad (6)$$

При $\nu k(W) < 1$, т.е. для асимптотической ситуации маловязкой капли выражение (4) для величины инкремента неустойчивости можно представить в виде

$$\gamma_c \approx \gamma_0 [I - \nu k(W)],$$

а выражение (6) для величины декремента затухания такого неустойчивого движения – в виде

$$\eta_c = \gamma_0 \nu k(W). \quad (6a)$$

3. Как известно [2, 4], у заряженной сферической электропроводной капли, несущей заряд чуть больший критического в смысле устойчивости по отношению к собственному заряду, и претерпевшей неустойчивость, начинает экспоненциально нарастать амплитуда основной моды капиллярных колебаний, что соответствует вытягиванию капли в сфероид. Этот процесс сопровождается перераспределением заряда по поверхности капли с увеличением его поверхностной плотности у вершин и соответствующим возбуждением неустойчивости более высоких мод капиллярных колебаний капли. Как показано в [9], инкремент неустойчивости различных мод идеальнопроводящей капли γ_m будет зависеть как от величины параметра Рэлея W и безразмерной вязкости ν , так и от величины эксцентриситета сфероидальной капли (от степени удлинения капли), как это показано на рис. 3, где приведены зависимости величины инкремента γ_2 основной моды сфероидальной капли от квадрата ее эксцентриситета e^2 , рассчитанные при фиксированном W и различных ν по полученному в [9] дисперсионному уравнению

$$\begin{aligned} & s \left[s^2 + n(n-1)(n+2)\alpha_n \right] + 2\nu \left[s^2(n-1)(2n+1) - \sqrt{\frac{s}{\nu}} f_n \left(\sqrt{\frac{s}{\nu}} \right) \left(s^2 + n(n-1)(n+2)\alpha_n \right) \right] - 4\nu^2 n(n-1)(n+2) s \sqrt{\frac{s}{\nu}} f_n \left(\sqrt{\frac{s}{\nu}} \right) + \\ & + e^2 \alpha_n \left\{ s \left[\left(s^2 + n(n-1)(n+2)\alpha_n \right) \left(2(n-1) + \sqrt{\frac{s}{\nu}} f_n \left(\sqrt{\frac{s}{\nu}} \right) \right) - 3((2n-1)(n+2)\alpha_n + n^3) \right] + \right. \\ & + 2\nu \left[s^2 \left(2n^3 - 8n^2 + 4n - 10 + \frac{9}{n} \right) + \sqrt{\frac{s}{\nu}} f_n \left(\sqrt{\frac{s}{\nu}} \right) \times \right. \\ & \left. \left. \times \left(s^2 \left(2n^2 - n + 2 + \frac{9}{n(n+1)} \right) + 3 \left(2n^2 - n + 3 - \frac{6}{(n+1)} \right) (n+2)\alpha_n + 3n^3 \right) \right] + \right. \\ & \left. + 4\nu^2 s \sqrt{\frac{s}{\nu}} f_n \left(\sqrt{\frac{s}{\nu}} \right) \left[5n^3 + 5n^2 + 2n - \frac{18}{(n+1)} \right] \right\} = 0, \\ & \alpha_n \equiv \frac{n(n+1)}{3(2n-1)(2n+3)}, \quad \alpha_n \equiv W_{n^*} - \frac{4W}{(n+2)}. \end{aligned} \quad (7)$$

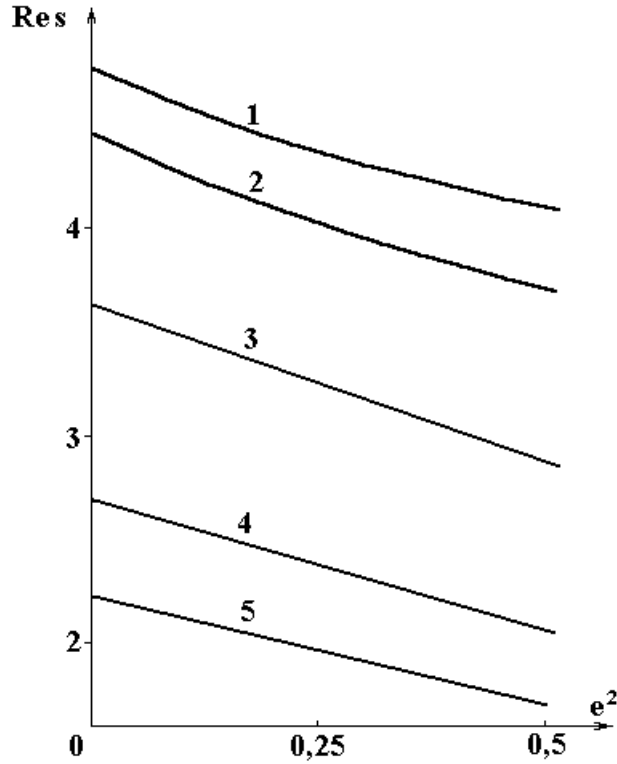


Рис. 3. Зависимости $Re s = Re s(e^2)$ величины вещественной компоненты комплексной частоты s основной моды ($n = 2$) капиллярных движений сфероидальной капли от квадрата ее эксцентриситета e^2 , рассчитанные при фиксированном W ($W = 4$) и различных значениях безразмерной вязкости ν : 1 – 0,03; 2 – 0,1; 3 – 0,36; 4 – 0,8; 5 – 1,2.

Выражение (7) так же, как и (1), приведено в безразмерном виде (когда $R = 1$, $\rho = 1$, $\sigma = 1$). Несложно видеть, что при $e^2 = 0$ уравнение (7) сводится к уравнению (1). Для идеальной жидкости ($\nu = 0$) дисперсионное уравнение (7) принимает вид:

$$s^2 = - \left\{ n(n-1)(n+2)\alpha_n - e^2 \left[n^3 - (2n-1)(n+2)|\alpha_n| \right] \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \right\}. \quad (8)$$

Когда выражение в фигурных скобках отрицательно, это соотношение определяет инкремент неустойчивости n -й моды заряженной проводящей сфероидальной капли идеальной жидкости. Из (8) легко видеть, что знак добавки к инкременту неустойчивости, связанной со сфероидальностью капли (то есть пропорциональной e^2), зависит от знака выражения, стоящего в квадратных скобках. Когда $n^3 > (2n-1)(n+2)|\alpha_n|$, что, например, при $W = 4$ выполняется для $n < 4$, знак добавки отрицателен (множитель $|\alpha_n|$ определяет степень надкритичности заряда капли для каждой из мод). При выполнении противоположного соотношения, то есть для высоких мод, знак добавки положителен.

При малых закритичностях заряда (при малых величинах $|\alpha_n|$) выражение в квадратных скобках в (8) положительно, знак коэффициента при e^2 положителен, и инкремент растет с увеличением эксцентриситета. Такая ситуация реализуется, когда неустойчивость по отношению к собственному заряду претерпевает капля с предельным по Рэлею зарядом, например, во всех экспериментах по проверке критерия Рэля (см. [2, 4, 10] и указанную там литературу), когда экспоненциальный рост капли начинается за счет тепловой флуктуации формы капли пропорциональной полиному Лежандра $P_2(\cos \theta)$ [11].

Зависимость инкремента неустойчивости основной моды капиллярных колебаний сфероидальной капли вязкой электропроводной жидкости γ_2 от вязкости ν и квадрата эксцентриситета e^2 при фиксиро-

ванном значении параметра Рэлея (при $W = 4$) согласно рис. 3 в линейном по e^2 приближении можно аппроксимировать выражением вида

$$\gamma_2 = \gamma_c \left(1 - \frac{2}{1 + 0,8\nu} e^2 \right),$$

где γ_c определяется соотношением (4). При малой вязкости это выражение принимает форму

$$\gamma_2 \approx \gamma_0 [1 - \nu k(W)] [1 - 2e^2(1 - 0,8\nu)].$$

Отсюда для декремента затухания неустойчивого движения (см. (6)) основной моды капиллярных колебаний сфероидальной капли вязкой электропроводной жидкости несложно получить:

$$\eta_{cd} = \eta_c \left[1 - \frac{2}{1 + 0,8\nu} e^2 \right].$$

В приближении маловязкой капли это соотношение приведет к виду:

$$\eta_{cd} \approx \eta_c [1 - 2e^2(1 - 0,8\nu)],$$

где η_c определено соотношением (6а).

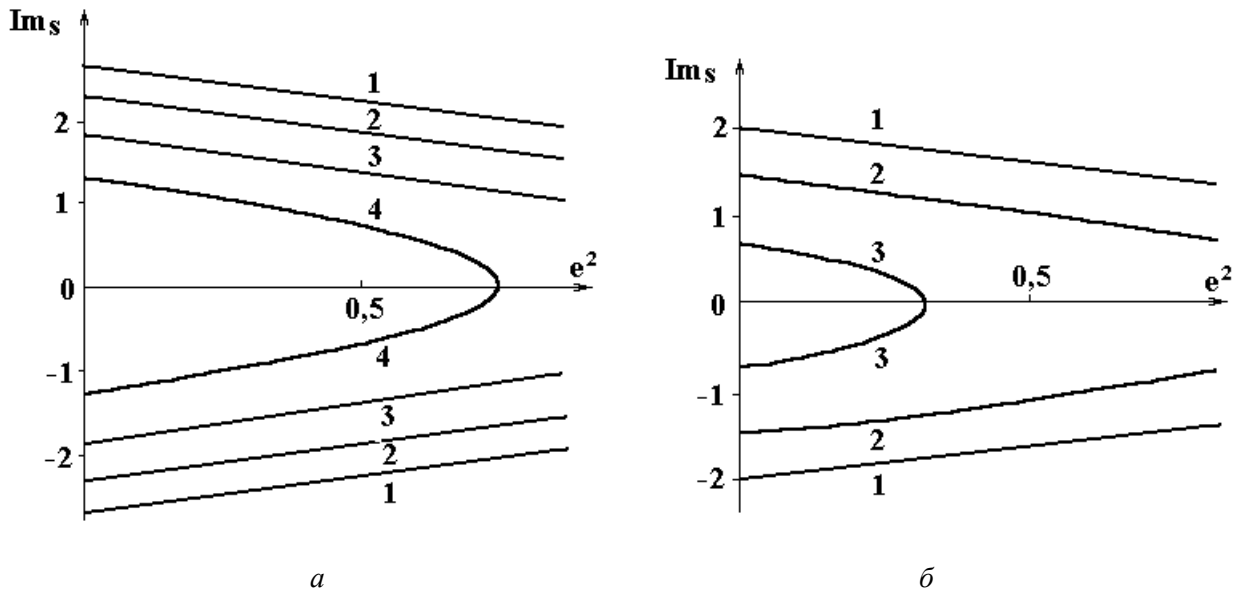


Рис. 4. а – зависимости $Im s = Im s(\nu)$ величины мнимой компоненты безразмерной комплексной частоты s основной моды ($n = 2$) капиллярных колебаний сфероидальной капли от квадрата эксцентриситета e^2 при фиксированном значении безразмерной вязкости $\nu = 0,1$ и различных значениях параметра Рэлея W : 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75; б – зависимости, аналогичные приведенным на рис. 4,а, рассчитанные при другом значении вязкости $\nu = 0,5$ (W : 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5).

Что касается физических характеристик капиллярных колебаний сфероидальной капли вязкой жидкости с докритическим по Рэлею зарядом, то с удлинением капли (с увеличением e^2) частоты и декременты падают по линейному (относительно e^2) закону, что представляется достаточно очевидным, поскольку само дисперсионное уравнение (7) получено в линейном по e^2 приближении. На рис. 4,а и 4,б приведены результаты численного расчета зависимости частоты капиллярных колебаний сфероидальной вязкой капли от квадрата эксцентриситета e^2 при различных значениях безразмерного заряда капли W и ее безразмерной вязкости ν . Зависимости, приведенные на рис. 4, можно аппроксимировать выражением вида

$$Im s = Im s_c \cdot [1 + (0,9 + \nu)W] (0,6 + 0,5\nu),$$

где $Im s_c$ определено соотношением (3).

Для зависимости величины декремента незаряженной сфероидальной маловязкой капли от квадрата эксцентриситета e^2 в линейном по e^2 приближении в [12] получено аналитическое выражение

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 - e^2 \frac{4n^2 + 4n^3 + n^2 - 4n - 5}{3(2n-1)(2n+1)(2n+3)(n-1)} \right\},$$

где
$$\eta_0 = \frac{\nu}{\rho R^2} (n-1)(2n+1)$$

есть декремент затухания n -й моды капиллярных колебаний сферической капли маловязкой жидкости.

Сама тенденция уменьшения величины декремента с ростом сфероидальной деформации качественно согласуется с аналогичной аналитической же зависимостью, полученной в [13] для случая капиллярных колебаний незаряженной капли во внешнем однородном электростатическом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tsatopoulos J.A., Brawn R.A.* Resonant oscillations of inviscid charged drops // *J. Fluid Mech.* 1984. V. 147. P. 373–395.
2. *Григорьев А.И.* Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // *ЭОМ.* 1990. № 6. С. 23–32.
3. *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* К расчету критических условий неустойчивости заряженной капли // Там же. 1994. № 5. С. 24–27.
4. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор) // *Изв. РАН. МЖГ.* 1994. № 3. С. 3–22.
5. *Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О., Григорьев О.А.* Неустойчивость заряженной сферической поверхности в обтекающем потоке идеальной жидкости // *ЭОМ.* 1998. № 1–2. С. 48–50.
6. *Feng Z.C.* Instability caused by coupling between non-resonant shape oscillation modes of a charged conducting drop // *J. Fluid Mech.* 1997. V. 333. P. 1–21.
7. *Ширяева С.О., Муничев И.И., Григорьев А.И.* Волновые и вихревые движения жидкости в сильно заряженной капле // *ЖТФ.* 1996. Т. 66. № 7. С. 1–8.
8. *Ламб Г.* Гидродинамика. М.; Л., 1947.
9. *Ширяева С.О.* Капиллярные колебания заряженной вязкой сфероидальной капли // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. № 4. С. 20–27.
10. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Закономерности рэлеевского распада заряженной капли // Там же. 1991. Т. 61. № 3. С. 19–28.
11. *Ширяева С.О., Григорьев А.И., Григорьева И.Д.* Характерное время развития неустойчивости сильно заряженной капли // Там же. 1995. Т. 65. № 9. С. 39–45.
12. *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* Декремент затухания капиллярных колебаний слабосфероидальной капли // *ПЖТФ.* 1995. Т. 21. № 16. С. 17–21.
13. *Cheng K.J.* Capillary oscillations of a drop in an electric field // *Phys. Lett.* 1985. V. 112 A. № 11. P. 392–396.

Поступила 22.11.99

Summary

The approximate analytical relations of an increment and decrement from viscosity and charge for capillary oscillations heavily charged drop are derived on the basis of a numerical analysis of the dispersion equations for cases of spherical and spheroidal drop shapes.

О ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЗАРЯДОВЫХ КЛАСТЕРОВ В СЛАБОПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЯХ

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Я. Купалы, 20-143 г. Гродно, 230026, Республика Беларусь*

Вводные замечания

Известно [1, 2], что электрическая проводимость жидких диэлектриков осуществляется локально упорядоченными заряженными микрообластями (зарядовыми кластерами), управляя которыми (при помощи электрического поля), можно регулировать электрофизические характеристики жидкости с целью их применения в технике (электрогидродинамические преобразователи). Для реализации такого управления необходима информация о кинетике образования зарядовых кластеров. Поскольку в настоящее время теория вопроса еще не разработана, на первый план выступают экспериментальные методы исследования.

В качестве одного из них можно предложить регистрацию релеевского рассеяния света, прошедшего через исследуемую слабопроводящую жидкость. Возможность применения метода основана на том, что слабопроводящие жидкости, вследствие наличия в них зарядовых кластеров, проявляют свойства мелкодисперсных сред, для которых характерно:

- 1) большое различие в проводимостях (2–3 порядка) дисперсионных включений (кластеров) и основной среды (слабопроводящей жидкости);
- 2) выполнение условия $d \ll \lambda$, где d – характерный размер кластера [3, 4], λ – длина волны зондирующего излучения в слабопроводящей среде.

В этом случае согласно [3] применимо соотношение:

$$\frac{Q_{рас.}}{Q_{погл.}} = Q = \frac{\pi^3}{9} \cdot \left(\frac{d}{\lambda}\right)^3 \cdot \frac{(n^2 - \chi^2 - 1)^2 + 4n^2 \chi^2}{n\chi}, \quad (1)$$

где d – диаметр частиц; λ – длина волны зондирующего излучения в среде распространения; $Q_{рас}$ и $Q_{погл.}$ – безразмерные коэффициенты рассеяния и поглощения, отнесенные к площади поперечного сечения частицы. Комплексный показатель преломления m связан с показателем преломления n и показателем поглощения χ соотношением $m = n - i\chi\lambda$.

Учитывая, что:

$$\left|m^2 - 1\right|^2 = (n^2 - \chi^2 - 1)^2 + 4n^2 \chi^2, \quad \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = - \frac{6n\chi}{\left|m^2 + 2\right|^2}, \quad (2)$$

по соотношению коэффициентов рассеяния и поглощения можно судить о характерных размерах частиц.

Для диэлектриков с известными магнитными свойствами ($\mu \approx 1$) и малыми потерями:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad \varepsilon'' \ll 1$$

$$n = \sqrt{\varepsilon} \approx \sqrt{\varepsilon'}, \quad \varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3)$$

Поэтому:

$$m^2 = (n - i\chi)^2 = n^2 - 2i\chi n + \chi^2 \approx \varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'',$$

и так как $n \gg \chi$, то

$$n \approx \sqrt{\varepsilon'} \quad \text{и} \quad \chi \approx \frac{\sigma}{2\omega\varepsilon_0\sqrt{\varepsilon'}} \quad (4)$$

Следовательно:

$$d = \frac{3\lambda}{\pi} \sqrt[3]{\frac{n\chi Q}{(n^2 - \chi^2 - 1)^2}} \quad (5)$$

Выражение (5) позволяет по экспериментально измеренному Q определить размер зарядовых кластеров d .

Методика измерений.

В эксперименте (рис. 1) одновременно регистрируется мощность падающего, прошедшего и рассеянного излучения гелий-неонового лазера [4].

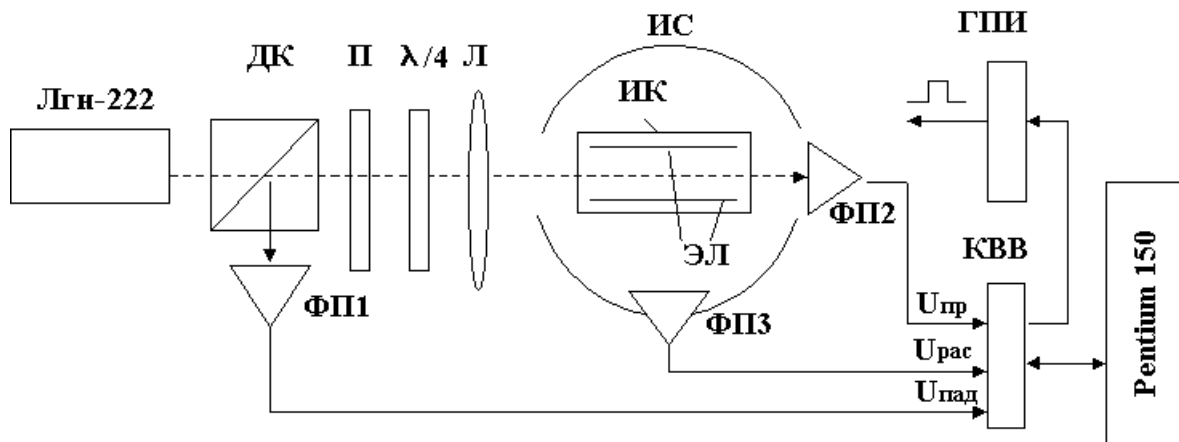


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования пространственно-временных характеристик зарядовых кластеров.

Линейно поляризованный свет гелий-неонового лазера (ЛГН-222) разделяется светоделительным кубиком ДК на два луча: опорный $U_{пад}$ и предметный $U_{пр}$. Опорный луч используется для контроля мгновенной выходной мощности лазера фотоприёмником ФП1. Предметный луч располяризуется четвертьволновой пластинкой $\lambda/4$ и фокусируется собирающей линзой Л в пучок диаметром 0,1 мм. Сфокусированный луч проходит параллельно плоским медным электродам ЭЛ измерительной кюветы ИК помещенной в интегрирующую сферу ИС. Мощности излучения, прошедшего через исследуемую среду и рассеянного на зарядовых кластерах, регистрируются фотоприемниками ФП2, ФП3 соответственно. Аналоговые сигналы с фотоприемников преобразуются в цифровой код измерительной картой ввода/вывода КВВ, установленной в компьютере Pentium 150. Интервал измерений ($t_{мин} = 20$ мкс) задается программно, в зависимости от условий эксперимента. За начало отсчёта времени принимается момент подачи напряжения на электроды кюветы. Полученные данные обрабатываются в программе Excel, имеющей встроенный набор функций для статистической и математической обработки данных.

Для формирования импульсов напряжения на электродах измерительной кюветы используется генератор прямоугольных импульсов ГПИ ($U_{вых} = 0-1$ кВ, $\tau_n = 100$ нс). Длительность формируемых импульсов $\tau_n = 10^{-3} - 10^{-4}$ с определяется программно, в зависимости от условий эксперимента. Синхронизация формируемых импульсов также реализуется программно.

Использование быстродействующего устройства ввода/вывода позволяет регистрировать протекающие процессы в реальном времени.

Очевидно, что мощность зондирующего излучения гелий-неонового лазера можно определить как:

$$P_{na\delta}(t) = P_{np}(t) + P_{pac}(t) + P_{noz}(t), \quad (6)$$

где $P_{na\delta}(t)$, $P_{np}(t)$, $P_{pac}(t)$, $P_{noz}(t)$ – соответственно мощности падающего, прошедшего, поглощенного и рассеянного на кластерах излучения.

Нормируя на единицу, получаем:

$$K_{np}(t) + K_{pac}(t) + K_{noz}(t) = 1, \quad (7)$$

$$\text{где: } K_{np}(t) = \frac{P_{np}(t)}{P_{na\delta}(t)}; K_{pac}(t) = \frac{P_{pac}(t)}{P_{na\delta}(t)}; K_{noz}(t) = \frac{P_{noz}(t)}{P_{na\delta}(t)}.$$

Таким образом, измеряя $P_{na\delta}(t)$, $P_{np}(t)$ и $P_{pac}(t)$, можно найти коэффициенты пропускания и рассеяния зондирующего излучения, вычислить из (7) коэффициент поглощения, а затем из выражения (5) определить размер зарядовых кластеров d .

Результаты измерений

Проведенные эксперименты показали, что основные изменения размеров зарядовых кластеров во времени происходят в приэлектродных слоях жидкости.

Здесь зафиксировано два переходных процесса развивающихся на различных расстояниях от электрода:

1. Быстрый процесс (~ 100 мкс), протекающий на расстояниях до 50–100 мкм (рис. 2).

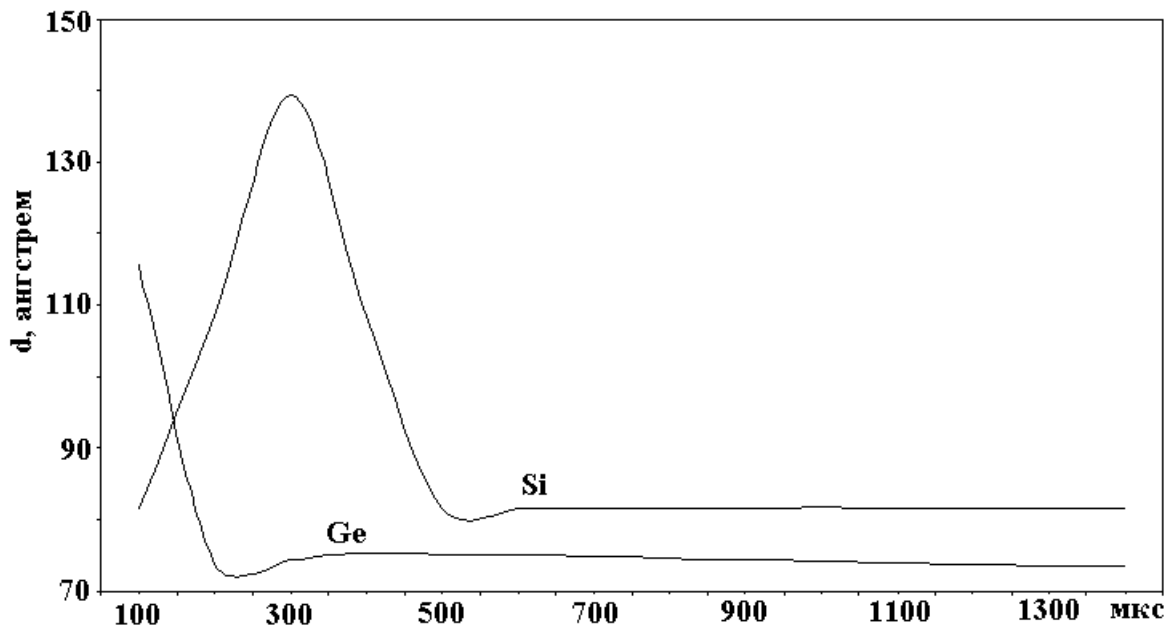


Рис. 2. Результаты экспериментальных измерений временных характеристик переходных процессов у положительного электрода (0,1 мм), полученные для 7% раствора глицерина в диэтилсилоксане и 10% раствора этиленгликоля в гептане ($E_0 = 400$ В/см).

2. Медленный процесс (~ 5 –10 мин), протекающий на расстояниях 200–300 мкм (рис. 3).

Соответствующая этим процессам зависимость максимального установившегося размера кластера от расстояния до электрода показана на рис. 4.

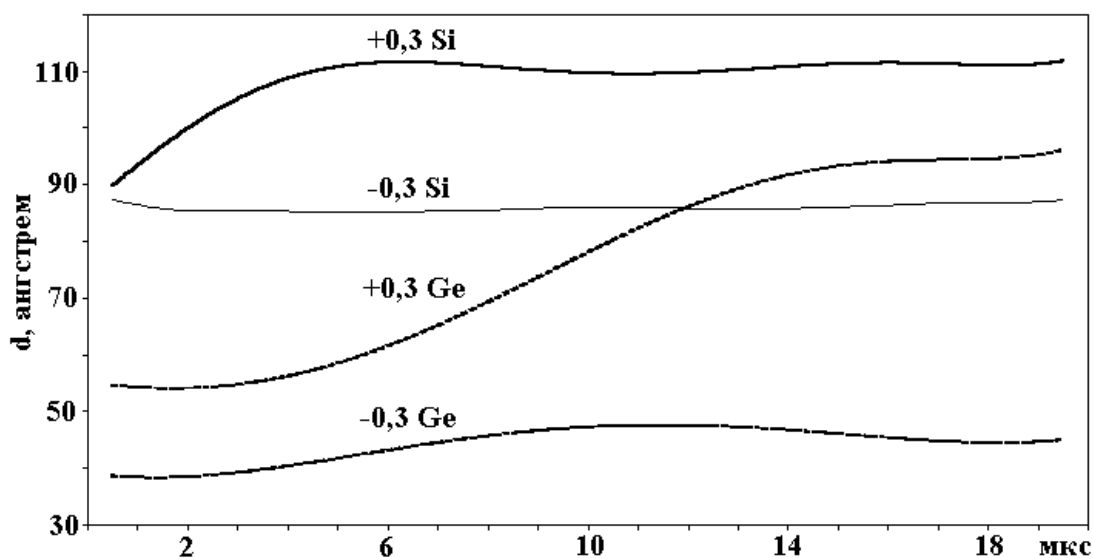


Рис. 3. Результаты экспериментальных измерений размеров зарядовых кластеров d у положительного (+0,3 мм) и отрицательного (-0,3 мм) электродов для различных жидкостей.

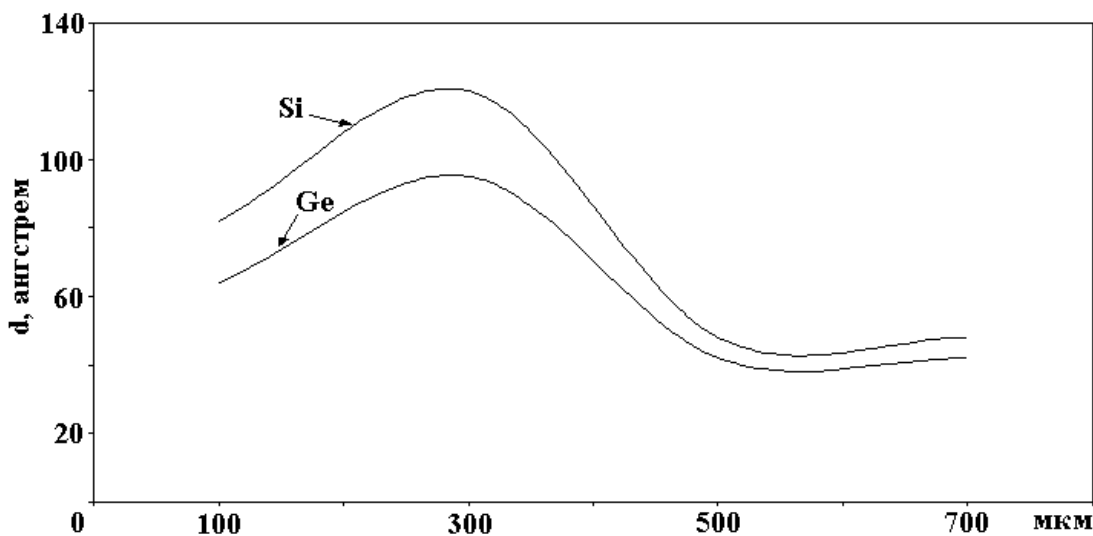


Рис. 4. Зависимости характерных размеров зарядовых кластеров d от приэлектродного расстояния для различных жидкостей.

К полученным результатам следует также добавить корреляцию медленного процесса с вращением плоскости поляризации света, исследованной в [6] (рис. 5).

Выводы

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что первый переходный процесс обусловлен формированием плотной (преимущественно ионной) части приэлектродного слоя, что коррелирует с результатами [5], полученными методом импульсных ВАХ. Второй (медленный) процесс обусловлен формированием рыхлой (кластерной) части, что коррелирует с результатами [5], полученными методом СВЧ зондирования и результатами [6], полученными методом измерения вращения плоскости поляризации света прошедшего через исследуемую слабопроводящую жидкость.

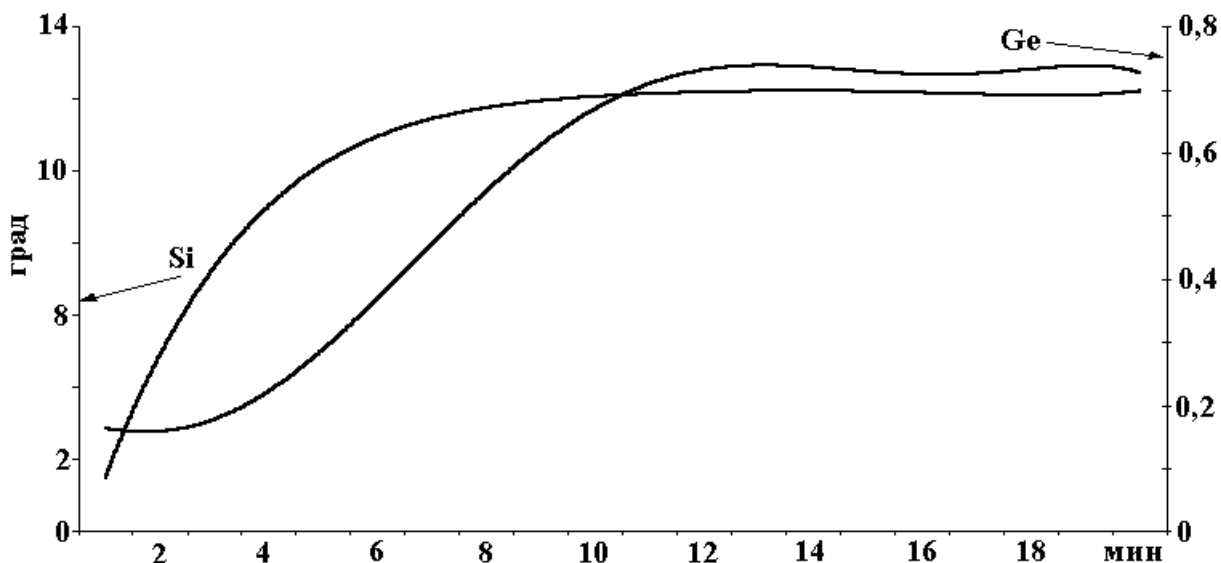


Рис. 5. Результаты экспериментальных измерений поворота плоскости поляризации (φ) у положительного (+0,3 мм) электрода, полученные для 7% раствора глицерина в диэтилсилоксане и 10% раствора этиленгликоля в гептане ($E_0 = 400$ В/см).

Список принятых обозначений

$Q_{рас}$, $Q_{погл}$ – безразмерные коэффициенты рассеяния и поглощения, отнесённые к площади поперечного сечения частицы; m – комплексный показатель преломления полярной добавки; n – показателем преломления; χ – показателем поглощения; d – характерный размер кластера; λ – длина волны зондирующего излучения в среде распространения; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость добавки; ϵ' – действительная часть диэлектрической проницаемости; ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости; σ – проводимость добавки; ω – угловая частота зондирующего излучения; $P_{пад}(t)$, $P_{пр}(t)$, $P_{рас}(t)$, $P_{пог}(t)$ – мощности падающего, прошедшего, рассеянного и поглощённого на кластерах излучения соответственно; $K_{пр}(t)$, $K_{рас}(t)$, $K_{пог}(t)$ – нормированные коэффициенты прошедшей, рассеянной и поглощённой мощности соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рычков Ю.М. // ИФЖ. 1997. Т.70. № 5. С. 761–765.
2. Рычков Ю.М. // ИФЖ. 1997. Т.70. № 6. С. 1007–1013.
3. Ван де Хюлт Г. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961. С. 87.
4. Гончаров В.К., Концевой В.Л., Пузырев М.В., Сметанников А.С. // ПТЭ. 1995. № 5. С. 146.
5. Рычков Ю.М., Есипок А.В., Кропачева Л.В. // ИФЖ. 1997. Т.70. № 6. С. 1003–1006.
6. Василевич А. Е., Рычков Ю.М, Зайкова С.А. Вращение плоскости поляризации света в жидких диэлектриках // Тез. докл. V Международной науч. конф. “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей”, Санкт-Петербург, 1998. С. 67–69.

Поступила 12.11.99

Summary

In work offered results of the experimental study space-timing characteristic charge clusters, acquired by the method of diffusing a light in low-conductivity liquids. As a result of conducted experiments was determined that in the vicinity of the electrode exist two connecting processes distinguishing on a distinctive time and coordinate. Quick process (~ 100 μ s) running on distances before 50–100 μ m is stipulated by forming thick (mainly ion) part of layer in vicinity of electrode. Slow process (~ 5 –10 mines) running on distances ~ 200 –300 μ m is stipulated by forming friable (cluster) part.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ТОПОЛОГИИ СУБМИКРОННЫХ ИС НА РЕЛЬЕФЕ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН

Научно-исследовательское конструкторско-технологическое предприятие «Белмикросистемы», Министерство промышленности РБ, г. Минск, Республика Беларусь

Выбор типа установок проекционной фотолитографии при комплектовании линии по производству ИС с проектными нормами менее 1,0 мкм требует всестороннего анализа их технических характеристик, влияющих на качество формирования изображения топологических элементов. Известное выражение

$$R=K(\lambda/NA), \quad (1)$$

где λ – длина волны; NA – числовая апертура объектива; K – константа, зависящая от уровня стабильности и воспроизводимости технологического процесса, (1) для разрешающей способности установок проекционной печати применительно к рассматриваемым типам установок, использующим излучение G , H диапазона (436, 404 нм), позволяет рассчитать предел их разрешающей способности, обуславливаемый как фундаментальными ограничениями, так и ограничениями техпроцесса.

Величина K в (1) изменяется от 0,5 (соответствует дифракционному пределу) до 0,8 (обычно рассматривается как верхний предел при хорошо отлаженном технологическом процессе).

Из (1) легко получить предел по разрешению, который при высокой степени отлаженности процесса составляет 0,7 мкм, что дает возможность их использования для качественного переноса изображения и включения в состав технологических линий, по крайней мере, для производства изделий с проектными нормами не менее 0,8 мкм при приемлемой неплоскостности исходных кремниевых пластин и рельефа структуры ИС.

Теоретические расчеты и практика применения проекционной фотолитографии показывают, что при переходе к размерам, близким к предельно разрешимым для установки конкретного типа, определяющую роль для воспроизводимого получения требуемого размера элементов топологии на реальном рельефе играет глубина фокусировки. Глубина фокусировки должна быть достаточно большой, чтобы формируемое изображение было не чувствительно как к погрешностям системы автофокусировки установки, так и неплоскостности фоторезиста, рельефа и подложки. Глубина резкости изображения (глубина фокуса или величина дефокусировки), необходимая для формирования изображения элемента с линейным размером L , может быть определена по полуэмпирической формуле:

$$\pm Fd=0,4L^2/\lambda, \quad (2)$$

где $2Fd$ – общая глубина фокуса; λ – длина волны; L – линейный размер элемента.

При подстановке разрешающей способности из уравнения (1) в выражение (2) можно определить минимальную глубину фокуса, необходимую для переноса изображения с размером L .

Как следует из (1) и (2), воспроизводимость линейного размера элементов топологического рисунка является функцией характеристик не только проекционного оборудования таких, как глубина фокусировки, погрешность работы системы автофокусировки и время экспонирования, но и исходных материалов (неплоскостность подложки, свойства фоторезиста), и технологического процесса (воспроизводимость толщины нанесенного фоторезиста на подложку и степени планаризации рельефа вертикальной структуры ИС).

Неплоскостность подложки для качественного формирования линейного размера элементов

топологического рисунка можно определить из выражения:

$$TIR \leq 2Fd - \Delta Fd - d, \quad (3)$$

где TIR – неплоскостность подложки на поле модуля; ΔFd – погрешность работы системы автофокусировки; d – толщина фоторезиста в местах максимального рельефа.

Известны методы экспонирования на установках проекционной печати с разнесенными плоскостями фокусировки в несколько проходов (IEEE El. Dev. Lett.-1987-V. ED-8, №4, p.179), но они существенно (более чем в 1,5 раза) снижают производительность установок. Более рациональный подход заключается в определении оптимальных режимов экспонирования и выработке требований к размерам элементов при проектировании топологии промежуточного шаблона для обеспечения качественного формирования элементов с учетом того, что размеры по фоторезисту отдельностей элементов и аналогичных в группе элементов при одинаковом номинале на промежуточном шаблоне при переносе их изображения на пластину с помощью установок проекционной печати будут различны.

Для определения модели и аналитического выражения зависимости изменения линейного размера изолированных элементов и группы элементов с различным шагом при одинаковом номинале на промежуточном шаблоне от параметров экспонирования (изменения фокуса и времени экспонирования) использовался регрессионный анализ (К.Я. Курицкий, Поиск оптимальных решений средствами EXCEL, СПб.: ВНУ-Санкт-Петербург, 1997).

Коэффициенты регрессии определялись для двух наиболее значимых факторов (смещение фокуса и время экспонирования). Исходные данные для нахождения коэффициентов регрессии были получены в результате проведения эксперимента.

Значения смещения фокуса варьировались в пределах $-2,2 \text{ мкм} < F < 1,4 \text{ мкм}$, а значения времени экспонирования $-0,44 \text{ с} < T < 0,74 \text{ с}$. Линейные размеры элементов после экспонирования определялись посредством измерений поверхностного сопротивления слоя поликремния толщиной $0,45 \text{ мкм}$ электрическим методом (тест Ван-дер-Пау) на автоматизированной установке АИК ТЕСТ 2, то есть рассчитывалась эффективная ширина элемента, соответствующая прямоугольному сечению после плазмохимического травления. Элементы топологии выполнены в виде отдельностей темных элементов и регулярной структуры с набором светлых и темных элементов различного номинала.

Были получены следующие уравнения регрессии:

– для отдельно стоящего элемента

$$Y=798,58+53,6F-185,54T-76,18F^2+45,7T^2+102,8FT, \quad (4)$$

– для элемента в регулярной структуре

$$Y=729,48+24,4F-378,23T-48,63F^2-138,15T^2+31,14FT. \quad (5)$$

Коэффициент детерминации для обоих уравнений имеет значение, близкое к единице (0,93 и 0,97, соответственно).

Анализ этих уравнений позволил выявить как преобладающее влияние экспозиции на формирование линейного размера, так и взаимное влияние двух выделенных факторов – смещение фокуса и время экспонирования. Как видно из рис. 1, 2, значения оптимальной экспозиции для отдельно стоящего элемента и для элемента в регулярной структуре не совпадают, а светлые элементы (зазор) с размером $0,8 \text{ мкм}$ и менее на данных установках формируются при меньшем запасе по фокусу и времени экспонирования (рис. 3, 4), что необходимо учитывать при проектировании топологии субмикронных ИС, используемой на установках проекционной печати типа ЭМ-5084Э и ЭМ-5384А с масштабом изображения 5:1.

Анализ уравнений регрессии выявил смещение оптимальной плоскости фокусировки, которая отстоит от нуля фокусировки (определяется встроенным датчиком на установках проекционной печати) на $0,5 \text{ мкм}$ в плюс.

Формирование размера элементов с допуском $\pm 10\%$ обеспечивает установление следующих границ изменения факторов: для смещения фокуса от $-0,75$ до $1,25 \text{ мкм}$, а для времени экспонирования от $0,5$ до $0,68 \text{ с}$. Эти диапазоны сужаются при одновременном формировании на поле модуля отдельностей элементов и элементов в регулярной структуре. РЭМ фотографии сформированных тестовых структур с размерами $0,8$ и $0,9 \text{ мкм}$ в слое фоторезиста приведены на рис. 5–7.

Используя уравнение (3) при известных погрешностях работы системы автофокусировки установок ЭМ-5084Э и ЭМ-5384А ($0,2 \text{ мкм}$), а также толщине фоторезиста ($1,0$ – $1,2 \text{ мкм}$) и диапазоне

фокуса можно определить требования к локальной неплоскостности пластин. В данном случае при переходе к нормам проектирования ИС менее 0,9 мкм и использовании указанных выше установок проекционной печати для удовлетворения условий неравенства (3) необходимы пластины с локальной неплоскостностью не более 0,5 мкм на поле модуля 15x15 мм² и максимальной высотой рельефа 0,3–0,4 мкм (при этом уход линейного размера от номинала составляет не более ±0,05 мкм).

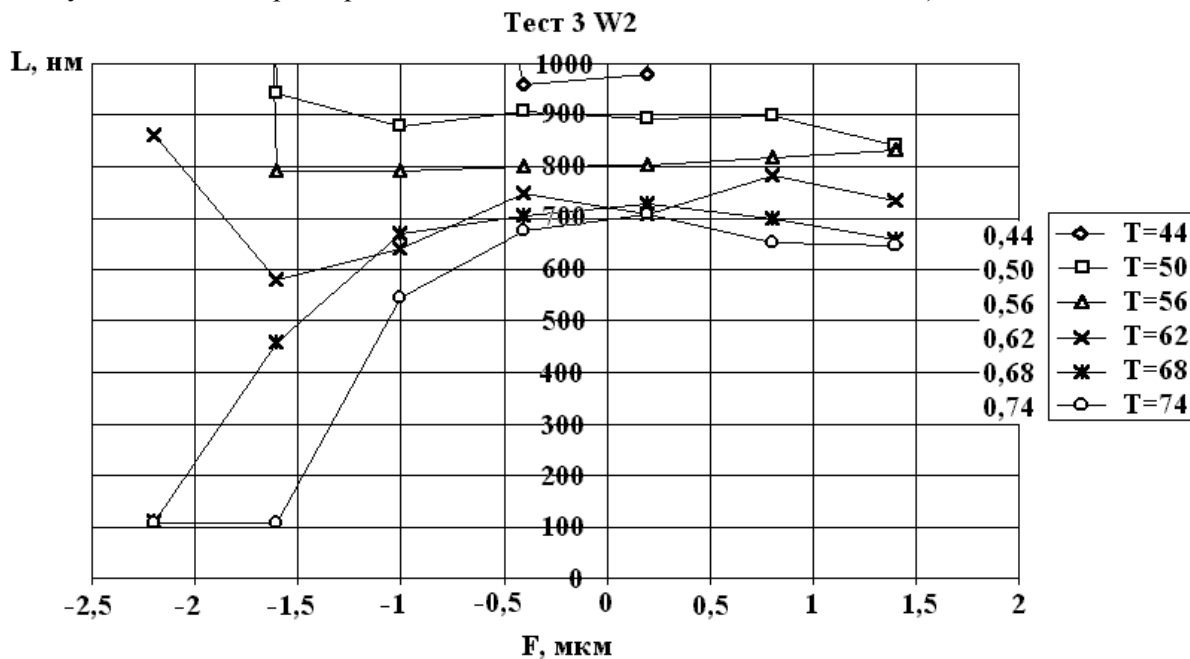


Рис. 1. Зависимость линейного размера (L) от смещения фокусировки (F) при различной экспозиции (T) для элементов в регулярной структуре при размере светлого элемента 0,8 мкм.

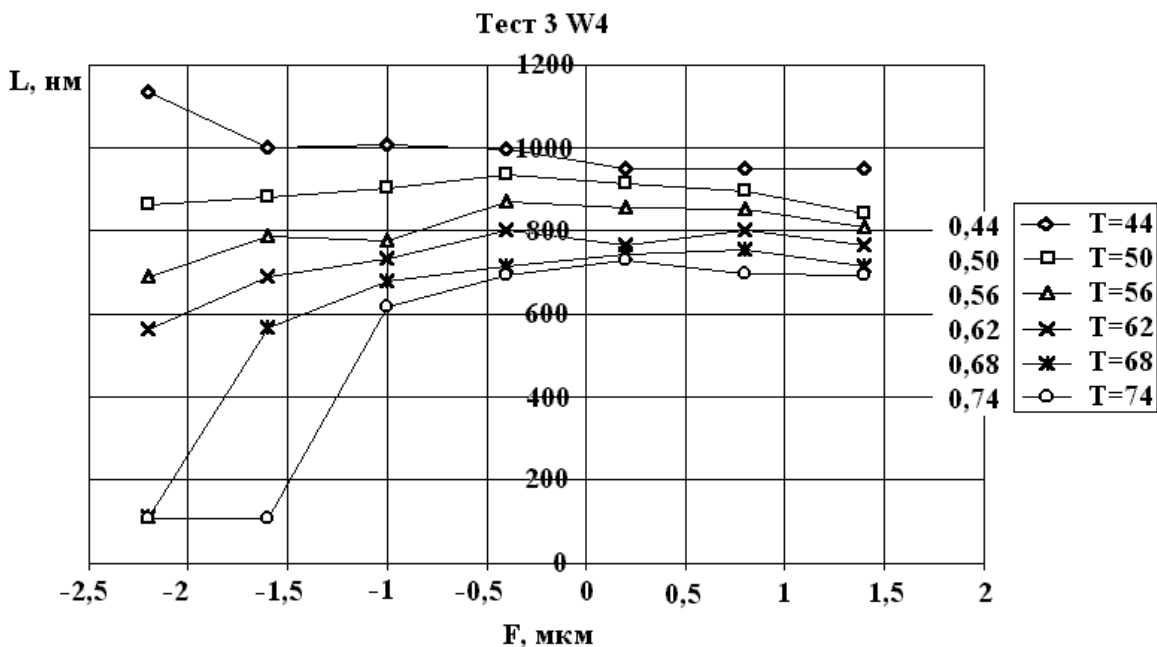


Рис. 2. Зависимость линейного размера (L) от смещения фокусировки (L) при различной экспозиции (T) для отдельного элемента.

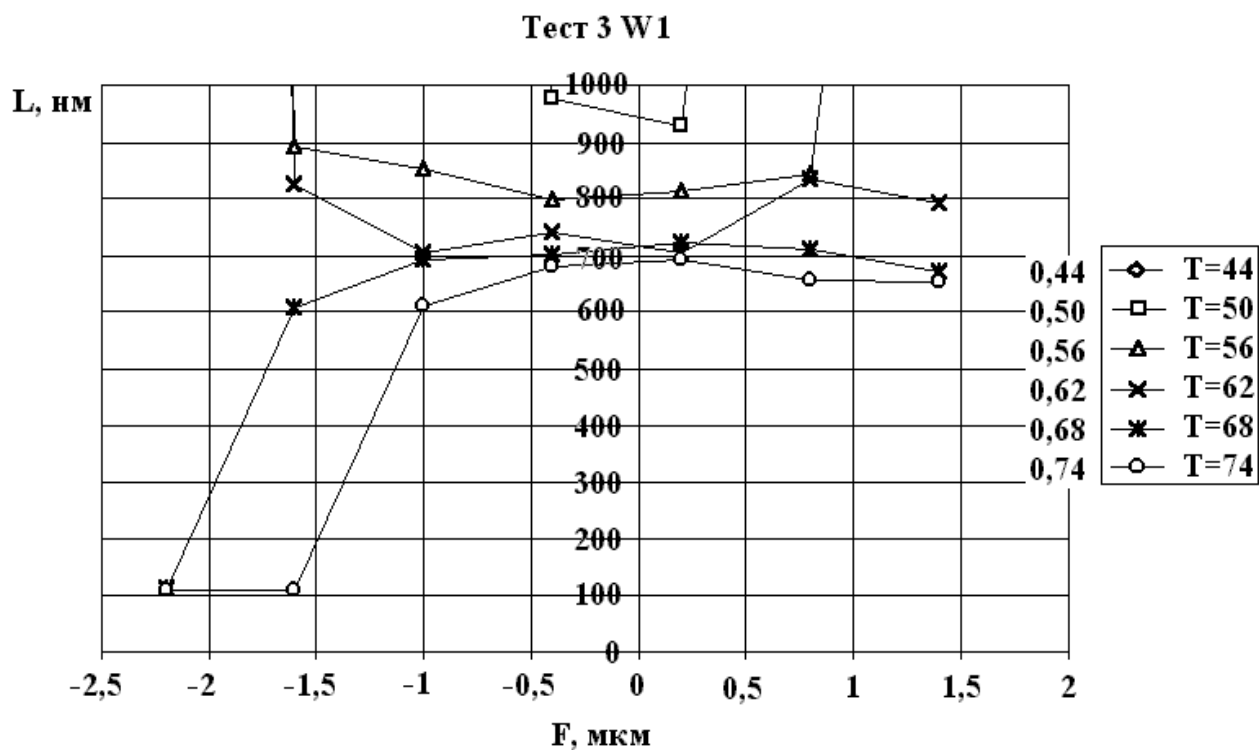


Рис. 3. Зависимость линейного размера (L) от смещения фокусировки (F) при различной экспозиции (T) для элементов в регулярной структуре при размере светлого элемента $0,7$ мкм.

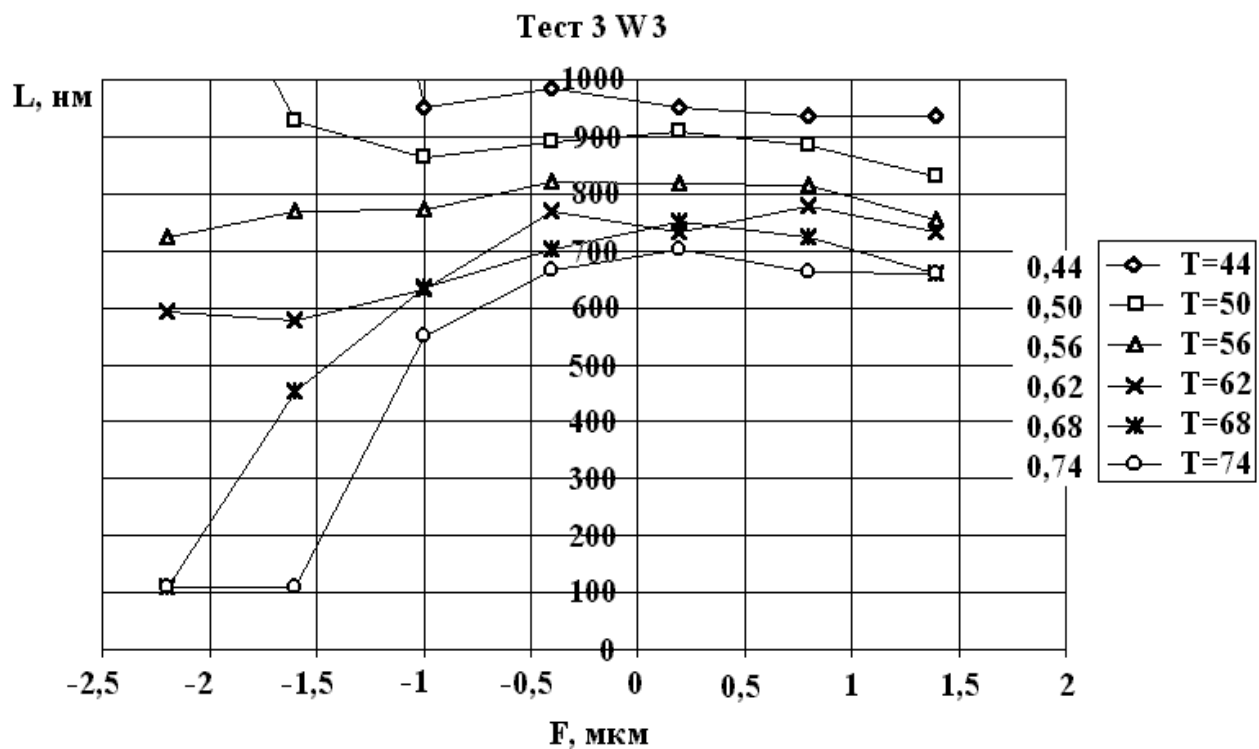


Рис. 4. Зависимость линейного размера (L) от смещения фокусировки (F) при различной экспозиции (T) для элементов в регулярной структуре при размере светлого элемента $0,9$ мкм.

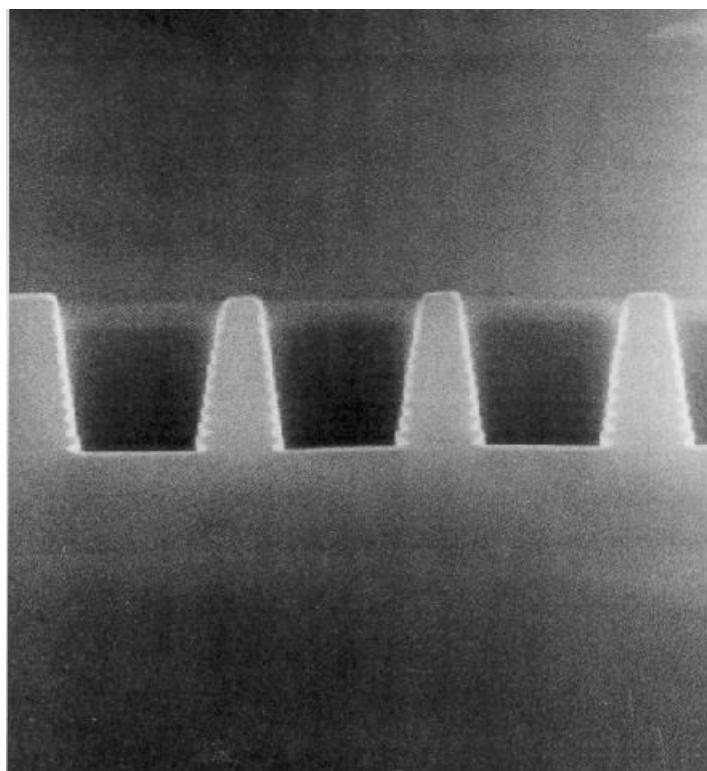


Рис. 5. РЭМ-фотография профиля элементов в регулярной структуре при размере светлого элемента 0,8 мкм в оптимальном фокусе и времени экспонирования 0,5 с.

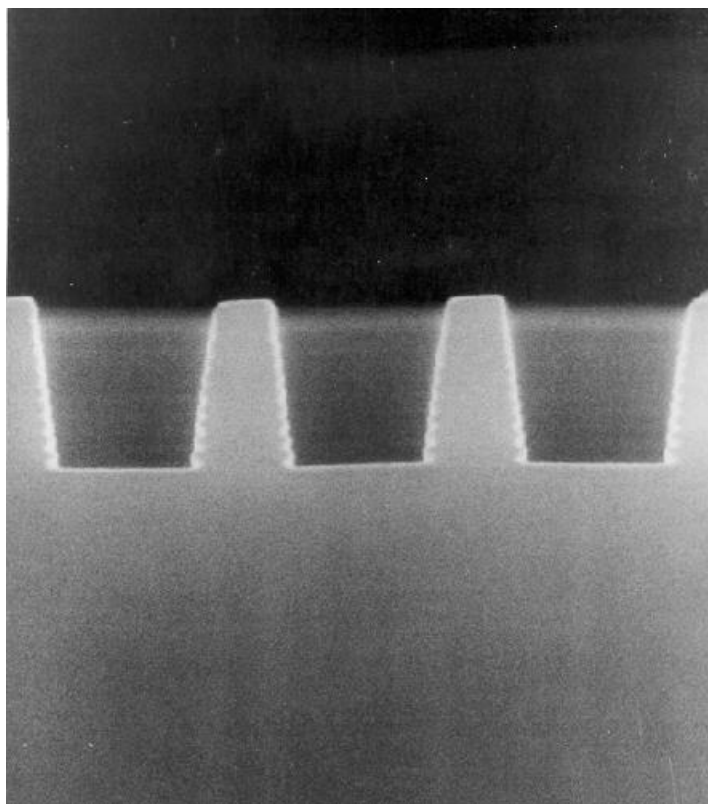


Рис. 6. РЭМ-фотография профиля элементов в регулярной структуре при размере светлого элемента 0,9 мкм в оптимальном фокусе и времени экспонирования 0,5 с.

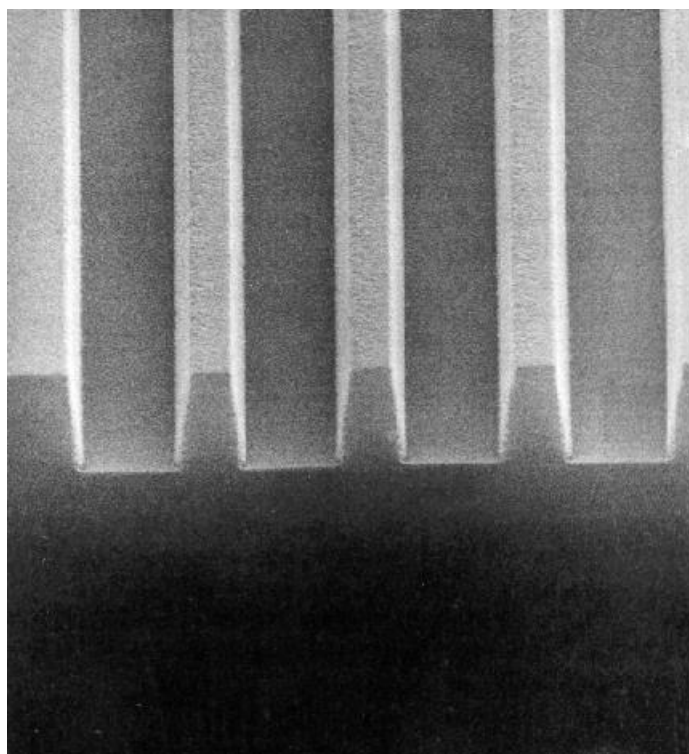


Рис. 7. РЭМ-фотография элементов в регулярной структуре при размере светлого элемента 0,8 мкм в оптимальном фокусе и времени экспонирования 0,5 с.

Таким образом, уравнения регрессии, полученные в настоящей работе, позволяют оценивать вклад наиболее значимых характеристик проекционного оборудования, определяющих воспроизводимость линейных размеров топологических элементов ИС в диапазоне 0,7–0,8 мкм в фотолитографическом процессе с использованием установок проекционной печати типа ЭМ-5084Э и ЭМ-5384А с масштабом изображения 5:1, а выражения (2), (3) позволяют выработать требования к неплоскостности пластин и величине рельефа структуры.

Поступила 27.09.99

Summary

The work investigates the key suitability criteria for use of Specialized Technological Equipment (STE) in the process of Sub-Micron IC (SMIC) fabrication. Thorough investigation was made and general technical demands to design, fabrication and transportation and use of various types of (STE) for SMIC were stated.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ.

1. ПРОСТЫЕ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ.

ВЫБОР ПРОМЫВОЧНЫХ РАСТВОРОВ

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

В настоящее время, когда около одной трети эксплуатируемых изделий из металла выбывают из строя из-за коррозии, важное значение приобретает их защита от коррозии еще на стадии изготовления. Это особенно важно при некоторых электрохимических процессах, когда коррозии активно подвергается свежесформованная незащищенная металлическая поверхность, например, при электрохимической размерной обработке (ЭХРО) стальных деталей. Настоящая работа посвящена исследованию возможности повышения их коррозионной стойкости электрохимическим путем или же при использовании дополнительной противокоррозионной обработки.

При ЭХРО в растворах хлоридов или нитратов натрия происходит интенсивное анодное растворение стали, в результате чего создается активная поверхность металла. По окончании процесса ЭХРО изделие, вынутое из электролита, оказывается под тонким слоем раствора, содержащего различное количество ионов Cl^- или NO_3^- . Усиленный доступ кислорода воздуха, присутствие активаторов – ионов Cl^- и NO_3^- вызывает интенсивную коррозию свежесформованной поверхности как в виде общей коррозии, так и местной, способствуя возникновению питтингов, язв и раковин. Кроме того, усиленная коррозия обуславливается образованием дополнительного окислителя – ионов Fe^{3+} , концентрация которых может превышать концентрацию растворенного кислорода [1, 2]. Наличие легирующих компонентов несколько увеличивает стойкость сталей, снижая скорость общей коррозии и повышая стойкость к питтинговой коррозии [3–5].

При увеличении продолжительности межоперационного хранения возрастают площадь и глубина коррозионных поражений. Это приводит к потере товарного вида и преждевременному выходу изделия из строя. Кратковременная защита металлических изделий (на срок до нескольких недель) может быть достигнута пассивацией их поверхности при помощи ингибиторов. Оптимальным вариантом противокоррозионной защиты было бы введение ингибиторов, замедляющих или полностью предотвращающих процесс коррозии металла как в процессе обработки, так и при последующем хранении, непосредственно в электролит для ЭХРО. Менее экономично применение ингибиторов в составе растворов для промывки деталей после ЭХРО, поскольку это связано с необходимостью введения дополнительной операции, что повышает общую трудоемкость процесса ЭХРО. При выборе противокоррозионных добавок в электролит для ЭХРО необходимо учитывать условие: защищая поверхность металлической детали, ингибитор не должен снижать производительность электрохимического формообразования и качество получаемой поверхности.

Методика

Исследования проводились по методике, близкой к изложенной в [6]. Коррозионные испытания вели при полном погружении образцов в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Принудительное движение раствора задавали с помощью магнитной мешалки с интенсивностью, соответствующей скорости массопереноса, наблюдаемой на дисковом вращающемся электроде со скоростью вращения до 200 об/мин. Образцы размером 50×25×3 мм изготавливали из сталей, химический состав которых приведен в табл. 1. Исходная шероховатость поверхности

образцов соответствовала обработке шлифованием. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Количественный эффект действия ингибитора оценивался степенью защиты, определяемой по формуле $Z = \frac{k - k_1}{k} \cdot 100\%$, где k_1 и k – скорости коррозии металла с применением ингибитора и без

него. Использовали и понятие коэффициента торможения, определяемого соотношением $\gamma = \frac{k}{k_1}$ и

показывающего, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора. Перед опытом образцы тщательно обезжировали этиловым спиртом или венской известью, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После испытаний образцы вынимали, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над слоем прокаленного CaCl_2 . Боковую поверхность образца изолировали лаком. Снятие продуктов коррозии осуществляли в 0,5 н растворе HCl с добавлением 0,5% уротропина. Фазовый состав продуктов коррозии изучали методом рентгенофазового анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4В и ДРОН-3М на кобальтовом излучении. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме θ - 2θ , а также методику со скользящей геометрией падения рентгеновского луча.

В качестве коррозионных сред были использованы растворы хлоридов и нитратов натрия различной концентрации и температуры. Оценку коррозионной стойкости по характеру коррозионных разрушений проводили согласно ГОСТ 9.076-77. При подборе промывочных растворов образцы из стали 10 в течение 30 минут выдерживали в растворах NaCl и NaNO_3 концентрацией 150 г/л, а после этого в течение 10–15 минут при температуре 18–20⁰С промывали в различных водных растворах, содержащих ингибиторы. Затем промытые образцы в течение трех месяцев подвергали коррозионным испытаниям в условиях атмосферы химической лаборатории. Критерием для выбраковки служило появление на поверхности испытуемого образца точек и пятен коррозии.

Таблица 1. Химический состав обрабатываемых сталей

| Сталь | Содержание элементов, вес. % | | | | | | |
|-------------|------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|----------|--------|
| | C | Mn | Si | Cr | Ni | Ti | Fe |
| Ст.3 | 0,14-0,22 | 0,3-0,65 | 0,12-0,30 | ≤0,3 | 0,30 | – | основа |
| Ст.10 | 0,07-0,14 | 0,25-0,50 | ≤0,07 | ≤0,15 | ≤0,20 | – | – |
| Ст.45Х | 0,41-0,49 | 0,5-0,8 | 0,17-0,37 | 0,8-1,1 | ≤0,30 | – | – |
| Ст.12Х21Н5Т | 0,09-0,14 | 0,8-1,2 | 0,5 | 20-22 | 4,8-5,8 | 0,25-0,5 | – |

Воздействие ингибитора на электрохимическое поведение сталей оценивали по потенциодинамическим поляризационным кривым (40 мВ/с), снятым на потенциостате П-5827М на вращающемся дисковом электроде диаметром 3 мм.

Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем их значения пересчитывали относительно нормального водородного электрода.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Растворы хлористого натрия. Такие растворы обладают высокой коррозионной активностью благодаря наличию Cl^- -ионов. Скорость коррозии углеродистой стали в них зависит от длительности испытаний, состава и концентрации растворов (рис. 1 и 2). Максимальные коррозионные потери наблюдаются при 8 часах экспонирования, например, 36 г/м²·сут при концентрации соли 150 г/л и 40 г/м²·сут – при концентрации 60 г/л. Это в 1,7–1,9 раза больше, чем в чистой воде. С ростом времени испытаний благодаря формированию на корродирующей поверхности металла пленки продуктов коррозии скорость процесса уменьшается, притом тем больше, чем выше концентрация соли в растворе. Коррозия становится равномерной. В этом случае время установления динамического равновесия также зависит от концентрации соли в растворе: чем она выше, тем быстрее наступает равновесие (рис. 1). Так, динамическое равновесие при концентрации хлористого натрия 60 г/л наступает после 120 часов экспонирования, а при 150 г/л – уже после 48 часов.

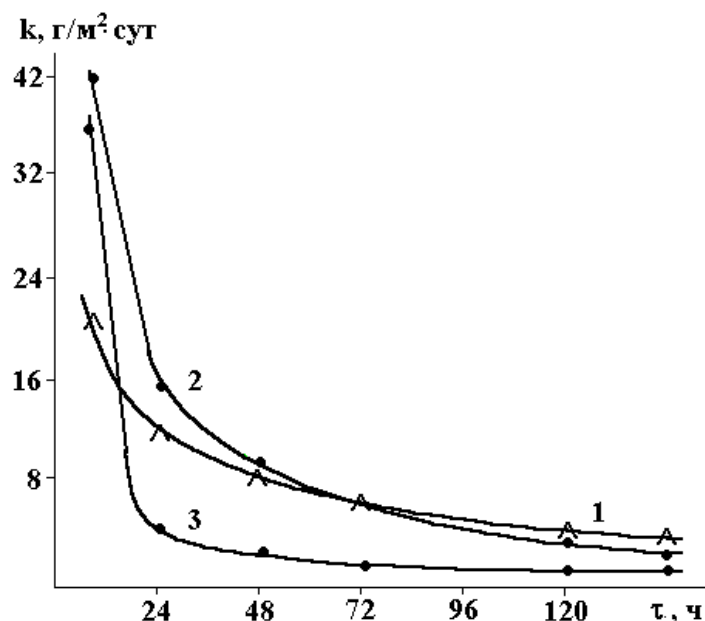


Рис. 1. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали Ст.3 в воде (1) и растворах NaCl с концентрацией, г/л: 2 – 60; 3 – 150.

Рентгенофазовый анализ показывает наличие в продуктах коррозии лепидокрокита γ -FeOOH, маггемита γ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и следов гидратированных хлоридов железа. Коррозионные потери в растворах хлорида после установления динамического равновесия меньше, чем в чистой воде, содержащей значительно меньшее количество активирующих ионов Cl⁻, что, вероятно, происходит благодаря совместному влиянию маггемита и магнетита (последний в чистой воде не образуется на корродирующей поверхности металла при этих временах экспонирования).

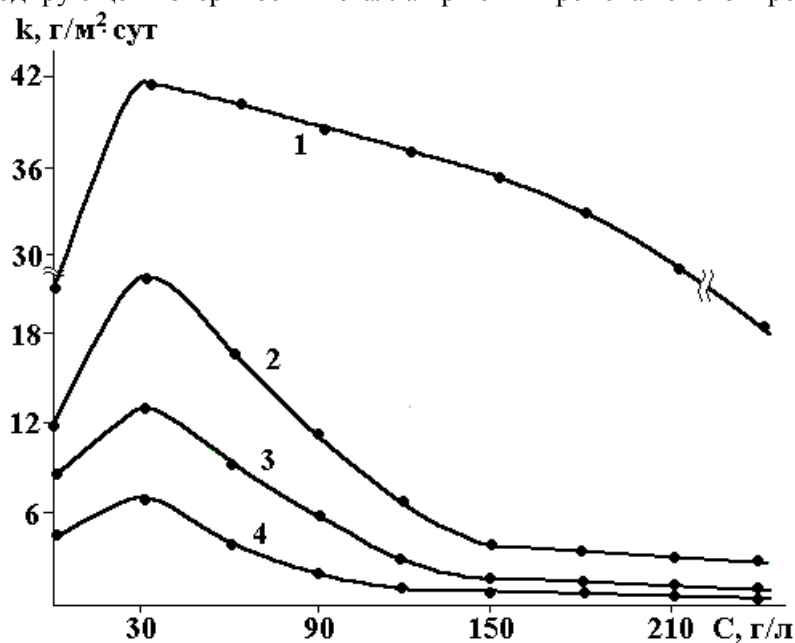


Рис. 2. Влияние концентрации растворов NaCl на скорость коррозии стали Ст.3 при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 120.

На кривых зависимости скорости коррозии углеродистых сталей от концентрации хлоридов наблюдается максимум. Для стали Ст.3 при использованных временах экспонирования он наблюдается при содержании хлористого натрия 30 г/л (рис. 2). Это обусловлено, вероятно, взаимодействием двух факторов: с одной стороны, увеличением содержания активирующих Cl⁻-ионов в растворе, а с другой, – уменьшением растворимости кислорода в среде с ростом концентрации соли ([7, 8] и рис. 3). Например, содержание кислорода в растворе, содержащем 150 г/л NaCl, уменьшается

более, чем в два раза, а при 240 г/л – почти в 4 раза по сравнению с чистой водой. Таким образом, с ростом концентрации соли, с одной стороны, повышается содержание Cl^- -ионов, активирующих и облегчающих анодный процесс, а с другой, – уменьшается растворимость деполаризатора кислорода, что затрудняет катодный процесс. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, при других концентрациях преобладает другой.

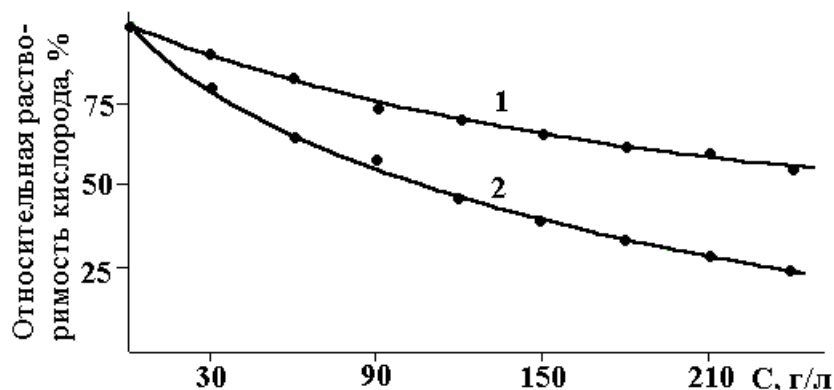


Рис. 3. Влияние концентрации соли на относительную растворимость кислорода в растворе: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaCl [7].

Основное торможение диффузии кислорода, находящегося в растворе, имеет место не в жидкостном диффузионном слое, а в защитной пленке [9]. При этом надо иметь в виду, что в нашем случае пленка продуктов коррозии на поверхности корродирующего образца двухслойная: на границе раздела среда-пленка она относительно толстая, рыхлая и пористая и состоит из гидратированных оксидов, тогда как под ней, на самой поверхности металла формируется более тонкая, плотная пленка из оксидов. Вероятно, она нарастает с увеличением времени экспонирования, пока не достигнет постоянной толщины, и процесс проникновения оставшегося в растворе кислорода к поверхности металла стабилизируется. Именно этот тонкий, плотный, прилегающий к поверхности слой является основным препятствием к проникновению к корродирующей поверхности металла как кислорода, так и активирующих Cl^- -ионов, и, тем самым, регулирует процесс ионизации металла. При 8 часах экспонирования, когда пленка только начинает образовываться, покрывая меньшую часть поверхности образца, влияние Cl^- -ионов является преобладающим, да и кислород поступает к поверхности практически без помех, поэтому и скорость коррозии максимальна при всех концентрациях соли, уменьшаясь с падением содержания в растворе кислорода (рис. 1, кривые 2 и 3, рис. 2, кривая 1). Скорость коррозии с увеличением концентрации соли в пределах от 30 до 150 г/л падает тем больше, чем продолжительнее время экспонирования образцов: в 1,7 раза при 8 часах, более пяти раз при 24 часах, в 6,5 раза при 48 часах и в 7 раз при 120 часах. Это обусловлено как уменьшением концентрации кислорода в среде, так и замедленностью подвода Cl^- -ионов к анодным участкам из-за формирования пленки, а кислорода – к катодным участкам корродирующей поверхности. Поэтому концентрированные растворы хлористого натрия менее коррозионноактивны, чем разбавленные.

Коррозия оборудования открытых систем значительно интенсивнее, чем закрытых из-за насыщения раствора кислородом воздуха. При этом в зоне границы раздела раствор-воздух наблюдается усиление коррозии стали в несколько раз. Надо иметь в виду и тот факт, что наиболее сильные коррозионные разрушения наблюдаются в местах периодического смачивания металла коррозионно-активным раствором.

Легирование стали как небольшим количеством хрома (например, сталь 45Х), так и более существенное – при совместном введении хрома и никеля и небольшого количества титана (Ст.12Х21Н5Т) приводит к снижению коррозионных потерь (табл. 2), особенно при больших длительностях экспонирования, вероятно, из-за включения в состав экранирующей пленки продуктов коррозии хрома, никеля и титана, более стойких в этой среде.

Значительное влияние на скорость коррозии оказывает температура раствора (табл. 3). Так, при повышении температуры среды от 20 до 70⁰С коррозионные потери стали 10 в растворе хлористого натрия с содержанием соли 30 г/л вырастают в 2,2 раза, а при концентрации 150 г/л – более чем

в 3,5 раза. При температуре раствора 70⁰С так же, как и при 20⁰С (см. рис. 2) наблюдается уменьшение скорости коррозии с ростом содержания соли в растворе.

Таблица 2. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии сталей 45Х и 12Х21Н5Т в растворе 150 г/л NaCl при 20⁰С

| Время испытаний, τ, час | Скорость коррозии | |
|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| | мм/год | г/м ² ·сут |
| 45Х | | |
| 8 | 0,20 | 4,27 |
| 24 | 0,09 | 1,92 |
| 48 | 0,07 | 1,50 |
| 72 | 0,05 | 1,07 |
| 12Х21Н5Т | | |
| 8 | 0,06 | 1,28 |
| 24 | 0,03 | 0,64 |
| 48 | 0,01 | 0,21 |
| 72 | 0,005 | 0,11 |

Таблица 3. Влияние концентрации раствора NaCl на коррозию стали 10 при температуре 20⁰С (числитель) и 70⁰С (знаменатель) (τ = 24 часа)

| Концентрация соли, г/л | Скорость коррозии | |
|------------------------|-------------------|-----------------------|
| | мм/год | г/м ² ·сут |
| 30 | 1,08/2,37 | 23,0/50,6 |
| 60 | 0,84/1,93 | 17,9/41,2 |
| 90 | 0,585/1,46 | 12,5/31,3 |
| 120 | 0,374/1,13 | 8,0/24,1 |
| 150 | 0,243/0,866 | 5,2/18,5 |
| 180 | 0,234/0,781 | 5,0/16,7 |
| 210 | 0,220/0,693 | 4,7/14,8 |
| 240 | 0,211/0,608 | 4,5/13,0 |

Как следует из [8], влияние температуры на коррозионные потери углеродистой стали более заметно проявляется в растворе хлористого кальция: при его концентрации 100 г/л скорость коррозии в том же температурном интервале увеличивается в 2,8 раза, а при 200 г/л – более, чем в 5 раз.

Значительное влияние на скорость коррозии могут оказать и другие факторы – скорость потока, наличие соединений серы, присутствие анионов-окислителей, растворимость продуктов коррозии и др. При этом надо понимать, что нельзя слепо переносить результаты лабораторных испытаний на производственные процессы, в которых при сохранении общей тенденции влияния параметров процесса на коррозионные потери они могут быть в несколько раз больше из-за того, что в лабораторных испытаниях чаще всего не воспроизводятся такие технологические факторы, как движение раствора, различие в составе сырья, образование осадков, колебания температуры [8, 10].

Введение в раствор хлористого натрия хроматов и бихроматов ингибирует процесс коррозии сталей (рис. 4 и табл. 4). При добавлении в среду хромата калия в концентрации 0,1–5 г/л максимальный коэффициент торможения наблюдается при содержании ингибитора, равном 1,0 г/л. В этом случае обеспечивается уменьшение коррозионных потерь в 2,9 раза при степени защиты более 65%. Дальнейшее увеличение концентрации ингибитора не влияет на процесс коррозии стали: при этом коэффициент торможения остается равным 2,0, а степень защиты – почти 50%. При добавке бихромата калия максимальная защита от коррозии обеспечивается при самой малой из использованных концентраций ингибитора – 0,5 г/л (рис. 4, кривая 4). В этом случае коррозионные потери уменьшаются в 3,5 раза при степени защиты z более 71%. Однако дальнейшее увеличение содержания ингибитора в среде приводит к уменьшению коррозионной стойкости стали и уже при концентрации 2,0 г/л бихромат калия является стимулятором коррозии, вызывая язвенные поражения.

При использовании в качестве ингибитора бихромата натрия зависимость скорости коррозии от его концентрации имеет экстремальный характер, то есть существует критическая концентрация, в

нашем случае 2,0 г/л, выше которой интенсивность коррозии непрерывно увеличивается с концентрацией ингибитора (табл. 4). Так, если при содержании $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в количестве 2,0 г/л обеспечивается уменьшение коррозионных потерь в 4 раза при степени защиты $\sim 75\%$, то с повышением концентрации бихромата до 5,0 г/л коэффициент торможения падает до 2,5 ($z = 60\%$). Этот отрицательный эффект в определенной степени сглаживается при повышении pH раствора дополнительным введением в него едкого натра. Так, при pH раствора, равном 9, добавка в 2,0 г/л бихромата натрия уменьшает коррозию стали уже в 7,4 раза ($z > 86\%$), а при добавке в 3,0 г/л – почти в 9 раз ($z \approx 89\%$).

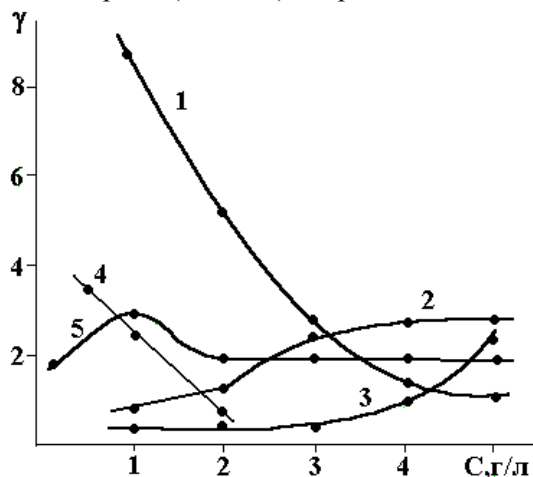


Рис. 4. Влияние концентрации NaNO_2 (1–3), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4) и K_2CrO_4 (5) на коэффициент торможения коррозии стали Ст.3 в растворах: 150 г/л NaCl + 120 г/л CaCl_2 (1); 150 г/л NaCl (2, 4, 5); 210 г/л NaCl (3).

Таблица 4. Влияние добавки ингибиторов в раствор NaCl 150 г/л на коррозию стали Ст.3 при температуре 20°C ($\tau = 24$ часа)

| Добавка | Концентрация, г/л | Скорость коррозии, г/м ² ·сут | Коэффициент торможения, γ | Степень защиты, z, % |
|--|-------------------|--|---------------------------|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Исходный раствор | 0,0 | 3,77 | – | – |
| K_2CrO_4 | 0,1 | 2,09 | 1,8 | 44,56 |
| | 1,0 | 1,30 | 2,9 | 65,52 |
| | 2,0 | 1,89 | 2,0 | 49,87 |
| | 3,0 | 1,89 | 2,0 | 49,87 |
| | 4,0 | 1,89 | 2,0 | 49,87 |
| | 5,0 | 1,89 | 2,0 | 49,87 |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 0,5 | 1,08 | 3,5 | 71,35 |
| | 1,0 | 1,48 | 2,6 | 60,74 |
| | 2,0 | 5,05 | 0,66 | – |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 1,0 | 1,72 | 2,2 | 54,38 |
| | 2,0 | 0,94 | 4,0 | 75,07 |
| | 3,0 | 1,36 | 2,8 | 63,93 |
| | 4,0 | 1,43 | 2,6 | 62,07 |
| | 5,0 | 1,51 | 2,5 | 59,95 |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ (до pH 9) | 1,0 | 1,37 | 2,8 | 63,66 |
| | 2,0 | 0,51 | 7,4 | 86,41 |
| | 3,0 | 0,43 | 8,8 | 88,59 |
| | 4,0 | 0,69 | 5,5 | 81,70 |
| | 5,0 | 0,76 | 5,0 | 79,84 |
| NaNO_2 | 1,0 | 4,10 | 0,8 | – |
| | 3,0 | 3,14 | 1,2 | 16,71 |
| | 3,0 | 1,51 | 2,5 | 59,95 |

| | | | | |
|---------------------------------|------|------|-----|-------|
| | 4,0 | 1,35 | 2,8 | 64,19 |
| | 5,0 | 1,32 | 2,9 | 64,99 |
| NaOH | 1,0 | 2,09 | 1,8 | 52,25 |
| | 2,0 | 1,40 | 2,7 | 62,86 |
| | 5,0 | 1,30 | 2,9 | 65,52 |
| | 7,0 | 1,11 | 3,4 | 70,56 |
| | 10,0 | 0,99 | 3,8 | 73,74 |
| CaO | 1,0 | 3,43 | 1,1 | 9,02 |
| | 3,0 | 2,51 | 1,5 | 33,42 |
| | 5,0 | 1,98 | 1,9 | 47,48 |
| | 7,0 | 1,57 | 2,4 | 58,36 |
| | 10,0 | 1,22 | 3,1 | 67,64 |
| Na ₂ CO ₃ | 1,0 | 6,03 | 0,4 | – |
| | 2,0 | 5,66 | 0,5 | – |
| | 4,0 | 4,90 | 0,7 | – |
| | 5,0 | 4,52 | 0,8 | – |
| | 7,0 | 3,77 | 1,0 | – |
| | 10,0 | 2,51 | 1,5 | 35,42 |

Необходимо иметь в виду, что со временем активность хроматов и бихроматов в результате выработки падает и их следует периодически добавлять в коррозионную среду. Кроме того, с увеличением температуры раствора их эффективность как ингибиторов уменьшается.

Ингибирующее действие хромосодержащих добавок, относящихся к группе пассиваторов, связывают либо с их способностью “залечивать” образующуюся на стали в электролите оксидную пленку, либо с повышенной адсорбцией иона хромата на корродирующей поверхности, которая приводит к образованию поверхностных комплексов, тормозящих анодную реакцию ионизации металла [11–13]. Поскольку при этом, хотя и в меньшей степени, замедляется катодная реакция восстановления кислорода [8, 14], то хроматы по электрохимической классификации относят к ингибиторам смешанного типа.

Однако, при всей эффективности хромосодержащих ингибиторов к их недостаткам надо отнести токсичность, стимулирование коррозии при неправильно выбранной концентрации, необходимость поддержания заданного pH (оптимальная щелочность соответствует pH 8,5–10), чувствительность к органическим загрязнениям [8, 15].

Введение нитрита натрия в раствор 150 г/л NaCl также снижает интенсивность коррозии стали (рис. 4 и табл. 4). Однако при этом важно правильно выбрать концентрацию добавки. Например, введение нитрита в количестве всего 1,0 г/л стимулирует коррозию, скорость которой возрастает на 20%. И только добавка в количестве 2,0–5,0 г/л снижает коррозионные потери в 1,2–2,85 раза, обеспечивая степень защиты до ~65%. Это меньше, чем при использовании хромосодержащих ингибиторов. Надо иметь в виду, что эффективность нитритов, как ингибиторов, снижается с ростом содержания в среде хлор-ионов. Так, введение NaNO₂ в количестве 1–3 г/л в раствор 210 г/л NaCl повышает интенсивность коррозии стали на 60–70% и только при концентрации нитрита в 5 г/л коррозионные потери снижаются в 2,6 раза и обеспечивается степень защиты менее 65% (рис. 4, кривая 3). В случае же смеси хлоридов натрия и кальция с высокой концентрацией компонентов максимальная защита наблюдается при малом содержании нитрита натрия – 1,0 г/л, коэффициент торможения при этом равен 8,7, а степень защиты составляет почти 89% (рис. 4, кривая 1). Однако с ростом концентрации добавки эффективность ингибитора резко снижается и появляется точечная коррозия. Надо иметь в виду, что нитриты обеспечивают снижение интенсивности коррозии только при pH среды выше 6, подкисление раствора может стимулировать коррозию стали [14].

Принудительная циркуляция раствора ослабляет эффект ингибирования особенно при концентрации нитрита от 1 до 3 г/л (до 50%). С дальнейшим увеличением содержания ингибитора это влияние становится менее заметным.

На поверхности стали Ст.3, прокорродировавшей в растворе хлористого натрия 150 г/л с добавкой 5 г/л нитрита натрия, в продуктах коррозии рентгенофазовым анализом зафиксировано наличие маггемита γ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и следов гидратированных хлоридов железа. Вероятно, совместное формирование на поверхности маггемита и магнетита обеспечивает определенную

защиту стали от коррозии. При добавлении в среду нитрита в количестве 20 г/л на поверхности обнаружен только магнетит. Возможно включение в пленку и различных комплексов. Так, методом ИК-спектроскопии и элементным анализом вещества пленок установлено формирование на поверхности стали, корродирующей в растворах нитрита натрия концентрации 0,05–10 г/л, комплексных соединений типа $Fe(NH_3)_x(NO_3)_y \cdot yH_2O$ [16]. Появление этих комплексов связывают с прохождением реакций, в ходе которых нитрит-ионы частично восстанавливаются поверхностью стали до аммиака и аммонийных соединений, частично же окисляются содержащимся в растворе кислородом до нитратов. Кроме того, в этом случае зафиксировано и образование гидроксида железа (III).

Нитриты являются ингибиторами анодного типа. Потенциодинамические поляризационные кривые показывают, что введение нитрита натрия в раствор NaCl приводит к сдвигу области активного анодного растворения в положительную сторону по сравнению с процессом в растворе без ингибитора, притом тем большему, чем выше содержание $NaNO_2$ в среде (рис. 5). Эта разница при концентрации 2 г/л составляет 95 мВ, а при 5 г/л – 245 мВ. Одновременно уменьшаются токи пассивации.

В определенной степени ингибиторами коррозии сталей в растворах хлоридов могут служить и ацетаты натрия и кальция. При этом ацетат кальция, введенный в количестве 10 г/л, обеспечивает снижение коррозионных потерь при испытаниях длительностью 240 часов в 1,7 раза (степень защиты чуть больше 41%), тогда как ацетат натрия при той же концентрации – только в 1,3 раза (степень защиты всего лишь 21%). На корродирующей поверхности, наряду с оксидами и гидроксидами, присутствует некоторое количество ацетата железа.

В растворах хлоридов наблюдается ингибирующее действие NaOH, CaO и Na_2CO_3 (табл. 4). Однако использование этих веществ осложнено необходимостью постоянного контроля за составом раствора и поддержанием исходного значения pH. Вместе с тем их защитный эффект невелик. Так, при концентрации едкого натра 10 г/л происходит снижение коррозионных потерь в 3,6 раза, а CaO той же концентрации – в 3 раза при степени защиты почти 74 и 68% соответственно. Введение же Na_2CO_3 в концентрации 1–6 г/л в раствор хлористого натрия усиливает коррозию стали, а положительный эффект наступает только при содержании ингибитора более 7 г/л. Например, при вводе в среду 10 г/л двууглекислого натрия коррозионные потери уменьшаются в 1,5 раза, а степень защиты не превышает 36%. Однако значительное повышение значений pH среды (до 12–12,2 при использовании CaO и NaOH) может затруднить процесс ЭХРО.

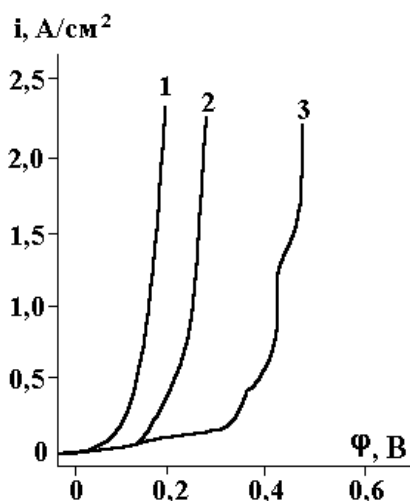


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения стали Ст.3 в растворе 150 г/л NaCl при концентрации $NaNO_2$, г/л: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5 ($n = 1000$ об/мин).

Молибдат натрия наиболее эффективен в растворах хлоридов в области значений pH 12,5–13,5, что значительно выше величин, оптимальных для ЭХРО сталей. Более того, малые концентрации молибдата способны увеличить скорость коррозии. Однако действенность молибдата повышается при наличии в растворе ионов кальция.

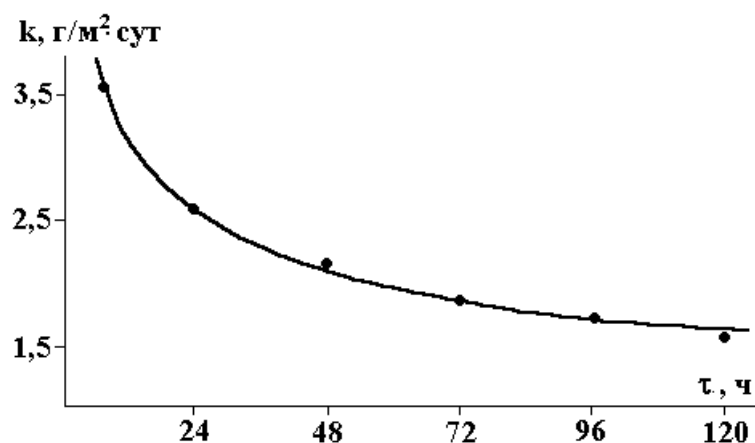


Рис. 6. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO_3 .

Растворы нитрата натрия. Растворы нитратов менее коррозионноактивны, чем растворы хлористого натрия и даже чистая вода (ср. рис. 1 и 6). Это особенно заметно при малых временах экспонирования. Так, при 8 часах испытаний скорость коррозии в растворе NaNO_3 в 10 раз меньше, чем в растворе NaCl той же концентрации, и почти в 6 раз меньше, чем в чистой воде. По мере формирования пленки на корродирующей поверхности, которая уже после 24 часов экспонирования полностью покрыта продуктами коррозии (табл. 5) скорость коррозии монотонно убывает и после 96 часов испытаний устанавливается динамическое равновесие и скорость ионизации металла стабилизируется. Наряду с лепидокрокитом $\gamma\text{-FeOOH}$, маггемитом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности образуется значительное количество магнетита Fe_3O_4 , который, прежде всего, и приводит к снижению коррозионных потерь. Легирование стали даже небольшим количеством хрома – 45X уменьшает скорость коррозии (табл. 5 и 6). И в растворах нитрата натрия, как и в растворах хлоридов, наблюдается уменьшение коррозионных потерь с ростом концентрации соли, связанное со снижением концентрации кислорода в среде (рис. 3, кривая 1).

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний сталей в растворе 150 г/л NaNO_3 с различными противокоррозионными добавками ($\tau = 24$ часа)

| Добавка | Концентрация, г/л | Характер коррозионных поражений | Площадь коррозионных поражений, % |
|---|-------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Сталь 10 | | | |
| Исходный раствор | – | Потемнение всей поверхности, окисная пленка с цветами побежалости. Коррозия в виде сыпи из точек темно-коричневого и коричневого цвета. | 100,0 |
| NaNO_2 | 20 | Поверхность образца без изменений, блестящая, одна точка коричневого цвета $\varnothing 1$ мм. | 0,01 |
| уротропин | 20 | Поверхность частично покрыта темной окисной пленкой. На обратной стороне коррозия в виде точек желто-коричневого цвета. | 45,0 |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 20 | Отсутствует | 0,0 |
| мочевина | 20 | Окисная пленка черного цвета. Продукты коррозии в виде точек коричневого цвета. | 72,0 2,5 |
| тиомочевина | 20 | Окисная пленка темносерого, почти черного цвета. Коррозия в виде сыпи из точек и пятен. Следы коррозии глубокие. | 76,0 50,0 |
| тетраметиламмоний хлористый | 20 | Темная окисная пленка. Продукты коррозии в виде точек темно- | 90,0 11,3 |

| | | | |
|---|----------|---|---------------|
| | | коричневого и коричневого цвета; отдельные питтинги. | |
| $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 20 | Коррозия в виде точек коричневого и темно-коричневого цвета. | 25,0 |
| Na_2HPO_4 | 20 | Общий налет продуктов коррозии серокоричневого цвета. | 50,0 |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 20 | Окисная пленка с цветами побежалости. Коррозия в виде точек темно-коричневого и коричневого цвета. | 100,0 3,5 |
| мочевина + NaNO_2 | 2 10 | Коррозия в виде точек коричневого цвета. | 0,01 |
| уротропин + NaNO_2 | 10 10 | Отсутствует | 0,0 |
| NaNO_2 + тиомочевина | 10 5 | Продукты коррозии в виде точек темно-коричневого цвета. | 51,5 |
| Сталь 45X | | | |
| Исходный раствор | – | Темная окисная пленка. Коррозия в виде сыпи из точек коричневого и темно-коричневого цвета. | 100,0 85,0 |
| NaNO_2 | 20 | Коррозия в виде коричневого налета | 0,08 |
| уротропин | 20 | Продукты коррозии в виде точек желто-коричневого и коричневого цвета. | 46,0 |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 20 | Отсутствует | 0,0 |
| мочевина | 20 | Продукты коррозии в виде сыпи из точек желто-коричневого и коричневого цвета. | 41,0 |
| тиомочевина | 20 | Коррозия в виде точек темно-коричневого цвета. | 73,0 |
| тетраметиламмоний хлористый | 20 | Коррозия в виде точек коричневого цвета. | 76,0 |
| $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 20 | Коррозия в виде точек коричневого и темно-коричневого цвета. | 21,0 |
| Na_2HPO_4 | 20 | Сыпь в виде точек коричневого и темно-коричневого цвета. | 86,0 |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 20 | Продукты коррозии в виде сыпи из точек коричневого и темно-коричневого цвета. | 27,0 |

Таблица 6. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л NaNO_3 ($\tau = 24$ часа)

| Добавка | Концентрация, г/л | Скорость коррозии, г/м ² ·сут | Коэффициент торможения, γ | Степень защиты, z, % |
|---|-------------------|--|----------------------------------|----------------------|
| Сталь 10 | | | | |
| Исходный раствор | – | 2,60 | – | – |
| NaNO_2 | 20 | 0,07 | 37,1 | 97,3 |
| уротропин | 20 | 1,34 | 1,94 | 48,0 |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 20 | 0,0 | – | 100,0 |
| мочевина | 20 | 2,94 | –1,13 | – |
| тиомочевина | 20 | 5,20 | –2,0 | – |
| тетраметиламмоний хлористый | 20 | 3,14 | –1,2 | – |
| $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 20 | 1,22 | 2,13 | 53,0 |
| Na_2HPO_4 | 20 | 1,50 | 1,73 | 42,3 |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 20 | 0,72 | 3,62 | 72,0 |
| уротропин + NaNO_2 | 10 10 | 0,0 | – | 100,0 |
| Мочевина | 2 | 0,14 | 18,57 | 94,0 |

| | | | | |
|---|----|------|-------|-------|
| + NaNO ₂ | 10 | | | |
| NaNO ₂ | 10 | 1,08 | 2,41 | 59,0 |
| + тиомочевина | 5 | | | |
| Сталь 45X | | | | |
| Исходный раствор | – | 2,48 | – | – |
| NaNO ₂ | 20 | 0,07 | 37,1 | 97,3 |
| уротропин | 20 | 1,67 | 1,49 | 33,0 |
| Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | 20 | 0,0 | – | 100,0 |
| мочевина | 20 | 9,30 | –3,75 | – |
| тиомочевина | 20 | 5,04 | –2,03 | – |
| тетраметиламмоний хлористый | 20 | 6,5 | –2,62 | – |
| Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 20 | 0,96 | 2,60 | 61,3 |
| Na ₂ HPO ₄ | 20 | 1,3 | 1,90 | 47,6 |
| NaMoO ₄ ·2H ₂ O | 20 | 0,85 | 2,92 | 65,7 |

Результаты влияния различных добавок на процесс коррозии стали в нитратном растворе приведены в табл. 5–9 и рис. 7. Видно, что мочевина, тиомочевина и тетраметиламмоний хлористый только стимулируют коррозию, увеличивая потери в несколько раз. Добавка уротропина в рабочий раствор снижает скорость коррозии, например, при его концентрации в 30 г/л коэффициент торможения составляет 2,2 при степени защиты, равной 55%. С увеличением длительности экспонирования образцов характер изменения скорости коррозии не меняется, но динамическое равновесие устанавливается тем раньше, чем выше концентрация ингибитора в среде. Будучи поверхностно-активным веществом [14], уротропин в нейтральных средах значительно улучшает смачиваемость металлической поверхности, а выборочно адсорбируясь на ней [17], способствует залечиванию дефектов оксидной пленки, чем обеспечивает более полную пассивацию корродирующей стали.

Использование фосфатов в качестве ингибиторов тоже приводит к положительному эффекту. Защитные свойства фосфатов определяются величиной pH, которую они создают. Поэтому тринарийфосфат Na₃PO₄, имеющий наиболее щелочную реакцию, лучше защищает сталь от коррозии, чем двухзамещенный фосфат Na₂HPO₄. Например, при концентрации 20 г/л первый обеспечивает снижение коррозионных потерь стали 10 более чем в 2 раза при степени защиты 53%, а второй – только в 1,7 раза при степени защиты 42%. При их использовании на корродирующей поверхности стали формируется защитная пленка, состоящая из магнетита Fe₃O₄, лепидокрокита γ-FeOOH и гидратированных фосфатов железа состава FePO₄·nH₂O.

Слабые же защитные свойства однозамещенного фосфата NaH₂PO₄ в этом случае обусловлены подкислением среды в результате его гидролиза. Надо иметь в виду, что при больших концентрациях он превращается в стимулятора коррозии [8], а при концентрациях Na₃PO₄ и Na₂HPO₄, не обеспечивающих достаточную защиту, может наблюдаться точечная коррозия [14]. Поскольку в растворах, содержащих фосфаты, возможны процессы осадкообразования, при эксплуатации требуется непрерывный контроль за постоянством состава раствора и величины pH [8].

Молибдат натрия в растворах нитратов подавляет коррозию стали в большей степени, чем уротропин и фосфаты. Так, при его концентрации 30 г/л обеспечивается снижение коррозионных потерь более, чем в 4 раза при α около 78%. На корродирующей поверхности стали при использовании молибдата, как показывает рентгенофазовый анализ, формируется защитная пленка, содержащая магнетит Fe₃O₄ и лепидокрокит γ-FeOOH. Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [18] в слабощелочных растворах (pH равно 8,5) на поверхности малоуглеродистой стали обнаружено образование мономолекулярной защитной пленки.

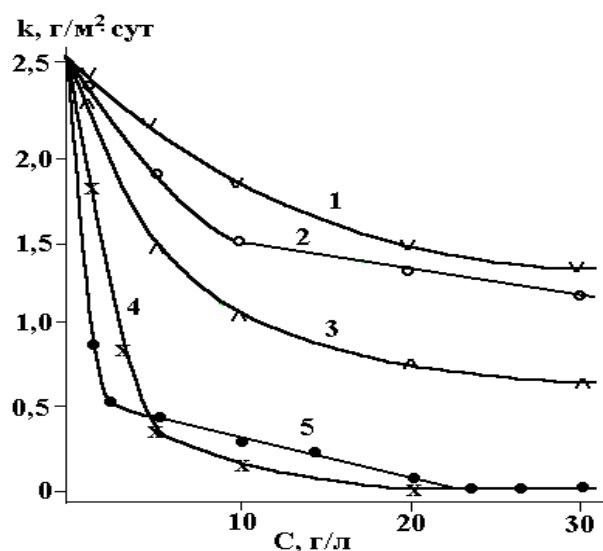


Рис. 7. Зависимость скорости коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO_3 от концентрации ингибиторов: 1 – Na_2HPO_4 ; 2 – уротропин; 3 – $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 5 – NaNO_2 .

Таблица 7. Влияние концентрации ингибиторов на процесс коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO_3 ($\tau = 24$ часа)

| Ингибитор, г/л | Концентрация, г/л | Скорость коррозии, мм/год | Степень защиты, z, % | Коэффициент торможения, γ |
|---|-------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Исходный раствор | – | 0,122 | – | – |
| Na_2HPO_4 | 1 | 0,117 | 3,85 | 1,04 |
| | 5 | 0,103 | 15,38 | 1,18 |
| | 10 | 0,086 | 29,62 | 1,42 |
| | 20 | 0,070 | 42,31 | 1,73 |
| | 30 | 0,062 | 48,85 | 1,95 |
| уротропин | 1 | 0,115 | 5,77 | 1,06 |
| | 5 | 0,093 | 23,85 | 1,31 |
| | 10 | 0,070 | 42,31 | 1,73 |
| | 20 | 0,063 | 48,00 | 1,94 |
| | 30 | 0,055 | 55,00 | 2,22 |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1 | 0,109 | 10,38 | 1,12 |
| | 5 | 0,068 | 44,23 | 1,79 |
| | 10 | 0,049 | 59,62 | 2,48 |
| | 20 | 0,034 | 72,30 | 3,62 |
| | 30 | 0,029 | 75,77 | 4,13 |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 1 | 0,086 | 29,62 | 1,42 |
| | 3 | 0,040 | 67,30 | 3,06 |
| | 5 | 0,015 | 87,31 | 7,88 |
| | 10 | 0,007 | 94,62 | 18,57 |
| | 20 | 0,0 | 100,00 | – |
| | 30 | 0,0 | 100,0 | – |
| NaNO_2 | 1 | 0,034 | 71,92 | 3,56 |
| | 2 | 0,024 | 80,00 | 5,00 |
| | 5 | 0,020 | 83,46 | 6,05 |
| | 10 | 0,013 | 89,23 | 9,29 |
| | 13 | 0,011 | 91,15 | 11,30 |
| | 20 | 0,003 | 97,31 | 37,14 |
| | 23 | 0,0 | 100,00 | – |
| | 30 | 0,0 | 100,00 | – |

Таблица 8. Влияние добавки уротропина на скорость коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO₃

| Концентрация, г/л | τ, ч | Скорость коррозии, г/м ² ·сут | Коэффициент торможения, γ | Степень защиты, z, % |
|-------------------|------|--|---------------------------|----------------------|
| 5 | 8 | 2,7 | 1,31 | 23,73 |
| | 24 | 1,98 | 1,31 | 23,85 |
| | 48 | 1,67 | 1,32 | 24,65 |
| | 72 | 1,43 | 1,33 | 24,74 |
| | 96 | 1,27 | 1,34 | 25,29 |
| | 120 | 1,15 | 1,39 | 28,13 |
| 20 | 8 | 1,85 | 1,91 | 47,74 |
| | 24 | 1,34 | 1,94 | 48,00 |
| | 48 | 1,13 | 1,95 | 48,64 |
| | 72 | 0,96 | 1,98 | 49,47 |
| | 96 | 0,83 | 2,05 | 51,18 |
| | 120 | 0,75 | 2,13 | 53,13 |

Таблица 9. Влияние концентрации нитрита натрия на площадь коррозионных поражений сталей в растворе 150 г/л NaNO₃ (τ=24 часа)

| Марка стали | Площадь поражения (%) при концентрации NaNO ₂ , г/л | | | | | |
|-------------|--|-----|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Сталь 10 | 6 | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 0,21 | 0,01 |
| Сталь 45X | 1,0 | 0,2 | 0,15 | 0,15 | 0,11 | 0,01 |

Однако недостатки использования молибдатов те же, что и наблюдаемые в растворах хлоридов: они наиболее эффективны в области значений pH 12,5–13,5, а их малые концентрации способны даже увеличить скорость коррозии. Последнее очень опасно в процессе выработки ингибитора при коррозии.

Наиболее эффективно подавляет коррозию сталей в растворах нитратов нитрит натрия, являющийся ингибитором анодного действия. Уже при концентрации 1–2 г/л он обеспечивает снижение коррозионных потерь в 3,5–5 раз ($z = 72–80\%$). В этом случае и до концентрации 10 г/л на корродирующей поверхности наблюдаются отдельные поражения, покрытые пленкой, в состав которой входит в основном магнетит Fe₃O₄. С дальнейшим увеличением содержания ингибитора в среде площадь коррозионных поражений резко уменьшается и после концентрации нитрита в растворе 20 г/л коррозии стали практически нет и поверхность металла остается блестящей (рис. 7 и табл. 9).

Нитрит натрия (10 г/л) в смеси с мочевиной (2 г/л) или уротропином (10 г/л) благодаря синергическому эффекту в большей степени снижает потери от коррозии, обеспечивая степень защиты соответственно в 94 и 100%. При этом уменьшаются концентрации токсичного компонента.

Близким по эффективности оказался силикат натрия, являющийся ингибитором смешанного действия, уменьшающий скорость как анодной, так и катодной реакций [8, 14]. Однако его наиболее эффективное действие наблюдается при несколько больших концентрациях, чем нитритов (более 5 г/л). Коррозия стали полностью подавляется при содержании ингибитора 20 г/л. В этом случае на поверхности металла продуктов коррозии нет. Защита стали, как и в воде, обеспечивается, вероятно, формированием тонкой, толщиной до 0,002 мм пленки, не имеющей постоянного состава и по структуре напоминающей гель кремниевой кислоты [14]. При использовании силикатов надо иметь в виду, что их защитные свойства в значительной степени зависят от pH среды, температуры и содержания в растворах солей, способствующих осаждению коллоидных частиц. Щелочные растворы, как правило, способствуют стабильной защите сталей от коррозии.

Выбор составов промывочных растворов. Цель проведенных исследований состояла в выборе составов моечных растворов, одновременно обеспечивающих эффективную промывку изделий от концентрированных растворов хлористого или азотнокислого натрия, в которых проводили ЭХРО, и временную противокоррозионную защиту деталей при межоперационном хранении.

Результаты исследований представлены в табл. 10. Видно, что после промывки образцов в воде без ингибиторов они довольно интенсивно корродируют в лабораторной атмосфере. При этом, хотя площадь коррозионных поражений образцов, которые выдерживали предварительно в растворе хлористого натрия, примерно в три раза меньше, чем образцов, выдержанных в растворе азотнокислого натрия, но пленка продуктов коррозии толще и коррозионные потери значительно больше. Эксперименты показывают, что если после выдержки образцов в растворах нитратов практически все исследованные составы ингибиторов предотвращают коррозию стали, то концентрация ингибиторов, обеспечивающих полную защиту от коррозии после выдержки стали в растворах хлорида, должна быть выше.

Следует обратить внимание на факт более эффективного подавления коррозии смесью ингибиторов, позволяющих уменьшить концентрацию в среде токсичных компонентов.

Таблица 10. Зависимость площади коррозионных поражений стали 10 от концентрации ингибиторов в водных промывочных растворах ($\tau = 24$ часа)

| Добавка | Концентрация ингибиторов, г/л | Площадь коррозионных поражений, %, после выдержки в растворах | |
|---|-------------------------------|---|---------------------------|
| | | 150 г/л NaCl | 150 г/л NaNO ₃ |
| Вода | | 25,0 | 72,0 |
| Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 10 | 1,0 | 1,0 |
| | 15 | 0,2 | 0,0 |
| | 20 | 0,0 | 0,0 |
| NaNO ₂ | 10 | 1,1 | 0,0 |
| | 15 | 0,4 | 0,0 |
| | 20 | 1 точка Ø 0,5 мм | 0,0 |
| | 50 | 0,0 | 0,0 |
| NaNO ₂ + уротропии | 2,5+2,5 | 0,5 | 0,0 |
| | 5,0+5,0 | 0,2 | 0,0 |
| | 10,0+10,0 | 0,0 | 0,0 |
| Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | 2 | 0,3 | 0,0 |
| | 5 | 2 точки Ø 0,3 мм | 0,0 |
| | 10 | 0,0 | 0,0 |
| Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+ Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | 2,5+2,5 | 0,5 | 0,0 |
| | 5,0+5,0 | 0,2 | 0,0 |
| | 10,0+10,0 | 0,0 | 0,0 |
| NaNO ₂ + Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | 5,0+2,5 | 0,7 | 0,0 |
| | 10,0+5,0 | 0,2 | 0,0 |
| | 20,0+10,0 | 0,0 | 0,0 |
| Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+NaNO ₂ + Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | 5,0+5,0 +2,0 | 1 точка Ø 0,5 мм | 0,0 |
| Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+NaNO ₂ + Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O | 10,0+10,0+5,0 | 0,0 | 0,0 |

Таким образом, установлены ингибиторы, с достаточной точки зрения практики эффективно подавляющие коррозию сталей в средах, используемых в качестве рабочих растворов при ЭХРО. Одновременно показано, что при использовании нетоксичных или малотоксичных промывочных растворов рекомендованного состава обеспечивается временная противокоррозионная защита деталей, подвергнутых ЭХРО в концентрированных растворах хлорида и нитрита натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корж Е.Н., Сухотин А.М., Борщевский А.М. Коррозия стали под тонкими пленками в хлоридных растворах // Защита металлов. 1982. Т.18. № 5. С. 741–744.

2. Румянцев Е.М., Макарова О.В., Невский О.И, Мочалова Е.Л. Изучение процесса анодного растворения Ст.45 в хлоридном и нитратном растворах // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1984. № 27(4). С. 431–434.
3. Чигиринская Л.А., Чернова Г.П., Томашов Н.Д. Коррозионное поведение хромо-никель-молибденовой стали с азотом // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 2. С. 404–407.
4. Черных Л.П., Ермилов В.А., Левин В.А. Коррозионная стойкость хромомолибденовых сталей в хлоридных растворах // Там же. 1983. Т. 19. № 2. С. 261–264.
5. Пласкеев А.В., Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Кожевников В.В. О кристаллохимическом механизме влияния малых легирующих добавок на процесс растворения коррозионностойких сталей в активном состоянии // Там же. 1981. Т. 17. № 6. С. 661–669.
6. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Андреева Л.Н. и др. Ингибирование глюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде // Электронная обработка материалов. 1999. № 1. С. 43–55.
7. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., 1976.
8. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. Л., 1988.
9. Городничий А.П., Горохов Р.А., Суарова О.М. и др. Влияние кислорода на коррозию углеродистой стали в хлоридном растворе // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 430–431.
10. Сухотин А.М., Борщевский А.М., Корж Е.Н. и др. Ингибирование стали в растворах хлористого кальция // Там же. 1982. Т. 18. № 2. С. 268–270.
11. Ларькин Б.М., Розенфельд И.Л. Исследование хемосорбированных ингибиторов типа MoO_4^{2-} // Там же. 1979. Т. 15. № 5. С. 552–556.
12. Флорианович Г.М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 6. С. 136–179.
13. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Касперович А.И. Использование кислорода для защиты конструкционных металлических материалов от коррозии в водных средах // Там же. 1981. Т. 8. С. 3–50.
14. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии металлов. М., 1977.
15. Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Агаларова Т.А. Комбинированная защита стали в морской воде хроматсодержащими ингибиторами и катодной поляризацией // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 4. С. 562–566.
16. Коваленко С.Г., Харитонов Ю.Я., Акользин А.П. Состав защитных пленок на углеродистой стали в растворах нитрата натрия // Там же. 1985. Т. 21. № 4. С. 594–596.
17. Hue Nguen Viet., Cepero Ana E., Bauta Carlos. Anwendung der Wechselstrombrücke für die Untersuchung der Adsorption von Urotropin auf der Eisenelektrode // Korrosion. 1987. V. 18. № 3. P. 147–153.
18. Sastoi V.S., Packwood R.H. Surface analysis in corrosion inhibition mechanisms // Werkst. und Korros. 1987. V. 38. № 2. P. 77–82.

Поступила 20.12.99

Summary

Corrosion behaviour of steels in sodium chloride and nitrate solutions in the dependence of salt concentration, test conditions as well as chemical composition and concentration of anticorrosive additives has been studied. The optimal compositions of inhibiting components in electrolytes for electrochemical machining and for in rinsing solutions that provide the anticorrosive protection of metal part surfaces during the anodic treatment as well as during their storage between operations have been determined.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ОТБЕЛИВАНИЯ ЛЬНЯНОЙ ВАТЫ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 327018, Украина*

В связи с ограничением возможности закупки ваты из хлопка возникла необходимость замены этого жизненно важного товара. Современная промышленность нашла выход из ситуации путем изготовления ваты из льна. Причем получающийся продукт по своим основным физико-химическим характеристикам (поглощательная способность, реакция водной вытяжки и даже степень белизны) практически не уступает хлопковой вате, а по некоторым показателям (например, массовой доле коротких волокон, капиллярность) даже превосходит ее.

Однако до настоящего времени технология производства ваты из льна остается несовершенной, особенно на стадиях отбеливания ваты. Дело в том, что в этой технологической стадии применяется процесс, разработанный для отбеливания шерсти, основанный на химическом отбеливании раствором хлорной извести при температуре около 90 °С. И если при получении шерсти требования к остаточному хлору в продукции снижены, то что касается ваты, которая, кроме медицинских целей, используется также при производстве средств гигиены детей и женщин, то ее показатели должны быть на самом высоком уровне.

Действующая технология этим требованиям не удовлетворяет. Поэтому в данной работе предпринята попытка снизить концентрацию хлорагента за счет синергидного эффекта, возникающего при совместном использовании электрического разряда и химического реактива. Основанием для ее проведения послужили результаты, полученные нами в предыдущих работах [1–3], в которых было показано, что электрический разряд способен интенсифицировать гетерогенные окислительно-восстановительные реакции. Причем, на наш взгляд, наблюдаемое ускорение и глубина протекания процессов являются причиной воздействия разряда как на твердофазные, так и на жидкофазные реагенты.

Эксперименты проводили на действующих электроразрядных установках, позволяющих варьировать вводимую энергию разряда, частоту посылки импульсов, объем обрабатываемого раствора, а следовательно, и соотношение $T:Ж$, где T – масса загружаемого твердого материала, $Ж$ – объем жидкости.

В качестве объекта исследований использовали как расщепленное волокно (РВ), так и нерасщепленное волокно (НРВ).

Качество обработки определяли по показателю белизны ваты и наличию остаточных пектинов действием реактивов $CuSO_4 + K_3(Fe(CN)_6)$ по методикам, рекомендованным в [4, 5].

Установлено, что совместное применение электрического разряда и химического реагента позволяет сократить концентрацию химического реагента в пять раз по сравнению с используемой в традиционной технологии. Кроме того, обработка разрядом позволяет снизить вдвое общее время процесса отбеливания ваты, а также эффективно проводить процесс при температуре, не превышающей 30–40 °С.

На рис. 1 показано влияние концентрации раствора хлорной извести на параметр белизны и количество остаточных пектинов в отсутствие электроразрядной обработки. Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации химического реагента увеличивается степень белизны и снижается уровень содержания пектинов. Однако этот процесс протекает при температуре 60–80 мин.

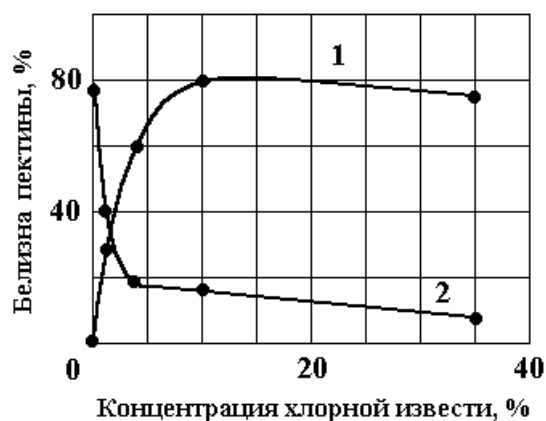


Рис. 1. Зависимость параметра белизны (1) и относительного содержания остаточных пектинов (2) в льняной вате от концентрации хлорной извести. Время химобработки (без ЭР-обработки) 60 мин, температура раствора 60–80⁰С.



Рис. 2. Зависимость параметра белизны (1) и относительного содержания остаточных пектинов (2) в льняной вате от количества импульсов при совместной обработке электрическим разрядом ($U = 40$ кВ, $C = 0,25$ мкФ, $V = 2$ л, $T:Ж = 1:20$, время обработки 10 мин, температура 20–30⁰С) и раствором хлорной извести (2%).

На рис. 2 представлены результаты по отбеливанию льняной ваты при совместной обработке электрическим разрядом и раствором хлорной извести. Видно, что в этом случае параметр белизны 80% и количество остаточных пектинов 6% могут быть достигнуты при уменьшенной до 2% концентрации хлорной извести, времени обработки – 10 мин и температуре раствора 20–30⁰С. Следует заметить, что при такой обработке существует оптимальное количество электрических импульсов, при котором обеспечиваются высокие характеристики ваты. Дальнейшее увеличение времени электроразрядной обработки приводит к снижению белизны ваты, очевидно, вследствие реадсорбции загрязнений на поверхность образца. Тем не менее, увеличение времени ЭР-обработки снижает концентрацию пектинов, что может быть использовано в тех случаях, когда требования к белизне не особенно велики.

Применение электроразрядной обработки с разумными затратами времени и энергии без химического реагента не приводит к требуемому отбеливанию льняной ваты.

Наблюдаемый синергидный эффект, то есть достижение максимальных качественных показателей при снижении температуры, времени обработки и концентрации химического реагента при совместном использовании реагентной и ЭР-обработки, может быть обусловлен, на наш взгляд, действием нескольких причин.

Во-первых, как было показано в предыдущих работах, действие электрического разряда сопровождается мощной кавитацией, которая в свою очередь может влиять как на состояние жидкофазного реагента, например, переводя его частицы из ионов в химически более активные ион-радикалы, так и на твердую фазу – льноматериал. Действительно, кавитационные процессы могут ускорять протекание капиллярных явлений [6] и тем самым обеспечивать более высокую скорость распространения химреактива по волокну.

Во-вторых, не следует исключать и механохимическое действие разряда, в результате которого может происходить разрыв полимерных молекул пектинов, лигнинов и других инкрустирующих веществ, а значит, и облегчение их окисления химреагентом.

И, наконец, в-третьих, сам электрический разряд в воде является источником окислителей (перекись водорода, озон, окислы азота), которые могут участвовать в процессе окисления инкрустирующих веществ.

Таким образом, эти исследования продемонстрировали возможность существенного повышения эффективности процесса отбеливания ваты из льноволокна при совместном использовании химического реагента и электроразрядной обработки, то есть интенсификации технологического процесса получения ваты из льняного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юцишина А.Н., Малюшевский П.П. Интенсификация процессов окисления в технологии водочистки // *Химия и технология воды*. 1998. Т.20. № 3. С. 306–310.
2. Исследовать возможность применения высоковольтного импульсного разряда с целью получения водорастворимых соединений никель-марганцевых и кобальто-марганцевых катализаторов из алмазных спеков // Отчет о НИР ИИПТ. № ГР 0194U007380. Научн. рук.: к.х.н. Юцишина А.Н. Николаев, 1995.
3. Федосеев В.И., Юцишина А.Н., Малюшевский П.П., Петриченко Л.А. Использование электрического пробоя в газожидкостной среде как нового способа обеззараживания воды // *Электронная обработка материалов*. 1999. № 3. С. 25–28.
4. Марков В.В., Суслов Н.Н. Первичная обработка лубяных волокон. М., 1974.
5. Соболев М.А. Химия льна и лубоволокнистых материалов. М., 1963.
6. Самсонов В.М., Щербаков Л.М. О кинетике капиллярного поднятия жидкости // *Коллоидный журнал*, 1988. № 5. С. 1020–1025.

Поступила 06.12.99

Summary

In the article the possibility of intensification of flaxy cotton wool bleaching technology by combined using of electric discharge and chemical reactant is demonstrated. It has been shown, that in these conditions owing to synergistic effect the concentration of chemical reagents, complete time of bleaching process and the temperature of working solution may be considerably decreased. It was established, that this treatment allows to achieve the same degree of whiteness and content of residual pectins, as at conventional technology.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Н.И. Лебовка, М.П. Купчик*, М.И. Бажал*, В.М. Фалес*, Р.А. Серебряков*

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ СОКОСТРУЖЕЧНОЙ СМЕСИ

*Институт биокolloидной химии НАН Украины,
ул. Вернадского, 42, Киев-142, 03142, Украина*

**Украинский государственный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, Киев-33, 01033, Украина*

Перспективным направлением повышения эффективности процессов извлечения ценных компонентов из растительного сырья является разработка и использование новых электрофизических методов обработки растительной ткани, к которым относятся способы, основанные на использовании импульсных электрических полей.

Для разработки технологии предварительной электрообработки сокоотружечной смеси и установления оптимальных параметров процесса в системе свекловичная стружка – сок необходимо проведение математического моделирования процесса влияния электрических полей на эффективную электропроводность подобных гетерогенных смесей и их омический нагрев.

Систему свекловичная стружка – сок возможно рассматривать как гетерогенную смесь, которая состоит из двух компонентов с большой (сок) и малой (частицы) электропроводностями. Обозначим объемную концентрацию частиц в сокоотружечной смеси как ϕ . При этом $\phi=0$ соответствует чистому соку, а большие значения $\phi \rightarrow 1$ соответствуют частицам растительного сырья без сока (рис. 1).

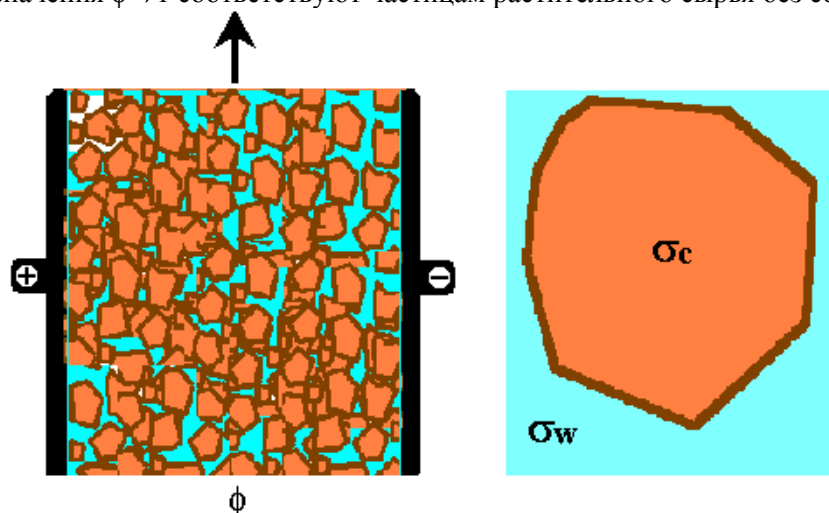


Рис. 1. Сокоотружечная смесь во внешнем электрическом поле. Здесь ϕ соответствует объемной концентрации стружки в сокоотружечной смеси σ_w , σ_s – электропроводности сока и стружки, $\sigma_w \approx 1 \text{ См/м}$, $\sigma_s \approx 10^{-2} \text{ См/м}$. Стрелка указывает на динамический характер процесса электрообработки.

В настоящее время поведение эффективной электропроводности гетерогенных сред σ_{ef} в зависимости от ϕ достаточно изучено. Известно, что величина σ_{ef} существенно зависит от ϕ только в некотором интервале значений $\phi < \phi_c$, а при $\phi > \phi_c$ она мало отличается от электропроводности составляющей с малой электропроводностью (в нашем случае частиц сырья). Точка ϕ_c отвечает точке перколяции и особенности проявления этой точки зависят от структуры гетерогенной системы, анизотропии ее свойств, формы частиц и т.д.

Для описания электропроводности этой гетерогенной системы использовали обобщенное уравнение эффективной среды, предложенное в [1] и позволяющее учитывать особенности поведения вблизи точки перколяции $\phi = \phi_c$:

$$\frac{\varepsilon(1-\Sigma)}{1+\lambda\Sigma} + \frac{\Sigma_0 - \Sigma}{\Sigma_0 + \lambda\Sigma} = 0. \quad (1)$$

Здесь $\Sigma = \Sigma_{ef}/\Sigma_w$, $\Sigma_0 = \Sigma_s/\Sigma_w$, $\varepsilon = (1-\phi)/\phi$, $\lambda = \phi_c/(1-\phi_c)$, $\Sigma_{ef} = \sigma_{ef}^{1/t}$, $\Sigma_w = \sigma_w^{1/t}$, $\Sigma_s = \sigma_s^{1/t}$, σ_{ef} , σ_w , σ_{ef} – электропроводности эффективной среды, сока и частиц, а t – скейлинговый показатель в перколяционном уравнении:

$$\sigma_{ef} \propto (\phi_c - \phi)^t. \quad (2)$$

Впредь мы будем принимать значение показателя $t = 2,3$ [2], характерное для трехмерных систем, хотя в общем случае величина t должна определяться как подгоночный параметр. При $t = 1$ уравнение (1) сводится к симметричному уравнению типа Бруггемана [3].

Уравнение (1) является квадратным уравнением относительно неизвестного Σ и его решение возможно представить в виде

$$\Sigma = \left(\frac{\varepsilon(\lambda - \Sigma_0) + \Sigma_0\lambda - 1 + \sqrt{\varepsilon^2(\lambda + \Sigma_0)^2 + 2\varepsilon[\Sigma_0(\lambda + 1)^2 - \lambda(\Sigma_0 - 1)^2] + (\lambda\Sigma_0 + 1)^2}}{2\varepsilon(\lambda + 1)} \right). \quad (3)$$

При $\phi_c \rightarrow 1$ это уравнение упрощается до линейного уравнения типа:

$$\Sigma = 1 - \phi(1 - \Sigma_0). \quad (4)$$

При $\Sigma_0 = 0$ уравнение (4) упрощается до перколяционного уравнения типа

$$\Sigma = 1 - \phi/\phi_c \text{ при } \phi < \phi_c, \quad (5)$$

$$\Sigma = 0 \text{ при } \phi \geq \phi_c.$$

Обобщенные зависимости $\Sigma(\phi) = \Sigma_{ef}(\phi)/\Sigma_w$ построены при разных значениях ϕ_c и $\Sigma_0 = \Sigma_s/\Sigma_w$ представлены на рис. 2.

Для оценочных расчетов в системе растительная частица – сок использовали значение параметров, приведенных в таблице. Зависимость эффективной удельной электропроводности гетерогенной смеси свекловичная стружка – сок, рассчитанной при этих значениях параметров при помощи уравнения (3), приведена на рис. 3.

Физико-химические и электрофизические свойства, характерные для гетерогенной смеси (свекловичная стружка-сок) для использования в оценочных расчетах

| Параметры | Значения |
|--|---|
| t , скейлинговый показатель в перколяционном уравнении | 2,3 |
| ϕ_c , перколяционная объемная часть растительных частиц в смеси | ≈ 1 |
| σ_w , электропроводность сока | ≈ 1 См/м |
| σ_s , электропроводность влажной свекловичной стружки | $\approx 10^{-1}$ См/м (может быть $10^{-3} - 10^{-1}$ См/м) |
| ρ , плотность смеси свекловичная стружка-сок | $\approx 10^3$ кг/м ³ ($1 - 1,3 \cdot 10^3$ кг/м ³) |
| C , теплоемкость смеси свекловичная стружка-сок | $\approx 3,5 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К) |

Среднее значение поля на частице сырья E_s зависит от ϕ и отличается от внешнего поля E . Эту зависимость возможно оценить при помощи соотношения

$$j = E\sigma_{ef} = E_s\sigma_s, \quad (6)$$

то есть

$$E_s/E = \sigma_{ef}/\sigma_s. \quad (6')$$

Следует отметить, что формулы (6) могут использоваться только для приблизительной оценки поля на частице при не очень больших, или, наоборот, очень больших значениях ϕ . При $\phi \approx 0,5$ при

помощи формул (6) возможно оценить только среднее значение поля на частице, а в целом по системе возможны значительные флуктуации и отклонения от этого значения.

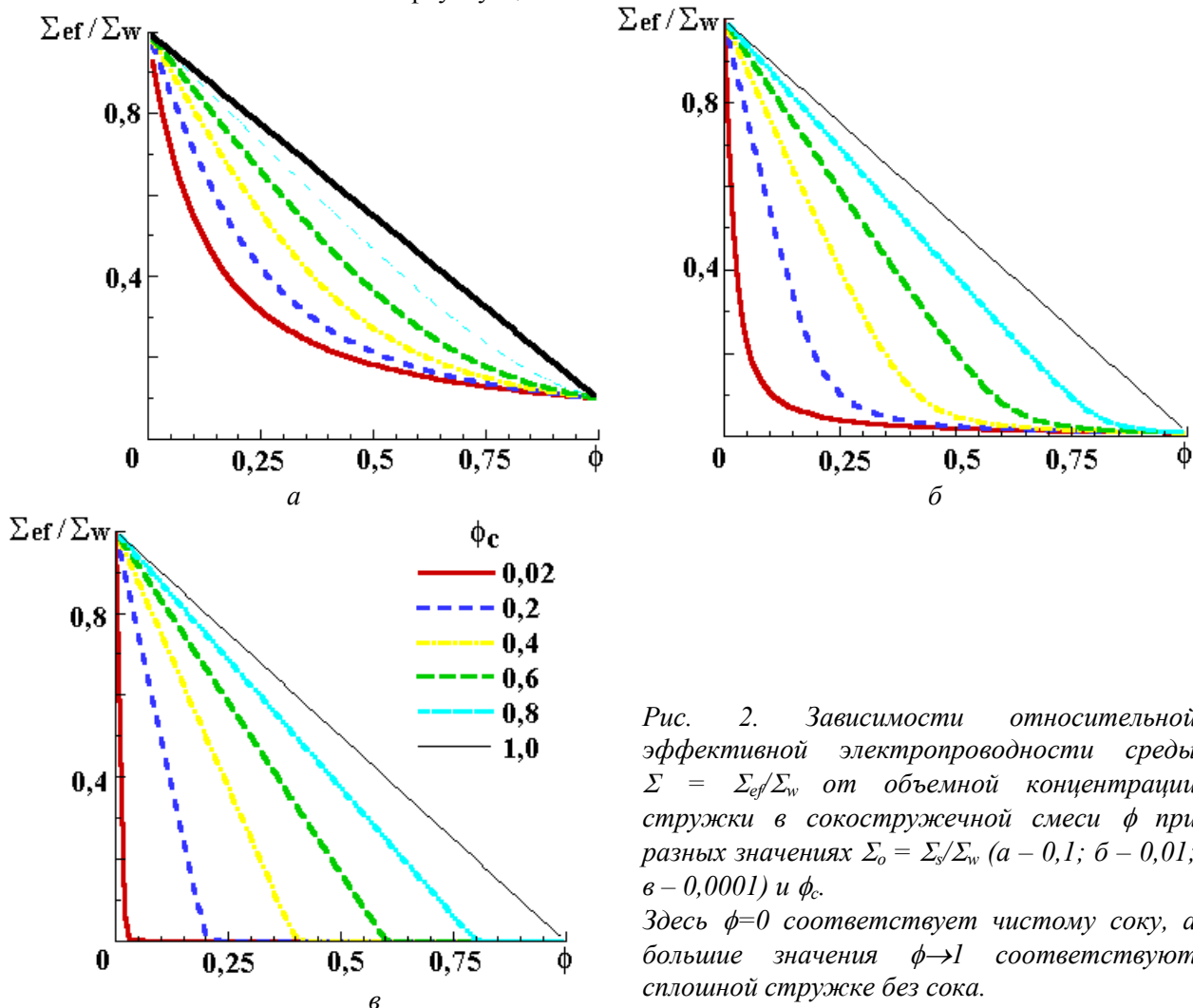


Рис. 2. Зависимости относительной эффективной электропроводности среды $\Sigma = \Sigma_{ef}/\Sigma_w$ от объемной концентрации стружки в сокостружечной смеси ϕ при разных значениях $\Sigma_0 = \Sigma_s/\Sigma_w$ ($a - 0,1$; $б - 0,01$; $в - 0,0001$) и ϕ_c .
Здесь $\phi=0$ соответствует чистому соку, а большие значения $\phi \rightarrow 1$ соответствуют сплошной стружке без сока.

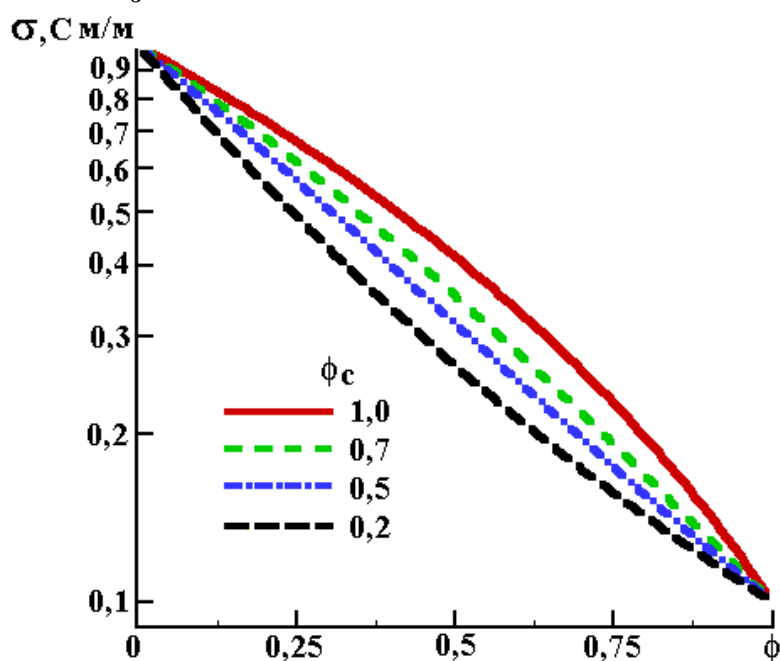


Рис. 3. Зависимость эффективной удельной электропроводности гетерогенной смеси (свекловичная стружка – сок) от объемной концентрации частиц ϕ при различных значениях ϕ_c .

Тепло, вырабатываемое током плотностью j , за единицу времени в объеме V равняется

$$Q = \int \frac{j^2}{\sigma(r)} dV = \int \sigma(r) E^2 dV \approx \sigma_{\text{ef}} E^2 V, \quad (7)$$

где $\sigma(r)$ – удельная электропроводность среды, что в общем виде зависит от пространственной координаты r , σ_{ef} – эффективная электропроводность среды; V – объем нагреваемого сырья.

При помощи этой формулы несложно показать, что при использовании электрических полей напряженностью $E = 50\text{--}300$ В/см для свекловичного сырья его общая масса нагревается до температуры порядка 100°C за несколько минут. Детали теоретических и экспериментальных исследований процессов омического нагрева растительного сырья приведены в работах [4–6].

Нагрев растительного сырья до температуры порядка $70\text{--}80^\circ\text{C}$, как правило, приводит к разрушению мембран и нарушению целостности клеток (термоплазмолиз). При омическом нагреве распределение температур в середине биологической ткани может быть сильно неоднородным. Как следует из соотношения (7) при достаточно большой, но постоянной плотности тока наибольшее тепловыделение происходит в местах с минимальными значениями $\sigma(r)$. Процессы электроплазмолиза при значительной величине электрического поля могут привести к значительному омическому нагреву среды, что сопровождается большими расходами электроэнергии и вызывает нежелательную тепловую деструкцию растительного сырья. Поэтому реальное время электрообработки гетерогенной смеси всегда ограничено условием значительного термического перегрева.

Для количественной оценки эффектов омического нагрева оценим плотность тока, протекающего через гетерогенную смесь, соотношением

$$j = I/S = E\sigma_{\text{ef}}, \quad (8)$$

где I – величина тока; S – площадь поперечного сечения образца.

Скорость повышения температуры можно оценить при помощи соотношения:

$$V_T = \Delta T/\Delta t = Q/(C\rho V) = j^2/(C\rho\sigma_{\text{ef}}) = E^2\sigma_{\text{ef}}/(C\rho), \quad (9)$$

где Q – тепло, выделяющееся в объеме V нагреваемого материала.

При $E = 100$ В/см и $\sigma_{\text{ef}} = 10^{-1}$ См/м (сплошные частицы без сока) имеем $j = 10^4$ А/м². Для теплоемкости смеси частицы–сок использовали значение $C = 3,4\text{--}3,6 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), что соответствует теплоемкости свекловичного сырья в интервале влажностей $70\text{--}80\%$ [7]. При $\rho \approx 10^3$ кг/м³ имеем:

$$\Delta T/\Delta t = E^2\sigma_{\text{ef}}/(C\rho) = 3,0^\circ\text{C}/\text{с}. \quad (10)$$

Таким образом, в поле $E = 100$ В/см температуру данного материала можно повысить на $3,0^\circ\text{C}$ за 1 с.

Как следует из формулы (9), при электрообработке температура повышается линейно со временем. Экспериментальные исследования показывают возможность более быстрого увеличения температуры, происходящего в основном вследствие роста эффективной электропроводности среды при электрообработке. Однако такие эффекты могут проявляться только для сильно концентрированных сокоотружечных смесей при высоких значениях объемной концентрации стружки в системе частицы–сок при $\phi \rightarrow 1$, то есть фактически для частиц без сока.

На рис. 4 представлена зависимость скорости нагревания смеси частицы–сок от объемной концентрации стружки в смеси ϕ при $\phi_c = 1$ при различных значениях E . Мы видим, что даже при незначительных значениях E омический нагрев в данных системах очень значителен.

Зависимости рассчитаны при помощи уравнений (4), (10) и параметров, приведенных в таблице. Здесь величина ϕ_p отвечает скорости роста температуры $V_p = \Delta T/\Delta t = 30^\circ\text{C}$ за минуту.

Если выбрать некоторое критическое значение для скорости омического нагрева, которое нельзя превышать с позиции промышленного использования процесса, то можно определить предельно допустимую концентрацию смеси частицы–сок ϕ_p , ниже которой омический нагрев приводит к недопустимым перегревам.

Таким образом, здесь мы имеем определенный критерий для выбора значений концентраций смеси частицы–сок ϕ . Пример зависимости ϕ_p от E для выбранного значения $V_p = \Delta T/\Delta t = 30^\circ\text{C}/\text{мин}$ приведен на рис. 5.

Для электроразрушения гетерогенной системы необходимо использовать максимальное время электрообработки для максимально больших значений E и минимальных значений ϕ . Наоборот для уменьшения вредного действия омического нагрева необходимо использовать минимальное время, минимальные значения E и не допустить снижения ϕ ниже минимально допустимой концентрации ϕ_p (см. формулы (4), (10)).

Постановка оптимизационной задачи предполагает выбор таких значений ϕ , E и t , при которых будет достигнута максимальная степень электроплазмолиза $\theta(t, E_s(\phi))$ при нагревании смеси за время электрообработки не превышающего предельного ΔT_{\max} . Как пример, допустим, что предельный перегрев не может превышать ΔT_{\max} .

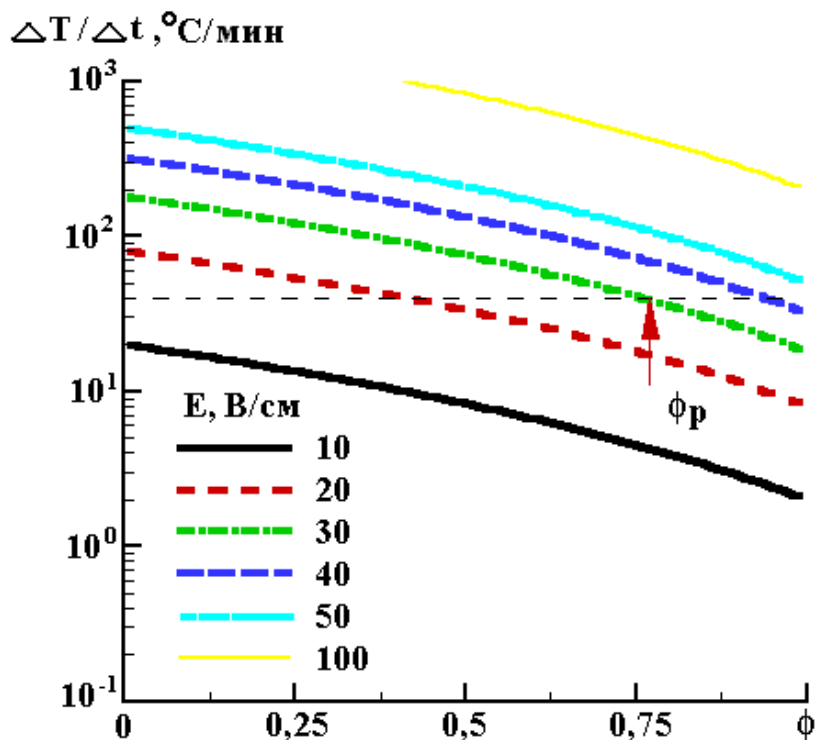


Рис. 4. Зависимость скорости нагревания смеси частицы – сок $\Delta T/\Delta t$ ($^{\circ}\text{C}$ за минуту) от объемной концентрации частиц в смеси ϕ при $\phi_c = 1$ и различных значениях E .

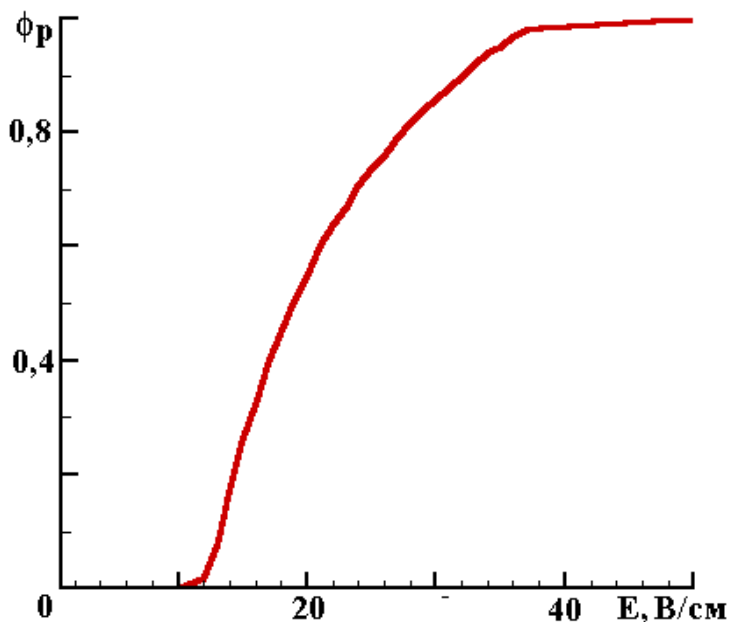


Рис. 5. Зависимость минимально допустимой концентрации смеси частицы – сок ϕ_p от напряженности внешнего поля E .

При $\phi < \phi_p$ омический нагрев приводит к перегреву со скоростью $V_p > \Delta T/\Delta t = 30^{\circ}\text{C}$ за минуту. Зависимость рассчитана при помощи уравнений (4), (10) и параметров, приведенных в таблице.

Один из вариантов такого оптимизационного уравнения возможно получить, ориентируясь на максимальное время электрообработки и определяя зависимости $E(\phi)$, при которых перегрев не превышает ΔT_{\max} . С уравнений (1), (4), (7), (10) имеем:

$$\Delta t = \tau = \exp(a + bE^c(\sigma_{\text{ef}}(\phi)/\sigma_s)^c) = \Delta T_{\max} (C\rho)/E^2\sigma_{\text{ef}}(\phi). \quad (11)$$

Результаты численного решения этого уравнения приведены на рис. 6, 7 для случая $\Delta T_{\max} = 30^\circ\text{C}$ и $\Delta T_{\max} = 3^\circ\text{C}$. Из полученных данных возможно сделать вывод, что при заданном значении предельного перегрева ΔT_{\max} при увеличении объемной концентрации стружки в смеси необходимо увеличивать напряженность внешнего поля и уменьшать время электрообработки.

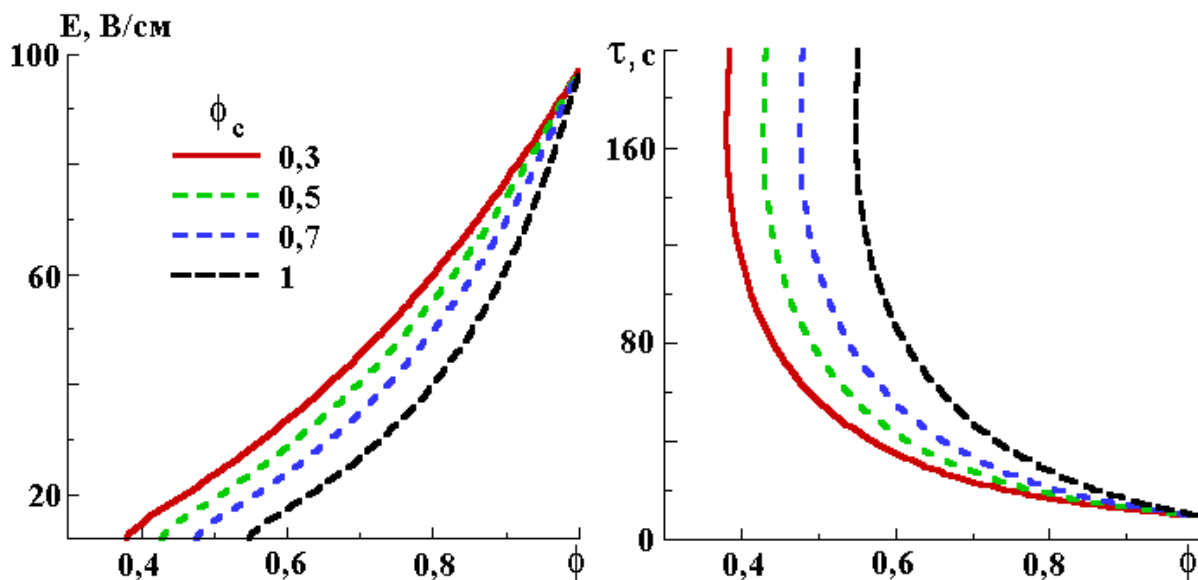


Рис. 6. Зависимости напряженности внешнего поля E и времени электрообработки τ сокостружечной смеси от объемной концентрации стружки в смеси ϕ . Рассчитаны при помощи уравнения (11) и параметров, приведенных в таблице ($\Delta T_{\max} = 30^\circ\text{C}$).

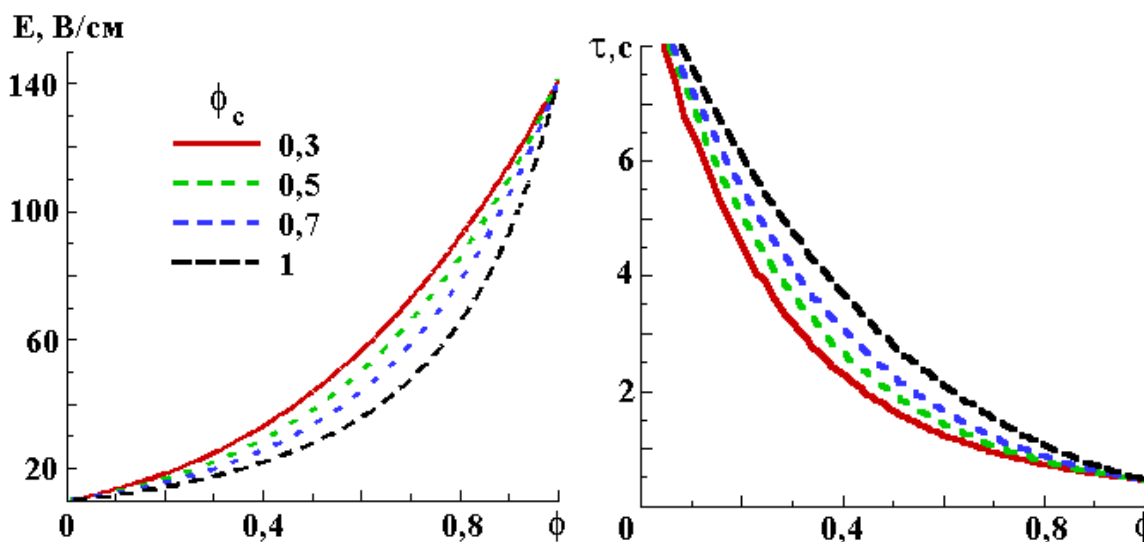


Рис. 7. Зависимости напряженности внешнего поля E и времени электрообработки τ сокостружечной смеси от объемной концентрации стружки в смеси ϕ . Рассчитаны при помощи уравнения (11) и параметров, приведенных в таблице ($\Delta T_{\max} = 3^\circ\text{C}$).

Для промышленного случая, реализованного нами на аппарате непрерывного действия трубного типа, допустимы относительно небольшие перегревы $\Delta T_{\max} \approx 3^\circ\text{C}$ при $\phi \approx 0,25-0,3$. Как видно из результатов проведенных расчетов, при таких условиях необходимо использовать поля не очень больших напряженностей ($E \approx 10-30$ В/см) при времени обработки в несколько секунд. Увеличение

концентрации стружки приводит к необходимости использовать значительно большие поля E .

Полученные данные позволяют оптимизировать выбор напряженности поля E и времени электрообработки τ при заданном значении объемной концентрации частиц в смеси ϕ и могут быть использованы при отработке технологических режимов электрообработки сокостружечной смеси в производственных условиях.

Выводы

В рамках обобщенного перколяционного подхода к теории эффективной среды проведены расчеты зависимостей эффективной удельной электропроводимости сокостружечной смеси от объемной концентрации стружки при различных значениях перколяционной концентрации.

Этот подход позволил получить обобщенные зависимости для расчетов омического нагрева сокостружечной смеси при различных значениях объемной концентрации стружки.

Предложено оптимизационное уравнение для выбора оптимальных значений напряженности электрического поля E и времени электрообработки τ при заданной объемной концентрации стружки в смеси ϕ и значении максимально возможного нагрева смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McLachlan D.S.* The complex permittivity of emulsions: an effective media-percolation equation. *Solid State Communs.*, v.72, N 8, p. 831–834 (1989).
2. *Sahimi M.* Applications of Percolation Theory (Taylor and Francis, London, 1994), *Sahimi M.* Flow phenomena in rocks: From continuum models to fractals, percolation, cellular automata and simulated annealing // *Rev. Mod. Phys.* 1993. Vol. 65. P. 1393.
3. *Landauer R.* Electrical Transport and optical Properties of Inhomogeneous Media // *American Institute of Physics.* 1978. № 40. P. 2.
4. *de Alwis A.A.P., Halden K., Fryer P.J.* Shape and conductivity effects in the ohmic heating of foods // *Chem.Engng Res.Des.* 1989. **67**. P. 157–168.
5. *de Alwis A.A.P., Fryer P.J.* A finite-element analysis of heat generation and transfer during ohmic heating of food // *Chem.Engng. Sci.* 1990. V. 45. № 6. P. 1547–1559.
6. *Halden K., de Alwis A.A.P., Fryer P.J.* Changes in electrical conductivity during ohmic heating of foods // *Int. J. Food Sci. Technol.* 1990. **25**. P. 9–25.
7. *Мухайлик В.А.* Термохимические исследования рекристаллизации сахарозы. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Киев. 1975.

Поступила 01.12.99

Summary

The present article states calculation results for dependencies of efficient specific electroconductivity of the juice-shaving mixture upon the volumetric shaving concentration at different values of percolative concentration within the generalized percolative approach to the efficient environment theory. This method of approach allowed keeping generalized dependencies for calculation ohmic heating at the juice-shaving mixture of different values of the volumetric shaving concentration. An optimizing equation was suggested for selecting optimum values of the electric field strength and electroprocessing time at given volumetric shaving concentration in the mixture and value of possible maximum material heating.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ БИОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ОРГАНИЗМА.

2. ЭЛЕКТРОФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ РИТМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

*Институт генетики АН РМ,
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова*

1. Растение как ансамбль электрофизиологических осцилляторов. Растительный организм – целостная интегрированная система, обладающая сложной иерархической структурой функционального объединения отдельных физиологических механизмов и координации их приспособительной деятельности. Поддержание гомеостаза растительного организма предполагает наряду с существованием пространственно соподчиненных механизмов физиологической регуляции на разных уровнях организации наличие систем с временной организацией, основу которой составляют колебательные процессы [1, 2]. Ритмические процессы наблюдаются уже на субклеточном уровне (конформационные колебания макромолекул, периодическое изменение объема и формы органелл и др.) и присущи всем без исключения уровням организации, вплоть до ценотического. В свою очередь, на каждом уровне организации существует целый спектр ритмической активности [3]. Нами показано [4], что закономерности возникновения и распространения колебаний биоэлектрических потенциалов (БЭП), индуцированных внешними факторами в растительных организмах, могут быть описаны в рамках предложенной Шабалой осцилляторной модели [4–6]. Согласно этой модели целостное растение на организменном уровне рассматривается как ансамбль нелинейных связанных макроосцилляторов, каждый из которых (отдельные части и органы растения) представляет собой систему связанных осцилляторов более низкого уровня.

В первых экспериментах нами получены автоколебания БЭП у coleoptилей кукурузы [7], которые согласуются с данными по осцилляции электрических токов у развивающихся объектов [8]. На саженце винограда обнаружены серии ПД от разовой подачи химического фактора [9]. У проростка фасоли получены автоколебания БЭП после подачи света и АБК, что может быть связано с движением устьиц [10]. В данном случае к ритмике БЭП подстраивалась ритмика физиологических процессов (водного потока по стеблю, транспирации) (рис. 1, I), то есть происходило затягивание частот, что характеризует работу системы осцилляторов, из которых электрофизиологический является пейсмейкером. При выключении света тотальная ритмика исчезает.

Представляют интерес опыты по активации автоколебаний БЭП объекта с помощью внешнего периодического фактора (лазерный луч с $\lambda = 633,8$ нм). Фактор подстраивали под временные параметры автоколебаний БЭП, возникших от первичной локальной подачи фактора (свет включался и выключался на экстремумах реакции [11]). Получены эффекты: раскачки колебаний БЭП, проторения электрического возбуждения (постепенного увеличения маршрута распространения), синхронизации колебаний БЭП (рис. 1, II). Особенно наглядно это проявляется, когда первичная асинхронность двух вынужденных осцилляций БЭП постепенно выравнивается, один из осцилляторов становится доминантным, и объект входит в состояние общего возбуждения (рис. 1, II).

Данные подтверждены в варианте подачи светового фактора без учета эндогенных колебаний БЭП [12] (рис. 4, а). Были дополнительно показаны эффекты “модуляции” – периодического изменения амплитуды реакции [12] и бифуркации БЭП [5, 6, 13], что характеризует работу электрофизиологических осцилляторов, смещенных друг относительно друга по фазе.

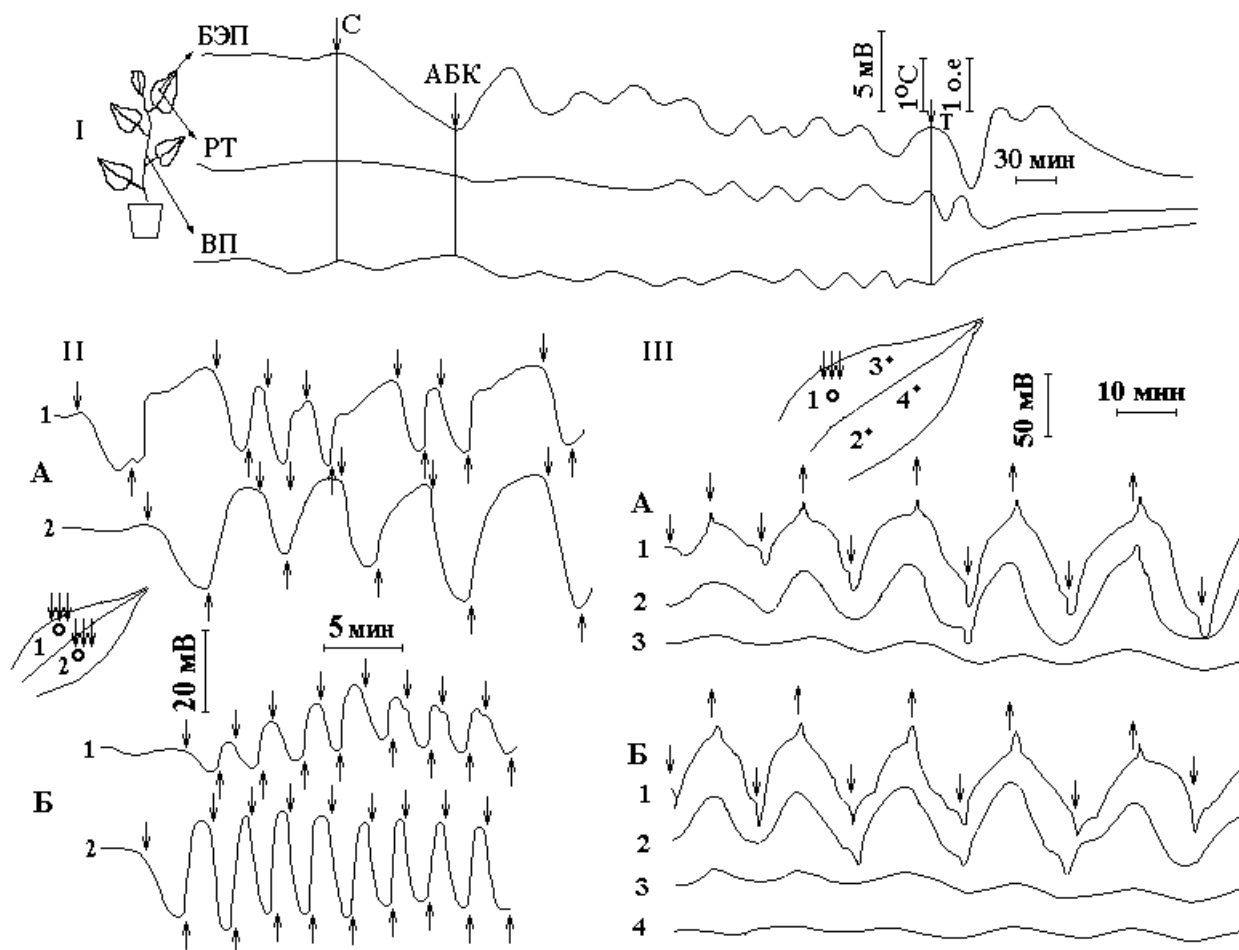


Рис. 1. Эффекты синхронизации электрических и физиологических осцилляторов у растительных объектов.

I – проросток фасоли: БЭП – потенциал; РТ – разность температур лист-воздух; ВП – водный поток по стеблю; С – свет; Т – темнота; АБК – абсцизовая кислота, воздействие на лист. II – лист кукурузы: 1, 2 – зоны локального воздействия лазерным излучением ($\lambda = 633,8 \text{ нм}$, $W = 3 \text{ мВт/см}^2$) и запись потенциалов. А, Б – номера опытов. III – аналогично II: 1 – зона воздействия. Стрелки – начало и конец воздействия.

С помощью методики воздействия на растения (кукурузы, фасоли, томата, сои) внешним фактором на разной частоте (или с разным периодом колебаний) и регистрации электрического отклика объекта был выявлен ряд резонансных частот (по максимальной амплитуде отклика), т.е. были идентифицированы некоторые эндогенные электрофизиологические осцилляторы растительного организма [4–6, 14, 15] (рис. 2). Так, при подаче света выявлено два осциллятора с резонансными периодами в $30 \pm 0,3$ мин и $20 \pm 0,1$ мин [4–6]. Первый идентифицирован как осциллятор, связанный с процессом фотосинтеза, так как такой же период имел осциллятор движения устьиц (по данным, полученным с помощью датчиков разности температур лист-воздух [4]), второй, предположительно, отвечает за процесс фоторегуляции. При ритмическом воздействии питательного раствора Кнопа на корни растения был выявлен осциллятор с резонансным периодом $5 \pm 0,4$ мин [14, 15]. Возможно, он связан с процессом поглощения и выделения элементов минерального питания. Фактор периодического изменения давления водного потока в области корней позволил обнаружить осциллятор с резонансным периодом $6 \pm 0,5$ мин [14, 15]. Такой период имела спонтанная ритмика водного потока по стеблю, измеренная датчиками водного потока [15]. На основе закономерностей вынужденных колебаний светозависимых БЭП на разных частотах была предложена упоминавшаяся модель и соответствующие этой модели уравнения [4–6]. Идентификация параметров уравнений по экспериментальным данным показала хорошее соответствие с данными, полученными другими авторами [16].

Таким образом, получено принципиальное доказательство положения, что растение является ансамблем электрофизиологических осцилляторов, связанных с такими физиологическими

процессами, как фотосинтез, минеральное питание и водный обмен растительного организма. Эти осцилляторы – низкочастотные. На прорастающих семенах нами выявлены низкочастотные электромагнитные осцилляторы [17]. Это согласуется с данными, что растущие клетки являются генераторами электромагнитного излучения [18, 19].

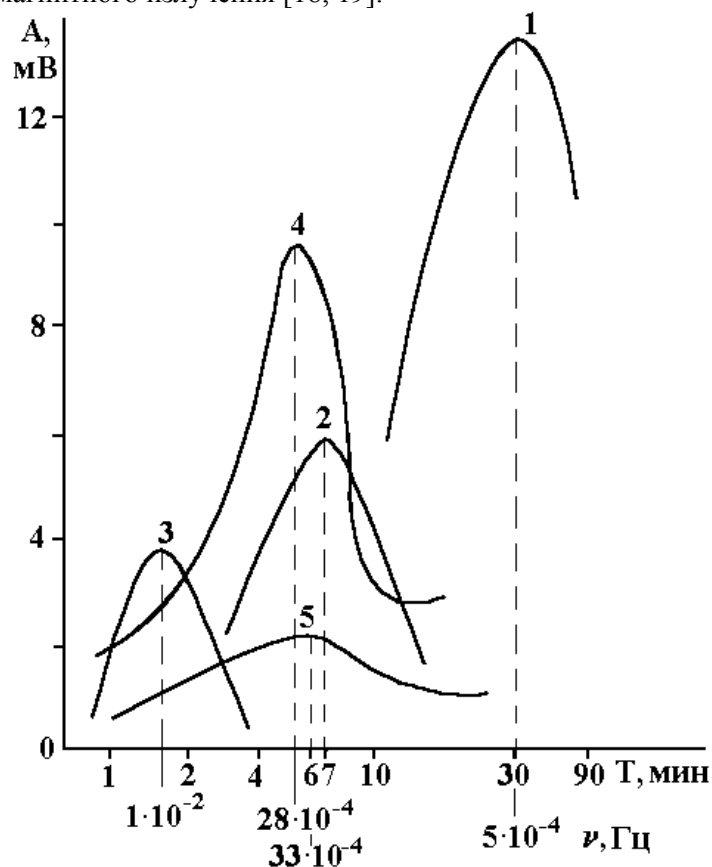


Рис. 2. Резонансный характер зависимости амплитуды колебаний биопотенциалов растений от частоты внешнего ритмического воздействия.

1, 2, 3 – свет: соя, сорт Кишиневский 116 (1, 2, 3), фасоль, сорт Нина (1, 2), кукуруза, гибрид М385 (1). 4 – питательный раствор (Кнопа): кукуруза, гибрид М385. 5 – давление водного потока: кукуруза, гибрид М385.

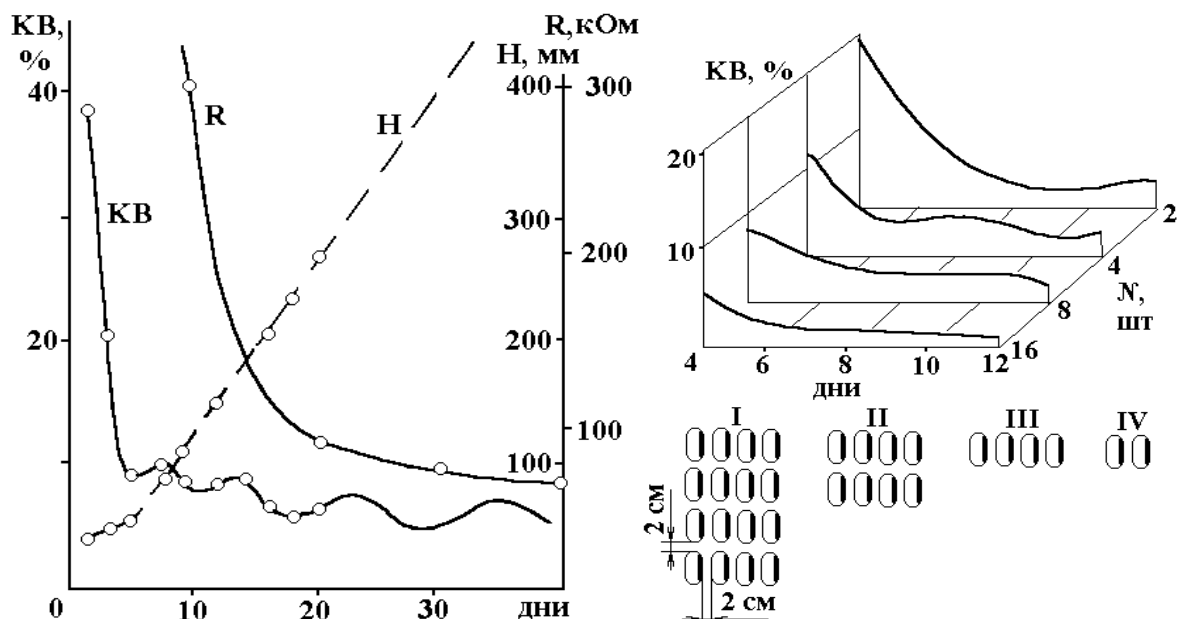
2. Фитоценоз как ансамбль электрофизиологических осцилляторов.

2.1. Факторы формирования функциональной и структурной целостности фитоценоза.

Положение о растительном объекте как ансамбле осцилляторов правомерно распространить и на сообщество растений – фитоценоз, где компонентами общей колебательной системы являются растения ценоза [17, 20–24]. Доказательство электромагнитного взаимодействия между компонентами ценоза было получено на уровне прорастающих семян – по критерию синхронизации БЭП у семян кукурузы в группе [7]. Показано, что зародыш семени является приемником эндогенных осцилляций БЭП семени-индуктора. Наличие единой системы в группе прорастающих семян подтверждается и способностью ее передавать электрический сигнал на все компоненты [7].

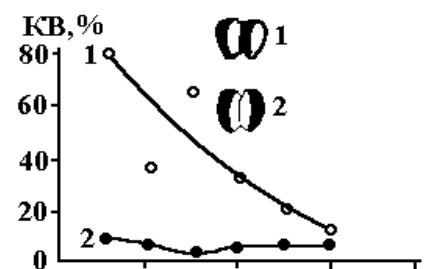
На уровне группы проростков выявлены факторы формирования функциональной и структурной целостности фитоценоза [24] (рис. 3). Первый фактор – возраст компонентов. Низкий коэффициент вариации (КВ) длины проростков, то есть высокая синхронизация их роста, показывает, что ценоз уже сформировался (синхронизация создает систему [25]) к 5-дневному возрасту проростков (рис. 3,а). С этого момента ускоряется и рост проростков (эффект группы по Титову [26]). Сопротивление корневых контактов (R) проростков резко снижается только к 20-дневному возрасту проростков [20, 24], когда корни растений начинают тесно соприкасаться. Таким образом, функциональная целостность фитоценоза возникает задолго до его структурной целостности. В фитоценозе из двух проростков обращает на себя внимание ритмическое изменение КВ их длин, свидетельствующее о пульсирующем попеременном (противофазном) росте проростков (эффект “биения” роста [20, 24]), (рис. 3,а). Второй фактор – число компонентов. Фитоценоз начинает формироваться раньше в группе проростков с наибольшим их числом (рис. 3,б). Здесь создается и

более мощное общее биоэлектрическое поле. Третий фактор – ориентация компонентов. Фитоценоз возникает с самого начала опыта у пары проростков из семян, соприкасающихся зародышами. В варианте контакта “эндосперм-зародыш” фитоценоз возникает значительно позже. Вместе с тем эффект ориентации компонентов перестает работать с увеличением числа компонентов (рис. 3,в).



а

б



в

Рис. 3. Формирование функциональной и структурной целостности фитоценоза (на примере группы проростков кукурузы) в зависимости от возраста компонентов (а), их числа (б) и ориентации по отношению друг к другу (в).

KV – коэффициент вариации длины пары проростков; R – электрическое сопротивление (импеданс) корневых контактов пары проростков на частоте 200 Гц; H – длина проростков; I–IV – группы из 2, 4, 8, 16 семян; 1 – ориентация “зародыш-эндосперм”; 2 – ориентация “эндосперм-зародыш”.

2.2. Передача вынужденных и спонтанных колебаний потенциала от одного растения ценоза к другому растению

При подаче периодического светового фактора (период 7 мин) на одно из растений системы трех растений, соприкасающихся корнями (10-дневные проростки кукурузы, линия М167), обнаружен эффект передачи колебаний БЭП от освещенного растения неосвещенному [12] (рис. 4,а). Процесс установления колебаний БЭП на втором растении наступает через 8 часов после подачи света на первое растение. По теории колебаний наличие связи между осцилляторами приводит к

периодическому обмену энергии между ними [27]. Это получено в опыте с системами 8-дневных проростков кукурузы, линия F7 (рис. 4,б). О факте перераспределения энергии между элементами

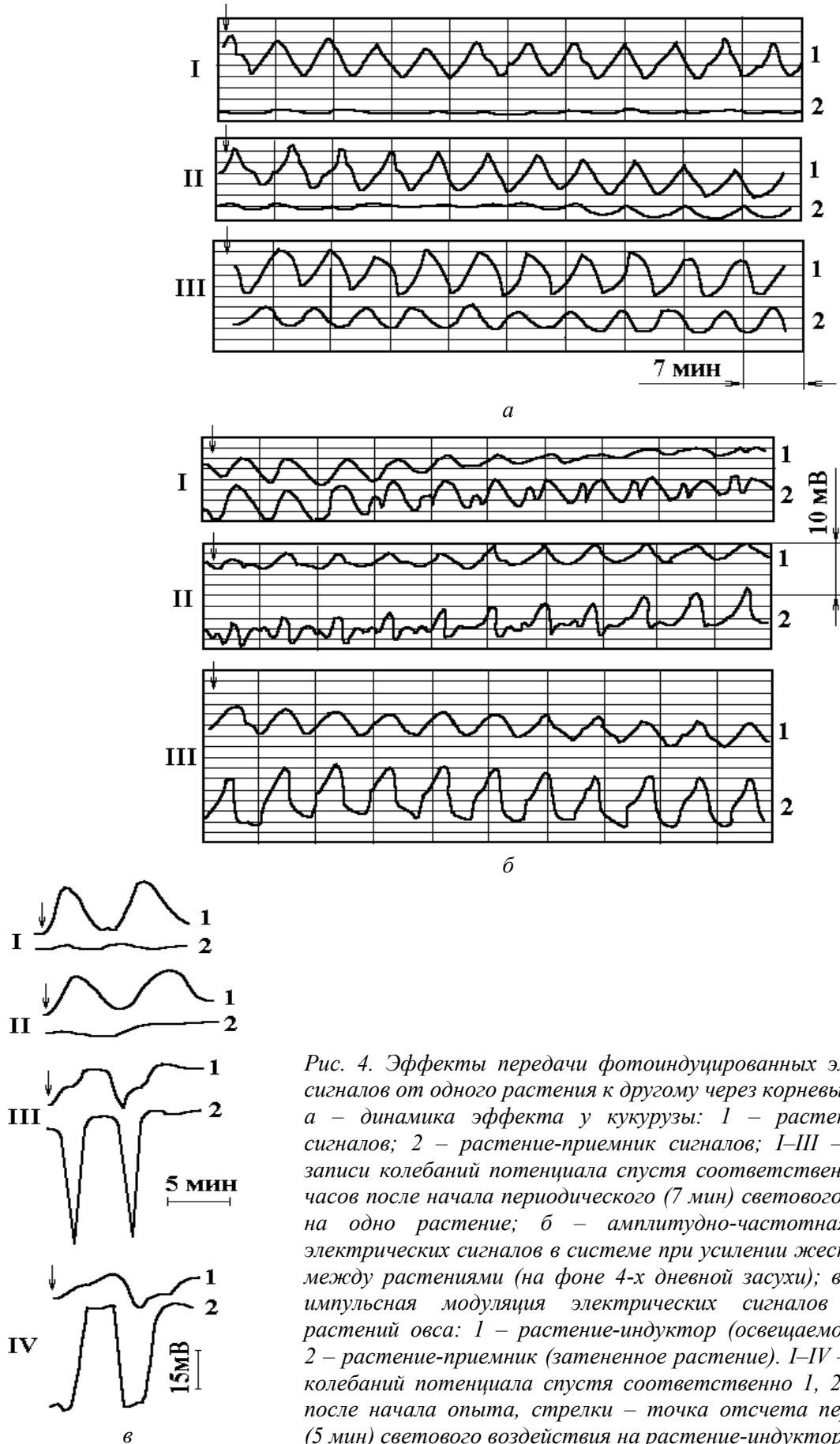


Рис. 4. Эффекты передачи фотоиндуцированных электрических сигналов от одного растения к другому через корневые контакты. а – динамика эффекта у кукурузы: 1 – растение-индуктор сигналов; 2 – растение-приемник сигналов; I–III – фрагменты записи колебаний потенциала спустя соответственно 0,5; 2 и 6 часов после начала периодического (7 мин) светового воздействия на одно растение; б – амплитудно-частотная модуляция электрических сигналов в системе при усилении жесткости связи между растениями (на фоне 4-х дневной засухи); в – широтно-импульсная модуляция электрических сигналов в системе растений овса: 1 – растение-индуктор (освещаемое растение); 2 – растение-приемник (затененное растение). I–IV – фрагменты колебаний потенциала спустя соответственно 1, 2, 6, 18 часов после начала опыта, стрелки – точка отсчета периодического (5 мин) светового воздействия на растение-индуктор.

системы свидетельствуют изменения величины и формы колебаний БЭП растений при засухе, когда усиливается жесткость связи между растениями (при поливе жесткость связи резко уменьшается и эффект исчезает). Следовательно, в принципиальном плане конкуренция между растениями ценоза представляет собой энергетический процесс. Эффект может быть объяснен резонансной активацией ионных каналов клеток корней вследствие внутреннего резонанса между элементами системы на частоте внешнего воздействия [28].

В системе из 8 растений овса (сорт Орловский, фаза колошения) обнаружен неизвестный ранее эффект кодирования информации путем преобразования электрического сигнала одной формы в другую, что обеспечивает повышение качества, точности и надежности управления. БЭП на растении-приемнике имеет не синусоидальную форму, как на растении-индукторе, а импульсную в виде ПД (рис. 4,в) [20]. Данный опыт – еще одно доказательство синергетического взаимодействия растений в ценозе посредством биоэлектрических полей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гунар И.И., Крастина Е.Е., Петров-Спиридонов А.Е. Ритмичность поглотительной и выделительной деятельности корней // Известия ТСХА. В.4. 1957. С. 181–206.
2. Марри Д. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. М., 1983.
3. Шноль С.Э. Конформационные колебания макромолекул. В сб: Колебательные процессы в биологических и химических системах. М., 1967.
4. Шабала С.Н., Маслоброд С.Н. Осцилляционная модель высшего растения, описывающая закономерности вынужденных колебаний светозависимых биопотенциалов // Электронная обработка материалов. 1990. № 2. С. 76–80.
5. Шабала С.Н. Светоиндуцированные колебания биопотенциалов и их связь с некоторыми физиологическими процессами у растений. Автореф. дис. канд. биол. наук. Минск, 1989.
6. Shabala S.N. Leave bioelectric responses to rhythmical light Identification of the contributions from stomatal and mesophyll cells // Austral. Journ. Pl. Physiol. 1997. V. 24. P. 741–749.
7. Маслоброд С.Н. Электрофизиологическая полярность растений. Кишинев, 1973.
8. Jaffe L.F. Control of development by ionic currents // Membrane transduction mechanisms. Ed N.Y. Raven, 1979. P. 199–231.
9. Килянчук В.И., Земшман А.Я., Маслоброд С.Н. Транспорт радиофосфора у винограда. Кишинев, 1979.
10. Reich P.V. Loss of stomatal function in ageing hybrid poplar leaves // Ann. Bot. 1984. V.53. № 5. P. 691–698.
11. Маслоброд С.Н., Лысиков В.Н., Духовный А.И., Олоер Ф.Г. Электрофизиология кукурузы. Кишинев, 1978.
12. Шабала С.Н., Маслоброд С.Н., Жакотэ А.Г. Вынужденные колебания биопотенциала как характеристика взаимодействия растений в ценозе // Доклады АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 766–768.
13. Девятков Н.Д., Лысиков В.Н., Маслоброд С.Н., Макеева Н.С., Боярских Г.В. Исследование лазерного излучения как фактора, изменяющего электрическое состояние растений. В сб: Проблемы фотоэнергетики растений. Кишинев, 1975. В.3. С. 142–158.
14. Шабала С.Н., Шевченко В.А., Маслоброд С.Н., Третьяков Н.Н. Электрофизиологическая характеристика растений при периодическом изменении параметров среды в условиях водной культуры // Физиология и биохимия культурных растений. 1991. Т. 23. № 4. С. 386–390.
15. Шабала С.Н., Шевченко В.А., Маслоброд С.Н., Третьяков Н.Н. Эндогенные осцилляции и резонансные эффекты в условиях ритмических изменений параметров среды корнеобитания растений // Изв. Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 1991. В.6. С. 87–97.
16. Лялин О.О. Электрические свойства клеток и межклеточных контактов высших растений. Автореф. дис. докт. биол. наук. М., 1980.
17. Шабала С.Н., Маслоброд С.Н. Электромагнитное взаимодействие в системе прорастающих семян // Электронная обработка материалов. 1993. № 6. С. 51–53.
18. Pohl H.A. Oscillating fields about growing cells // Inter.Jorn.Quantum.Chem. 1980. № 7. P. 411–431.
19. Pohl H.A. Natural oscillating fields of cells // Coherent Exitat.Biol.Syst., Berlin e.a., 1983. P. 199–210.
20. Шабала С.Н., Маслоброд С.Н. Некоторые биофизические особенности функционирования фитоценоза. В сб: Биоэлектрогенез и транспортные процессы у растений. Нижний Новгород, 1991. С. 58–65.

21. Маслоброд С.Н., Шабала С.Н., Балденкова С.И., Кузнецова И.И. Коэффициент вариации морфофизиологических параметров растений ценоза как критерий их устойчивости к загущению // Известия АН Республики Молдова, серия биол. и хим. наук. 1994. № 4. С. 15–19.
22. Маслоброд С.Н., Шабала С.Н., Балденкова С.И. Оценка конкурентоспособности растений в фитоценозе по степени синхронизации морфофизиологических параметров // Сельскохозяйственная биология. 1994. № 3. С. 81–88.
23. Маслоброд С.Н. Агрофитоценоз: феномен, концепции, механизмы. 1995. № 11. С. 23.
24. Маслоброд С.Н. Динамика формирования функциональной и структурной целостности фитоценоза (на примере группы проростков кукурузы). В сб: Lucrarile congresului al VII-lea (Jubilar) al Societatii stiintifice a geneticienilor din Republica Moldova, 10-11 Dec. 1998. P. 96–98.
25. Путилов А.А. Системообразующая функция синхронизации в живой природе. Новосибирск, 1980.
26. Титов Ю.В. Эффект группы у растений. Л., 1978.
27. Рабинович М.И., Трубецков А.И. Введение в теорию колебаний и волн. М., 1984.
28. Маркевич Н.И., Сельков Е.Е. Резонансные явления в мембранах, содержащих ионные каналы с двумя конформационными состояниями // Биофизика. 1983. Т.28. № 2. С. 260–265.

Поступила 05.09.99

Summary

The paper shows original experimental and theoretical data on the second component of the problem concerning the spatial-temporal organization of the surface bioelectric potentials of the plant organism – electrophysiologic rhythmic activity. The whole plant has been established to present a complex of electric and physiologic oscillators, the former ones playing a dominant role. Some of these oscillators have been identified. The plant community (phytocenosis) has been shown to be a complex of electric and physiologic oscillators of the organism level making up a single oscillating system. The degree of adjustment and synchronization of these oscillators determines the phytocenosis unity as well as the competing capacity of its components (plants). It has been discovered at the level of seedlings that the functional unity of the phytocenosis (the unity of its bioelectric fields) appears before its structural unity (the unity at the expense of the unification of plant root systems) and depends on the age of the cenosis, the number of its components (plants) and their orientation towards each other. A transmission of the local spontaneous or induced rhythms of the bioelectric potentials through the plant or between the plants of the cenosis has been discovered. The phenomenon is accompanied by a gradually developing synchronization of the potential oscillations of the total object and by the change of their parameters when they move from one plant oscillator to the other, connected to the former one through the contacts of above – and underground organs.

А.М. Даниленко, М.П. Купчик, И.С. Гулий, В.М. Фалес

СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО УСТРОЙСТВА СВЧ-ОБРАБОТКИ СВЕКЛОВИЧНОЙ СТРУЖКИ

*Украинский государственный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, Киев-33, 01033, Украина*

Главная задача сахарного производства – повышение выхода сахара и уменьшение его потерь до стандартов сахароварения в Европе.

Эффективность обессолаживания свекловичной стружки зависит от степени плазмолиза мембран клеток свекловичной ткани. Тепловая обработка стружки в типовых экстракторах с целью плазмолиза клеток путем контактного или рекуперативного теплообмена не обеспечивает равномерный нагрев стружки до температуры, установленной техническим регламентом [1]. Известно, что степень плазмолиза клеток отличается для различных способов нагрева. Наибольшая степень плазмолиза по сравнению с обычным тепловым ошпариванием достигается при обработке стружки в электрическом поле [1, 2]. Однако достичь равномерного воздействия электрического тока при приложении потенциала к массе стружки без помещения ее в проводящую среду не всегда удается. Объясняется это тем, что электрический ток проходит через проводник по пути наименьшего сопротивления, поэтому часть стружки, находящаяся вне непосредственного контакта с электродами, может оказаться вне действия электрического поля. Равномерное взаимодействие фактора электрического пробоя мембран клеток растительной ткани возможно лишь при обработке стружки в электромагнитном поле СВЧ, имеющем достаточно однородную структуру.

Известны результаты исследований термообработки свекловичной стружки в СВЧ-поле [3]. Нагрев проводился в стандартной прямоугольной резонансной камере, используемой в СВЧ-печи. Конструкция такой камеры, хотя и имеет достаточно однородное распределение электромагнитного поля, однако не обеспечивает высокого коэффициента полезного действия и имеет существенные энергетические потери.

Задача создания эффективного устройства СВЧ-обработки свекловичной стружки сводится к определению типа и геометрии СВЧ-облучателя, при котором мощность СВЧ-колебаний рассеивается непосредственно в образце диэлектрика, а потери на отражение не превышают 0,05 дБ ($K_{СВН} < 1,02$). Для этого способ ввода мощности в обрабатываемый материал должен обеспечивать максимальное согласование плоскости падения электромагнитной волны на слой диэлектрика. Достижение минимального значения нормализованного фазового параметра в плоскости апертуры облучателя позволяет исключить потери мощности в отраженной волне, а согласование на границе диэлектрика уменьшает потери мощности, рассеиваемой внутри экранирующей камеры.

В качестве устройства ввода мощности была исследована проводящая структура полоскового типа. Проведен анализ распределения электрического и магнитного поля в прилегающих к поверхности полосковой структуры областях, а также разработан метод расчета, упрощающий численный анализ структуры.

Рассмотрим экранированные связанные передающие линии в виде двух полосок, расположенных одна на другой (рис. 1).

$$\begin{aligned}\vec{E}(x,y) &= \vec{x}_0 \frac{\partial V(x,y)}{\partial x} - \vec{y}_0 \frac{\partial V(x,y)}{\partial y}; \\ E_x &= -\frac{\partial V(x,y)}{\partial x}; \\ E_y &= -\frac{\partial V(x,y)}{\partial y}.\end{aligned}\quad (4)$$

Погонную емкость связанной полосковой линии (СВПЛ) со слоистым диэлектрическим заполнением можно определить по формуле

$$C = q/V_0, \quad (5)$$

где q – электрический заряд на единичной длине СВПЛ; V_0 – разность потенциалов между полосками и экраном.

Для тонкого слоя СВПЛ вдоль оси Z длиной ΔZ заряд внутри объема согласно теореме Гаусса равен

$$\theta = -\Delta Z \oint_L D_n di, \quad (6)$$

где L – контур АВ с ДА, отсюда

$$C = -\frac{1}{V_0} \oint_L D_n di. \quad (7)$$

Подставляя в (8) полученное ранее выражение для составляющих электрического и магнитного поля (4), после соответствующих преобразований получим основные уравнения для случая слоистого заполнения структуры экранированных связанных полосковых линий, которые позволяют определить геометрические размеры СВПЛ для случая заполнения пространства между внутренними плоскостями полосок однородным диэлектриком с эквивалентным значением диэлектрической проницаемости.

Волновое сопротивление СВПЛ с однородным диэлектрическим заполнением при распространении в линии квази – T -волны имеет следующий вид:

$$|Z_\epsilon| = \frac{188,5}{\sqrt[4]{\epsilon_d} \sqrt{C_{ON}^0 C_{eN}^0}}, \quad (8)$$

где C_{ON}^0 iC_{eN}^0 – функции координат полосок для четных и нечетных полей. Сравним это выражение с волновым сопротивлением однородно заполненной полосковой линии, эквивалентной СВПЛ, при возбуждении одной из связанных полосковых линий. Эквивалентность сравниваемых линий заключается в тождественности волновых сопротивлений и параметров c -среды, обеспечивающих такие же коэффициенты фазы затухания T -волны, как и в СВПЛ. Из сравнения получаем:

коэффициент распространения T -волны

$$\gamma = \kappa_0 \sqrt{\epsilon_{\text{эк}} \mu} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{|\epsilon_{\text{эк}}|} \left(\cos \frac{v_0}{4} - i \sin \frac{v_0}{4} \right) = \beta - i\alpha, \quad (9)$$

где коэффициент фазы

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{|\epsilon_{\text{эк}}|} \cos \frac{v_0}{4} = \frac{2\pi}{\lambda_\epsilon} \left(\frac{\text{pad}}{m} \right); \quad (10)$$

коэффициент затухания

$$\alpha = \beta \text{tg} \frac{v_0}{4} \left(\frac{H_n}{m} \right) = 8,68 \beta \text{tg} \frac{v_0}{4} \left(\frac{\partial B}{m} \right). \quad (11)$$

Длина волны в эквивалентной полосковой линии

$$\lambda_\epsilon = \frac{2\pi}{\beta} = \frac{\lambda_0}{\left[\sqrt{|\epsilon_{\text{эк}}|} \cos \frac{v_0}{4} \right]}, \quad (12)$$

$$|\epsilon_{\text{эк}}| = \sqrt{|\epsilon_d|} = \sqrt{|C_{ON}|/C_{ON}^0}; \quad v_0 = \text{arctg}(C_{ON}''/C_{ON}').$$

Задавая в формулах (10)–(13) параметры конкретной диэлектрической среды: усредненной однородной смеси свекловичной стружки и воздуха, заполняющего пространство между стружкой, частотные характеристики электромагнитного поля, а также учитывая граничные условия, можно составить алгоритм вычислений γ , α , β , λ_e в зависимости от геометрии полосковой линии.

На основании проведенного численного расчета была разработана экспериментальная установка для изучения эффективности СВЧ-обработки свекловичной стружки в камере термообработки полоскового типа (рис. 2).

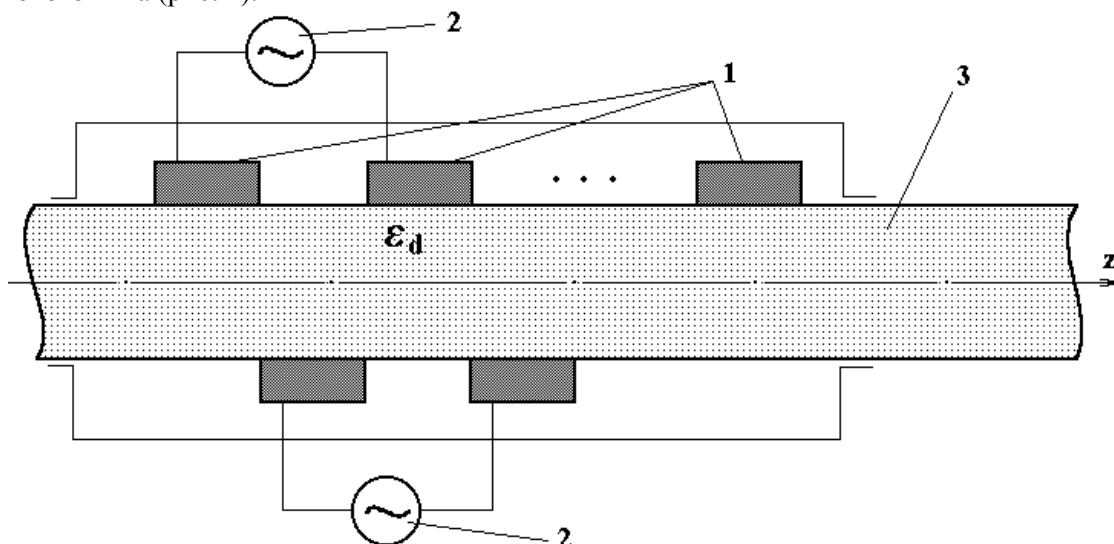


Рис. 2. Экспериментальная установка с рабочей камерой полоскового типа для СВЧ-обработки свекловичной стружки.

1 – цепочка полосковых линий; 2 – источник СВЧ-мощности; 3 – свекловичная стружка.

Установка состоит из цепочки полосковых линий (1), попарно запитываемых от автономных источников СВЧ-мощности (2) через коаксиально-полосковые переходы. Верхние и нижние пары полосок сдвинуты друг относительно друга с определенным шагом. Свекловичная стружка (3) перемещается по каналу из пищевого радиопрозрачного полимерного материала через зону СВЧ-нагрева. Масса обрабатываемой стружки 400 г. Источниками СВЧ-мощности являются генераторы на магнетроне ХИНА с выходной мощностью 600 Вт и частотой 915 МГц, а также генераторы на магнетроне М-105 с выходной мощностью 600 Вт и частотой 2450 МГц. Контрольные измерения проводились при транспортировке стружки через стандартную прямоугольную резонансную камеру с числом вариаций по любой из координат $n = 5$.

Результаты измерений представлены на рис. 3,а–в и в таблице. Анализ экспериментальных данных показал, что камера нагрева полоскового типа (рис. 3,в) обеспечивает наиболее равномерное распределение температур в слое свекловичной стружки по сравнению с прямоугольной резонансной камерой (рис. 3,б). Это указывает на достаточно однородную структуру СВЧ-поля в камерах полоскового типа и обеспечивает полную и равномерную СВЧ-обработку и высокую степень плазмолиза свекловичной ткани.

Качественные показатели диффузионного сока при СВЧ-обработке свекловичной стружки в камерах резонансного и полоскового типа

| Температура $T, ^\circ\text{C}$ | рН | | Ч, % | | Цветность, ед. опт. плотности на 100 г СВ | |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---|-------------------------|
| | камера резонансного типа | камера полоскового типа | камера резонансного типа | камера полоскового типа | камера резонансного типа | камера полоскового типа |
| 30 | 6,33 | 6,31 | 91,17 | 91,28 | 10,82 | 10,58 |
| 40 | 6,18 | 6,17 | 91,24 | 91,35 | 12,08 | 11,76 |
| 50 | 6,09 | 6,05 | 91,29 | 91,41 | 12,34 | 11,88 |
| 60 | 6,11 | 6,04 | 90,13 | 90,85 | 10,53 | 9,71 |
| 70 | 6,18 | 6,12 | 89,31 | 90,11 | 7,12 | 6,24 |

Из полученных данных следует, что тепловая СВЧ-обработка свекловичной стружки в камере полосткового типа обеспечивает снижение энергозатрат и уменьшение длительности технологического процесса. При этом наблюдается улучшение качества показателей диффузионного сока.

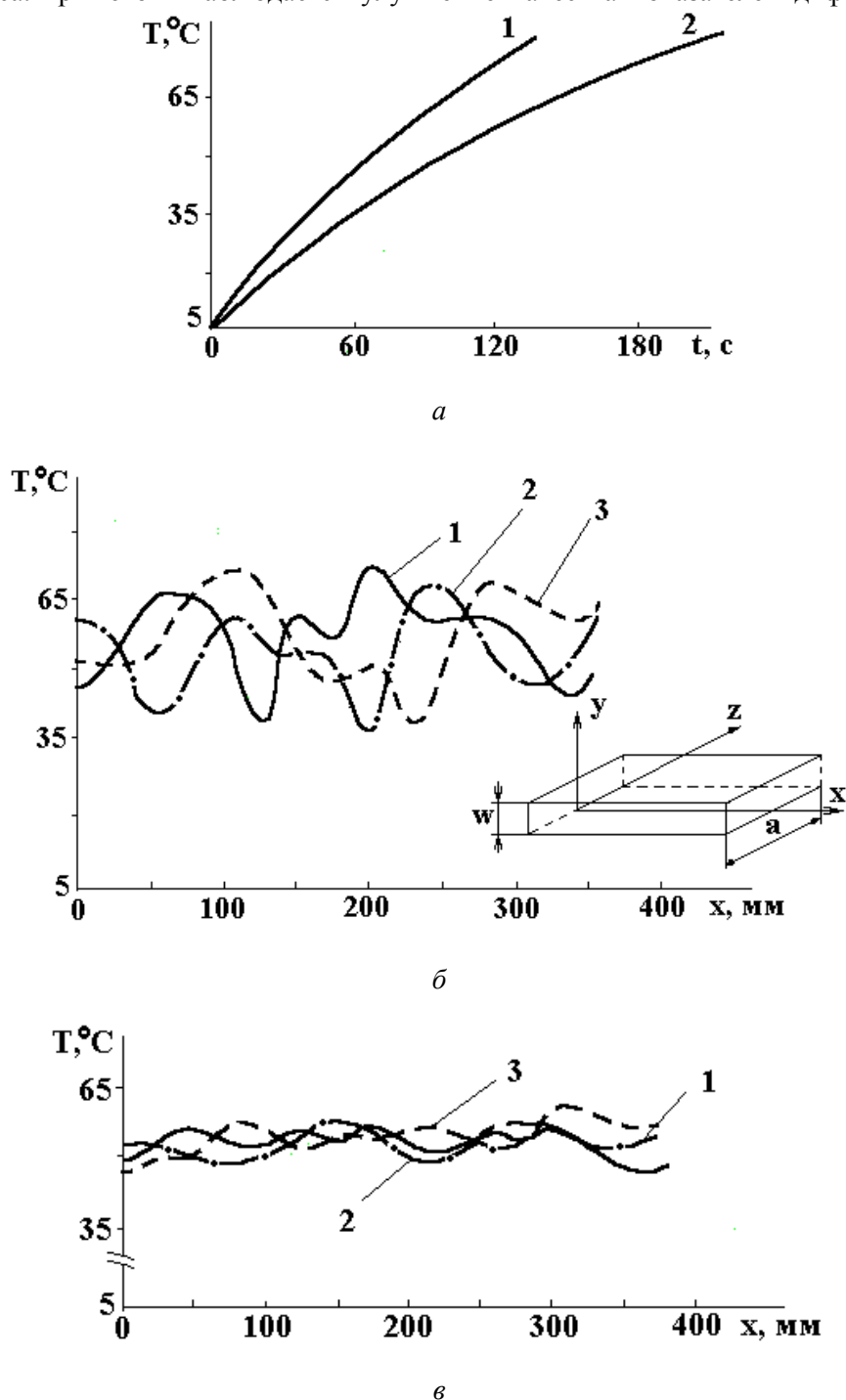


Рис. 3. а: зависимость температуры нагрева от длительности воздействия СВЧ-поля (1 – камера нагрева полосткового типа; 2 – прямоугольная резонансная камера нагрева); б: распределение температур в среднем слое стружки при тепловой обработке в прямоугольной резонансной камере (1 – $z=0$; 2 – $z=-a/2$; 3 – $z=a/2$; $y=w/2$, $t_{\text{нагр.}} = 120 \text{ c}$); в: распределение температур в среднем слое стружки при тепловой обработке в камере полосткового типа (1 – $z=0$; 2 – $z=-a/2$; 3 – $z=a/2$).

Полученный диффузионный сок содержит меньше цветных веществ при неизменной кислотности. С учетом достаточной технологичности конструкции камеры полосткового типа можно рекомендовать ее к применению в полупромышленных испытаниях технологии предварительной обработки свекловичной стружки в электромагнитном поле СВЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Купчик М.П., Гулый И.С., Манк В.В. Перспективы создания новых технологий в сахарной промышленности // Известия вузов. Пищевая технология. 1998. № 4.
2. Бажал И.Г., Гулый И.С., Бобровник Л.Д. и др. Экстракция сахара из свеклы в постоянном электрическом поле // Там же. 1983. № 8.
3. Купчик М.П., Ворона Л.Г., Шулика В.А. и др. Обработка свекловичной стружки токами СВЧ // Промышленная теплотехника. 1985. Т. 7. № 2.
4. Справочник по расчету и конструированию СВЧ-полосковых устройств / Под ред. В. Ивольмана. М., 1982.

Поступила 01.12.99

Summary

The article considers the issue of whether SHF (super high frequency) can be used for a heat treatment of beet shaving. Based on calculations an experimental unit was designed for studying beet shaving SHF-treatment in a heat treatment stripe camera. Based on the data received, it established that heat SHF-treatment of beet shaving in the stripe camera provides decrease in energy loss, reduction of technological process duration, and enhancement of qualitative indexes of diffuse juice in comparison with right-angled resonance camera. The optimum temperature of beet tissue SHF-treatment was determined as being 50°C.
