

Т.Р. Идрисов, А.Н. Зайцев, Н.А. Амирханова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Башкортостан, Россия*

Корректное решение ряда теоретических и прикладных задач электрохимического формообразования на импульсном токе требует учета динамической неэквивалентности поверхностей электродов, то есть необходимо знание зависимостей приэлектродных потенциалов ($\varphi_a(j,t)$ – анодного и $\varphi_k(j,t)$ – катодного) от плотности тока j и времени t . Данная проблема особенно актуальна при использовании биполярных импульсов тока малой (10–100 мкс) длительности. В этих условиях характерное время установления приэлектродных потенциалов соизмеримо с длительностью основного импульса прямой полярности [1, 2] и существенно зависит от параметров предшествующего (дополнительного) импульса тока обратной полярности.

В основу разработанной нами методики получения зависимостей $\varphi_{a,k}(j,t,\Delta t_0)$ был положен известный способ измерения электродного потенциала $\varphi_{a,k}$ при быстром разрыве цепи тока, протекающего через электрохимическую ячейку. Сущность метода заключается в том, что омическая составляющая падения напряжения на межэлектродном промежутке (МЭП) исчезает сразу после прерывания тока, а поверхностное перенапряжение в течение определенного времени поддерживается зарядом двойного электрического слоя и может быть измерено с достаточно высокой точностью.

Повышение точности измерений потенциалов методом разрыва цепи связано с уменьшением длительности заднего фронта импульса тока [3]. При исследовании поведения приэлектродных потенциалов при длительности импульсов порядка десяти микросекунд необходимо также обеспечивать крутой ($t_{нф} < 500$ нс) передний фронт импульса тока. Для решения этой проблемы на основе высокочастотных полевых транзисторов IRF840 был разработан блок коммутации, обеспечивающий прерывание тока до 10 А за время около 20 нс.

Установка для измерения потенциалов (рис. 1) состоит из генератора сигналов ГС, формирователей импульсов ФИ1 и ФИ2, транзисторных ключей Т1 и Т2, регулируемых источников напряжения ИН1 и ИН2, электрохимической ячейки с исследуемым ИЭ, вспомогательным ВЭ и электродом сравнения ЭС, датчика тока ДТ и многоканального цифрового осциллографа ЦО. Источники напряжения шунтированы высокочастотными конденсаторами С1 и С2.

Генератор прямоугольных импульсов Г-5-56 выдает сигналы управления по двум взаимосвязанным каналам. Это дает возможность регулировать как длительности основного и дополнительного импульсов, так и их взаимное расположение во времени. Сигналы управления поступают на формирователи импульсов ФИ1 и ФИ2. Формирователи импульсов обеспечивают максимальное быстродействие транзисторных ключей Т1 и Т2, а также гальваническую развязку сигналов генератора. Гальваническая развязка позволяет строить схемы с отрицательным и положительным импульсами в паузе, как до основного импульса, так и после.

Для регистрации сигналов с датчика тока, напряжения между ИЭ и ЭС и напряжения на электрохимической ячейке использовался многоканальный цифровой осциллограф модели – HP54815А фирмы Hewlett Packard. Хорошие частотные свойства (500 МГц) этого осциллографа поз-

волили регистрировать быстропротекающие процессы, а большой объем памяти (4Гб) и встроенные процедуры обработки сигналов – автоматизировать процессы измерения.

Принцип работы и функциональное назначение основных элементов формирователя импульсов ФИ даны на рис. 2. Для гальванической развязки используется оптоэлектронная микросхема DD1 (HP2630). Резистор R1 служит для согласования волнового сопротивления соединительного кабеля, идущего от генератора ГС, а R2 ограничивает входной ток микросхемы DD1. Цепь R3, VD1, C1 стабилизирует напряжение питания микросхемы DD1 (5 В). С выхода микросхемы DD1 сигнал поступает на усилительный каскад, собранный на элементах R5, VT1, VD2, VT2. Цепь R5, VT1, VD2 обеспечивает включение транзистора T1 (рис. 1), а сверхвысокочастотный транзистор VT2 (BS170) – быстрое его выключение. Питается ФИ от батареи элементов E1 (9 В), шунтированных высокочастотным конденсатором C1.

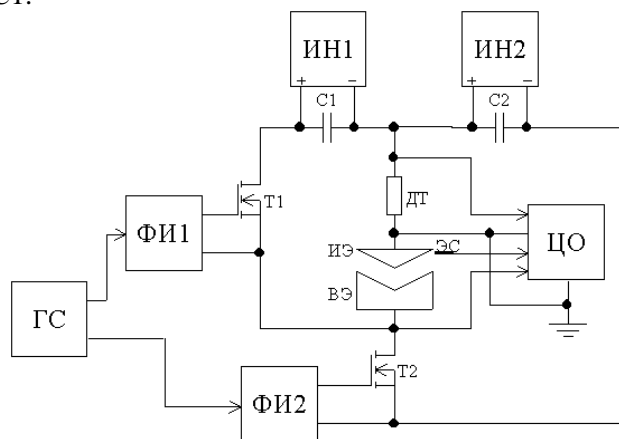


Рис. 1. Структурно-функциональная схема установки для измерения приэлектродных потенциалов методом разрыва тока при биполярной ЭХО:

ГС – генератор сигналов; ФИ1, ФИ2 – формирователи импульсов; T1, T2 – транзисторные ключи; ИН1, ИН2 – источники напряжения; ИЭ, ВЭ – исследуемый и вспомогательный электроды; ЭС – электрод сравнения; ДТ – датчик тока; ЦО – цифровой осциллограф; C1, C2 – высокочастотные конденсаторы.

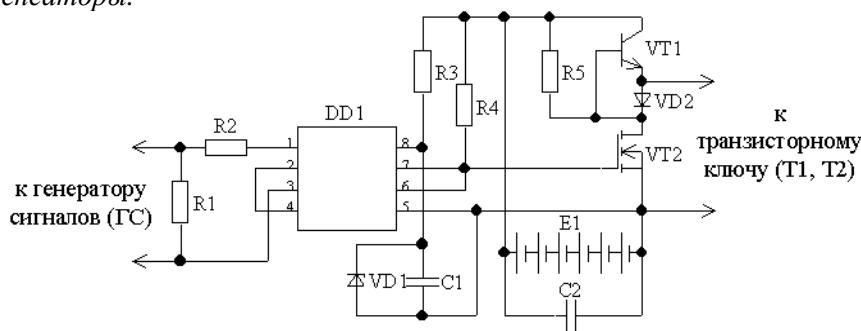


Рис. 2. Принципиальная схема формирователя импульсов (ФИ).

При измерении потенциала методом разрыва цепи возникает ряд трудностей [4]. Например, возникновение колебаний на кривой спада потенциала после прерывания тока. Для уменьшения искажений сигнала с электрода сравнения, а также для снижения искажений электрического поля в МЭП на границе металл – диэлектрик разработана электрохимическая ячейка коаксиальной конструкции. С целью уменьшения индуктивности соединительных проводов между источником питания и электрохимической ячейкой транзисторные ключи были конструктивно расположены на вспомогательном электроде, а датчик тока припаивался непосредственно к исследуемому электроду.

Известно, что паразитные параметры измерительной цепи вносят значительные динамические искажения сигналов [5], особенно при измерении коротких фронтов импульсов. Использование специальных высокочастотных щупов HP1160A с высоким входным сопротивлением (10М), низкой входной емкостью (8 нФ) и блоком согласования позволило существенно снизить погрешности измерения, вносимые измерительной цепью.

Основой конструкции ячейки (рис. 3) является кольцо 3, из нержавеющей стали, которое играет роль вспомогательного электрода. Электрод сравнения 4 располагается в непосредственной близости от исследуемого электрода 1. Для прокачки электролита предусмотрены штуцеры 2.

Остальные элементы конструкции выполнены из прозрачного диэлектрического материала.

В качестве электрода сравнения (ЭС) использовалась химически чистая платина. Использование твердотельного ЭС в рассматриваемой методике обусловлено тем, что по сравнению с обычными, например, хлор-серебряными ЭС, он имеет существенно меньшую постоянную времени [3, 6, 7].

В результате удалось осуществить неискаженный переходным процессом разрыв цепи за время меньше 50 нс (рис. 4). Были проанализированы осциллограммы сигналов с электрода сравнения при временах разрыва тока 20 и 50 нс. При быстром разрыве наблюдаются искажения, вызванные переходным процессом. При более длительном разрыве эти искажения незначительны. Значения потенциалов, измеренные в первом и во втором случае, отличались на 50 мВ или 2–3%, поэтому измерения потенциалов осуществлялись при времени разрыва тока 50 нс. Значение потенциала определялось в точке, полученной экстраполяцией спада потенциала до кривой спада омической составляющей (точка А на рис. 4).

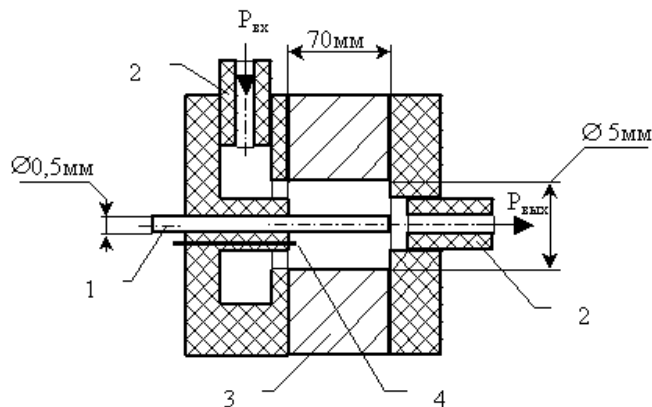


Рис. 3. Конструкция электрохимической ячейки:

1 – исследуемый электрод; 2 – щупец; 3 – вспомогательный электрод; 4 – электрод сравнения.

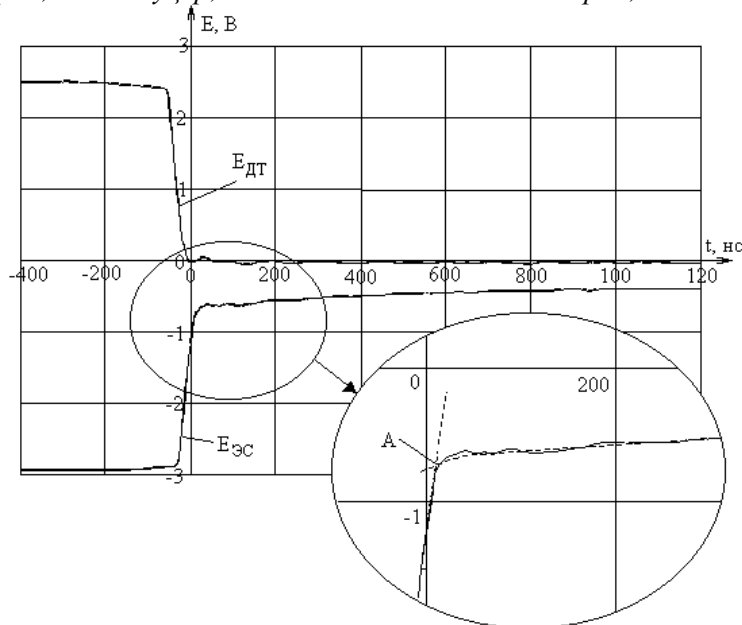


Рис. 4. Осциллограммы сигналов с электрода сравнения $E_{ЭС}$ и датчика тока $E_{ДТ}$ (сопротивление датчика тока $R_{ом} = 0,25 \text{ Ом}$).

Сущность методики получения зависимостей приэлектродных потенциалов от плотности тока j и времени t : на электрохимическую ячейку подавалась пара импульсов: дополнительный – обратной полярности и основной – прямой полярности (рис. 5). В каждой последующей паре увеличивалась длительность основного импульса t_{oi} , после каждого из которых определялись потенциалы φ_{o1} , φ_{o2} и т.д., φ_{on} . По этим данным строилась искомая зависимость $\varphi(t)|_{j_0, j_d, t_d = const}$. При этом длительность дополнительного импульса выбиралась такой, чтобы обеспечить установившееся значение потенциала φ_d перед основным импульсом. Совокупность зависимостей $\varphi(t)|_{j_0, j_d, t_d = const}$, полученных для разных значений плотности тока основного и дополнительного импульса биполярного тока, и обеспечивало получение искомых зависимостей $\varphi_{a,k}(j, t, j_d, t_d)$.

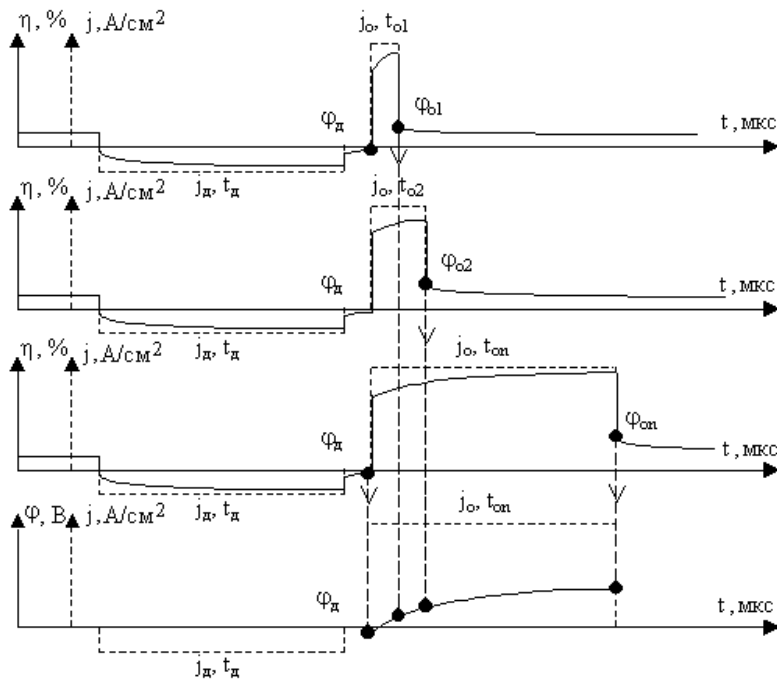


Рис. 5. Методика определения изменения потенциала во времени методом разрыва цепи для схемы обработки: дополнительный импульс тока отрицательной полярности, основной импульс тока прямой полярности.

Ниже рассмотрен пример использования изложенной выше методики для исследования зависимостей анодного потенциала $\varphi_a(j, t, j_d, t_d)$ хром-никелевого сплава марки X20H80 (20% хрома, 80% никеля) в 5% водном растворе хлорида натрия при биполярной ЭХО импульсами микросекундной длительности.

В результате экспериментальных исследований установлено, что после дополнительного импульса обратного тока наблюдается заметное увеличение времени установления анодного потенциала при подаче основного импульса прямой полярности (рис. 6 – кривые 3 и 4) по сравнению со временем установления анодного потенциала при униполярной обработке (рис. 6 – кривые 1 и 2).

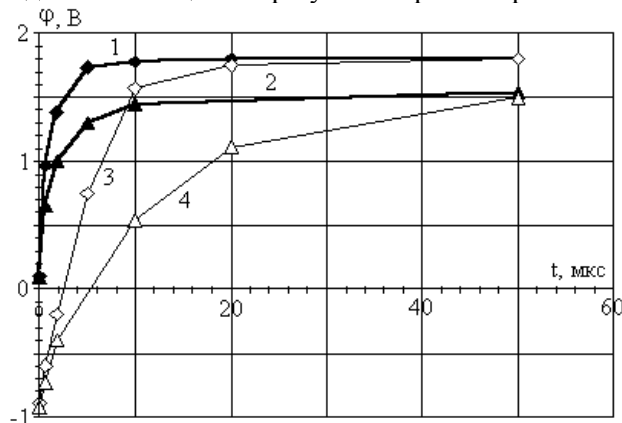


Рис. 6. Изменение анодного потенциала X20H80 во времени в 5% растворе NaCl при плотностях токов 45 A/cm^2 (1), 10 A/cm^2 (2) и при тех же плотностях токов с дополнительным импульсом обратной полярности, предшествующим основному, $U_k = 3 \text{ В}$, $t_k = 100 \text{ мкс}$ (3 и 4).

Влияние дополнительного импульса тем больше, чем меньше плотность тока основного импульса. Следовательно, подача и управление параметрами дополнительного импульса обратной полярности может позволить повысить степень локализации процесса за счет увеличения неэквипотенциальности разноудаленных от электрода-инструмента участков обрабатываемой поверхности во время основного импульса.

Исходя из общего характера поведения полученных кривых $\varphi_{a,k}(j, t)$ (см. рис. 6), их удобно аппроксимировать функциями вида

$$\varphi_{a,k}(j, t) = \varphi_{y, a, k}(j) - A(\varphi_0) e^{-\lambda(\varphi_0) t}, \quad (1)$$

где $\varphi_{y, a, k}(j)$ – установившийся анодный (или катодный) потенциал обрабатываемой поверхности при заданной плотности тока j основного импульса прямой полярности; $A(\varphi_d)e^{-\lambda(\varphi_d)t}$ – слагаемое, определяющее нестационарный характер процесса; $\varphi_0 = \varphi_0(j_0, t_0)$ – установившийся потенциал обрабатываемой поверхности при подаче дополнительного импульса тока обратной полярности плотности j_0 длительностью t_0 .

Выводы

1. Разработан электронный блок, позволивший обеспечить разрыв цепи тока через электрохимическую ячейку за время до $20 \cdot 10^{-9}$ с при токе до 10 А, что в свою очередь позволило повысить достоверность измерения электродных потенциалов при высоких плотностях тока в условиях нестационарного электролиза.

Разработана методика и специальная электронная измерительная система, позволившие получить зависимости изменения электродных потенциалов от времени при использовании биполярных импульсов тока микросекундной длительности.

Установлено, что при биполярной ЭХО импульсами микросекундной длительности сплава марки Х20Н80 в 5% водном растворе хлорида натрия время установления потенциала анода при подаче основного импульса тока прямой полярности существенным образом зависит от параметров дополнительного импульса тока обратной полярности.

Установлено, что чем меньше плотность тока в основном импульсе прямой полярности, тем в большей степени на время установления анодного потенциала оказывает влияние потенциал обрабатываемой поверхности, установившийся при подаче дополнительного импульса обратной полярности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Дикусар А.И. Локализация анодного растворения в условиях электрохимической обработки импульсами микросекундного диапазона длительностей // Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 4–9.
2. Идрисов Т.Р., Амирханова Н.А., Зайцев А.Н. Электродные потенциалы сплавов при поляризации импульсными токами высокой плотности // Тезисы докладов 7-го Международного Фрумкинского симпозиума “Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология”. М., 2000.
3. Кащеев В.Д., Меркулова Н.С., Давыдов А.Д. Импульсный метод исследования процессов анодного растворения металлов при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 35–41.
4. Давыдов А.Д. Об измерении потенциалов при исследовании процессов электрохимического растворения металлов с высокими плотностями тока // Электронная обработка материалов. 1975. № 5. С. 19–24.
5. Рыбалко А.В., Галанин С.И. О повышении точности измерений электрических характеристик межфазной границы металл-электролит импульсным методом // Электронная обработка материалов. 1985. № 3. С. 85–88.
6. Введенский А.В. Установка для импульсных поляризационных измерений при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1974. № 1. С. 79–81.
7. Рыбалко А.В., Дикусар А.И. Электрохимическая обработка импульсами микросекундного диапазона // Электрохимия. 1994. № 4. С. 490–498.

Поступила 20.10.2000

Summary

The technique and functional scheme of device for electrode potentials measurement under conditions of a non-stationary electrolysis by a bipolar current by a method of a disrapture of an electric circuit was surveyed. The results of anode potentials research at a bipolar ECM by impulses of microsecond duration for an X18H80 in 5% NaCl water solution are represented. Is shown, that the character of the stabilization process of anode potential under applying a main current pulse of direct polarity depends on parameters of current pulse of a negative polarity. The decrease of a current density in main impulse increase the influence of the negative impulse parameters on anode potential stabilization period.

И.А. Абдуллин

СТРУКТУРА И СОСТАВЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С МАТРИЦЕЙ ИЗ СВИНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЖИМАХ ПОСТОЯННОГО И ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА

*Казанский государственный медицинский институт,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Россия*

Благодаря высокой коррозионной стойкости свинец находит широкое применение как самостоятельный конструкционный материал и в виде защитных покрытий деталей и изделий, работающих в агрессивных кислых средах. Основной их недостаток – низкая твердость, что требует нанесения покрытий большой толщины. Это не всегда возможно из-за ограничений по допуску изделий и не решает проблемы при работе покрытий в условиях гидроабразивного воздействия. Поэтому решение вопроса получения покрытий свинца, сочетающих в себе химическую стойкость с высокой твердостью и износостойкостью, является актуальным.

Возможным вариантом решения является разработка композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с матрицей из свинца, так как известно [1], что отдельные примеси улучшают физико-механические свойства свинца: предохраняют его рекристаллизацию, способствуют образованию мелкокристаллической структуры и т.д. В то же время сведения о подобных покрытиях практически отсутствуют, имеющиеся электролиты свинцевания не обеспечивают достаточного количества включений частиц дисперсной фазы (ДФ) в матрицу и не исключают их агломерацию [2].

На основе адсорбционных и электрокинетических исследований в качестве исходных были выбраны комплексные электролиты свинцевания на основе трилона Б [3–4]. Удачное сочетание у трилона Б комплексообразующих и поверхностно-активных свойств, возможность существования различных стереоизомерных форм в зависимости от кислотности электролита позволяет варьировать составом и свойствами поверхностных слоев металла-матрицы и частицы ДФ и, следовательно, управлять их соосаждаемостью.

Был принят электролит состава (г/л): свинец уксуснокислый – 60; трилон Б – 80; едкий натр – 8-10; желатина – 0,5; столярный клей – 1,0; рН=5,2–5,4; $i_k = 1,5-3$ А/дм². Электролит работает при комнатной температуре (18–25⁰С), позволяет получать мелкокристаллические беспористые осадки при хорошей сцепляемости с основой. Особо следует отметить исключительно хорошую растворимость анодов, что позволяет поддерживать постоянную плотность тока в процессе электролиза.

Частицы второй фазы (ZrO₂, ZrC, SiO₂) фракции 0,5–5 мкм предварительно выдерживались в течение 4–5 часов при постоянном перемешивании в небольшом количестве рабочего раствора. Затем отделялись и переносились в ванну осаждения КЭП. Анализ электролита на содержание комплексных ионов Pb²⁺ осуществлялся полярографически, корректировка по ним проводилась по мере выработки (практически не происходит ввиду активного растворения анодов), по частицам ДФ – исходя из расчета массы включаемых в КЭП частиц второй фазы. С целью повышения сцепляемости осадков с основой электролиз вначале (3–5 мин) проводится из “чистого” электролита, а затем из электролита-суспензии (ЭС).

Некоторые характеристики осадков свинца и его КЭП приведены в табл. 1:

1. Шероховатость композиционных покрытий на класс ниже, чем чисто свинцовых.

С увеличением концентрации ДФ в растворе его содержание в КЭП возрастает и практически стабилизируется при 60–100 г/л. Данные табл. 1 позволяют рекомендовать следующие технологические режимы нанесения КЭП в предложенном электролите свинцевания: плотность тока 1,5–2,5 А/дм²; концентрация ДФ –60–80 г/л.

Таблица 1. Влияние плотности тока на микротвердость, выход по току, толщину КЭП свинца и содержание ДФ в матрице ($\tau_{осад.$ – 2 час, концентрации ДФ – 80 г/л)

i_k , А/дм ²	η , %	Толщина КЭП, мкм	Содержание ДФ, %			Микротвердость, МПа			
			ZrO ₂	SiO ₂	ZrC	Без ДФ	ZrO ₂	SiO ₂	ZrC
0,5	95-98	14-15	-	-	-	95-104	-	-	-
1,0	92-93	27-28	-	-	-	100-110	-	-	-
1,5	90-92	38-40	-	-	-	105-112	-	-	-
2,0	88-90	50-55	-	-	-	110-115	-	-	-
2,5	85-88	65-70	-	-	-	115-117	-	-	-
0,5	95-96	15-16	3-4	4-5	3-4	-	120-125	120-122	120-125
1,0	90-93	30-32	5-6	7-8	5-6	-	125-130	120-125	125-130
1,5	90	40-45	7-8	8-9	7-8	-	135-140	125-130	135-140
2,0	85-90	55-57	8-9	9-10	8-9	-	140-145	130-135	140-145
2,5	82-85	70-75	8-9	9-10	8-9	-	140-145	130-135	140-145

Режимы периодического тока реализовывались посредством двухполупериодного выпрямления трехфазного тока промышленной частоты с преобразованием третьей фазы в анодный регулируемый по амплитуде и времени импульс с формой, близкой к прямоугольному треугольнику. Катодный импульс регулируется по времени путем отсечки сигнала по переднему фронту и увеличения бестоковой паузы. В частности, 20 мс периода распределены между катодным, анодным импульсами и паузой в соотношении 13:5:2 соответственно [5]. При переходе от постоянного тока к периодическому, изменяются параметры, воздействующие на характер электродного процесса. Изменение максимального и минимального значений потенциала (E_{max} , E_{min}) при различных значениях $\beta = J_{max}^k / J_{min}^a$ периодического тока позволяет характеризовать кинетические параметры и строение двойного электрического слоя (ДЭС) [6] (табл. 2).

В режимах периодического тока ($\beta = 3$) допустимая плотность тока может быть увеличена до 3,5–5 А/дм². Выход по току при этом может понизиться до 50%. Использование периодического тока с обратным импульсом позволяет получать КЭП с равномерным распределением упрочняющих частиц в объеме матрицы с тенденцией к фракционному отбору [7].

Таблица 2. Зависимость E_{max} , E_{min} и среднего значения E_{cp} от величины и наличия ДФ ZrO₂, $i_{кcp}=1$ А/дм²

E , В (х.с.э.)	$\beta = 1$		$\beta = 3$	
	без ДФ	с ДФ	без ДФ	с ДФ
E_{max}	-2,69	-2,36	-2,40	-1,98
E_{min}	+0,40	+0,10	-0,40	-0,66
E_{cp}	-1,54	-1,45	-1,57	-1,57
$E_{равн}$	-0,52	-0,53	-0,52	-0,53

Введение обратного (анодного) импульса позволяет достигать равновесного значения потенциала ($E_{равн}$), а также переходить через него. Наибольшие отклонения этих значений от $E_{равн}$ происходят при увеличении анодной составляющей тока независимо от наличия ДФ.

Переход E_{min} за равновесное значение потенциала приводит к частичной декристаллизации осадка. Одновременно вследствие обновления поверхности изменяется структура и микрорельеф матрицы, следовательно, и состав КЭП.

Крупные фракции полидисперсных частиц, не успевшие достаточно надежно зарости электрокристаллизуемым металлом в катодный период тока, при смене направления тока отторгаются, вследствие чего покрытие обогащается большей долей частиц мелких фракций, адсорбированных на

активной поверхности катода. Это позволяет оптимизировать макро- и микроструктуру КЭП (табл. 3).

В режимах периодического тока диапазон размеров внедряемых в слой осадка металла частиц сужается при одновременном небольшом уменьшении их массовой доли, что естественно ввиду отторжения самых крупных частиц в анодный полупериод тока.

В присутствии ДФ изменяется катодная поляризация, что, возможно, указывает на взаимное влияние одновременно протекающих реакций (анодной и катодной), находящихся в зависимости от природы и состояния поверхности электрода, структуры и строения двойного электрического слоя и состояния комплексных ионов в растворе. В условиях периодического тока происходит меньшее подщелачивание околокатодного пространства, что является следствием реорганизации структуры растворителя у поверхности электрода, что приводит к уменьшению толщины плотной части ДЭС и увеличению подвижности протонов внутрисферных протонированных форм лигандов, адсорбированных на катоде [8].

Таблица 3. Массовое содержание ZrO_2 (a_m) и фракционный состав КЭП толщиной 50 мкм в зависимости от режима электролиза ($i_{к.ср} = 1 \text{ A/дм}^2$)

Режим тока	a_m , %	Фракции ДФ, заросшие в покрытии, мкм
Постоянный	7,8	0,5-5,0
$\beta=3$	7,3	0,5-4,0
$\beta=1$	7,0	0,5-3,0

Периодический ток оказывает воздействие и на микроструктуру получаемых покрытий, структура которых изучалась дифрактометром ДРОН-2,0 в диапазоне углов 2θ от 10 до 140 град. с автоматической регистрацией результатов. Режим работы: напряжение на трубке 30 кВ, ток –15 А, трубка БСВ – 23. Использовалось $Fe_{K\alpha}$ излучение. Щели входные и выходные соответственно 0,5 мм, щели Соллера –1,5 град. Эталонном служил поликристаллический свинец, основа – медная фольга.

Вычисление межплоскостных расстояний и идентификация полученных рефлексов указывают на принадлежность рефлексов к линиям элементарного свинца (см. рисунок, табл. 4).

Межплоскостные расстояния отличаются от табличных не более чем на 10^{-4} доли и хорошо совпадают с известными данными. В то же время имеющиеся изменения соотношений интенсивностей рефлексов с различными индексами свидетельствуют о влиянии условий электролиза на структуру матрицы.

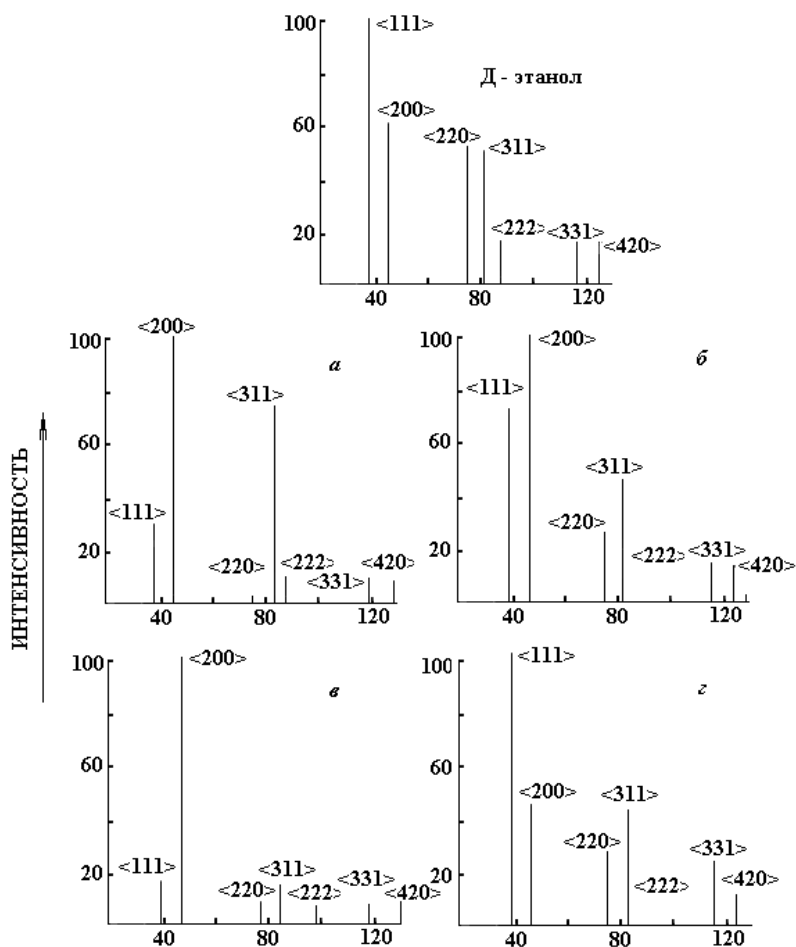
Так, переход от постоянного тока к периодическому при выделении свинца приводит к текстурированию с осью преимущественной ориентации $\langle 200 \rangle$. Внедрение частиц в осадок при тех же условиях ослабляет эффект текстурирования. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) при этом ниже, чем размеры ОКР в контрольных покрытиях для всех исследованных режимов.

Таблица 4. Зависимость ОКР и микронапряжений ($\Delta a/a$) покрытий свинцом и КЭП с матрицей с ним от режимов электролиза. Плоскости рассеяния во всех случаях $\langle 200 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$

Покрытия и режим их нанесения	D_{hkl} , нм	$\Delta a/a$
Pb, постоянный ток	1833	0,73
Pb-ZrO ₂ , постоянный ток	1320	0,62
Pb, $\beta=3$	2820	0,7
Pb – ZrO ₂ , $\beta=3$	660	0,07

Измельчение блоков мозаики D_{hkl} до размеров менее 1 мкм оказывает на линии рентгенограмм одно и то же воздействие – увеличивает их ширину. Последнее можно отнести к уширению, связанному с дефектами кристаллической структуры. В целом следует заметить, что при формировании КЭП, независимо от режимов электролиза наблюдается уменьшение ОКР и микро-напряжений. Это может быть свидетельством большей степени упорядоченности структуры матрицы от воздействия ДФ.

Микроскопическое наблюдение поверхности КЭП выявляет распределение частиц ДФ по границам кристаллов металла матрицы независимо от режимов электролиза, что, вероятно, связано с фактором шероховатости, а также проявлением поверхностной энергии отдельных граней микрокристаллов электрокристаллизуемого металла.



Дифрактограммы покрытий свинцом (а, в) и КЭП Pb – ZrO₂ (б, г): а, б – постоянный ток; в, г – периодический ток, $\beta = 3$. Для сравнения: Д – эталон, поликристаллический свинец.

Таблица 5. Результаты лабораторных коррозионных испытаний покрытий свинцом его КЭП в кислой среде, содержащей 3% HCl+0,5% H₂SO₄ (pH = 0,4), $t = 90-95^{\circ}\text{C}$, $\tau = 144$ ч., $S = 6$ см², $\beta = 1$, $i_{к.ср} = 1,5$ А/дм², $h = 50$ мкм

Покрытие	Δt образца до и после испытаний, г	Проницаемость мм/год	Балл стойкости	Группа стойкости
Pb на стали	0,0168	0,149	6	Пониженностойкие
Pb+ZrO ₂ на стали	0,0085	0,076	5	Стойкие
Pb на латуни	0,0121	0,108	6	Пониженностойкие
Pb+ZrO ₂ на латуни	0,0078	0,069	5	Стойкие

В заключение следует отметить, что помимо износостойкости [9] полученных покрытий, наблюдается и повышенная коррозионная их стойкость (табл. 5).

Полученные результаты позволили разработать технологические рекомендации нанесения КЭП с матрицей из свинца для защиты деталей трубопроводов, насосов, запорной аппаратуры, работающих в агрессивных кислых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М., 1954.
2. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М., 1977.

3. Галингер В.С., Мешкова Л.С., Кудра О.К. Катодная поляризация при выделении свинца из трилонатных комплексных электролитов // Укр.хим.журнал. 1965. Т.31. № 8. С. 75–78.
4. Абдуллин И.А., Ильин В.А. Получение композиционных покрытий Pb-ZrO₂ из трилонатного электролита // Прикл.электрохимия. Казань, 1980. С. 40–42.
5. Валеев И.М., Абдуллин И.А., Горячев Н.А. Источник питания периодического тока с обратным импульсом для гальванических ванн // Вестник машиностроения. 1981. № 5. С. 71–72.
6. Озеров А.М., Кривцов К.К. и др. Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972.
7. Абдуллин И.А., Головин В.А. Особенности формирования КЭП в режимах периодического тока с обратной составляющей // Электронная обработка материалов. 1989. № 2. С. 12–15.
8. Яرخунов В.Л., Гильманишин Г.Г., Гудин Н.В. Об особенностях меднения из этилендиаминовых электролитов в условиях нестационарного электролиза // Прикладная электрохимия. Казань, 1981. С. 40–42.
9. Абдуллин И.А., Якупов З.М. Разработка макрооднородных композиционных электрохимических покрытий с матрицей из свинца // Гальванотехника и обработка поверхности. М., 1994. Т. 3. № 1. С. 13–15.

Поступила 08.06.2000

Summary

The results and conditions of application of chemical compositional surfaces were adduced. The expression for estimating of mixing degrees of electrolytes-suspensies was given, and the notion of coefficient of mixing and the way of its defining was introduced. The scheme of installation for compositional surfaces applying on the basis of chemically precipitated nickel was shown.

А.Я. Фоминов, Н.Г. Кипарисова

РОЛЬ ВАКАНСИЙ ОТЖИГА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

*Рязанский государственный университет,
ул. Колхозная, д-2а, г. Рязань, 390046, Россия*

Представляет интерес механизм структурообразования в металлах и сплавах при электролитном нагреве. Его особенность состоит в том, что процессы в твердых телах протекают с большими скоростями при температурах ниже критических точек, что приводит к резкому разупрочнению аустенитных наклепанных сплавов за короткий промежуток времени обработки или к закалке углеродистых сталей. Важно отметить, что после обработки у сплавов возникают аномальные механические, электрические и магнитные свойства. Особое значение в механизме структурообразования имеет аномальное необратимое увеличение объема образца (уменьшение плотности материала). Для металлов: зерна рекристаллизации отличаются от деформированных только степенью искажения кристаллической решетки; они не отличаются ни типом, ни периодом решетки, ни химическим составом. Однако возможны некоторые отклонения от указанных закономерностей в случаях рекристаллизации, связанных с повышенной концентрацией вакансий [1]. В таблице сопоставлены наши экспериментальные данные с данными обработки сплавов рекристаллизацией. Для нагрева в электролите (водный раствор K_2CO_3) использовались образцы из сплава 40КНХМВТЮ диаметром $D_n = 2,1$ мм и длиной $L_n = 20-25$ мм (см. таблицу) из холоднодеформированной (волочение) проволоки диаметром 3,84 мм. Аналогичные данные и расчеты по ним приводятся для образцов

$D_n = 1,309$ мм пермаллоя 52Н, сравнение которых с данными таблицы показывает, что приращение по диаметру (ΔD_3) отличается незначительно. Но отнесенные к D_n (2,1 мм) они дают уменьшение ε_d в 1,3–2,2 раза. Приращения по длине (ΔL) в таблице больше в 2,5–7 раз. Относительное изменение объема (θ , %) образцов, рассчитанное через ε_d и ε_L для сплава 40КНХМВТЮ в 2,5–4,0 раза меньше, чем у образцов из пермалоя. То есть с увеличением размеров образцов приращение объема уменьшается, что подтверждается экспериментально. Достаточно большое осевое сжатие образцов из кобальтового сплава, видимо, приводит при нагреве в электролите проволоки к образованию в какой-то части местного сужения (шейки). На участке шейки наблюдается более интенсивный нагрев, приводящий к перегоранию проволоки в этом месте. Известно, что главной причиной диффузии атомов в металлах является движение вакансий. При комнатной температуре концентрация вакансий весьма мала. Но несмотря на это они существенно влияют на физические свойства кристалла, понижая его плотность и изменяя электросопротивление. Поэтому в [1] предполагается, что первичная рекристаллизация связана с процессом временного возрастания концентрации вакансий и их групп, которые приводят к увеличению скорости атомной диффузии и самой рекристаллизации. Однако имеются и иные представления о взаимосвязи процессов рекристаллизации и диффузии. На начальной стадии рекристаллизации наблюдается скачкообразное увеличение размера блоков в чистых металлах. В железе блоки увеличиваются в десять раз (от 0,4 до 4 мкм), в меди – примерно в четыре раза. Это установлено с помощью рентгеновских микропучков. В дальнейшем блоки растут медленно по закономерностям диффузионного механизма роста. Эффект имеет непосредственное отношение к процессам в сплавах при электролитном нагреве, поскольку эффект не имеет температурной зависимости. То есть в начальной стадии рекристаллизации процесс состоит как бы из двух этапов. Процесса отдыха, на котором происходит снятие искажений и полная дифференциация в ориентировке блоков, на которые разбиваются кристаллические зерна при пластической деформации, и процесса собирательной рекристаллизации блоков. То есть за какой-то инкубационный период блоки подготавливаются к мгновенному слиянию в комплексы больших размеров. При электролитном нагреве процесс отдыха, если и наблюдается, то он весьма кратковременный, исчисляется долями секунды. И можно ли его назвать отдыхом, если он осуществляется при температурах более низких, чем порог рекристаллизации? В обычных условиях собирательная рекристаллизация блоков осуществляется благодаря энергии блоков $\gamma_{\text{бл}}$, которая мала из-за малой разориентировки блоков. Но скорость изменения линейного размера пропорциональна отношению $\gamma_{\text{бл}} / l$, которое, благодаря тому, что l очень небольшая величина, может быть значительным. Различие в ориентации блоков увеличивается с ростом блоков, что приводит соответственно к возрастанию $\gamma_{\text{бл}}$ и его размера l . Поэтому скорость роста блоков остается практически неизменной. Подтверждением рассмотренному механизму служит рекристаллизация алюминия [1], который имеет резко повышенную по сравнению с другими металлами энергию дефектов упаковки – $\gamma_{\text{ду}}$. Поэтому зародышами рекристаллизации в алюминии служат блоки решетки, свободные от дислокаций, которые образуются при деформации. И алюминий имеет резко выраженную ячеистую структуру с тонкими стенками ячеек в деформированном состоянии. Применительно к электролитной обработке интересными являются вопросы об энергии дефектов упаковки и о скорости роста блоков. Если исходить из значений энергии дефектов упаковки компонентов (Ni, Cr, Fe, W, Mo и др.), то можно полагать, что и для всего сплава 40КНХМВТЮ в целом $\gamma_{\text{ду}}$ будет иметь высокое значение. От величины $\gamma_{\text{ду}}$ зависит двойникование в сплаве.

Необратимые изменения диаметра D , длины L и объема V у образцов из сплава 40КНХМВТЮ после обработки в электролите

№ п/п	τ , с	D_n , мм	D_k , мм	ΔD_3 , мкм	L_n , мм	L_k , мм	ΔL , мкм	ε_d , 10^3	ε_L , 10^4	$\frac{\Delta V}{V_0} \times 10^3$	$\theta/\Delta P$
1	11	2,1	2,104	4	20,02	19,988	-32	1,905	-16	2,21	3,4
2	21	2,1	2,103	3	22,153	22,115	-38	1,43	-17,15	1,145	1,76
3	31	2,1	2,106	6	21,615	21,583	-32	2,86	-14,83	4,24	6,51
4	41	2,1	2,111	11	20,77	20,732	-38	5,24	-18,3	8,65	13,3

Двойники на микрошлифах образцов из сплава 40КНХМВТЮ после нагрева в электролите встречаются весьма часто на любой стадии обработки.

Однако обычно двойники отжига очень часто встречаются в ГЦК металлов и сплавах с низкой энергией дефектов упаковки: золото, серебро, медь и их сплавы. То есть можно предположить, что обработка кобальтового сплава в электролите сопровождается значительным уменьшением его энергии дефектов упаковки. В [1] приводится формула, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными:

$$\tau_{кр(дв)} = \gamma_{дв}/b + Gb_1/2a, \quad (1)$$

где $\tau_{кр(дв)}$ – напряжение сдвига двойникованием; b – вектор Бюргера двойнивающей дислокации; b_1 – вектор Бюргера частичной дислокации; G – модуль сдвига; a – радиус полупетли двойнивающей дислокации. Если $\gamma_{дв}$ мало и $\tau_{кр(дв)} < \tau_{кр(ск)}$ ($\tau_{кр(ск)}$ – критическое напряжение сдвига), то осуществляется двойникование.

Очень часто наблюдаются двойники в меди и ее сплавах ($\gamma_{дв} \leq 60$ эрг/см²), но в алюминии они очень редки $\gamma_{дв} \geq 200$ эрг/см². Формула (1) согласуется с нашими экспериментальными данными. Зависимость (1) указывает (например, для меди), что условие $\tau_{кр(дв)} < \tau_{кр(ск)}$ выполняется, когда не только $\gamma_{дв}$ мало, но и когда модуль сдвига G не велик. Известна зависимость между тремя упругими постоянными:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}, \quad (2)$$

где E – модуль упругости при растяжении – сжатии; μ – коэффициент Пуассона, который для сталей равен $\sim 0,3$.

Для меди модуль упругости E_m примерно в два раза меньше, чем для стали $E_{ст}$.

По (2) примерно такое же соотношение между модулями сдвига для меди и стали. После нагрева в электролите образцов из сплава 40КНХМВТЮ соотношение между модулями G и E , видимо, сохраняется. Но модуль упругости E значительно уменьшается и становится примерно равным модулю упругости E_m .

Модуль E кобальтового сплава определяется по диаграммам растяжения [2]. Таким образом, появление двойниковых границ в сплаве 40КНХМВТЮ после нагрева в электролите при низких температурах является следствием не только значительного уменьшения энергии дефектов упаковки, но и изменения других фундаментальных свойств вещества. Основной причиной (движущей силой) процесса является, по нашим представлениям, увеличение расстояний между атомами, не связанное с повышением температуры тела. Этот эффект приводит к значительному ослаблению межатомных связей, способствующих ускоренному растворению дисперсных фаз при низких температурах, появляющихся при пластической деформации сплава, и росту зерен с весьма значительными скоростями на всех стадиях рекристаллизации. Аномальное увеличение расстояний между атомами сопровождается также интенсивным стоком и аннигиляцией дислокаций. На это указывает большое снижение прочности и твердости сплава после кратковременной обработки в электролите. Ориентировочно можно полагать, что плотность дислокаций уменьшается от $\sim 10^{11} - 10^{12}$ до $\sim 10^7 - 10^8$ см⁻².

На начальной стадии рекристаллизации сплава 40КНХМВТЮ интенсивный сток и аннигиляция дислокаций могут заменить этап отдыха при температуре начала обычной рекристаллизации, после которого следует скачкообразное увеличение размера блоков. Однако следует еще раз подчеркнуть, что данный процесс осуществляется при низких температурах за очень короткий промежуток времени и не замедляется, как при обычной рекристаллизации. Увеличение расстояний между атомами в различных сплавах, вне зависимости от температуры сплава влияет на некоторые свойства так же как рост температуры. Это относится и к возникновению двойников в кобальтовом сплаве. В [1] рассматривается механизм образования и роста аномально крупных зерен в сплаве ХН70ВМОТ (ЭИ 765) на никелевой основе с ГЦК решеткой, для которого двойниковые границы играют важную роль.

В сплаве после горячей деформации (1100⁰С) двойниковые границы содержались примерно в каждом шестом зерне.

После отжига соответственно при 1210⁰С (2,5 ч) и при 1230⁰С двойники имелись в каждом третьем и втором зерне. Данные характерны и для сплава 40КНХМВТЮ, для которого также можно говорить о росте аномально крупных зерен от 10–11 до 3–4 баллов всего за 20–25 с, сопровождающегося возникновением двойниковых границ. Еще следует отметить, что определенную роль в формировании двойников играет механическое воздействие на сплав, создающее в каждой точке тела

напряженное состояние. Аномальное увеличение объема образца (см. таблицу) также указывает на возникновение внутренних напряжений в нем при электролитном нагреве.

В связи с вышеизложенным представляет также интерес механизм укрупнения субзерен, который сводится к их слиянию – коалесценции, вследствие того, что происходит исчезновение разделяющих их субграниц. При электролитном нагреве складываются благоприятные условия для коалесценции субзерен.

За короткий промежуток времени в сплаве существенно изменяется дислокационная структура благодаря уменьшению плотности дислокаций. И даже если только уменьшается количество дислокаций в границах, окружающих субзерна, то и это приведет к возрастанию скорости исчезновения границ между самими субзернами. Уход дислокаций из них облегчается вследствие возрастания градиента наклепа. Для поворота субзерна при коалесценции, обеспечивающей образование единой ориентации кристаллической решетки обоих субзерен, необходимо перемещение некоторых атомов на небольшие расстояния. Если при электролитном нагреве значительно ослабляются межатомные связи, то возрастает объемная диффузия и облегчается скольжение дислокаций. Скорость коалесценции пропорциональна коэффициенту самодиффузии, который зависит от целого ряда факторов. Применительно к обработке сплава 40КНХМВТЮ имеют значения вакансии (дефекты кристаллической решетки) и температура. В обоих случаях аналогом может служить аномальное увеличение расстояний между атомами. Увеличение числа вакансий облегчает перемещение атомов в твердом теле и приводит к росту коэффициента диффузии. С ростом температуры коэффициент самодиффузии резко возрастает по экспоненциальной зависимости.

При электролитном нагреве аномальное увеличение расстояния между атомами суммируется с увеличением расстояния от возрастания температуры, увеличения плотности вакансий и других факторов. Суммарная величина расстояния между атомами может соответствовать большой эквивалентной температуре, соответственно и коэффициент самодиффузии, являясь переменной величиной, будет принимать большие значения в процессе нагрева сплава в электролите, что объясняет большие скорости структурообразования в сплаве от начала до конца обработки. Обычная рекристаллизация протекает при определенной температуре, которая выше температуры начала рекристаллизации. Поэтому обработка осуществляется при примерно постоянной величине коэффициента самодиффузии и уменьшающейся скоростью коалесценции. Поскольку последняя обратно пропорциональна кубу диаметра субзерна. Имеет значение в связи с изложенным утверждением ряда авторов [1] о том, что аномально крупные зерна образуются коалесценцией соседних зерен с исчезновением разделяющей их большеугловой границы. Это противоречит общепринятому представлению о том, что очень крупнозернистая структура образуется миграцией большеугловых границ зерен. С помощью механизма коалесценции объясняется рост зерна в сложнолегированных сталях и сплавах с большим количеством частиц дисперсных фаз, к которым относится и сплав 40КНХМВТЮ. Общим для структуры указанных сплавов является наличие “открытых” или “оборванных” границ между зернами. Такие границы также наблюдаются на шлифах образцов из сплава 40КНХМВТЮ. Их количество зависят от режима обработки в электролите, но более четко и часто они действительно просматриваются в крупнозернистой (3–4 балла) структуре. Другой общей особенностью кобальтового сплава с указанными сплавами является также наличие двойниковых границ, которые, видимо, по [1] играют важную роль в формировании и росте аномально крупного зерна на определенной стадии процесса. Из изложенного вполне очевидно, что механизм структурообразования при нагреве сплава в электролите значительно сложнее рассмотренных представлений о процессе рекристаллизации. Хотя определенно они имеют некоторые общие элементы. Общим является скачкообразное увеличение размеров блоков и независимость эффекта от температуры.

Но при электролитном нагреве эти процессы распространяются на все стадии роста зерна, включая вторичную рекристаллизацию. То есть они протекают за очень короткий промежуток времени в отсутствие прямой зависимости от температуры. Для сплава 40КНХМВТЮ эти процессы сопровождаются растворением в твердом растворе дисперсных частиц второй фазы. Поэтому можно полагать, что при электролитном нагреве любая стадия структурообразования в сплаве сопровождается коллективными атомными перемещениями по мере увеличения аномального расстояния между атомами. Можно также предполагать, что в коллективных атомных перемещениях важную роль играют сдвиговые атомные смещения по типу мартенситного превращения. Но в сплаве 40КНХМВТЮ оно приводит не к увеличению твердости, а, наоборот, к ее резкому снижению подобно мартенситному превращению в сплавах цветных металлов.

На возможность мартенситного превращения у сплава 40КНХМВТЮ указывает то, что основой его является кобальт (Co), имеющий аллотропические превращения. Отметим аналогию в

условиях обработки углеродистой стали на мартенсит и нагрева кобальтового сплава в электролите. Сталь, нагретая до высокой температуры ($\sim 800\text{--}900^\circ\text{C}$) с γ – решеткой (аустенита) переохлаждается до 200°C и более низкой температуры. Что приводит к перестройке γ – решетки в α – решетку мартенсита с такой же концентрацией углерода, как и у исходного аустенита. Возникающие при охлаждении напряжения вызывают местную пластическую деформацию – сдвиг. Нагрев сплава в электролите также при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ сопровождается возникновением внутренних напряжений от аномального увеличения расстояний между атомами. Однако образец из кобальтового сплава продолжает нагреваться до температуры $700\text{--}900^\circ\text{C}$, для которых характерна структура γ – твердого раствора. Но для структурообразования в сплаве имеют место отдельные элементы мартенситного превращения. Так же, как для мартенсита, кристаллическая структура сплава 40КНХМВТЮ имеет

тетрагональность ($c/a > 1$). Если (см. таблицу) принять, что $c/a = \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_L}$, то это величина соответственно равна: 1,19; 0,835; 1,93 и 2,86 (что значительно больше тетрагональности мартенсита, которая не превосходит 1,1 для высокоуглеродистой стали). Другой общей чертой обоих процессов является большая скорость роста зерна, которую можно связать с движением дислокаций.

Но для сплава 40КНХМВТЮ движение дислокаций на стадии формирования крупнозернистой структуры связано еще с распылением границ между зернами. Механизм коалесценции, по мнению ряда авторов [1], при обычной рекристаллизации осуществляется при высокой температуре (до 1250°C) отжига в течение длительного времени (до 10 часов). Поэтому механизм коалесценции более реально предположить для структурообразования при электролитной обработке. Когда крупные зерна возникают за несколько секунд при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в результате того, что многие границы зерен во всем образце “рушатся” за короткий промежуток времени. Доводом в пользу этого представления служит то, что первичная, собирательная и вторичная рекристаллизации и осуществляются в направленном электрическом поле с образованием, видимо, множества малоугловых границ между зернами.

В заключении следует более детально рассмотреть механизм рекристаллизации, основанный на образовании вакансий в процессе первичной рекристаллизации, которому придается большое значение [1].

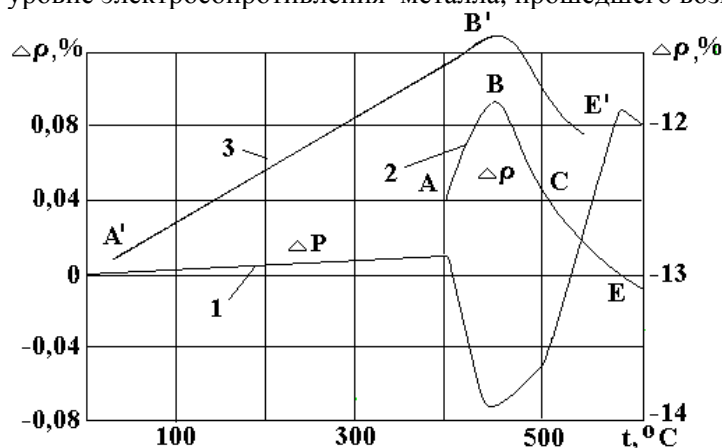
Например, для объяснения высокой скорости миграции границ центров рекристаллизации. Поскольку на границах зародышей появляется повышенная концентрация вакансий, создаваемая при поглощении дислокаций перемещающейся границей, это может привести к ускорению граничной диффузии. Электролитная обработка сопровождается необратимым увеличением объема образцов (см. таблицу). То есть данный эффект также можно истолковать так, обработка сопровождается резким увеличением концентрации вакансий в сплаве. Поэтому процессы структурообразования протекают за короткий промежуток времени и при низких температурах [3].

В [1] приводятся конкретные данные по свойствам материалов, связанным с вакансиями, которые можно сопоставить с данными таблицы [4]. Основная цель экспериментов [1] состояла в том, чтобы зафиксировать избыточные вакансии и связанные с ними изменения свойств материалов. Для этого служила латунь Л68, деформированная на 50%, первичная рекристаллизация которой осуществлялась с использованием скоростного ($500^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрева на воздухе прямым пропусканием электрического тока.

Время выдержки при данной температуре примерно 0,3 с, после чего следовало охлаждение в воде. Вакансии не успевали стекать во время выдержки при нагреве и в процессе охлаждения. У обработанных образцов измерялась плотность (P) и электрическое сопротивление (ρ). Изменение плотности (ΔP) и электрического сопротивления ($\Delta\rho$) показаны на рисунке кривыми 1 и 2. При медленном печном нагреве плотность деформированного металла монотонно возрастает, а электрическое сопротивление уменьшается вследствие аннигиляции дислокаций. Противоположные эффекты для $\Delta\rho$ и ΔP на рисунке объясняются тем, что уменьшение плотности латуни от образования вакансий проявляется более сильно, чем ее повышение от аннигиляции дислокаций.

Пунктирная кривая 3 на рисунке схематично отражает ход изменения электросопротивления образцов из сплава 40КНХМВТЮ диаметром 2,1 мм и длиной 163–165 мм из холоднодеформированной проволоки (волочение) после нагрева при $U = 165\text{ В}$ и различных выдержках [3, 4] и охлаждения в электролите. По [1] при 400°C рекристаллизация латуни еще не начинается. После нагрева до 450°C рекристаллизация проходит примерно наполовину, при 500°C встречаются лишь отдельные некристаллизованные участки. Полностью рекристаллизация происходит при $550\text{--}600^\circ\text{C}$; кривая 1 (ΔP) показывает, что при первичной рекристаллизации (температура примерно от 400 до 500°C) плотность

латуни понижается. Электрическое сопротивление (кривая 2) на участке 400–450⁰ повышается. При 500⁰С оно остается на уровне электросопротивления металла, прошедшего возврат.



Изменение плотности и электрического сопротивления образцово обработанной латуни от температуры.

У образцов из сплава 40КНХМВТЮ наблюдается приращение объема ΔV при всех режимах обработки в электролите (см. таблицу). Следовательно, плотность сплава равна:

$$P_3 = \frac{m_0}{V_0 + \Delta V}, \quad (3)$$

где m_0 – масса образца, которая, полагаем, остается неизменной до и после обработки; V_0 – первоначальный объем образца. Но нужно отметить, что параллельно с электролитным нагревом протекают процессы, приводящие к уменьшению массы образца на Δm , которая в (3) не учитывается, то есть плотность сплава после нагрева в электролите уменьшается. И не только на стадии первичной рекристаллизации, но и на других стадиях структурообразования. Первичная рекристаллизация кобальтового сплава протекает в зависимости от режима обработки за 1–4 с. Нарастание аномального расстояния между атомами распространяется на достаточно большой промежуток времени – 41 с (см. таблицу), которое, видимо, осуществляется по экспоненциальному закону. Кроме того следует учитывать, что при $\tau = 41$ с температура образца достигает 800–900⁰С. По кривой 1 (см. рисунок) видно, что после первичной рекристаллизации (>450⁰С) плотность латуни возрастает от снижения количества вакансий в образце. В этом состоит существенная разница сравниваемых процессов. Количественное сравнение изменения объема образца $\theta\%$ (см. таблицу) и наименьшей плотности $\Delta P\%$ по кривой 1 (см. рисунок) приводится в таблице. Оказывается, что θ больше $\Delta P = 0,065\%$ в 1,76–13,3 раза. В [1] принимается объем одной вакансий примерно 0,5 атомного. Тогда снижение P на 0,065% соответствует примерно 0,1% (ат.) вакансий без учета изменения плотности за счет уменьшения числа дислокаций. Эта величина соизмерима с концентрацией в металлах при температуре плавления. Если исходить из изложенного, то в сплаве 40КНХМВТЮ после электролитной обработки концентрация вакансий должна быть во много раз больше, чем при температуре плавления, что не реально. Следует подчеркнуть, что механизм образования необратимого приращения объема образца основан не на внутреннем производстве вакансий, а имеет принципиально иную основу.

Увеличение объема тела на начальной стадии рекристаллизации было обнаружено не только для латуни Л68, но и для стали 50ХГА [1] в процессе ее изотермической выдержки при 900⁰С. То есть эффект носит, видимо, общий характер и может накладываться на специфический эффект увеличения объема при электролитном нагреве. Что еще более повышает скорость структурообразования в сплаве при этой обработке. Сопоставить данные таблицы целесообразнее с увеличением объема твердых тел при плавлении [5, 6]. Объем металла меняется весьма мало – всего на 2–3%, а расстояние между атомами увеличивается примерно на 1%. Для кобальтового сплава θ меняется от 0,11 до 0,86%. То есть примерно в 3–25 раз меньше. Расстояние между атомами (по ε_d) в 2–7 раз меньше, однако в процессе электролитного нагрева межатомные расстояния в сплаве по целому ряду причин, как отмечалось выше, возрастают еще больше, что снижает разрыв между сравниваемыми величинами. С увеличением объема тела при плавлении электрическое сопротивление возрастает скачкообразно для большинства металлов в 2–3 раза. По [5] это явление связано с уменьшением для

большинства металлов при плавлении модуля упругости в несколько раз. После электролитной обработки, действительно, наблюдается уменьшение модуля упругости [3], но электросопротивление не возрастает столь значительно, как указано выше.

Электросопротивление образцов из сплава 40КНХМВТЮ после нагрева в электролите при различных выдержках изменялось по кривой 3 (см. рисунок). Исходным для расчета служило электросопротивление наклепанных образцов [4].

Уже через $\tau = 0,5$ с нагрева сопротивление возросло на 0,815%, через $\tau = 1$ с на 1,97%. А максимальное относительное приращение $\Delta\rho$, равное 3,61%, получено через 11 с нагрева.

Далее, сопротивление имеет тенденцию к снижению с возрастанием времени нагрева в электролите. При $\tau = 15$ с оно уменьшается до 1,98% [4]. После обработки длительная выдержка образцов при комнатной температуре незначительно влияет на величину их сопротивления. Через 65 суток выдержки максимальное изменение сопротивления составило 3,4%. Небольшое снижение электросопротивления можно объяснить главным образом некоторым изменением температуры окружающей среды. Рост электросопротивления сопровождается разупрочнением и снижением твердости.

Это противоречит наблюдаемым закономерностям при печном нагреве.

У большинства металлов и сплавов еще на стадии возврата разупрочнение сопровождается снижением деформационного прироста электросопротивления. Но особенно резко твердость и электросопротивление уменьшаются с началом рекристаллизации. По кривой 2 для латуни (см. рисунок) закономерность иная. До 450⁰С электросопротивление повышается по сравнению с $\Delta\rho$ при 400⁰С (участок *AB*). На участке *BC* сопротивление снижается до исходного значения (примерно 500⁰С). Дальнейшее разупрочнение приводит к снижению $\Delta\rho$ (участок *CE*) при 500–600⁰С. По кривой *ABCE* электросопротивление увеличивается (точка *B*) на 0,76%. Увеличение $\Delta\rho$ на участке *AB* объясняется [1] тем, что вакансии образуют какие-то устойчивые комплексы, которые фиксируются быстрым охлаждением от температуры начала рекристаллизации. Электролитная обработка, хотя и обеспечивает быстрое охлаждение в электролите, но в большинстве случаев она не доводит температуру образцов до температуры начала рекристаллизации. Например, за время нагрева 0,5–1 с температура образца может возрасти в лучшем случае до 200–300⁰С, в то время когда для сплава 40КНХМВТЮ процессы структурообразования протекают достаточно быстро при температуре закалки 1150–1180⁰С [7]. Если обработка в электролите благодаря специфическим процессам на поверхности образца приводит к своеобразному внутреннему “впрыскиванию” вакансий и увеличению их концентрации, то они должны исчезнуть сразу же после охлаждения образца. Поскольку по существующим представлениям не создаются условия для возникновения и сохранения устойчивых комплексов вакансий.

На участке *CE* (кривая 2) выполняется для латуни отмеченная закономерность: разупрочнение сопровождается снижением электросопротивления, которое в точке *E* становится меньше исходной величины. Для сплава 40КНХМВТЮ только на участке *BE'* (кривая 3) происходит некоторое снижение электросопротивления. Но зависимость между твердостью и сопротивлением иная, чем на участке *CE* (кривая 2). Для электролитной обработки характерно, что точка *E'* не опускается до уровня и ниже точки *A'* (сплав находится в наклепанном состоянии). Отсюда вытекает, что процессы в сплаве при электролитном нагреве носят ярко выраженный необратимый характер и протекают с весьма большими скоростями. Без знания их нельзя сказать – с помощью каких механических и термических операций можно обработанный сплав вернуть в исходное состояние. Таким образом аномальное изменение электросопротивления кобальтового сплава при электролитной обработке связано не с механизмом “впрыскивания” вакансий, а с более фундаментальными изменениями в его структуре. Определено, что в каждой точке образца возникают внутренние напряжения: в радиальном и касательном направлениях – растягивающие, а в осевом – сжимающие напряжения. Увеличение расстояний между атомами указывает на то, что вероятность нахождения электронов электронного газа между ними в радиальном и касательном направлениях возрастает. Сжатие в осевом направлении сопровождается “вытеснением” электронов из межатомных промежутков. При обычных деформациях растяжения – сжатия в пределах закона Гука указанные процессы являются обратимыми. После электролитной обработки они становятся необратимыми. Естественно полагать, что необратимые изменения в электронной структуре сплава связаны с явлениями в прикатодном слое, в котором концентрируются ионы калия с большим суммарным, положительным зарядом. В завершение еще раз подчеркнем влияние внешнего давления на внутреннее строение металла.

В [6] придается большое значение всестороннему растяжению сплава (тела), при постепенном увеличении которого при постоянной температуре есть возможность вызвать плавление кристалла (переход первого рода) или же переход бинарного металлического сплава из частично упорядоченного состояния в беспорядочное путем увеличения объема.

В связи с изложенным представляют интерес еще некоторые экспериментальные факты [1]. Первичная рекристаллизация холоднокатаной меди (степень деформации больше 90%) при всестороннем давлении (от 1 до $15 \cdot 10^3$ атм.) замедляется. Особенно сильно замедляется скорость формирования центров рекристаллизации и несколько слабее скорость их роста.

Воздействие на сплав при электролитной обработке значительно сложнее, чем указанное механическое воздействие. Поэтому можно полагать, что после прекращения электролитного нагрева при атмосферном давлении и комнатной температуре структура сложного сплава 40КНХМВТЮ может иметь несколько устойчивых равновесных состояний, что представляет теоретический и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., 1978.
2. Фоминов А.Я., Кипарисова Н.Г. Анализ диаграмм растяжения пермалоя с применением ЭВМ // Электронная обработка материалов. 1994. № 4. С. 34–38.
3. Фоминов А.Я., Андрейченко Г.П. Применение электролитного нагрева для аустенизации проволоки из сплава 40КНХМВТЮ // Там же. 1977. № 1. С. 67–69.
4. Фоминов А.Я., Соколов Б.М. Об аномальном изменении электросопротивления аустенитного сплава после электролитной обработки // Известия вузов. Черная металлургия. 1980. № 12. С. 63–67.
5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л., 1948.
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975.
7. Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. Прецизионные сплавы. М., 1972.

Поступила 07.06.2000

Summary

The mechanism of the formation of the structure in metals and alloys after electrolyte heating is investigated in this article.

А.И. Григорьев, А.С. Голованов, И.Д. Григорьева

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОГНЕЙ СВ. ЭЛЬМА

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

Многие проблемы грозового электричества, например, такие, как механизм возникновения и длительного существования шаровой молнии, механизм зарождения и особенности роста канала разряда обычной молнии, свечение воронок смерчей, электрические разряды во время землетрясений, сильных взрывов и извержений вулканов, до настоящего времени до конца не разрешены. К числу малоисследованных феноменов, связанных с грозовым электричеством, относятся и огни св.Эльма (ОСЭ). Несмотря на то, что феномен ОСЭ изучается довольно давно, единой точки зрения на механизм зажигания ОСЭ по-прежнему не существует.

1. С конца XIX века, с началом исследований электрических разрядов в атмосфере на основе чисто визуального сходства было принято считать огни св. Эльма мощной формой коронного разряда, реализующегося в предгрозовую и грозовую погоду в окрестности высоких заостренных предметов: крестов церквей, корабельных мачт и т.п. Подобные утверждения вошли без какого-либо обоснования в учебники физики и энциклопедические словари. И только исследования Б.В. Войцеховского [1, 2], экспериментировавшего с облаками сильно заряженных капель воды и обнаружившего свечение типа ОСЭ на произвольных предметах, вносимых в такое облако, указали на неадекватность реальному явлению столь упрощенной трактовки и на важную роль в возникновении ОСЭ заряженных водяных капель. Это обстоятельство заставило пересмотреть сложившиеся представления об ОСЭ и внимательнее отнестись к описаниям их наблюдений в естественных условиях, поскольку именно они являются основным источником информации о феномене.

Внимательное изучение 220 описаний наблюдения ОСЭ в естественных условиях, собранных авторами настоящей работы, позволило выделить три формы этого феномена, различающихся как условиями, так и физическими механизмами возникновения. 1) Свечение с характерным линейным размером порядка сантиметров, возникающее на сухих заостренных металлических предметах: колючках проволочных ограждений, штыках винтовок, антеннах, которое естественно связать с обычным коронным разрядом с металлического острия. Описания таких явлений встречались в 10% случаев. В особых комментариях эта форма ОСЭ не нуждается и может считаться хорошо изученной в связи с исследованием коронного разряда с металлического острия. 2) Свечение, возникающее во время влажных снежных метелей и зимних гроз на произвольных предметах при эмиссии заснеженной или покрытой инеем поверхностью сильно заряженных микрокристаллов снега. Такая форма ОСЭ наблюдается в 8% описаний. Характерный линейный размер свечения ~ 10 см. 3) Свечение с характерным линейным размером до метра, возникающее в грозовую погоду на произвольных предметах при повышенной влажности (когда поверхность предмета покрыта каплями или пленкой воды), связанное с неустойчивостью поверхности воды в электрическом поле. Эта форма ОСЭ встречается в 82% описаний.

Характерным для наблюдения ОСЭ является то, что они всегда – “привязаны” к какому-либо предмету: вершине мачты, антенне, кресту церкви, пальцам поднятых рук и т.п. Не всегда эти предметы являются хорошими проводниками электричества, но в том случае, когда ОСЭ появляются на изоляторах: деревянных мачтах, веслах, пальцах рук – эти предметы покрыты каплями или пленкой воды. В 72% описаний ОСЭ отмечается повышенная влажность: туман, дождь, мокрый снег. В 80% описаний ОСЭ наблюдаются в темное время суток, что свидетельствует об их малой яркости.

Из выше перечисленных форм ОСЭ наибольший интерес представляет третья, наименее изученная. Вторая форма ОСЭ в смысле физического механизма возникновения свечения представляет частный случай третьей, суть которой сводится согласно [3-4] к следующему.

В сильном электрическом поле грозовых облаков водяная пленка или капли воды, появляющиеся на различных предметах, могут в соответствии с классическими представлениями об электростатических неустойчивостях заряженной поверхности жидкости [5-8] стать неустойчивыми по отношению к индуцированному заряду и с их поверхности начнется эмиссия высокодисперсных капелек, несущих запредельные в смысле критерия устойчивости заряды. Напряженность электрического поля собственного заряда в окрестности эмитированных капелек будет превышать необходимое для зажигания коронного разряда. Коронный разряд во влажной атмосфере в окрестности большого количества весьма мелких капелек, образовавшихся при реализации неустойчивости заряженной поверхности жидкости, будет восприниматься как появление голубого свечения у поверхности покрытого пленкой воды предмета, т.е. как ОСЭ.

Но для начала разряда необходимо наличие в области сильного поля, в ближайшей окрестности капельки, хотя бы одного свободного электрона. Свободные же электроны в приземном слое атмосферы возникают за счет естественной радиации с достаточно малой скоростью: $\sim 10 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, и за время $\sim 10^8 \text{ с}$ связываются с нейтральными атомами и молекулами, образуя отрицательные ионы. В результате вероятность столкновения капельки со свободным электроном и зажигания коронного разряда в ее окрестности весьма мала.

Однако известно [9], что в достаточно сильном электрическом поле $E_+ > 70 \text{ кВ/см}$ отрицательный ион распадается на нейтральный атом и свободный электрон. Количество же отрицательных ионов в кубическом сантиметре воздуха у земной поверхности в естественных условиях $\approx 500-800 \text{ см}^{-3}$, и вероятность столкновения капельки с отрицательным ионом с последующим распадом иона на нейтральный атом и свободный электрон будет на много порядков больше, чем вероятность ее столкновения со свободным электроном.

Примем для определенности, что маленькая капелька радиуса $r \approx 20 \text{ мкм}$ заряжена положительно столь большим зарядом, что для нее выполнено условие реализации неустойчивости по отношению к собственному заряду. Тогда напряженность поля собственного заряда у ее поверхности $E \approx 400 \text{ кВ/см}$. Электрон, появившийся за счет распада отрицательного иона вблизи капельки на расстоянии порядка нескольких радиусов от ее центра, даст начало электронной лавине, состоящей из $\sim 10^3$ электронов и направленной к капле. При развитии электронной лавины в ее следе остается большое количество возбужденных атомов, т.е. атомов, один из электронов которых в результате столкновения со свободным электроном лавины перешел в возбужденное состояние, t_* – время нахождения атома в возбужденном состоянии весьма мало ($t_* \sim 10^{-3} \text{ с}$), и по истечении его электрон с внешней орбиты возвращается на свою стационарную орбиту, испуская при этом фотон. Такой фотон, будучи поглощенным другим нейтральным атомом, может привести к его ионизации, то есть к образованию положительного иона и свободного электрона (этот процесс называется фотоионизацией). Как показывают оценочные расчеты, число вторичных электронов, которые появятся в окрестности капельки в результате действия подобного механизма на расстоянии $\sim 10^2 \text{ см}$ от ее центра составляет $\sim 10^2-10^3$. При выбранных значениях величин заряд на капельке по абсолютной величине $\sim 10^7$ зарядов электрона. Для его нейтрализации требуется $\sim 10^4$ лавин. Но так как одновременно могут существовать $\sim 10^2$ лавин, то время существования разряда в окрестности капельки τ_* на два порядка больше характерного времени развития одной лавины, которое $\sim 10^{-7} \text{ с}$, то есть $\tau_* \sim 10^{-5} \text{ с}$. Таким образом в течение времени τ_* капелька будет светиться, за счет горящего в ее окрестности коронного разряда. Свечение множества капелек и воспринимается как ОСЭ.

На капельку, эмитированную неустойчивой заряженной поверхностью жидкости, со стороны внешнего электрического поля \vec{E}_0 действует сила, равная произведению заряда капельки q на напряженность поля $\vec{E}_0 : q \cdot \vec{E}_0$. Под действием этой силы капелька ускоренно движется, удаляясь от порождающей ее поверхности жидкости. Характерный линейный размер ОСЭ определяется расстоянием, на которое капелька улетит до завершения коронного разряда в ее окрестности. Но чтобы найти это расстояние, необходимо учесть, что коронный разряд зажигается у поверхности капельки не сразу, как только она образуется, а только после того как в ближайшей окрестности капельки появится свободный электрон или отрицательный ион. Значит, для оценки характерного линейного размера ОСЭ кроме характерного времени τ_* необходимо учесть и время задержки начала разряда τ_0 .

Время τ_0 , определяется вероятностью столкновения капельки с отрицательным ионом. Как показывают численные оценки $\tau_0 \gg \tau_*$ и характерный линейный размер области свечения ОСЭ составляет порядок расстояния, которое проходит дочерняя капелька во внешнем поле \vec{E}_0 до столкновения с отрицательным ионом (до зажигания коронного разряда в ее окрестности).

Время от начала движения дочерней капельки до столкновения с отрицательным ионом, то есть время задержки начала разряда τ_0 , определится соотношением

$$\tau_0 \approx (nsV)^{-1}, \quad (1)$$

n – концентрация отрицательных ионов, V – скорость движения капельки в момент столкновения с ионом, s – сечение столкновения капельки с ионом: $s = \pi R^2$, R – расстояние от центра капельки, на котором согласно вышесказанному электрическое поле ее заряда q способно оторвать электрон от отрицательных ионов внутри прямого кругового цилиндра радиусом R и длиной, равной расстоянию, проходимому капелькой за секунду вдоль траектории ее движения в \vec{E}_0 . Обратная к $(n \cdot s \cdot v)$ величина как раз и определит время от начала движения дочерней капельки до столкновения с отрицательным ионом.

Оценим скорость движения заряженной капельки в момент ее столкновения с отрицательным ионом по формуле $V \sim a \cdot \tau_0$, подставим это соотношение в (1) и находим:

$$\tau_0 \sim (n \cdot s \cdot a)^{-1/2}.$$

Следовательно, расстояние l , на которое капелька улетает за время τ_0 , двигаясь с ускорением a , можно оценить по формуле

$$l = \frac{a\tau_0^2}{2} = \frac{1}{2ns}.$$

Чтобы оценить характерный линейный размер ОСЭ, выразим сечение столкновения капельки с ионом s через характеристики капельки и напряженность электрического поля E_+ , в котором ион распадается на электрон и нейтральный атом.

Как уже говорилось, при атмосферном давлении отрицательный ион распадается на электрон и нейтральный атом при попадании в поле напряженностью $E_+ \geq 70$ кВ/см. Такое поле существует вокруг дочерней капельки, несущей заряд порядка предельного в смысле критерия устойчивости, то есть $q \approx (16\pi\sigma^3)^{1/2}$, на расстоянии $R \leq \sqrt[4]{E_+^2 8\pi\sigma^3}$ от ее центра, и сечение столкновения капельки с отрицательным ионом будет иметь вид:

$$s = E_+^{-1} \sqrt{8\pi^3 \sigma^3}. \quad (2)$$

Теперь несложно найти расстояние, которое пройдет капелька за время τ_0 :

$$l = E_+ \left(2\pi \sqrt{8\pi\sigma^3} \right)^{-1}. \quad (3)$$

При $r=20$ мкм, $n=800$ см⁻³, $\sigma=70$ дин/см легко получить $l \approx 20$ см. Из (3) видно, что характерное расстояние l , которое проходит капелька до столкновения с ионом, при котором появится свободный электрон, сильно зависит от радиуса капли. Уже при $r = 10$ мкм $l \approx 60$ см.

Из (3) видно, что характерный линейный размер свечения ОСЭ обратно пропорционален концентрации отрицательно заряженных ионов в объеме, занятом ОСЭ. Выше полученная численная оценка на максимальное значение характерного линейного размера ОСЭ $l \leq 1$ м справедлива лишь при $n = 800$ см⁻³. Естественно ожидать, что при зажигании ОСЭ в их окрестности концентрация отрицательных ионов будет увеличиваться. В самом деле, согласно вышесказанному в окрестности объема, занятого ОСЭ, будут идти интенсивные процессы фотоионизации воздуха [9]. Образовавшиеся при этих фотоионизационных актах электроны будут прилипать к нейтральным атомам, образуя отрицательные ионы. В итоге их концентрация в объеме ОСЭ будет увеличиваться, а характерный линейный размер l будет уменьшаться $\sim n^{-1}$. Поэтому наиболее часто упоминаемые наблюдателями значения l соответствуют всего нескольким сантиметрам (в 62% описаний $l \leq 5$ см).

2. Как отмечалось выше, наибольшие линейные размеры и яркость ОСЭ имеют в ветреную (штормовую) погоду. Это обстоятельство позволяет предположить, что наличие ветра создает более благоприятные условия для появления ОСЭ и что определенную роль в этом играет неустойчивость Кельвина-Гельмгольца – неустойчивость границы раздела двух несмешивающихся жидкостей, по которой проходит тангенциальный разрыв поля скоростей. В этой связи представляется целесообразным рассмотреть комбинацию задачи Тонкса-Френкеля с задачей Кельвина-Гельмгольца, например, в том виде, как они изложены в [10–12] соответственно, но в более общей постановке,

когда скорость потока воздуха над заряженной поверхностью жидкости является произвольной функцией времени, на которую наложим лишь одно ограничение: ее квадрат должен разлагаться в ряд Фурье. Имея в виду лишь исследование критических условий реализации неустойчивости заряженной поверхности воды, над которой имеется параллельный границе раздела поток воздуха, ограничимся рассмотрением случая невязкой жидкости.

Будем решать задачу об устойчивости тангенциального разрыва двух несмешивающихся идеальных жидкостей различных плотностей ρ_1 и ρ_2 , каждая из которых заполняет полубесконечное пространство, а верхняя жидкость движется с переменной во времени скоростью $U=U(t)$, параллельно заряженной с постоянной поверхностной плотностью заряда σ границе раздела сред.

Пусть потенциалы полей скоростей движения верхней и нижней жидкостей есть $\psi_1(\vec{r}, t)$ и $\psi_2(\vec{r}, t)$ соответственно. Тогда математическая формулировка задачи об исследовании временной эволюции амплитуд капиллярных волн в декартовой системе координат, плоскость XOY которой совпадает с невозмущенной границей раздела сред, а ось OZ направлена вниз, в направлении действия силы тяжести, имеет вид [13, 14]:

$$\begin{aligned} \Delta\psi_j &= 0; \quad j=1, 2, \\ z \Rightarrow -\infty \quad \psi_1 - x \cdot U(t) &\Rightarrow const = 0; \\ z \Rightarrow \infty \quad \psi_2 &\Rightarrow const = 0; \\ z = \xi(x; t): \quad \frac{\partial\psi_1}{\partial z} &\approx U \frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\xi}{\partial t}; \quad \frac{\partial\psi_2}{\partial z} \approx \frac{\partial\xi}{\partial t}; \\ z = \xi(x; t): \quad \frac{\partial\psi_1}{\partial z} &\approx U \frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\xi}{\partial t}; \quad \frac{\partial\psi_2}{\partial z} \approx \frac{\partial\xi}{\partial t}; \\ \rho_1 \frac{\partial\psi_1}{\partial t} + \rho_1 g \xi + \frac{1}{2} \rho_1 \cdot [(\nabla\psi_1)^2 - U^2(t)] &= \\ \rho_2 \frac{\partial\psi_2}{\partial t} + \rho_2 g \xi + 4\pi\sigma^2 k \xi - \alpha \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} &; \end{aligned}$$

где $\xi(x, t)$ – возмущение границы раздела, связанное с тепловым капиллярным волновым движением; $\vec{U} = \vec{U}(t)$ – зависящая от времени скорость движения верхней жидкости относительно нижней, представим в виде отрезка ряда Фурье:

$$\vec{U}(t) = \vec{U}_0 + \sum_{j=1}^m \vec{U}_{*j} \cos \omega_j t; \quad (\vec{U}_0 \parallel \vec{U}_{*j}), \quad (j = 1, 2, 3 \dots m). \quad (4)$$

Направление вектора \vec{U} определяет ориентацию оси OX; α – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела; k – волновое число [11].

Решение сформулированной задачи приводит к дифференциальным уравнениям, описывающим временную эволюцию амплитуд ξ капиллярных волн, являющимся уравнениями с переменными во времени коэффициентами типа Матье-Хилла [15–17], которые для частного случая $U_{*j} = U_*$ ($j=1, 2, 3, 4$) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \xi [\delta + 2 \cdot \varepsilon \cdot \cos(2t)] - 2 \cdot \xi \sum_{j=1}^m \varepsilon \cdot \mu \cdot \cos(j \cdot t) &= 0, \quad (5) \\ \mu = \frac{U_0}{U_*}; \quad \varepsilon \sim \chi; \quad \chi = k^2 \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{(\rho_2 + \rho_1)^2}; \quad \delta = (\omega_*^2 + 0,5\chi)U_*^2; \\ \omega_*^2 \equiv \frac{k}{(\rho_2 + \rho_1)} \left[g(\rho_2 - \rho_1) + \alpha k^2 - 4\pi\sigma^2 k - k\rho_1 U_0^2 + kU_0^2 \frac{\rho_1^2}{(\rho_2 + \rho_1)} \right] &= 0. \end{aligned}$$

ε – малый параметр, по которому проводилось разложение уравнения (5), с сохранением слагаемых вплоть до четвертого порядка малости. Параметр δ характеризует частоту капиллярных колебаний. Уравнение (5) представляет собой модифицированное уравнение Матье-Хилла и в зависимости от соотношения величин коэффициентов δ , ε , и μ может иметь либо параметрически устойчивые, либо параметрически неустойчивые, экспоненциально нарастающие со временем решения. В частном случае $U_0 = 0$ ($\mu = 0$) уравнение (5) переходит в уравнение Матье. Границы устойчивых и

неустойчивых решений на плоскости безразмерных параметров $(0\delta\epsilon)$ являются собственными функциями уравнения (5). Даже в частном случае, когда (5) сводится к обычному уравнению Матье, эти функции не выражаются через элементарные и известны, как функции Матье: $Se_n(\epsilon, t)$, $Se_n(\epsilon, t)$ [7].

3. Применяя к уравнению (5) стандартную процедуру разложения по малому параметру ϵ , методом растянутых параметров можно получить собственные функции уравнения для каждой отдельно выбранной гармоники из суммы в последнем слагаемом (5).

На рис. 1–4 изображены границы, разделяющие области устойчивых и неустойчивых решений уравнения (5), рассчитанные для случая, когда отличны от нуля амплитуды только первых четырех гармоник с $U_{*j} > 0$, и для случаев когда ненулевой вклад в уравнение дает каждая из этих гармоник в отдельности. На тех же рисунках для сравнения изображены границы областей устойчивых и неустойчивых решений, для классического уравнения Матье ($U_0=0$).

Зависимости, представленные на рис.5, аналогичны приведенным на рис. 4 и изображают нулевую зону неустойчивости, но в более удобном масштабе.

Когда значения постоянной и переменной составляющей компонент скорости равны друг другу ($U_0 = U_{*j}; U_{*1} = U_{*1} = U_{*3} = U_{*4} = U_0$), области устойчивых решений уравнения (6) деформируются по сравнению с соответствующими областями уравнения Матье. Для второй гармоники ($j = 2; U_{*2} = U_0; U_{*1} = U_{*3} = U_{*4} = 0$) и только для нее приведенный анализ выявил "исчезновение" областей неустойчивости при любых значениях параметров δ, ϵ . Эти области вырождаются в прямые, а уравнение (5) трансформируется в обычное уравнение гармонических колебаний:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \xi \cdot \delta = 0. \quad (6)$$

Его решение представляется в виде

$$\xi = C_1 \cos(\sqrt{\delta} \cdot t) + C_2 \sin(\sqrt{\delta} \cdot t). \quad (7)$$

Вероятно, при равенстве скоростей наступает стабилизация неустойчивостей Кельвина-Гельмгольца и Тонкса-Френкеля, что в свою очередь приводит к стабилизации границы раздела, расширяя области значений параметров δ и ϵ , в которой граница раздела устойчива.

На рис. 1 переходные кривые, определяющие границы устойчивых и неустойчивых решений уравнения (5), представлены следующей нумерацией:

Уравнению (5) соответствуют кривые 1–5. Кривая 1 определяет правую границу зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=0$, левая граница находится на $-\infty$. Кривая 2 левую границу зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=1$. Кривая 3-правую границу зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=1$. Кривая 4-левую границу зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=4$. Кривая 5-правую границу зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=4$.

Первой гармонике ($U_{*1} = U_0; U_{*2} = U_{*3} = U_{*4} = 0$) переменного внешнего воздействия соответствуют кривые 6-10. Кривая 6 соответствует правой границе зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=0$, левая граница находится на $-\infty$. Кривая 7-левой границе зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=1$. Кривая 8-правой границе зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=1$. Кривая 9-левой границе зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=4$. Кривая 10-правой границе зоны неустойчивости при $\delta^{1/2}=4$.

Из рисунков видно, что по мере уменьшения численного значения параметра U_{*j} размер зоны параметрической стабилизации неустойчивостей Тонкса-Френкеля и Кельвина-Гельмгольца для уравнения (5) уменьшается и постепенно исчезает. Построенные на одном графике области неустойчивых решений для каждой из первых четырех гармоник перекрывают друг друга, образуя многосвязную область неустойчивости. При построении областей существования устойчивых и неустойчивых решений, частных случаев уравнения (5) (соответствующим отдельным гармоникам в сумме последнего слагаемого в (5)) было отмечено, что площадь параметрической стабилизации комбинации неустойчивостей Тонкса-Френкеля и Кельвина-Гельмгольца увеличивается с уменьшением численного значения параметра U_{*j} и номера гармоники j , что в свою очередь представлено на рис. 5 при $\mu = 20$.

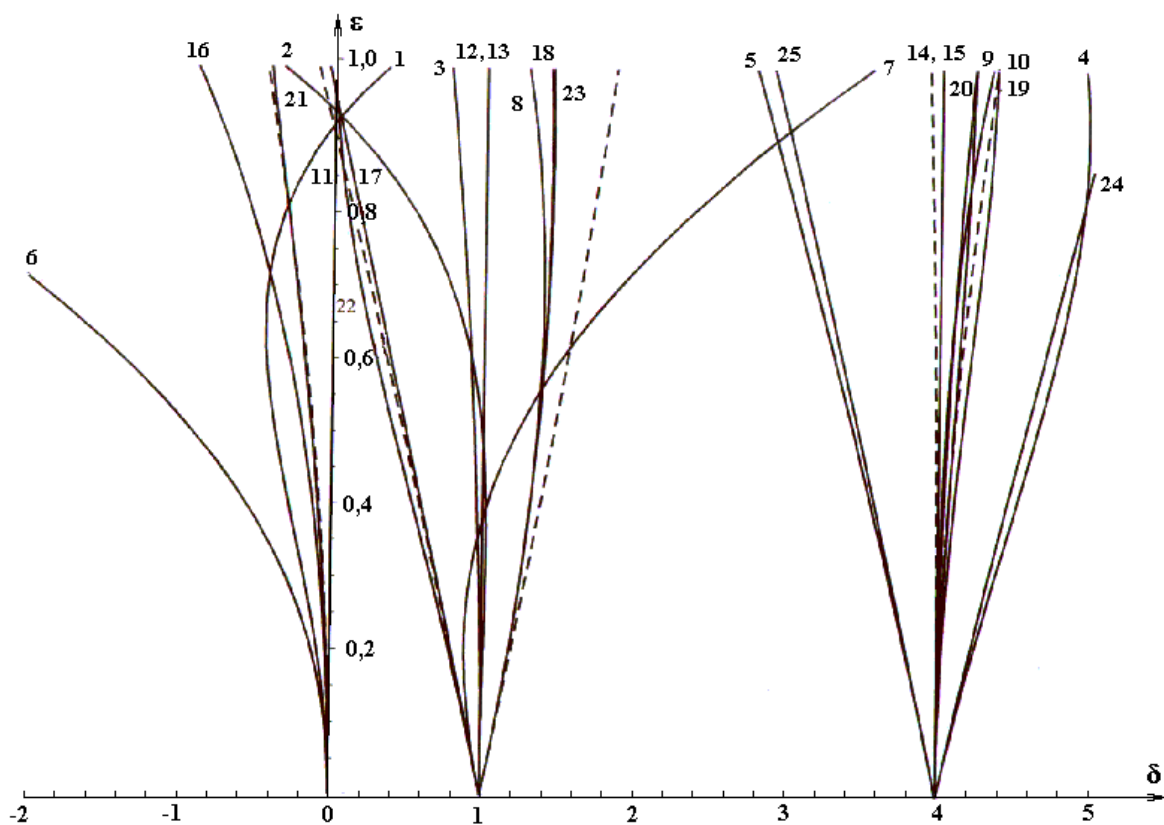


Рис. 1. Границы зон неустойчивости в плоскости параметров δ и ϵ для уравнения (6) и первых четырех гармоник переменного внешнего воздействия при $\mu = 1$.

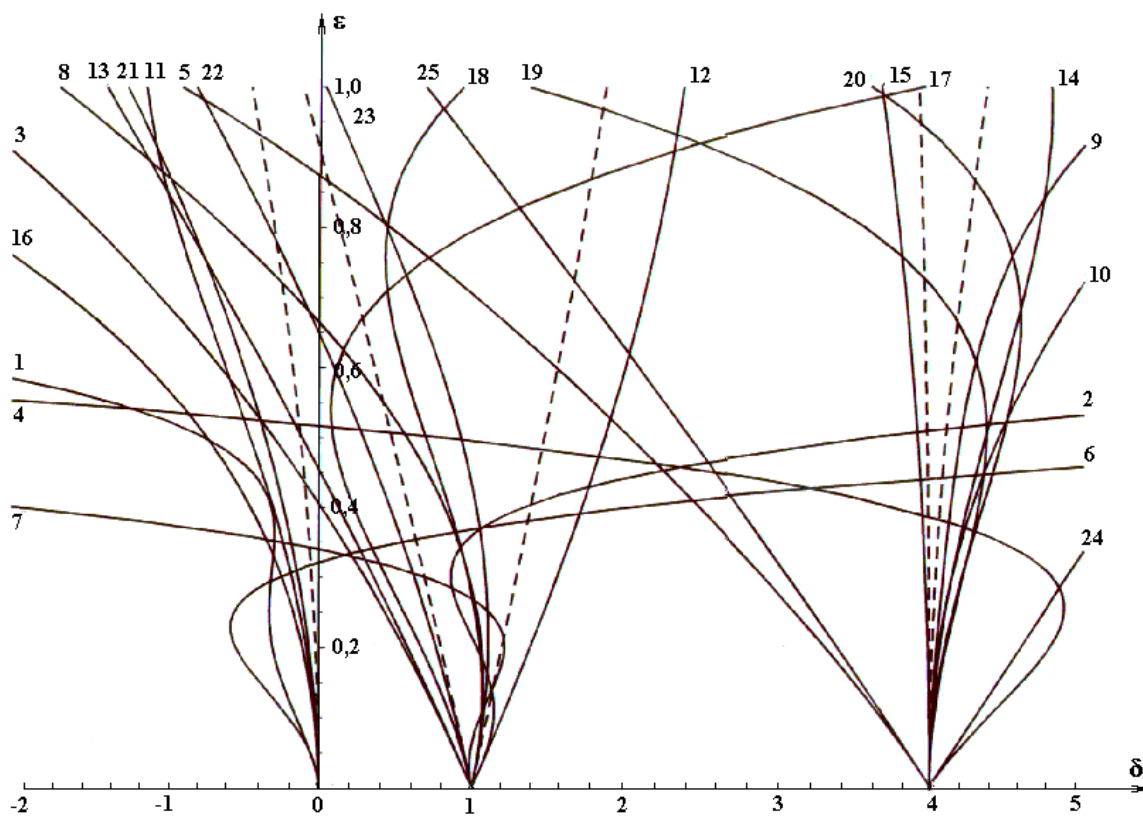


Рис. 2. Зависимости, аналогичные рис. 1, при $\delta^{1/2} = 0, 1, 2, \mu = 3$.

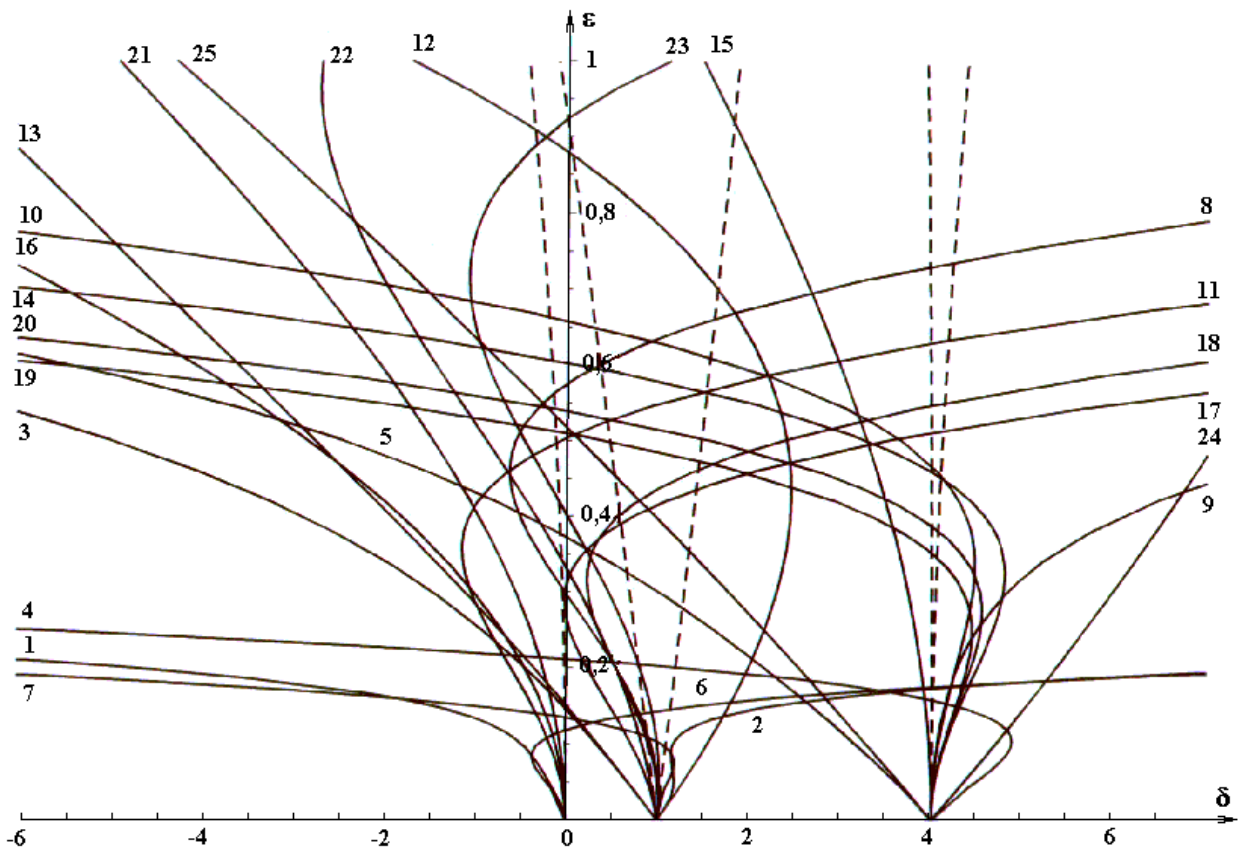


Рис. 3. Зависимости, аналогичные рис. 1, 2, при $\delta^{1/2} = 0, 1, 2, \mu = 7$.

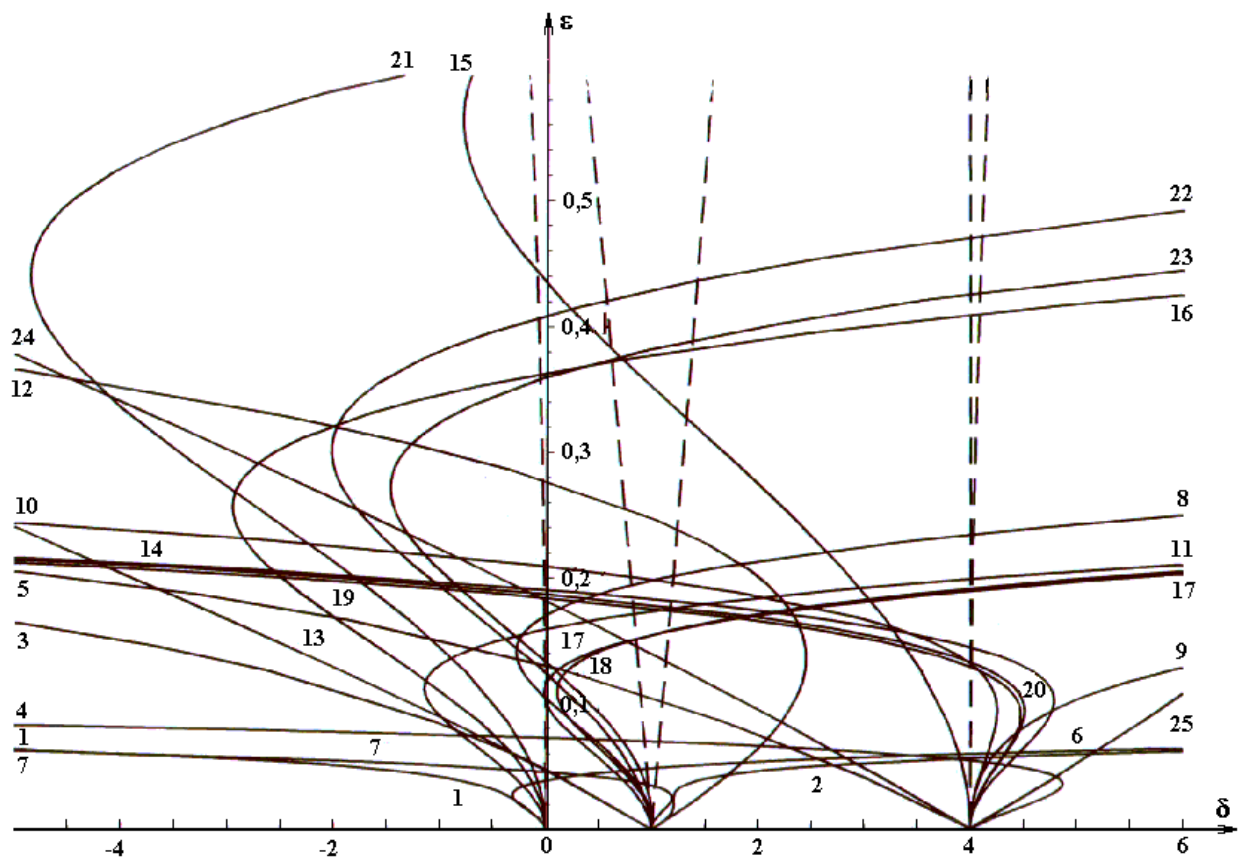


Рис. 4. Зависимости, аналогичные рис. 1, 2, 3, при $\delta^{1/2} = 0, 1, 2, \mu = 20$.

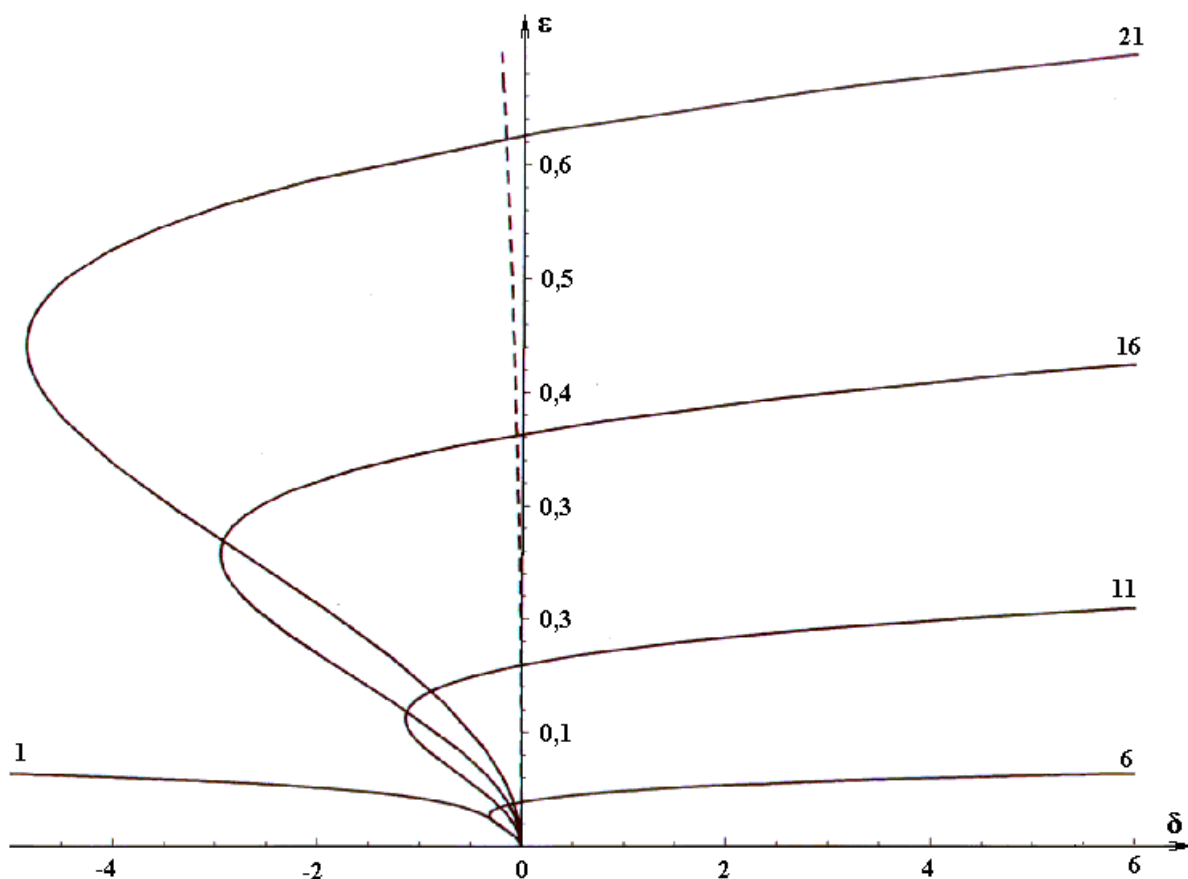


Рис. 5. Области параметрической стабилизации уравнения (5) и гармоник переменного внешнего воздействия при $\mu = 20$.

По мере увеличения постоянной компоненты скорости верхней среды U_0 (уменьшения U_{*j}), переходные кривые, рассчитанные для отдельных гармоник суммы в (5), образуют многосвязную область неустойчивости и, перекрывая соседние зоны неустойчивости, приводят к расширению области значений параметров δ и ϵ , в которых граница раздела неустойчива. Кроме того, увеличение U_0 (уменьшение U_{*j}) приводит к ограничению сверху численных значений параметра ϵ для области параметрической стабилизации при $\delta=0$. При $U_* < U_0$ область параметрической стабилизации не образуется. Наличие переменных компонент скорости U_{*j} дестабилизирует границу раздела, расширяя область значений параметров δ и ϵ , в которой граница раздела сред неустойчива.

4. Итак, наличие переменных во времени составляющих скорости U_{*j} движения верхней среды приводит к образованию области параметрической стабилизации комбинации неустойчивостей Тонкса-Френкеля и Кельвина-Гельмгольца уравнения (5) (см. рис. 1) при $U_* \geq U_0$. Область параметрической стабилизации характеризуется определенными пределами изменения параметра U_0 / U_{*j} :

$$0,8 < \frac{U_0}{U_{*j}} < 2,5.$$

В этом интервале численных значений параметра U_0 / U_{*j} , кроме параметрической стабилизации наблюдается и расширение геометрического места точек, при которых реализуется параметрическая неустойчивость. Так, граница нулевой области параметрической неустойчивости, загибаясь вправо, перекрывает соседние зоны неустойчивых решений уравнения (5), образуя многосвязную область неустойчивости, ограничивая сверху значения параметра ϵ , при которых решения уравнения (5) устойчивы.

При рассмотрении отдельных гармоник переменного внешнего воздействия параметрическая стабилизация при $U_* \geq U_0$ не имеет места (рис. 1). Параметрическая стабилизация для отдельных гармоник переменного внешнего воздействия реализуется только при условии: $U_* < U_0$ (рис. 4). При $U_* < U_0$ и с ростом численного значения параметра μ зоны существования неустойчивых решений отдельных гармоник переменного внешнего воздействия перекрываются нулевыми зонами неустойчивости, образуя многосвязные зоны неустойчивых решений. Таким образом увеличиваются размеры области численных значений параметров δ и ϵ , при которых решения уравнений Маттье-Хилла становятся неустойчивыми. Геометрическое место точек, соответствующих парам чисел δ и ϵ , над граничной кривой нулевой зоны для первой гармоники, в (5) которой любой паре значений δ и ϵ соответствуют неустойчивые решения, будет максимально большим по сравнению с более высокими гармониками. Соответствующая область будет уменьшаться с ростом частоты.

Из рис. 4 и 5 видно, что области параметрической стабилизации комбинации неустойчивостей Тонкса-Френкеля и Кельвина-Гельмгольца уравнений, содержащих и описывающих отдельные гармоники переменного внешнего воздействия, расширяются с ростом номера гармоники. При $U_* < U_0$, не отмечается параметрической стабилизации комбинации неустойчивостей Тонкса-Френкеля и Кельвина-Гельмгольца в нулевой зоне неустойчивости уравнения (5) (рис. 4).

Заключение

Уравнение Маттье-Хилла, описывающее временную эволюцию амплитуд капиллярных волн на заряженной границе раздела двух сред, верхняя из которых движется относительно более плотной нижней, со скоростью, зависящей от времени, имеет неустойчивые решения, связанные как с реализацией неустойчивостей Тонкса-Френкеля и Кельвина-Гельмгольца, так и с параметрической неустойчивостью, характерной для уравнения Маттье-Хилла. Наличие движения верхней среды параллельно границе раздела со скоростью, зависящей от времени, приводит к дестабилизации поверхности жидкости и к снижению критического значения поверхностной плотности заряда (напряженности внешнего электростатического поля), при которой появляется неустойчивость Тонкса-Френкеля и зажигаются огни Св.Эльма.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Войцеховский Б.Б.* Огни Св.Эльма и свечение на предметах в облаке электрически заряженных капель воды // ДАН СССР. 1982. Т.262. № 1. С. 84–88.
2. *Войцеховский Б.В., Войцеховский Б.Б.* Свечение в потоке заряженных капель // Письма ЖЭТФ. 1976. Т.23. № 1. С. 37–39.
3. *Григорьев А.И., Синкевич О.А.* О возможном механизме возникновения огней Св. Эльма // ЖЭТФ. 1984. Т.54. № 7. С. 1276–1283.
4. *Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryayeva S.O.* Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunder activity // J. Sci.Exploration. 1991. V.5. № 2. P. 1–28.
5. *Григорьев А.И.* Неустойчивости заряженных капель в электрических полях // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
6. *Коженков В.И., Фукс Н.А.* Электродинамическое распыление жидкости // УХ. 1976. Т. 45. № 12. С. 2274–2284.
7. *Габович М.Д.* Жидкометаллические источники ионов // УФН. 1983. Т.140. № 1. С. 137–151.
8. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
9. *Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б.* Теория искры. М., 1975.
10. *Григорьев О.А., Ширяева С.О.* Неустойчивость заряженной плоской поверхности тангенциального разрыва двух несмешивающихся жидкостей различных плотностей // ЖТФ. 1996. Т. 66. № 2. С. 23–34.
11. *Григорьев А.И., Голованов А.С., Кузьмичев Ю.Б.* Параметрическая стабилизация заряженной границы раздела двух сред, подверженной действию неустойчивости Тонкса-Френкеля Гельмгольца // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 24–29.
12. *Григорьев А.И.* Неустойчивость заряженной плоской границы раздела сред по отношению к тангенциальному разрыву на ней зависящего от времени поля скоростей // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 1. С. 24–26.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М., 1982.

14. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
15. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О., Григорьев О.А. Неустойчивость заряженной сферической поверхности в обтекающем потоке идеальной жидкости // Электронная обработка материалов. 1998. № 1–2. С.48–50.
16. Любимов Д.В., Хеннер М.В., Шоц М.М. Об устойчивости поверхности раздела жидкостей при касательных вибрациях // Изв. РАН. МЖГ. 1998. № 3. С. 25–31.
17. Справочник по спецфункциям / Под ред. М. Абрамович, И. Стиган / М., 1979.

Поступила 21.09.2000

Summary

The problem of stability of the charged interface between two ideal fluids is considered with presence of the velocity jump across the interface. It was take into account that fluids having various dencity is not mixing up and each of which fills in half-infinite space. The upper liquid move along interface with variable in time velocity. The time dependence of velocity results to instability of interface and to decrease of critical surface density of a charge necessary for an initiation of the instability Tonks-Frenkel and the st. Elmo fires.

В.А. Саранин

ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ЭФФЕКТАМИ

*Глазовский государственный педагогический институт им. В.Г. Короленко,
ул. Первомайская, 25, г. Глазов, 427620, Россия*

Современные технологические процессы могут протекать в экстремальных условиях: при больших градиентах температур, в условиях невесомости (технологические эксперименты в космосе) и т.д. В этих условиях возможно проявление вторичных эффектов, таких, например, как термоэлектрический эффект, то есть возникновение в проводящей жидкости электрического поля при наличии в ней градиента температур [1]. На возможность проявления этих эффектов в жидкостях указывалось, в частности в [2–4]. Ниже рассмотрены два типа течений жидкости, обусловленные действием сил термоэлектрического поля.

1. Движение жидкости, обусловленное взаимодействием термоэлектрического поля и двойного слоя

Взаимодействие электрического поля двойного слоя и термоэлектрического поля может привести к возникновению сдвиговых напряжений и специфического движения в жидкости.

Действительно, пусть в проводящей жидкости вдоль плоской твердой границы имеется градиент температуры. Тогда вдоль границы имеется эквивалентное поле термо-ЭДС напряженностью $E_\tau = \alpha_T |\nabla T|$, α_T – дифференциальная термо-ЭДС жидкости. Кроме того, перпендикулярно твердой стенке в жидкости имеется поле двойного слоя E_n . Таким образом, вблизи стенки существует сдвиговая компонента максвелловского тензора напряжений $T_{n\tau} = \varepsilon_0 \varepsilon E_n E_\tau$, под действием которого может сформироваться сдвиговое течение. Произведем расчет параметров такого течения.

Как известно, в проводящей жидкости вблизи твердой стенки имеется объемно заряженная область – диффузионная часть двойного электрического слоя. Если вдоль стенки поддерживается

градиент концентрации электролита, то возникнет движение жидкости относительно стенки, так называемое явление капиллярного осмоса и диффузиофореза [5]. Аналогичное явление должно иметь место и при наличии градиента температуры в однородной по составу жидкости. Рассмотрим это явление подробнее.

Предположим, что жидкость содержит два сорта ионов, имеющих разные коэффициенты диффузии, термодиффузии и подвижности, соответственно $D_{1,2}$, $K_{1,2}$, $b_{1,2} > 0$. В жидкости, параллельно плоской твердой границе, поддерживается постоянный градиент температуры. Будем считать, что величина и направление градиента таковы, что тепловая конвекция отсутствует (например, подогрев сверху).

В установившемся режиме ток каждого сорта ионов постоянен и равен термодиффузионному потоку ионов

$$\vec{j}_1 = -q_1 \frac{K_1}{T} \nabla T, \quad \vec{j}_2 = -q_2 \frac{K_2}{T} \nabla T, \quad (1)$$

q_1, q_2 – плотности положительных и отрицательных зарядов в жидкости. Здесь, вообще говоря, имеется в виду квазистационарный режим в том смысле, что распределение температуры уже стационарно, как и диффузное распределение зарядов поперек слоя, но разделение зарядов вдоль стенки еще не произошло. Заметим, что время установления диффузионного равновесия (то есть время разделения зарядов и возникновения электрического поля термо-ЭДС) порядка $\tau_D \sim h^2 / D$, тогда как теплового – $\tau_T \sim h^2 / \chi$ и при $D \ll \chi$ имеем $\tau_T \ll \tau_D$.

Силы, действующие на положительные и отрицательные заряды, соответственно равны $\vec{f}_i = q_i \vec{E}$ или

$$\vec{f}_1 = \vec{j}_1 / b_1, \quad \vec{f}_2 = \vec{j}_2 / b_2. \quad (2)$$

Результирующая сила, действующая на жидкость, равна

$$\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 = -\frac{\nabla T}{T_0} \left(\frac{q_1 K_1}{b_1} - \frac{q_2 K_2}{b_2} \right). \quad (3)$$

В приближении Дебая-Хюккеля распределения зарядов в направлении, перпендикулярном стенке в двойном слое, имеют вид [6, 7]

$$q_{1,2} = \pm q_0 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{2r^2} e^{-\frac{z}{r}}, \quad r = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T_0}{2e_+ q_0}}. \quad (4)$$

Здесь ζ – дзета-потенциал, q_0 – плотность положительных и отрицательных зарядов в нейтральной жидкости, e_+ – заряд положительного иона, ось z направлена перпендикулярно твердой границе, а ее начало совпадает с плоскостью скольжения жидкости относительно стенки. Подставляя (4) в (3), получим

$$\vec{f} = -\frac{q_0}{T_0} \left(\frac{K_1 b_1 + K_2 b_2}{b_1 b_2} \right) \nabla T + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta \alpha_T \nabla T}{r^2} e^{-\frac{z}{r}}. \quad (5)$$

$\alpha_T = \frac{q_0 r^2}{\varepsilon_0 \varepsilon T_0} \left(\frac{K_1}{D_1} - \frac{K_2}{D_2} \right)$ – эффективное значение дифференциальной термо-ЭДС жидкости. Первое

слагаемое в выражении для силы постоянно и представляет собой градиент термоосмотического давления. В замкнутом объеме эта часть силы не может вызвать движения жидкости, а лишь переопределяет гидростатическое давление. Второе слагаемое может привести к возникновению течения и в замкнутом объеме.

Найдем распределение скоростей вблизи стенки, обусловленное неоднородной частью силы. Дважды интегрируя уравнение Навье-Стокса, при условии, что вдали от стенки движения нет, а пристеночное движение плоскопараллельное, получим

$$v_x(z) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta \alpha_T |\nabla T|}{\eta} e^{-\frac{z}{r}} \quad (6)$$

(ось x направлена вдоль стенки, ось z – перпендикулярно стенке). Наибольшее значение скорости достигается на плоскости скольжения и равно

$$v_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta \alpha_T |\nabla T|}{\eta}. \quad (7)$$

Заметим, что полученная формула (7) аналогична формуле для электроосмотического течения электролита во внешнем электрическом поле [7].

Оценки для случая

$$\varepsilon = 10, \quad \alpha_T = 10^{-3} \text{ В/К}, \quad |\nabla T| = 10 \text{ К/см}, \quad \zeta = 20 \text{ мВ}, \quad \eta = 10^{-2} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

приводят к значению $v_m \approx 10^{-6} \text{ см/с}$.

Наличие неоднородной части силы (5) приводит к тому, что вблизи стенки формируются сдвиговые напряжения. Найдем компоненту τ_{xz} тензора сдвиговых напряжений (в нашем случае отлична от нуля только эта компонента)

$$\tau_{xz} = \int_0^{\infty} f_x(z) dz = \frac{\alpha \zeta |\nabla T|}{r}. \quad (8)$$

Оценки для значений параметров, указанных выше, и $r \approx 10^{-4} \text{ см}$ дают

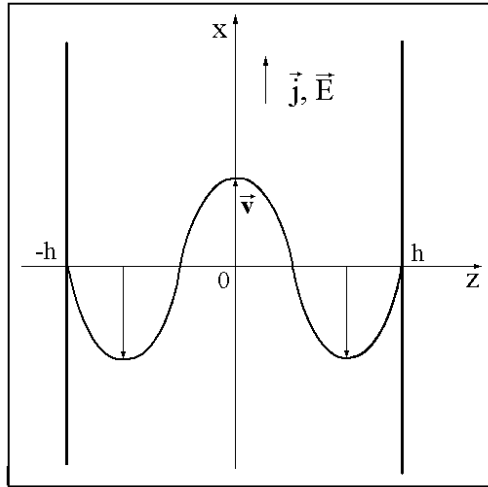
$$\tau_{xz} \approx 10^{-3} \text{ Дин/см}^2.$$

Величина напряжения оказывается в принципе достаточной, чтобы существенно повлиять на характер возникновения конвекции в некоторых экспериментах [8].

В заключение отметим, что рассмотренная выше температурная поляризация двойного слоя может также служить причиной движения твердых частиц в жидкости (термоэлектрофорез).

2. Термоэлектродинамическое движение жидкости в плоском канале

Конвективные движения, обусловленные силой тяжести при неvertикальном ∇T_0 , хорошо известны и изучены [9]. Рассмотрим подобное конвективное течение, возникающее в результате действия одних только кулоновских сил.



Термоэлектродинамическое течение жидкости в плоском канале

Пусть в жидкости, находящейся в длинном плоскопараллельном канале в условиях невесомости течет ток \vec{j} (см. рисунок). Предположим, что внешнего разогрева нет и стенки канала поддерживаются при постоянной температуре T_0 . Запишем систему уравнений для стационарного движения, учитывая джоулев разогрев жидкости, в виде

$$\gamma_0 (\bar{v} \nabla) \bar{v} = -\nabla p + \eta \Delta \bar{v} + \rho \bar{E}, \quad \text{div} \bar{v} = 0, \quad \bar{v} \nabla T = \chi \Delta T + \frac{1}{\gamma_0 c_p} \vec{j} \bar{E}, \quad (9)$$

$$\bar{v} \nabla \rho = -\text{div} \vec{j}, \quad \vec{j} = \sigma (\bar{E} - \alpha_T \nabla T), \quad \text{div} \bar{E} = \rho / \varepsilon_0 \varepsilon, \quad \text{rot} \bar{E} = 0, \\ \sigma = \sigma(T), \quad \alpha_T = \text{const}.$$

σ – удельная электропроводность жидкости. Предположим, что в стационарном режиме распределение всех величин удовлетворяет условиям

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \{v(z), 0, 0\}, & T &= T(z), & p &= p(x), & j_z &= 0, \\ \rho &= \rho(z), & \vec{E} &= \{E_0, 0, E_z(z)\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Поле E_0 считаем заданным, оно определяется внешней разностью потенциалов и сопротивлением слоя в целом. Электропроводность жидкости будем считать линейной функцией температуры. С учетом (10) и сделанных замечаний система уравнений (9) запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dx} &= \eta \frac{d^2 v}{dz^2} + \rho E_0 = c_1, & \frac{d^2 T}{dz^2} &= \frac{\sigma E_0^2}{\kappa}, \\ \sigma &= \sigma_0 \left(1 + S \frac{T - T_{00}}{T_{00}} \right), & \rho &= \alpha_T \varepsilon_0 \varepsilon \frac{d^2 T}{dz^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

c_1 – постоянная разделения переменных. Будем считать, что температура на стенках поддерживается постоянной T_{00} , а скорость обращается в нуль. Кроме того, поток будем считать замкнутым. Тогда к (11) имеем следующие условия:

$$T(z = \pm h) = T_{00}, \quad v(z = \pm h) = 0, \quad \int_{-h}^h v dz = 0.$$

Считая параметр S малым, запишем решение уравнений (10) в виде рядов по S

$$\begin{pmatrix} \vec{v} \\ T \\ p \end{pmatrix} = X = X_0 + S X_1 + S^2 X_2 + \dots$$

Ограничиваясь первым порядком малости по S , для интересующих нас величин найдем

$$\begin{aligned} T_1'' &= -\frac{\sigma_0 E_0^2}{\kappa T_{00}} T_0, & T_0 &= T_{00} + \frac{\sigma_0 E_0^2 h^2}{2\kappa} \left(1 - \frac{z^2}{h^2} \right), & \rho_0 &= -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon \sigma_0 E_0^2 \alpha}{2\kappa}, \\ \rho_1 &= \frac{\alpha_T \varepsilon_0 \varepsilon S \sigma_0 E_0^2}{\kappa T_{00}} T_0, & v_0 &= 0, & v_1 &= \frac{\alpha_T \varepsilon_0 \varepsilon S \sigma_0^2 E_0^5 h^4}{120 \kappa^2 \eta T_{00}} \left[1 - \frac{6z^2}{h^2} + \frac{5z^4}{h^4} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Полученный профиль скорости изображен на рисунке.

Интересным является тот факт, что характер конвективного течения жидкости в данном случае полностью повторяет характер течения, обусловленного внутренними источниками тепла в поле тяжести [9].

Оценим максимальную скорость жидкости, выбирая следующие значения параметров: $\alpha_T = 10^{-3}$ В/К; $\varepsilon = 10$; $S = 0,1$; $\sigma_0 = 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$; $E_0 = 10^4$ В/м; $h = 0,1$ м, $T_0 = 10^2$ К; $\kappa = 10^{-1}$ Вт/м·К; $\eta = 10^{-3}$ Па·с. Подставляя их в (12), получим $v_{1max} \approx 10^{-3}$ см/с. Как видно, скорость получается небольшой, однако при увеличении напряженности поля всего на порядок ($E_0 \sim 1$ кВ/см, удельная мощность, диссипируемая в системе $W \sim 1$ Вт/см 3) будем иметь уже $v_{max} \sim 1$ м/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
2. Саранин В.А. О гидродинамике термоэлектрических эффектов в расплавах в условиях невесомости // Тез. докл. III Всесоюзного семинара по гидромеханике и теплообмену в невесомости. Черногловка, 1984. С. 71–73.
3. Саранин В.А. О влиянии двойного электрического слоя на возникновение конвекции в тонких ячейках // Тез. докл. Уральской зональной конференции молодых ученых и специалистов. Пермь, 1980. С. 12–14.
4. Саранин В.А. Термомагнитогидродинамическое движение расплава в зазоре между коаксиальными цилиндрами // Магнитная гидродинамика. 1989. № 1. С. 121–123.
5. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М., 1976.

6. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М., 1975.
7. *Шелудко А.* Коллоидная химия. М., 1960.
8. *Глухов А.Ф., Путин Г.Ф.* О возникновении конвекции в ячейке Хеле-Шоу // Конвективные течения: Сб. науч. тр. Пермского пед. ин-та. Вып. 1. Пермь, 1979. С. 19–24.
9. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., 1972.

Поступила 21.09.2000

Summary

Two sorts of flows of a fluids caused by action of forces of a thermoelectric field surveyed. The first sort of flow is shaped near to boundary a hard wall – fluid as a result of interaction longitudinal (along a wall) thermoelectric field and transversal electric field of a double layer. Other current is shaped in the plane channel as a result of interaction of an external electric field and volumetric charge originating in a fluid as a result of Joule heating and thermoelectric effect. The profiles of speeds are calculated and the estimates of their values are made.

Ал.М. Болога

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОКАПЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ

*Институт энергетики Академии наук Молдовы,
ул. Академией 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Электрогидродинамический (ЭГД) распад заряженных капель является реальным механизмом интенсификации процессов переноса в газокапельных потоках. Эффективная реализация данного метода выдвигает обоснованную необходимость проведения исследований влияния физических параметров взаимодействующих фаз на условия ЭГД распада и поведение заряженных капель при внешних воздействиях.

Анализ условий ЭГД неустойчивости заряженных капель [1-3] показывает, что критерий Рэлея обратно пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения. Вязкость является одним из определяющих факторов механизма ЭГД распада заряженной капли [1], хотя критерий Рэлея напрямую от нее не зависит. Роль вязкости в развитии неустойчивости характеризуется параметром $\mu^{**} \equiv \nu_l (\rho_l / r \sigma_l)^{1/2}$, r – радиус капли, ρ_l и ν_l – плотность и кинематическая вязкость жидкости. Влияние вязкости мало при $\mu^{**} \ll 1$ [2].

Критическое условие реализации неустойчивости для идеально электропроводной и объемно заряженной капли диэлектрической жидкости одно и то же. Однако в последнем случае ($\mu^{**} \gg 1$) при достаточно большом удлинении материнская капля может разделиться пополам [2, 4], образуя дочерние капли, каждая из которых устойчива по отношению к собственному заряду. Выполнение условия $\mu^{**} \gg 1$ возможно и в случае маловязких жидкостей для очень мелких капель (для воды $r \leq 0,02$ мкм) [2].

Механизм реализации ЭГД неустойчивости сателлитов также зависит от физических свойств жидкости. В зависимости от электропроводности, вязкости и коэффициента поверхностного натяжения эммитируемые капли через некоторое время после отрыва от материнской капли распадаются, выбрасывая облачка на два порядка более мелких капелек [5], делятся пополам [6] или остаются устойчивыми [7]. Если $\mu^{**} \ll 1$, сателлит распадается по тому же закону, что и материнская капля.

При $\mu^{**} \geq 1$ больше вероятен механизм распада на две части сравнимых размеров. Однако, несмотря на имеющиеся данные, еще далеко не полностью ясны закономерности ЭГД распада заряженных капель.

Если считать, что при формировании аэрозольного потока температура жидкости ниже температуры газа, то начиная с момента контакта фаз, холодная капля интенсивно прогревается, пока не установится стационарный тепловой режим. В это время поступающая энергия расходуется в основном на прогрев и в меньшей степени на испарение. Однако в пределе максимальная температура капли существенно меньше температуры газа, поскольку увеличивающийся отток пара тормозит подвод тепла [8].

Динамика начального прогрева для крупных и мелких капель различна. Внутри крупных капель крутятся интенсивные вихревые потоки, которые быстро выравнивают температуру по всему объему. В случае мелких капель можно предположить, что по сравнению с другими характерными временами тепло распространяется почти мгновенно, равномерно прогревая каплю, и лишь потом начинается ее заметное испарение.

Обобщение зависимостей физических характеристик воды и воздуха от изменения температуры и давления представлено в табл. 1 [9–12]. При расчетах использованы аналитические уравнения и аппроксимационные зависимости [13]. В табл. 2 представлены данные по расчету параметров заряженной капли в зависимости от изменения температуры жидкости.

Таблица 1. Влияние температуры и давления на физические характеристики воды и воздуха

Параметр	Давление (увеличение, $0,1 \leq P \leq 1$ МПа)		Температура (увеличение, $0 < T < 100$ °С)	
	вода	воздух	вода	воздух
Плотность	Практически не меняется	Увеличивается	Увеличивается (максимум при 4°С), затем уменьшается	Увеличивается
Коэффициент поверхностного натяжения	Не зависит	-	Уменьшается	-
Динамическая вязкость	Не зависит	Практически не меняется	Уменьшается	Увеличивается
Диэлектрическая проницаемость	Не зависит	Практически не меняется	Уменьшается	Практически не меняется
Удельная электропроводность	Не зависит	-	Увеличивается	-

Таблица 2. Влияние температуры воды на параметры заряженной капли

Параметр	Характер изменения	Относительное изменение
Радиус капли	Незначительное увеличение	Менее 1,5%
Площадь капли	Незначительное увеличение	Менее 3%
Объем капли	Незначительное увеличение	Немногим более 4%
Отношение площади к объему	Незначительное уменьшение	Менее 1,5%
Поверхностная плотность заряда	Незначительное уменьшение	Менее 3%
Энергия поверхностного натяжения	Уменьшение	Немногим менее 20%
Энергия электрического поля капли	Незначительное уменьшение	Менее 1,5%
Время релаксации зарядов	Уменьшение	Практически на порядок

Влияние электрического поля на физические параметры воды не носит выраженного характера (изменение составляет не более 0,01% [14, 15]). Но если рассматриваются процессы, протекающие в эмиссионном выступе ЭГД неустойчивой капли, то ввиду нелинейной зависимости электропроводности воды от напряженности электрического поля может наблюдаться локальный рост электропроводности и увеличение давления под воздействием тока, текущего в жидкости к данному элементу поверхности [16]. В итоге в области малого возмущения поверхности может появиться источник дополнительного давления.

На рис. 1 приведены зависимости относительных величин числа Вебера $We^* = (\rho_l^*)^{-1/3} (\sigma_l^*)^{-1}$, Лапласа $Lp^* = (\rho_l^*)^{2/3} \sigma_l^* (\mu_l^*)^{-2}$ и Рейнольдса $Re^* = (\rho_l^*)^{2/3} (\mu_l^*)^{-1}$, которые характеризуют устойчивость капель к аэродинамическим воздействиям, σ_l^* и μ_l^* – коэффициент поверхностного натяжения и динамическая вязкость жидкости, $\rho_l^* = \frac{\rho_{lT2}}{\rho_{lT1}}$, $\mu_l^* = \frac{\mu_{lT2}}{\mu_{lT1}}$, $\sigma_l^* = \frac{\sigma_{lT2}}{\sigma_{lT1}}$. Точка температурной привязки $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = 1-99^\circ\text{C}$.

С увеличением температуры жидкости наблюдается рост критериальных величин, что говорит о возможности интенсификации генерирования мелкодисперсного аэрозоля при взаимодействии жидкостной и газовой компонент двухфазной системы.

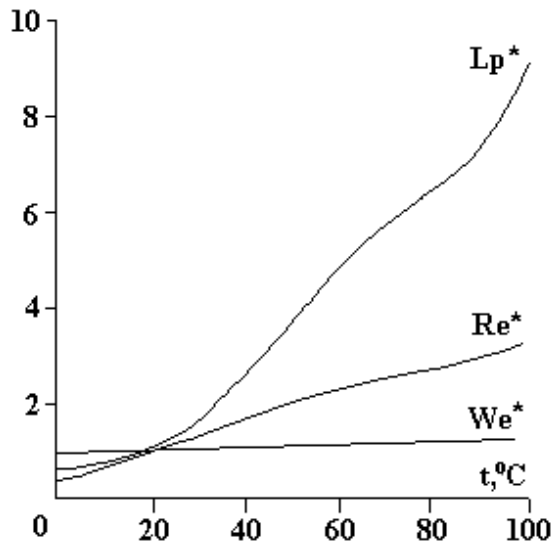


Рис. 1. Зависимость относительных величин чисел Вебера, Лапласа и Рейнольдса от температуры жидкости.

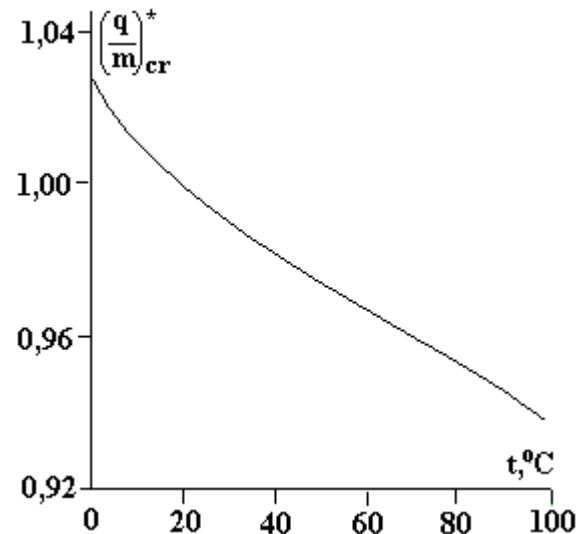


Рис. 2. Зависимость относительной величины критического удельного заряда капли от температуры жидкости.

На рис. 2 приведена зависимость относительной величины критического удельного заряда капли $\left(\frac{q}{m}\right)_{cr}^* = \frac{\rho_{lT1}}{\rho_{lT2}} \sqrt{\frac{\sigma_{lT2}}{\sigma_{lT1}}}$ от температуры. С ростом температуры воды критическое соотношение заряда к массе капли уменьшается.

Увеличение температуры жидкости также означает более быстрый переток зарядов в капле, что может способствовать „облегчению“ процесса деформационного изменения ее поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаряни А.Э., Григорьев А.И. Устойчивость заряженной капли в стохастическом электрическом поле // Журнал технической физики. 1992. Т. 62. Вып. 3. С. 40–48.
2. Григорьев А. И., Ширяева С. О., Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // Механика жидкости и газа. 1994. № 3.
3. Болога Ал. М. Влияние температуры на электрогидродинамическую устойчивость заряженной капли // Электронная обработка материалов. 1999. № 3. С. 43–49.
4. Ширяева С.О, Капиллярные колебания заряженной вязкой сфероидальной капли // Журнал технической физики. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 20–27.
5. Ryce S. A., Patriarche D. A. Energy considerations in the electrostatic dispersion of liquids // Canad. J. Phys. 1965. V. 43. N 12. P. 2192–2199.
6. Vonnegut B., Neubauer R. L. Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization // J. Coll. Sci. 1952. V. 7. N 6. P. 616–622.
7. Sample S. B., Raghupathy B. Production of liquid aerosols by harmonic electrical spraying // J. Coll. and Interface Sci. 1971. V. 41. N 2. P. 185–193.

8. *Вольнский М.С.* Необыкновенная жизнь обыкновенной капли. М., 1986.
9. Физический энциклопедический словарь. М., 1960.
10. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М., 1980.
11. *Штильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М., 1977.
12. Физические величины: Справочник / *А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский* и др. / Под ред. *И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова* М., 1991.
13. *Болога Ан.М., Болога Ал.М.* О влиянии физических параметров жидкости и газа на процесс формирования капельного аэрозоля в электростатическом распылителе // *Buletinul Academiei de Stiinte a Republicii Moldova. Fizica si Tehnica.* 1996. N 3. P. 87–92.
14. *Водопьянова Н.Н., Фукс Л.Г., Чижик Ю.И.*, Измерение теплофизических характеристик жидкости в электрическом поле // Вопросы теплообмена и определения теплофизических характеристик / Под ред. проф. д.т.н. Г.И. Фукса, доц. к.т.н. А.С.Ляликова, Томск, 1971. С. 82–84.
15. *Расторгуев Ю.Л., Ганиев Ю.А.*. Теплопроводность жидкостей в постоянном электрическом поле // *Электронная обработка материалов.* 1967. № 1.
16. *Григорьев А.И.*, Неустойчивость поверхности жидкости во внешнем электрическом поле и механизм возникновения огней св. Эльма // *ЖТФ.* 1986. Т.56, Вып. 3. С. 538–541.

Поступила 17.08.2000

Summary

The investigations of the influence of the effect of electrohydrodynamic disintegration of charged drops on the transfer processes in the charged gas-drops systems are carried out. The influence of liquid temperature on the parameters which characterize the aerodynamic and electrohydrodynamic stability of a charged drop is determined. It is shown that the increasing of liquid temperature changes these parameters, what can be used for intensification of the transfer processes.

В.Г. Жекул, С.Г. Поклонов, Л.П. Трофимова, И.С. Швец

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 540018, Украина*

Введение

Технологический узел электрогидроимпульсных погружных устройств типа “Скиф”, используемых для обработки нефтяных скважин с целью повышения их дебита, представляет собой пару [1] с потенциальным острым электродом диаметром 4 мм и плоским противоз электродом. В период ремонта скважина заполняется до устья жидкостью глушения, в качестве которой, как правило, используется минерализованная пластовая вода. Поэтому она же является рабочей жидкостью для осуществления высоковольтного электрического разряда. Известно [2], что такие важные с точки зрения формирования электрического разряда параметры используемых для глушения скважин пластовых вод, как концентрация минеральных солей, плотность и удельная электропроводность изменяются в достаточно широких пределах. Кроме того, неблагоприятными факторами для формирования разряда являются повышенные температура T и гидростатическое давление $P_{\text{гс}}$, определяемые в итоге глубиной залегания продуктивного пласта и, следовательно, глубиной погружения устройства в скважину.

© Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Трофимова Л.П., Швец И.С., Электронная обработка материалов, 2001, № 1, С. 37–43.

Эффективность электроразрядного воздействия на призабойную зону скважины во многом зависит от стабильности реализации искрового разряда, выбора оптимальной длины межэлектродного промежутка [3], величины непродуктивных затрат запасенной в накопительном конденсаторе энергии на формирование канала разряда.

По результатам экспериментальных исследований, представленных в работе [4], а также полученных в настоящей работе (рис. 1, кривые 1, 2), известно, что с увеличением P_{zc} , то есть глубины скважины, пробивное напряжение водных промежутков при прочих неизменных условиях возрастает. Для обычной питьевой воды с электропроводностью $\sigma = 0,06$ См/м уже при давлении $P_{zc}=20$ МПа пробивное напряжение межэлектродного промежутка длиной $l=25$ мм приближается к зарядному напряжению устройства $U_z = 30$ кВ. Экспериментально было установлено, что для реализации устойчивого пробоя при давлении в скважине до 50 МПа необходимо использовать воду с большей электропроводностью, то есть более засоленную, а именно с $\sigma=0,28$ См/м (рис. 1, кривая 2). Увеличение электропроводности воды неизбежно приводит к росту предпробивных затрат энергии накопителя за счет возрастания предпробивных токов проводимости в межэлектродном промежутке. При ограниченности запасаемой энергии погружного устройства увеличение энергозатрат на формирование пробоя неизбежно влечет за собой снижение эффективности воздействия разряда на стенку скважины. Таким образом, с увеличением гидростатического давления в скважине стабильный искровой разряд реализуется в узком интервале электропроводности водного электролита, составляющей десятые доли См/м. Сверху этот интервал также ограничен, так как в сильно засоленной воде при $\sigma > 1$ См/м искровой разряд переходит в коронный [5], силовые параметры которого существенно ниже, чем искрового. Следует иметь в виду также, что при заполнении скважины жидкостью глушения концентрация солей и удельная электропроводность исходной воды могут неконтролируемо возрастать. В частности, при выполнении данной работы обнаружено, что удельная электропроводность водопроводной воды с $\sigma \cong 0,06$ См/м после заполнения ею разрядной камеры, предварительно загрязненной нефтью, и осуществления в ней нескольких десятков разрядов увеличилась практически на порядок.

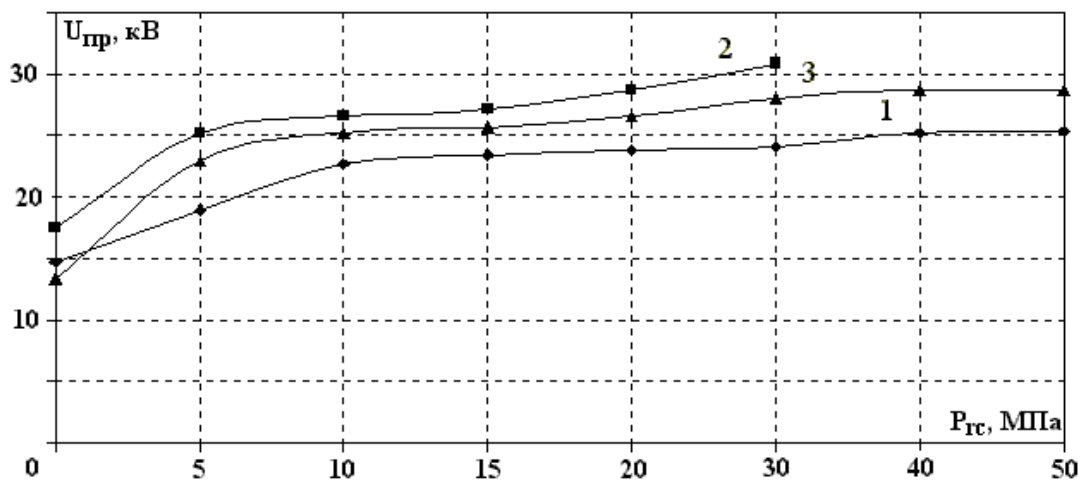


Рис. 1. Зависимость пробивного напряжения от гидростатического давления.
1 – ВНЭ, $\varphi = 48\%$; 2 – вода, $\sigma = 0,06$ См/м; 3 – вода, $\sigma = 0,28$ См/м.

Изложенные выше соображения объясняют отчасти не всегда стабильные и высокие результаты практического применения электрогидроимпульсной технологии обработки нефтяных скважин. Одним из путей решения проблемы стабилизации искрового разряда и повышения эффективности его воздействия в условиях глубоких скважин является использование для глушения скважин вместо пластовой воды других жидкостей.

Весьма обнадеживающими в этой связи являются результаты предварительных исследований [6] электрического разряда в водонефтяных эмульсиях (ВНЭ), пробивное напряжение которых при гидростатическом давлении до 20 МПа и нормальной температуре существенно ниже, чем у водных электролитов. Существенно ниже оказались для них и предпробивные энергозатраты, что может значительно повысить эффективность обработки скважин с использованием ВНЭ в качестве жидкости глушения.

Методика экспериментальных исследований

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований формирования разряда в ВНЭ в условиях глубоких скважин, то есть при P_{zc} до 50 МПа и T до 100^0C , полученные на экспериментальном стенде и по методике, описанном в [7]. При проведении температурных исследований экспериментальная разрядная камера погружалась в емкость с водой, снабженной термоэлектрическими нагревателями. Это позволило обеспечить равномерный нагрев всей оснастки и рабочей жидкости внутри камеры в диапазоне от 20 до 100^0C . Геометрические параметры (наружный и внутренний диаметры) разрядной камеры соответствовали усредненным параметрам обсадных труб скважин. Конструкция экспериментальной электродной системы соответствовала электродной системе устройства типа “Скиф”, а параметры генератора импульсных токов экспериментальной установки были следующими: зарядное напряжение $U_3=30\text{ кВ}$; емкость накопительного конденсатора $C=2,4\text{ мкФ}$; индуктивность разрядной цепи $L=4,5\text{ мкГн}$; радиус стержневого электрода $r=2\text{ мм}$; длина разрядного промежутка $l = l_{omm} = 30\text{ мм}$.

Основными характеристиками разряда, которые непосредственно определялись в эксперименте, были следующие: пробивное напряжение U_{np} , начальное напряжение активной стадии разряда U_0 , разрядный ток $i(t)$, напряжение на разрядном промежутке $u(t)$, время задержки пробоя t_3 . Эти характеристики определялись из осциллограмм тока и напряжения, измеренных на разрядном промежутке. Осциллографирование тока и напряжения проводилось с помощью омических коаксиальных шунтов и емкостных делителей напряжения. Методика выполнения этих измерений и обработки полученных осциллограмм подробно описаны в [3].

Наряду с непосредственно измеренными характеристиками разряда по данным осциллографирования расчетным путем определялись предпробивные потери энергии:

$$W_{nn} = CU_3^2 / 2 - CU_0^2 / 2, \quad (1)$$

где U_3 – зарядное напряжение.

$$R(t) = U(t) / R(t) \quad (2)$$

$$N(t) = i(t) u(t). \quad (3)$$

Известно [8], что искровой разряд в проводящих жидкостях из-за большого числа факторов, влияющих на его формирование, носит в определенной степени случайный характер. Поэтому при многочисленных повторениях разрядов наблюдается значительный разброс основных разрядных характеристик, существенно превышающий погрешность измерений. Там же показано, что при многократном повторении опытов распределение характеристик разряда подчиняется нормальному закону. Поэтому все результаты экспериментальных исследований представлены в работе в виде средних арифметических значений характеристик разряда и соответствующих доверительных интервалов при коэффициенте погрешности $\alpha=0,65$, вычисленных по результатам 10 опытов на каждой экспериментальной точке.

Результаты исследований и их обсуждение

Эксперименты проводились в эмульсиях, приготовленных из двух типов нефтей – из нефти плотностью $\rho=937\text{ кг/м}^3$ (Павловское месторождение Пермской области) и нефти плотностью $\rho=830\text{ кг/м}^3$ (Полтавское месторождение). Легкая нефть с $\rho = 830\text{ кг/м}^3$ не позволила получить устойчивую эмульсию даже при небольшой (20%) обводненности. Уже при первых разрядах она, очевидно, расслаивалась, вода осаждалась ниже разрядного промежутка, и разряд происходил в сильно обезвоженной нефти. Это хорошо видно из осциллограммы напряжения, приведенной на рис. 2, где время запаздывания пробоя при $P_z = 0,1\text{ МПа}$ уже при первом разряде составляло несколько миллисекунд. Кроме того, в разряднике зажигалась дуга, что свидетельствует о значительном сопротивлении разрядного промежутка. Неустойчивость горения дуги в разряднике в этих экспериментах выразилась в скачках напряжения на промежутке в предпробойной стадии разряда. При этом от разряда к разряду время запаздывания пробоя увеличивалось, что свидетельствует о дальнейшем расслоении эмульсии под действием разрядов. Незначительное повышение давления $P_z \cong 1,2\text{ МПа}$ приводило к отсутствию пробоя этой эмульсии. Поэтому для этих эмульсий приводятся лишь некоторые результаты по пробивным характеристикам. В частности, пробивное напряжение для данной эмульсии при указанных выше параметрах разрядной цепи и геометрии электродной системы оказалось близким к зарядному $U_{np} \cong U_3 \cong 30\text{ кВ}$ уже при нормальном гидростатическом давлении.

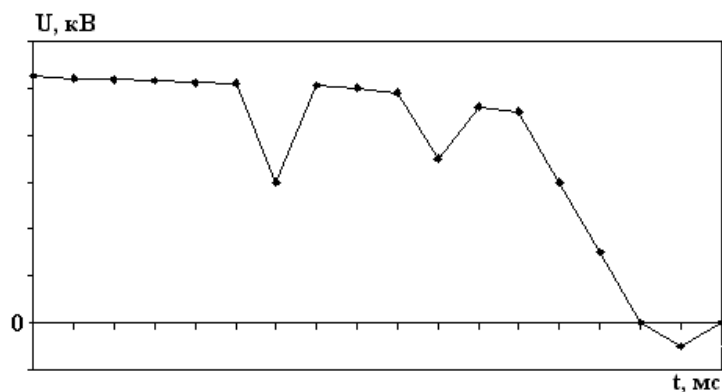


Рис. 2. Стилизованная осциллограмма напряжения разряда в эмульсии (80% Полтавской нефти и 20% воды с $\rho = 1,1 \text{ кг/м}^3$), $t_u = 5 \text{ кВ/дел}$, $t_t = 0,1 \text{ мс/дел}$.

Основной массив экспериментальных данных по формированию и развитию разряда был получен для эмульсий различной обводненности, приготовленных из более тяжелой нефти с $\rho = 937 \text{ кг/м}^3$, которые оказались достаточно устойчивыми.

На рис. 1 приведена зависимость пробивного напряжения эмульсии обводненностью $\phi = 48\%$ от гидростатического давления при нормальной температуре. Там же для сравнения приведены аналогичные зависимости для водопроводной воды с $\sigma = 0,066 \text{ См/м}$ и специально подсолоненной воды с $\sigma = 0,28 \text{ См/м}$. Как уже отмечалось, пробивное напряжение эмульсии ниже, чем у воды, и слабее зависит от гидростатического давления. Повышение температуры этой эмульсии, как показали эксперименты, приводит к увеличению пробивного напряжения. Так, при нагреве эмульсии до 50°C уже при давлении 20 МПа около 10% разрядов в данной серии при $U_3 = 30 \text{ кВ}$ не завершаются пробоем, то есть $U_{np} \cong U_3 \cong 30 \text{ кВ}$. Дальнейшее повышение температуры эмульсии до 100°C постепенно приводит к увеличению количества беспробойных разрядов до 50%.

Аналогичное влияние на пробивное напряжение оказывает уменьшение обводненности водонефтяной эмульсии. В эмульсиях с обводненностью $\phi = 40$ и 32% при давлении $P_{zc} = 20 \text{ МПа}$ пробивное напряжение сравнимо с зарядным напряжением погружных устройств, и около 10% разрядов при $U_3 = 30 \text{ кВ}$ не завершаются пробоем. С повышением давления до $P_{zc} = 40 \text{ МПа}$ количество беспробойных разрядов в эмульсии с $\phi = 32\%$ возрастает до 30%.

Наряду с пробивным напряжением в эксперименте определялись времена запаздывания пробоя и предпробивные потери энергии. На рис. 3 и 4 приведены зависимости соответственно времени запаздывания пробоя и предпробивных потерь энергии от гидростатического давления при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ для упомянутых выше эмульсий трех обводненностей (кривые 1–3). Для сравнения там же приводятся соответствующие зависимости (кривая 5) для минерализованной воды с удельной электропроводностью $\sigma = 0,28 \text{ См/м}$. Кроме того, в эксперименте моделировался имеющий место в практике случай, когда закрывающиеся на ремонт скважины с остатками нефти на ее стенках заполняются водным электролитом. Кривые 4 на рис. 3 и 4 получены для такой сильно обводненной эмульсии с $\phi \cong 95\%$, когда водный электролит с $\sigma = 0,28 \text{ См/м}$ заливался в загрязненную предыдущими экспериментами камеру.

Анализ полученных результатов показывает, что в водонефтяной эмульсии с обводненностью, близкой к 50%, искровой разряд реализуется наиболее стабильно и с наименьшими по сравнению с водой предпробивными потерями энергии. Разряд в эмульсиях характеризуется меньшим разбросом данных по времени запаздывания пробоя и предпробивным энергозатратам (от 10 до 20%), чем разряд в минерализованной воде (от 20 до 40%). Данные по доверительным интервалам на экспериментальных зависимостях не приводятся, чтобы не загромождать рисунки. С повышением гидростатического давления разбросы экспериментальных данных разряда в ВНЭ так же, как и при разряде в воде, уменьшаются.

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на очень низкую удельную электропроводность (удельная электропроводность ВНЭ при исследованных обводненностях была порядка 10^{-4} – 10^{-5} См/м), эмульсия пробивается при более низких напряжениях и с меньшими потерями энергии, чем минерализованная вода. Вода же при достаточной очистке, обеспечивающей аналогичную проводимость, уже при небольшом повышении давления не пробивается. Это можно объяснить наличием в ВНЭ границ раздела двух сред, сильно отличающихся

(приблизительно на порядок) по величине диэлектрической проницаемости, а именно это нефть с $\epsilon \approx 2$ и диспергированная в ней вода с $\epsilon \approx 80$. Известно [9], что на границах раздела таких сред в электрическом поле из-за повышенной напряженности электрического поля создаются условия для зажигания и развития так называемых поверхностных (скользящих) разрядов.

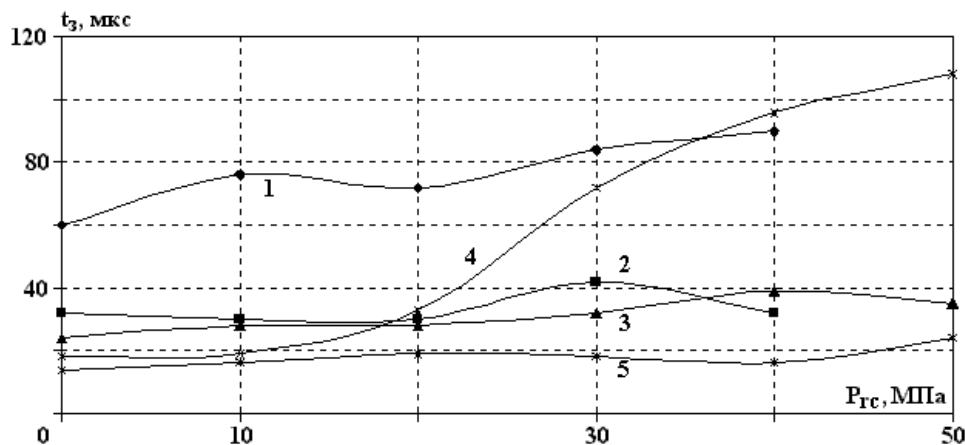


Рис. 3. Зависимость времени запаздывания пробоя от гидростатического давления:
 1 – ВНЭ, $\varphi = 32\%$; 2 – ВНЭ, $\varphi = 40\%$; 3 – ВНЭ, $\varphi = 48\%$; 4 – ВНЭ, $\varphi = 95\%$; 5 – водный электролит с $\sigma = 0,26$ См/м.

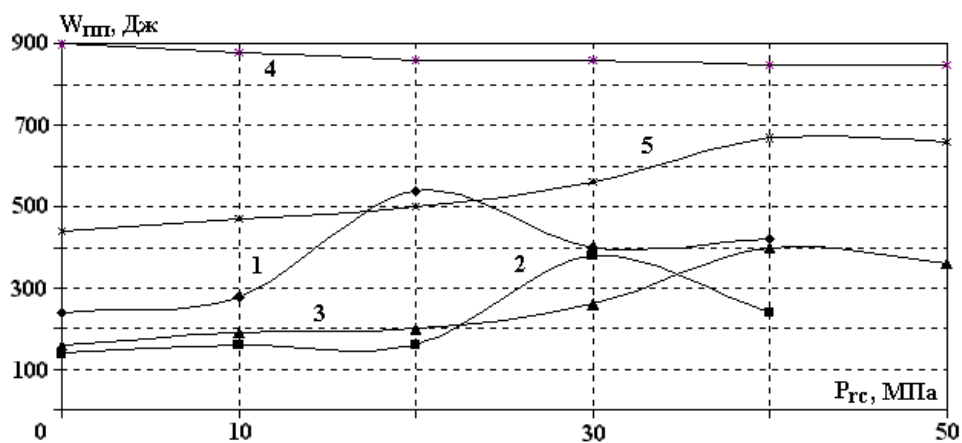
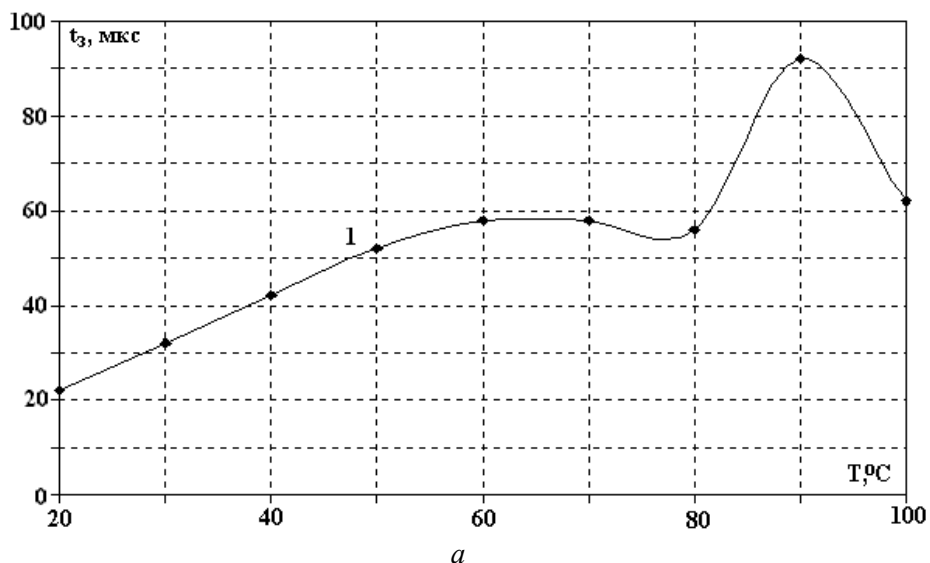


Рис. 4. Зависимость предпробивных потерь энергии от гидростатического давления:
 1 – ВНЭ, $\varphi = 32\%$; 2 – ВНЭ, $\varphi = 40\%$; 3 – ВНЭ, $\varphi = 48\%$; 4 – ВНЭ, $\varphi = 95\%$; 5 – водный электролит с $\sigma = 0,26$ См/м.



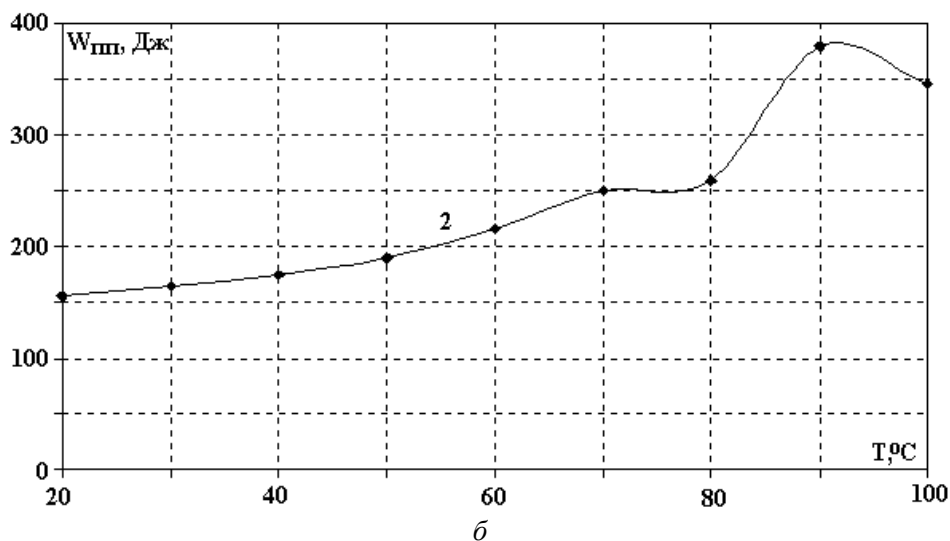


Рис. 5. Зависимости времени запаздывания пробоя и предпробивных потерь энергии от температуры для ВНЭ с $\varphi = 48\%$ и $P_{zc} = 30$ МПа.

Как показали эксперименты, с повышением температуры эмульсии условия ее пробоя ухудшаются. Это выражается в увеличении времени запаздывания пробоя и предпробивных энергозатрат (рис. 5). При температурах эмульсии выше 50°C ее пробивное напряжение приближается к зарядному напряжению (30 кВ) устройства “Скиф”, и не все разряды при этом завершаются пробоем межэлектродного промежутка. Так, при $T \geq 80^{\circ}\text{C}$ около 50% разрядов в эмульсии обводненностью 48% не завершаются пробоем. Все это снижает эффективность разряда в ВНЭ при повышении температуры в призабойной зоне скважины.

Заключение

Полученные в работе результаты позволяют сделать вывод о том, что использование водонефтяных эмульсий обводненностью до 50% для глушения скважин позволяет в ряде случаев существенно повысить эффективность электроразрядного воздействия. Однако полностью решить проблему стабилизации разряда и повышения его эффективности использование ВНЭ в качестве жидкости глушения не позволяет. Особенно это относится к “горячим” скважинам, температура которых выше 70°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Максutow Р.А., Сизоненко О.Н., Малюшевский П.П. и др. Использование электровзрывного воздействия на призабойную зону // Нефтяное хозяйство. 1985. № 1. С. 34–35.
2. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.К. Физика нефтяного и газового пласта. М., 1982.
3. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
4. Трофимова Л.П., Поклонов С.Г. Электрическая прочность разрядного промежутка при высоковольтном пробое воды в условиях повышенных давлений // Электронная обработка материалов. 1993. № 6. С. 35–38.
5. Глушенко В.Ж., Жекул В.Г., Трофимова Л.П. Динамика импульсного электрического разряда в сильнопроводящих водных электролитах в условиях высоких гидростатических давлений // Теория, эксперимент, практика электроразрядных явлений. Киев, 1995. С. 4–7.
6. Сизоненко О.Н., Любимов А.Д., Денисюк О.Н. Влияние обводненности водонефтяной эмульсии на эффективность электрического разряда // Нефтяное хозяйство. 1996. № 4. С. 51–52.
7. Поклонов С.Г., Глушенко В.Ж., Трофимова Л.П. и др. Эффективность электрического разряда для условий нефтяных скважин // Нефтяное хозяйство. 1992. № 3. С. 20–23.
8. Жекул В.Г., Загребнюк В.И., Мурзаев А.В. и др. Статистическое исследование времени запаздывания пробоя при разряде в воде // Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости. Киев, 1980. С. 12–18.
9. Балыгин И.Е. Электрические свойства твердых диэлектриков. М., 1974.

Поступила 17.07.2000

Summary

The temperature and pressure influence on basic characteristics (disruptive pressure, prestrike time, prestrike consumptions) of high-voltage discharge initiation in water-oil emulsion of different degrees of oil saturation with water is experimentally researched and compared with the discharge characteristics in water. The results obtained would be useful for improvement of the electric discharge technology of oil-well treatment under the temperatures up to 100°C and pressures up to 50 MPa.

А.П. Достанко, В.В. Баранов, Л.П. Ануфриев, А.А. Костюкевич, В.А. Зеленков

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

Примесно-дефектное взаимодействие имеет важное значение при создании твердотельных структур методами диффузии, ионного легирования и твердофазных реакций, например, при формировании высококачественных невыпрямляющих контактов и контактов Шоттки на монокристаллическом кремнии [1].

С целью повышения стабильности и надежности контактов металл–полупроводник в процессе их эксплуатации в составе изделий полупроводниковой электроники используется целый ряд методов, среди которых можно выделить формирование контактов на основе силицидов металлов платиновой группы [2], введение редкоземельных и изовалентных примесей, которое оказывает существенное влияние на характер структурных несовершенств в приконтактных слоях кремния, проведение термообработок, обеспечивающих отжиг радиационных дефектов структуры монокристаллического кремния, например, методами изотермического отжига, быстрого термического отжига, в том числе лазерного [3, 4] и др. При этом различные методы термообработки являются в ряде случаев средством формирования внутренних геттеров для фоновых технологических примесей, выступающих одним из факторов нестабильности твердотельных структур.

Цель данной работы – выяснение вопроса о том, как на стабильность твердотельных структур влияет дозированная бомбардировка ионами инертного газа в сочетании с последующей термообработкой.

В качестве объекта исследований выбраны контакты Шоттки типа Si/Mo, которые формировали методом магнетронного распыления в среде аргона при давлении $2 \cdot 10^{-2}$ Па на пластинах кремния, ориентированных в плоскости (111). Толщина пленки Mo составляла 0,1 мкм. Для обеспечения последующего контактирования создаваемых тестовых структур поверх пленки Mo магнетронным распылением наносили пленку сплава Al-1,5%Si. Нанесение пленок Mo и сплава Al-Si для одной части образцов проводили в едином вакуумном цикле. Другую часть образцов формировали в отдельных вакуумных циклах; при этом после нанесения пленки Mo ее подвергали бомбардировке ионами Ar^+ в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па. Доза облучения лежала в пределах $2 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{16}$ см⁻². Заключительной операцией формирования твердотельных структур являлся изотермический отжиг различной продолжительности либо быстрый отжиг ИК излучением, проводимый с помощью блока галогенных ламп КГ-220-1000. В последнем случае излучение направлялось как со стороны кремния, так и со стороны металлической пленки (Mo/Al-Si).

Образцы со сплошными пленками исследовали электронографическим методом с целью определения структурных изменений в переходном слое контактов. Измерение интенсивностей дифракционных рефлексов и диаметра колец проводилось с помощью микрофотометра МД 100.

Использовали также рентгенографический метод идентификации фаз по схеме Брегга-Брентано, реализуемой на аппарате ДРОН-2. Ряд образцов проходили операцию фотолитографии для получения топологического рисунка, обеспечивающего после подсоединения проволочных выводов возможность контроля электрофизических параметров контактов Шоттки.

В ходе исследований установлено, что при бомбардировке поверхности структур ионами Ag^+ происходит частичное распыление пленки, модификация структуры Мо и повышение степени совершенства кристаллической структуры приконтактного слоя кремния. Изменение толщины пленки Мо оценивали в процессе обработки по уменьшению величины тока электронного диагностического пучка. После завершения бомбардировки значение толщины пленки фиксировали методом оптической интерферометрии (на микроинтерферометре МИИ-4) и лазерной эллипсометрии (на лазерном эллипсометре ЛЭМ-11).

На рис. 1 приведены штрих-диаграммы, иллюстрирующие отмеченные результаты.

По мере ионной бомбардировки наблюдается постепенная модификация структуры пленки Мо – из ОЦК в ГЦК.

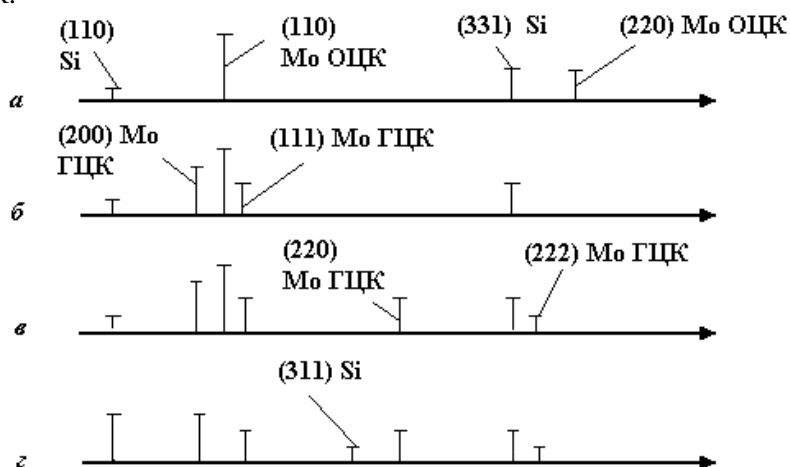


Рис. 1. Штрих-диаграммы твердотельных структур, полученные после различного времени ионной бомбардировки: а – исходная структура; б – после расчетного распыления ~ 30% толщины Мо плёнки; в – после расчётного распыления ~ 80% толщины Мо пленки; г – при дозе $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

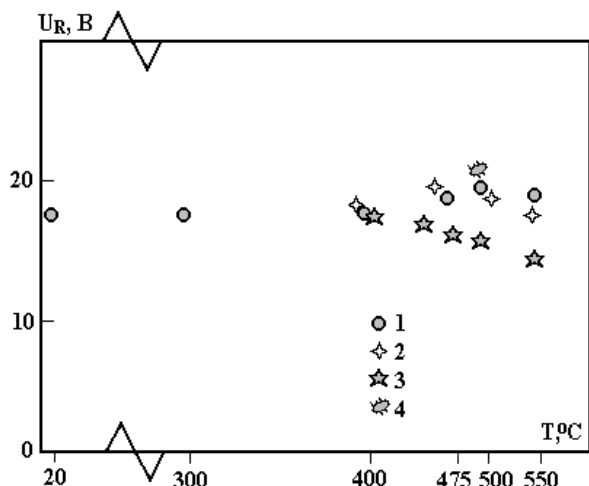


Рис. 2. Зависимости величины обратного напряжения диодов Шоттки Si/Mo/Al-Si от температуры изотермического отжига при длительности 15 (1), 30 (2) и 45 минут (3); а также при импульсном ИК отжиге (4).

Кроме того, важно отметить, что повышение степени совершенства кристаллической структуры приконтактного слоя кремния проявляется также в тех случаях, когда пленка Мо распылена не полностью, например, при дозе $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Другими словами, структурные изменения в результате ионной бомбардировки происходят на глубине, превышающей среднестатистический пробег ионов Ag^+ . Согласно оценочному расчету физическое распыление пленки Мо должно происходить при дозе облучения $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$, однако на электронограммах обнаруживается наличие Мо (ГЦК) даже при дозах $\sim 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. На этом основании сделан вывод о том, что в процессе ионной бомбардировки имеет место “восходящая” ионно-стимулированная диффузия кремния, при которой формируется стабильная граница раздела.

Возникающие при этом радиационные точечные дефекты в кремнии удастся практически полностью устранить в результате последующего отжига по описанной выше технологии. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

Косвенным свидетельством могут также служить результаты исследований электрофизических характеристик диодов Шоттки на полученных тестовых образцах. Типичные зависимости величины обратного напряжения диодов Шоттки приведены на рис. 2. Некоторое снижение величины обратного напряжения обусловлено влиянием верхнего слоя сплава Al-Si, так как при относительно высоких значениях температуры и времени отжига пленка Mo уже не является совершенным диффузионным барьером. Поэтому требуемые электрофизические свойства и стабильность диодов Шоттки на основе контактов Si/Mo можно обеспечить сочетанием ионной бомбардировки и изотермического отжига при умеренных температурах (до $\sim 450^{\circ}\text{C}$) либо импульсного ИК отжига.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В.* Пленочные токопроводящие системы СБИС. Минск, 1989. С. 189–193.
2. *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. М., 1986. С. 120–125.
3. *Стриха В.И., Бузанева Е.В.* Физические основы надежности контактов металл–полупроводник в интегральной электронике. М., 1987. С. 202–207.
4. *Dervos C.T., Michaelides J.M.* The Effect of Contact Capacitance on Current-Voltage Characteristics of Stationary Metal Contacts. // IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 1998. Part A. Vol. 21. P. 530–540.

Поступила 08.08.2000

Summary

Some parameters, including bombardment by noble gas ions in conjunction with thermal treatment, that influent on solid-state structures stability have been discussed. The ion-stimulated diffusion of silicon was occurred during the ion bombardment and a stable interface was formed. The required electrical-physical properties and stability of Si/Mo Schottky diodes might be achieved by combining ion bombardment and isothermal annealing at temperatures up to $\sim 450^{\circ}\text{C}$ or infrared treatment.

Ю. М. Рычков, А. Е. Василевич

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КОНВЕКЦИЯ СЛАБОПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ В ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,
ул. Ожешко 29, г. Гродно, 230023, Республика Беларусь*

Введение

Постоянное усовершенствование систем тепло- и массообмена, работающих в условиях невесомости, требует интенсификации конвекции слабопроводящих жидкостей в электрическом поле. Традиционные пути решения этого вопроса посредством увеличения напряженности электрического поля и подбора состава рабочей жидкости на сегодняшний день уже не дают желаемого результата, что побуждает к поиску новых решений. В качестве одного из них ниже предложен метод интенсификации и управления электрической конвекцией слабопроводящих жидкостей импульсным электрическим полем.

Метод основан на использовании закономерностей молекулярного строения приэлектродного слоя в жидких диэлектриках [1, 2] и регулировании уровня инжекции эмитирующего электрода (катода) за счет импульсного электрического поля дополнительного иницирующего электрода (сетки).

Дополнительный электрод (сетка), выполненный в виде тонкой проволоочки, создающей минимальное гидродинамическое сопротивление для течения жидкости, помещается на границе ионного и кластерного слоев проводимости вблизи катода (в зависимости от типа исследуемой жидкости это расстояние составляет от 50 до 200 мкм). На сетку подается последовательность импульсов напряжения прямоугольной формы регулируемой амплитуды, длительности и частоты. Амплитуда импульса выбирается больше пробивного напряжения участка катод–сетка; длительность импульса – меньше времени, необходимого для установления пробоя. В результате создается униполярный импульсный поток заряда в приэлектродный кластерный слой жидкости с последующим развитием электрической конвекции в поле анода. Управление уровнем инжекции заряда и соответственно электрической конвекцией слабопроводящей жидкости осуществляется регулированием амплитуды и частоты следования импульсов напряжения иницирующего электрода сетки.

Методика эксперимента

Исследование кинематических характеристик электрической конвекции [3] во всем диапазоне ее существования по шкале напряжений, т.е. от порога возникновения и до пробоя межэлектродного промежутка проводилось в системе электродов типа шар (катод) – проволоочка (сетка) – плоскость (анод) в растворах изобутилового спирта в трансформаторном масле.

Блок-схема экспериментального стенда приведена на рис. 1.

Вопрос визуализации электрической конвекции слабопроводящих жидкостей, очень чувствительных к примесям [3], представляет сложную задачу. Специальные исследования показали, что для этой цели лучше всего подходят газовые пузырьки [4].

Экспериментальная установка позволяет одновременно регистрировать кинематические параметры конвекции и соответствующие им электрические характеристики. Для определения кинематических параметров в исследуемую среду через капилляр К вводятся воздушные пузырьки калиброванного размера (1 мкм). Пространственная визуализация пузырьков осуществляется источником подсветки ИП, создающим световую плоскость шириной 1 мм в межэлектродном промежутке экспериментальной кюветы. Координаты пузырьков и скорость их перемещения определяются путем записи изображения межэлектродного промежутка в реальном времени видеокамерой ВК (MSF-468) через устройство повышения контрастности УПК [5] и видеоадаптер ВА на компьютер IBM PC с последующей кадровой обработкой в специально разработанной программе.

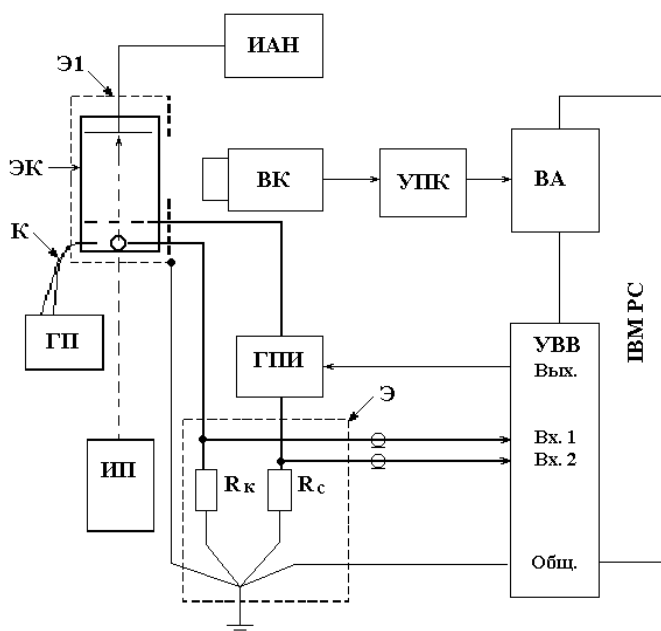


Рис. 1. Блок-схема эксперимента по исследованию электрической конвекции слабопроводящих жидкостей методом стробоскопической визуализации воздушных пузырьков.

Электрическая часть установки состоит из высоковольтного источника анодного напряжения ИАН (0–40 кВ) и программируемого генератора высоковольтных импульсов сеточного напряжения прямоугольной формы ГПИ ($U_{\text{вых}} = 0–20$ кВ). Длительность и период повторения формируемых высоковольтных импульсов задаются программно ($\tau = 1 \cdot 10^{-6}–10$ с, $T = 1 \cdot 10^{-6}–10$ с). Для измерения токов катода и сетки используются эталонные сопротивления R_k и R_c . Регистрация значений токов осуществляется аналого-цифровым преобразователем (АЦП) устройства ввода/вывода УВВ (L-783, АЦП 12 бит, 3 МГц, $R_{\text{вх}} = 1$ МОм, 16 цифровых ТТЛ входов/выходов), установленном в

компьютере IBM PC. Это же устройство формирует прямоугольные импульсы, управляющие работой ГПИ. Для устранения электрических помех экспериментальная кювета и эталонные сопротивления помещены в металлические экраны Э1 и Э2.

Установка позволяет регистрировать поле скоростей в диапазоне 10^{-4} –10 м/с. Погрешность измерения скорости не превышает 10%. Точность измерения токов не превышает 0,1%.

Результаты измерений

Все проведенные измерения были разделены на три этапа. Целью первого этапа было определение оптимального местоположения иницирующего электрода. Результаты измерения зависимости скорости течения центральной струи конвекции от расстояния катод–сетка приведены на рис. 2.

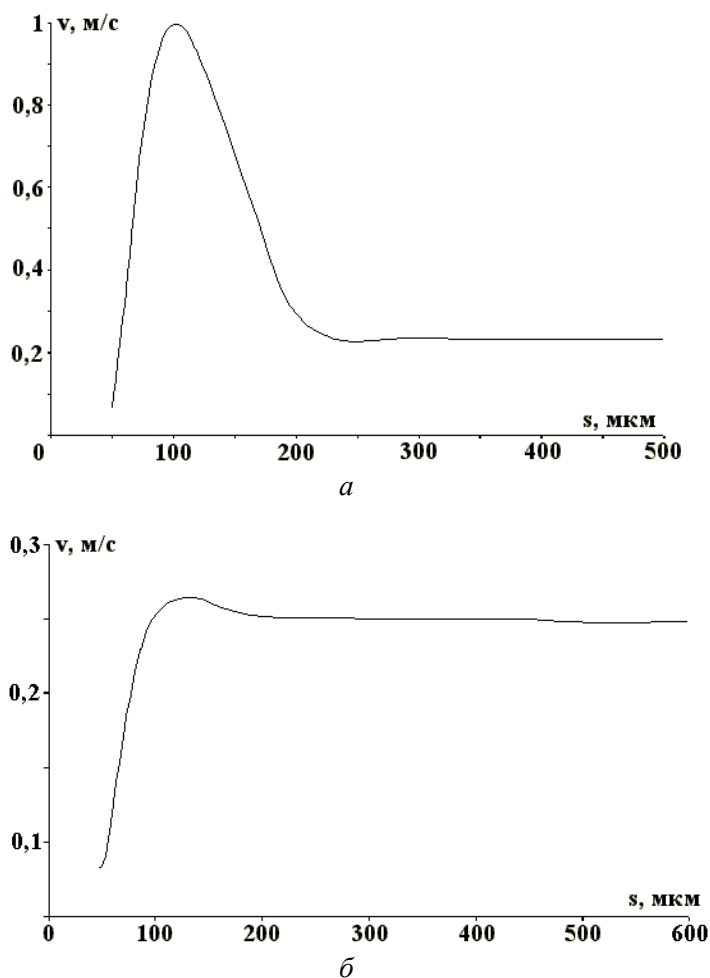


Рис. 2. Зависимость скорости движения центральной струи электрической конвекции от расстояния катод–сетка при постоянном напряжении на сетке. а – 10% раствор изобутилового спирта в трансформаторном масле, $U_a = 10$ кВ, $U_c = 2$ кВ; б – 10% раствор изобутилового спирта в трансформаторном масле, $U_a = 10$ кВ, $U_c = 6$ кВ, $T = 30$ мс, $\tau = 6$ мс, $s = 100$ мкм.

Оказалось, что для случая постоянного напряжения сетки (рис. 2,а) эта зависимость имеет резко выраженный максимум в районе 100 мкм. В случае импульсного напряжения с этого расстояния наблюдается насыщение. Поскольку данное расстояние по результатам [1, 2] соответствует границе ионного и кластерного слоев проводимости, оно же и является оптимальным для интенсификации инжекционного тока с поверхности катода. В дальнейшем величина расстояния катод–сетка выбиралась в пределах 100–200 мкм.

Целью второго этапа было определение зависимостей скорости центральной струи электрической конвекции от длительности и частоты следования импульсного напряжения на сетке. Результаты измерений приведены на рис. 3.

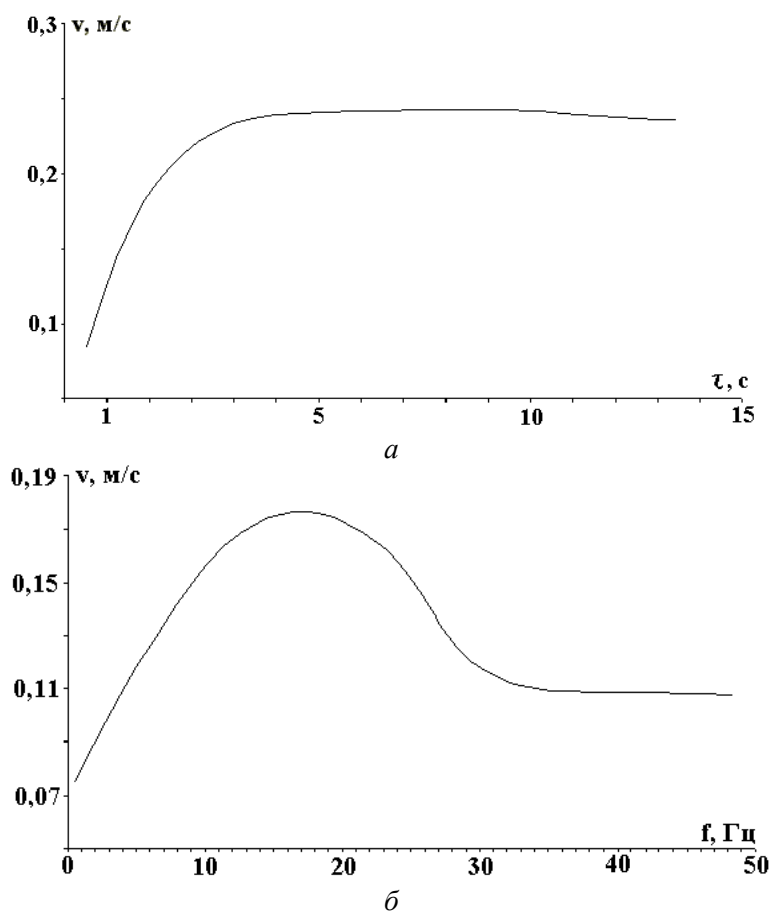


Рис. 3. Зависимость скорости движения центральной струи электрической конвекции от длительности и частоты управляющего импульса. а – 10% раствор изобутилового спирта в трансформаторном масле, $U_a = 10$ кВ, $U_c = 6$ кВ, $T = 30$ мс, $s = 100$ мкм; б – 10% раствор изобутилового спирта в трансформаторном масле, $U_a = 10$ кВ, $U_c = 6$ кВ, $T = 30$ мс, $\tau = 6$ мс, $s = 100$ мкм.

Оказалось, что зависимость скорости течения от длительности импульса (рис. 3,а) имеет насыщение, начиная с длительности импульса в 5–10 мс. Дальнейшее увеличение длительности импульса сеточного напряжения до 20 мс и более приводит к пробое промежутка катод–сетка. В дальнейшем длительность импульса выбиралась в пределах 5–10 мс.

Оказалось, что зависимость скорости течения от частоты следования импульсов сеточного напряжения (рис. 3,б) имеет максимум в районе 15–23 Гц. На наш взгляд, это соответствует оптимальному соотношению между временем максвелловской релаксации и временем отсутствия импульса напряжения, в течение которого жидкость в промежутке катод–сетка должна возвращаться в свое первоначальное предионизационное состояние.

В дальнейшем частота следования импульсов выбиралась в диапазоне 17–19 Гц.

Целью третьего этапа было изучение зависимости скорости течения центральной струи электрической конвекции от амплитуды импульса сеточного напряжения. Результаты измерений приведены на рис. 4.

Оказалось, что скорость электрической конвекции при амплитудах импульсного сеточного напряжения меньших 4 кВ мало отличается по своей величине от значений, достигаемых в традиционной двухэлектродной системе [4]. При повышении амплитуды напряжения выше 4 кВ начинается резкий рост скорости течений по сравнению с двухэлектродной системой (до 2 порядков по величине), заканчивающийся при 5 кВ. Уровень насыщения здесь, по-видимому, соответствует максимальной возможности слабопроводящей жидкости к молекулярной структуризации и конвективному переносу инжектируемого в нее заряда. Несмотря на то, что теория этого процесса еще находится в стадии разработки [6], обнаруженный эффект уже сейчас дает возможности для создания новых (импульсных) электрогидродинамических преобразователей (ионно-конвекционные насосы, устройства адаптивной оптики, исполнительные устройства микрогидромеханики и т.д.), существенно превышающих по своим характеристикам существующие аналоги.

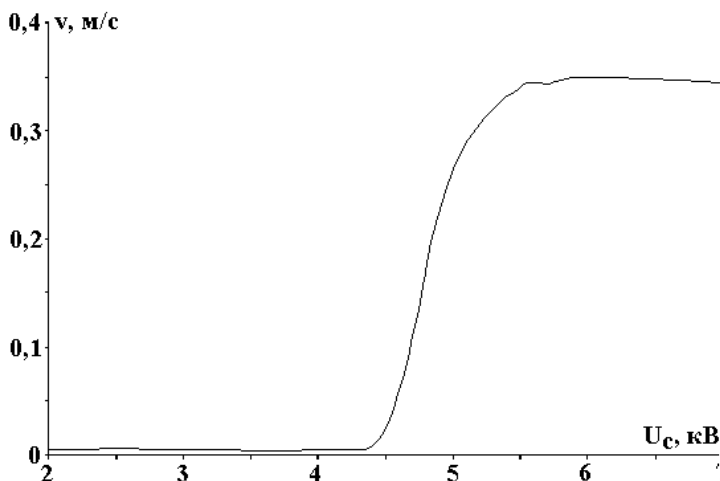


Рис. 4. Зависимость скорости движения центральной струи электрической конвекции от амплитуды импульсов на управляющем электроде (10% раствор изобутилового спирта в трансформаторном масле, $U_a = 10$ кВ, $T = 30$ мс, $\tau = 6$ мс, $s = 0,1$ мм).

Выводы

Применение инициирующего импульсного электрического поля позволяет значительно (на два порядка по величине скорости течений) интенсифицировать электрическую конвекцию слабопроводящих жидкостей и управлять ее параметрами.

Список принятых обозначений:

К – капилляр, ИП – источник подсветки, ВК – видеокамера MSF-468, УПК – устройство повышения контрастности, ВА – видеоадаптер, IBM PC – компьютер, ИАН – источник опорного напряжения, ГПИ – программируемый генератор импульсов, R_n , R_c – эталонные сопротивления, ЭК – измерительная кювета, Э1, Э2 – электрические экраны, ГПИ – программируемый генератор прямоугольных импульсов, УВВ – устройство ввода/вывода, АЦП – аналогово-цифровой преобразователь, ТТЛ – транзисторно-транзисторная логика, ГП – генератор пузырьков, $U_{вых}$ – амплитуда выходного напряжения ГПИ, U_a – напряжение анода, U_c – амплитуда напряжения на сетке, Вх. 1, Вх. 2 – аналоговые входы устройства ввода/вывода для регистрации токов катода и сетки, Вых. – цифровой выход устройства ввода/вывода для управления ГПИ, s – расстояние от катода, f – частота, v – скорость течения, τ_n – время нарастания переднего фронта высоковольтного импульса, τ – длительность высоковольтного импульса, T – период повторения.

Индексы:

вых – выходное, n – нарастания, i – импульса, a – анодное, c – сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рычков Ю.М., Василевич А.Е. О кинетике образования зарядовых кластеров в слабопроводящих жидкостях // ИФЖ. 2000. Т. 73. № 4. С. 823–826.
2. Рычков Ю.М., Василевич А.Е., Зайкова С.А. Кластерная структура приэлектродного слоя в жидких диэлектриках // ИФЖ. 2000. Т. 73. № 4. С. 827–831.
3. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
4. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
5. Василевич А.Е., Мейер П., Ступакевич А.Ю. Устройство повышения контрастности телевизионных изображений // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 5. С. 142–144.
6. Полянский В.А., Панкратьева И.Л. Исследование распространения импульса концентрации ионов в неполярной диэлектрической жидкости // Тез. докл. VI Международной науч. конф. “Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей”. Санкт-Петербург, 2000. С. 95–100.

Поступила 10.08.2000

Summary

The results of experimental studies of electrical convection kinematics of low-conducting liquids subjected to the pulsed electric field are presented. The results of comparative velocity measurements of central stream using original three electrodes and traditional two electrodes scheme are discussed.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

П.К. Хиженков, И.И. Зинкович*, М.В. Нецветов

МАГНИТОРЕАКТИВНОСТЬ КРОВИ ЖИВОТНЫХ И ЧЕЛОВЕКА

*Донецкий национальный университет,
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина*
**Донецкий государственный медицинский университет,
пр. Ильича, 16, г. Донецк, 83003, Украина*

Согласно обширным литературным данным, форменные элементы крови наиболее чутко реагируют на внешние электромагнитные воздействия [1-3], что, очевидно, обусловлено их собственными, уникальными для организма, магнитными свойствами [4]. Этот факт имеет особую значимость в связи с перспективностью применения в медицинской практике магнитных полей с различными амплитудно-частотными характеристиками. Однако в большинстве публикаций по клиническим применениям магнитных полей не учитывается их влияние на систему крови. В этой работе показано, как магнитные поля с конкретной специфической активностью воздействуют на функциональные характеристики клеток крови.

В работе [5] было показано, что вращающееся магнитное поле (напряженностью $H_1 = 15-50$ Э и частотой $f_1 = 6,5$ Гц) оказывает ярко выраженное воздействие на репродуктивную функцию животных и может оказаться перспективным для использования в соответствующих областях практического здравоохранения и ветеринарии. В сообщении [6] представлены результаты влияния переменного магнитного поля ($H_2 = 60-80$ Э; $f_2 = 8$ Гц) на морфологию и медикаментозную резистентность микробактерий туберкулеза. Именно в этих полях, главной мишенью которых в первом случае являлось плодное яйцо и эмбрион [5], а во втором — патогенная микрофлора [6], нами исследовалось изменение функциональной активности клеток крови, которая определялась по осмотической резистентности эритроцитов (ОРЭ) [7]; фагоцитарной активности лейкоцитов (ФАЛ); степени накопления продуктов пероксидного окисления липидов, в частности малонового диальдегида (МДА) [8] — показателю мощности антирадикальной защиты организма; накоплению белка в инкубационной среде [9] — критерию скорости деструкции клеток.

Методики

Для определения ОРЭ пробу крови трехкратно промывали в изотоническом растворе хлорида натрия с последующим центрифугированием при 1500 об/мин в течение 10 мин. Надосадочную жидкость и верхний слой эритроцитарного осадка отбирали пастеровской пипеткой. Осадок (взвесь эритроцитов) ресуспендировали физиологическим раствором в соотношении 1:1. Полученную суспензию эритроцитов равномерно разделяли на 4 центрифужные пробирки. Две из них помещали в термостат (контроль), остальные термостатировали в магнитное поле (опыт). В одну контрольную и одну опытную пробирки за 30 мин до окончания инкубации вносили по 0,1 мл изадрина. После завершения инкубации 0,02 мл суспензии эритроцитов добавляли в 10 пробирок, содержащих по 1 мл хлорида натрия в убывающей концентрации (от 1 до 0,1 %), и оставляли при комнатной температуре на 1 ч. Затем пробы центрифугировали при 1500 об/мин в течение 7 мин и фотометрировали при зеленом светофильтре против пробирки, содержащей 1% раствор NaCl. За 100% гемолиз (эталон) принимали оптическую плотность в пробирке с 0,1% раствором соли. Степень гемолиза выражали в процентах оптической плотности каждой пробы по отношению к оптической плотности эталона.

Для оценки влияния магнитного поля на ФАЛ пробу гепаринизированной цельной крови инкубировали в магнитное поле (опыт) и вне действия магнитного поля (контроль). Далее к

0,1 мл крови добавляли 0,05 мл 0,15 молярного фосфатно-солевого буфера и 0,05 мл 0,2% раствора нитросинего тетразолия, перемешивали и оставляли на 30 мин в термостате при 37 °С. Затем пробы центрифугировали в течение 10 мин при 1000 об/мин. Из осадков готовили по 2 мазка, которые фиксировали в этиловом спирте и окрашивали по Романовскому—Гимзе. Под микроскопом (масляная иммерсия, 90x10) подсчитывали процент нейтрофилов, содержащих гранулы диформазина.

Оценку влияния магнитного поля на содержание МДА и концентрацию белка проводили аналитическим методом на пробах гепаринизированной цельной крови, инкубированной в поле (опыт) и вне поля (контроль).

Температура и время инкубации в магнитном поле для каждого конкретного эксперимента оговорены в обсуждениях результатов. Средние арифметические величины даны с их среднеквадратичными ошибками.

1. Кровь крыс в условиях $H_I = 15-50$ Э; $f_I = 6,5$ Гц. Результаты экспериментов показали, что инкубация в течение 4 ч суспензии эритроцитов при 34° С в магнитном поле существенно влияет на свойства мембран этих клеток. Во всех пробах ОРЭ повышается, причем степень изменения показателя неодинакова при разных концентрациях NaCl (табл. 1).

Таблица 1. Влияние магнитного поля на ОРЭ крови крыс

Концентрация раствора, %	Степень гемолиза клеток, %			
	Контроль (N = 15)	Опыт (N = 15)	Изадрин (N = 8)	
			контроль	опыт
0,2	88,6 ± 8,2	88,8 ± 8,2	89,1 ± 6,13	92,1 ± 5,6
0,3	77,8 ± 11,1	70,2 ± 11,4	82,7 ± 4,92	81,4 ± 9,2
0,4	59,6 ± 14,2	45,6 ± 9,4*	70,3 ± 6,6*	60,4 ± 9,7**
0,5	39,1 ± 8,8	24,1 ± 13,6*	40,9 ± 12,6	32,7 ± 9,5**
0,6	17,7 ± 7,7	9,3 ± 6,0*	16,3 ± 7,4	17,8 ± 13,7
0,7	6,9 ± 6,1	3,6 ± 2,6	5,5 ± 3,5	8,1 ± 10,8

*Различия с контролем статистически значимы.

**Различия с данными, приведенными для "изадрин, контроль", статистически значимы.

Поскольку тестирование по шкале концентраций соли отражает неоднородность популяции эритроцитов по их осмотической устойчивости, можно предположить, что влияние магнитного поля неоднозначно на разные субпопуляции клеток, то есть чувствительность эритроцитов к магнитному полю может зависеть, например, от их возраста, степени износа, повреждений и других факторов.

Выявленное воздействие магнитного поля на осмотическую резистентность суспензии эритроцитов можно объяснить следующими предполагаемыми механизмами. Инкубация эритроцитов в магнитном поле приводит к упорядочению ориентации магниточувствительных компонентов мембран клеток [10], что может обеспечивать повышение механической прочности мембран и их устойчивости к росту внутриклеточного давления из-за усиления тока жидкости внутрь эритроцитов под влиянием трансмембранного градиента концентраций соли. Отмеченные различия чувствительности к магнитному полю разных субпопуляций эритроцитов одного животного соответствуют этому предположению, поскольку качественный и количественный состав мембран клеток является одним из основных структурных компонентов клеточного полиморфизма.

Изменение значений ОРЭ может быть опосредовано и влиянием магнитного поля на функциональную активность мембранных ионных насосов. Работа ферментов-транслоказ направлена на создание трансмембранного градиента концентраций солей, то есть противодействует пассивному току ионов и воды. Можно предположить, что магнитное поле либо повышает функциональную активность этих ферментов, либо защищает их от ишемической дезактивации, развивающейся под влиянием примененных условий инкубации суспензии клеток [11]. Данное предположение также согласуется с различной чувствительностью клеток к воздействию поля: функциональная активность ионных транслоказ зависит от возраста клеток и химического состава их мембран.

Добавление в суспензию эритроцитов β-адреностимулятора изадрина закономерно повышает процент гемолизированных клеток (табл. 1). Механизм данного эффекта общеизвестен и заключается в способности катехоламинов стимулировать пероксидное окисление липидов [12], что приводит к

снижению механической прочности мембран за счет детергентного действия на них как свободных радикалов, так и продуктов липопероксидации. Степень проявления влияния изадрина на ОРЭ неодинакова для различных концентраций тестирующих растворов соли. Обработка изадрином на фоне предварительной инкубации клеток в магнитном поле устраняет индуцируемое катехоламином снижение осмотической стойкости эритроцитов, однако при сопоставлении с данными по ОРЭ, инкубированных в магнитном поле без добавления изадрина (табл. 1), влияние последнего на гемолиз клеток остается статистически значимым. Из полученных результатов можно заключить, что экспозиция эритроцитов в магнитном поле, повышая устойчивость мембран к действию гипотонических солевых растворов, не влияет на реактивность клеток в отношении действия адреномиметиков. Последнее утверждение представляется наиболее интересным. Механизмы адренореактивности биологических структур являются ключевыми звеньями стрессорных реакций [12] и, в конечном итоге, отвечают за эффективность и качество адаптации организма к воздействию возмущающих факторов любой природы [13]. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что использованные характеристики магнитного поля влияют на мембраны эритроцитов, но при этом сохраняется способность клеток реагировать на медиаторы стрессорных реакций. Другими словами, биологическая система в магнитном поле сохраняет способность к адаптивным перестройкам, что и обеспечивает возможность выживания организмов в условиях изменяющихся физических параметров окружающей среды.

Для исследования влияния магнитного поля на фагоцитарную активность полиморфно-ядерных лейкоцитов (ФАЛ) пробы крови инкубировали при 37⁰С в течение 4 ч. Учитывая высокую точность и воспроизводимость теста, по ФАЛ можно с высокой степенью достоверности оценить возможность влияния магнитного поля на состояние механизмов неспецифической резистентности организма [14]. Сопоставительный анализ проведен на 8 парах проб крови и во всех случаях инкубация цельной крови в условиях действия магнитного поля приводила к росту показателя ФАЛ по сравнению с контролем в среднем на 15%. Полученные результаты могут свидетельствовать о стимулирующем влиянии магнитного поля на внутриклеточные механизмы фагоцитоза [15]. Нельзя исключить и возможное предупреждение под влиянием переменного магнитного поля гипоксической инактивации лизосомных ферментов и катионных белков лейкоцитов. Последнее предположение согласуется с одним из предложенных выше возможных механизмов повышения в магнитном поле осмотической резистентности эритроцитов — можно предположить наличие "феномена магнитной стабилизации структур". Логично предположить также и возможность модуляции магнитным полем фагоцитарной активности за счет прямого влияния на физико-химическое состояние мембран лейкоцитов, что тем более реально, поскольку доказана связь между показателями ФАЛ и состоянием мембранных рецепторов клеток [16].

Было проведено также сопоставительное исследование распределения клеточных форм периферической крови у новорожденных крыс, находившихся в пренатальном периоде развития (2-я четверть беременности самки) в условиях действия магнитного поля и контрольных, развивавшихся в нормальных условиях.

Как видно из табл. 2, использованное в экспериментах магнитное поле не оказало влияния на абсолютное содержание эритроцитов в периферической крови новорожденных крыс. Не обнаружено различий и в характере распределения эритроцитов по их линейным размерам — важном и объективном показателе степени доношенности новорожденных. Последнее подтверждает неправомочность интерпретации выявленного под влиянием поля увеличения массы тела и внутренних органов в качестве индикатора ускоренного внутриутробного развития крысят. Количественный же состав клеток белой крови в сравниваемых группах заметно различается. В условиях действия поля имеет место выраженный дисбаланс клеток грануло- и агранулоцитарного ряда: у крысят опытной серии значительно преобладает относительное содержание базофилов в полиморфно-ядерных клеткам (и палочкоядерных и зрелых форм). В два раза более высоким является и содержание макрофагов крови — моноцитов. В этой же группе имеет место снижение числа лимфоцитов (клеток иммунной системы) и эозинофилов, которым принадлежит особая роль в аллергических реакциях. Приведенные статистически значимые различия показателей свидетельствуют о возможности прямого влияния поля на кровь не только взрослого организма [10], но и плода при экспозиции самок в магнитном поле в период беременности. Другим возможным объяснением выявленных особенностей относительного содержания белых клеток крови может быть опосредованное влияние на кровь индуцированных полем первичных отклонений в иных органах, тканях и системах организма. Учитывая, что схема эксперимента исключала дополнительное антигенное раздражение животных, показанное распределение форменных элементов крови новорожденных крыс нельзя рассматривать в качестве

реакций систем неспецифической и иммунологической резистентности [14]. Более корректным будет предположить, что показанные особенности формулы крови могут являться отражением различий в состояниях так называемых стресс-реализующих и стресс-лимитирующих систем организмов крысят [22] в контроле и опыте. Для взрослого организма в условиях реализации адаптивных программ к внешним раздражителям перераспределение клеток белой крови является известным и достаточно расшифрованным феноменом. В случае справедливости данного предположения оно может иметь определенное теоретическое и прикладное значение, поскольку позволит разработать перспективные альтернативные подходы к ранней диагностике и коррекции нарушений развития и адаптации в раннем постнатальном периоде. Высказанное предположение нуждается, конечно, в дополнительном экспериментальном подтверждении.

Таблица 2. Показатели клеток периферической крови у новорожденных крыс контрольной ($n = 7$) и опытной ($n = 7$) групп

Форменные элементы	Контрольная группа	Опытная группа	Δ м, %	P
Эритроциты	134,3±12,9	133,0±12,8	+1,0	
Моноциты	0,8±0,2	1,7±0,2	+100,0	<0,05
Базофилы	0,8±0,2	1,1±0,1	+33,4	
Эозинофилы	0,7±0,2	0,5±0,2	-20,0	
Лимфоциты	53,5±1,9	40,7±3,1	-24,0	<0,01
Палочко-ядерные	1,0±0,2	1,4±0,3	+42,8	
Нейтрофилы	43,2±2,3	54,4±3,3	+28,7	<0,01

2. Кровь человека в условиях $H_1=15-50$ Э; $f_1=6,5$ Гц. Исследование проведено на пробах крови 42 доноров в возрасте 23–37 лет. Здесь и далее за ОРЭ принимали процент гемолиза, который наблюдается при концентрации раствора NaCl 0,45%, наиболее достоверно отражающего изменения ОРЭ в магнитном поле.

Результаты оценки влияния магнитного поля на ОРЭ представлены в табл. 3. Сопоставление статистических характеристик, полученных во всем объеме исследования, показывает отсутствие влияния магнитного поля на изучаемый показатель. Однако анализ первичного массива данных показал, что почти в половине (48%) случаев резистентность эритроцитов в магнитном поле имела тенденцию к повышению, а в остальных случаях — наоборот, к понижению, что и обусловило высокую вариабельность изменения гемолиза. Классификация всех доноров на 2 подгруппы, в зависимости от направленности изменения показателя ОРЭ в условиях действия магнитного поля, позволила статистически охарактеризовать обнаруженные особенности реакции клеток крови на воздействие магнитного поля. В первой группе магнитное поле приводит к статистически достоверному снижению количества гемолизированных клеток, во второй группе, напротив, количество гемолизированных клеток возрастает. Также обращает на себя внимание статистически значимое различие между контрольными показателями ОРЭ в выделенных подгруппах доноров. Причем характер направленности влияния магнитного поля на показатели ОРЭ находится в обратно пропорциональной зависимости от исходных значений ОРЭ: чем выше контрольные показатели, тем выше вероятность стабилизирующего влияния магнитного поля на осмотическую резистентность клеток. И, наоборот, при исходно высокой резистентности инкубация клеток в магнитном поле приводит к росту гемолиза.

Таблица 3. Влияние магнитного поля на ОРЭ крови человека

Доноры	Степень гемолиза клеток, %		Изменение гемолиза, %
	Контроль	Опыт	
Все ($N = 42$)	65,9 ± 19,9	65,4 ± 18,1	-0,5
С повышением ОРЭ ($N = 20$)	75,6 ± 14,4	61,7 ± 16,9*	-13,9
С понижением ОРЭ ($N = 22$)	57,2 ± 20,5**	68,8 ± 18,9	+11,6

*Различия с контролем статистически значимы.

**Различия между подгруппами статистически значимы.

Результаты исследования влияния магнитного поля на механизмы неспецифической резистентности организма оценивали по тесту фагоцитарной активности полиморфно-ядерных лейкоцитов 10 доноров (табл. 4). Как и при оценке эффекта действия магнитного поля на клетки красной крови, влияние поля на фагоцитарную активность лейкоцитов цельной крови также неоднозначно. В четырех случаях имела место тенденция к угнетению ФАЛ, в остальных пробах крови выявлено статистически достоверное увеличение этого показателя. Однако в отличие от данных по эритроцитам направленность влияния магнитного поля на ФАЛ не связана с исходными, контрольными значениями показателя. Отличия полученных здесь результатов от приведенных в п. 1 при равных экспериментальных условиях свидетельствуют о большом значении индивидуальных различий организмов в их реакциях на внешние воздействия.

Таблица 4. Влияние магнитного поля на ФАЛ крови человека

Доноры	Фагоцитарная активность, %		Изменение ФАЛ, %
	контроль	опыт	
Все (N = 10)	57,8 ± 3,55	58,2 ± 5,57	+0,4
С угнетением ФАЛ (N = 4)	57,3 ± 4,27	54,0 ± 6,06**	-3,2
С активацией ФАЛ (N = 6)	58,2 ± 3,37	62,0 ± 1,79*	+3,8

*Различия с контролем статистически значимы.

**Различия между подгруппами статистически значимы.

Показанный полиморфизм клеточных популяций (по реакциям эритроцитов и лейкоцитов на воздействие магнитного поля) может иметь прикладное значение в плане прогнозирования адаптивных реакций, характера течения заболеваний и др.

3. Кровь человека в условиях $H_2 = 60-80 \text{ Э}$; $f_2 = 8 \text{ Гц}$. Исследование проведено на пробах крови 22 доноров. Время инкубации в магнитном поле при 37°C — 1 ч.

Результаты показали, что инкубация суспензии эритроцитов в магнитном поле влияет на свойства мембран этих клеток (табл. 5). В среднем показатель ОРЭ снижается на 4%. Однако в отдельных пробах резистентность в опыте изменяется по-разному: процент гемолиза снижается или повышается. Выявленное разнонаправленное влияние магнитного поля на ОРЭ может, как и в п. 2, с одной стороны, объясняться проявлением индивидуальных особенностей реагирования эритроцитов на магнитное поле. С другой стороны, в поддержании структурно-функциональной целостности эритроцитов в гипотонических средах существенную роль играют поверхностные заряды [17]. При этом рост отрицательного заряда поверхности мембран клеток является фактором, повышающим устойчивость эритроцитов к таким условиям. Увеличение электроположительности поверхности мембран, наоборот, является дестабилизирующим фактором.

Таблица 5. Влияние магнитного поля на функциональную активность изолированных клеток крови человека

Показатели	Контроль	Опыт
Гемолиз, %	51,00 ± 10,52	54,74 ± 10,67
ФАЛ, %	48,80 ± 1,72	44,80 ± 1,06*
МДА, мкмоль/г белка	10,61 ± 0,84	13,33 ± 0,77*
Белок, г/л	176,10 ± 11,50	147,00 ± 9,14*

*Различия с контролем статистически значимы.

Исследование влияния магнитного поля на ФАЛ показало снижение уровня фагоцитоза в опытной группе на 4% (табл. 5). Известно, что магнитные поля действуют на свободные радикалы, протекающие с участием кислорода реакции и др. [18]. Показанное изменение ФАЛ после инкубации клеток в магнитном поле может быть опосредовано влиянием магнитного поля на их функциональную активность [19]. В нашем случае отмечено снижение функциональной активности нейтрофилов. Данные результаты частично противоречат приведенным выше. Среди возможных причин рассогласования наиболее вероятной следует считать работу с различными магнитными полями и различные времена инкубации проб крови в магнитном поле.

Угнетение фагоцитарной активности может быть одной из причин обнаруженного статистически достоверного снижения выхода белка в инкубационную среду (табл. 5). Известно, что процессы и механизмы, обеспечивающие фагоцитоз клеток, отвечают также за деструкцию белковых структур, а следовательно, и за выход протеинов из клеток [16].

Определение концентрации малонового диальдегида после инкубации крови в течение 1 ч в магнитном поле выявило увеличение этого показателя по сравнению с контрольной группой (табл. 4). Липидная пероксидация является очень чувствительной реакцией организма практически на любые воздействия внешней и внутренней среды [20, 21], а всеобщность процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) позволяет отнести его к неспецифическим реакциям, участвующим в адаптации и поддержании гомеостаза организма. Многие факты свидетельствуют о весьма значительной роли ПОЛ в поддержании организма на стационарном уровне и участии его в универсальных реакциях [22]. Увеличение концентрации продукта ПОЛ после воздействия магнитного поля в нашем случае может быть оценено двояко: с одной стороны, оно может свидетельствовать о снижении защитных сил организма [23], с другой — отражать мобилизацию иммунных процессов [24].

Полученные статистически значимые результаты свидетельствуют о явном влиянии использованных в экспериментах переменных магнитных полей на физико-химическое состояние и функциональную активность клеток крови животных и человека. Вместе с тем интерпретация полученных данных и расшифровка механизмов влияния магнитного поля на организмы с учетом индивидуальных особенностей требует проведения дальнейших исследований в этой области. Перспективность таких исследований не вызывает сомнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубров А.П. Геомагнитное поле и жизнь. Л., 1974.
2. Темурьянц Н.А., Владимирский Б.М., Тишкин О.Г. Сверхнизкочастотные электромагнитные сигналы в биологическом мире. Киев, 1992.
3. Холодов Ю.И., Лебедева Н.Н. Реакции нервной системы человека на электромагнитные поля. М., 1992.
4. Плявинь Ю.А., Блум Э.Я. Магнитные свойства и пара- и диамагнитный форец клеток крови при высокоградиентной магнитной сепарации // Магнитная гидродинамика. 1983. № 4. С. 3–14.
5. Хиженков П.К., Билобров В.М., Зинкович И.И., Зяблицев С.В. Жизнедеятельность организмов в инфранизкочастотных магнитных полях. 3. Эмбриогенез млекопитающих // Магнитная гидродинамика. 1994. Т. 30, № 2. С. 209–214.
6. Хиженков П.К., Норейко Б.В., Лепшина С.М., Гуренко Е.Г., Деллалов В.С., Билобров В.М. Жизнедеятельность организмов в инфранизкочастотных магнитных полях. 4. Микобактерии туберкулеза // Магнитная гидродинамика. 1995. Т. 31. № 1-2. С. 93–96.
7. Тодоров И. Клинические лабораторные исследования в педиатрии. София, 1966.
8. Knight J. A., Pieper R K., McClellan J. Specificity of the Thiobarbituric Acid Reaction its Use in Studies of Lipid Peroxidation // Clin. Chem. 1988. Vol. 34. No. 12. P. 2433–2438.
9. Lowry O., Reserwrough K. J., Fars A. A. Protein Measurement with the Pholin Phenol Reagent // J. Biol. Chem. 1951. Vol. 193. No. 1. P. 265–275.
10. Кизилова Н.Н. О влиянии радиального движения эритроцитов на их оседание в трубке во внешнем магнитном поле // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1991. № 5. С. 120–129.
11. Меерсон Ф.З. Феномен адаптационной стабилизации структур и защита сердца // Кардиология. 1990. Т. 30. № 3. С. 6–12.
12. Науменко Е.В. Вигаши М., Поленов А.Л. Онтогенетические и генетико-эволюционные аспекты нейроэндокринной регуляции стресса. Новосибирск, 1990.
13. Сауля А.И., Меерсон Ф.З. Постстрессорные нарушения функции миокарда. Кишинев, 1990.
14. Пигаревский В.Е. Клинико-морфологические тесты оценки функционального состояния нейтрофильных гранулоцитов // Архив патологии. 1987. Вып. 2. С. 77–84.
15. Маянский А.Н. Пазюк Е.А., Макарова Г., Паршакова Р.А., Пикуза О.И. Механизм и диагностические возможности реакции восстановления НСТ нейтрофилами человека // Казанский мед. журн. 1981. Т. 62. № 4. С. 64–68.
16. Маянский А.Н., Макарова Г. Влияние гидрокортизона на функциональную активность нейтрофилов // Бюл. эксперим. биол. и мед. 1989. Т. 58. № 12. С. 730–732.
17. Петренко Ю.М., Владимиров Ю.А. Роль поверхностных зарядов в поддержании осмотической резистентности эритроцитов // Гематология и трансфузиология. 1987. № 10. С. 15–19.

18. *Исаев Ю.А.* Лечение микроэлементами, металлами и минералами. Киев, 1992.
19. *Мирихулава М.Б., Цибадзе А.Д., Барнабишвили Н.О., Цибадзе Д.А., Иванидзе Э.А.* Действие переменного магнитного поля на противовирусную защиту клеток // *Вопр. курортол., физиотерапии и леч. физ-ры.* 1991. № 5. С. 3–5.
20. *Аратанян Э.А.* Влияние адреналина на перекисное окисление липидов у интактных крыс // *Журн. эксперим. и клин. мед.* 1981. Т. 21. № 5. С. 482–487.
21. *Владимиров Ю.А.* Свободнорадикальное окисление липидов и физические свойства липидного слоя биологических мембран // *Биофизика.* 1987. Т. 32. Вып. 5. С. 830–844.
22. *Меерсон Ф.З., Пиенникова М.Г.* Адаптация к стрессорным ситуациям и физическим нагрузкам. М., 1988.
23. *Барабой В. А.* Механизмы стресса и перекисное окисление липидов // *Успехи совр. биол.* 1991. Т. 111. № 6. С. 923–931.
24. *Зінкович І.І., Якубенко О.Д., Турсунова Ю.Д., Зяблицев С.В.* Вміст циклічних нуклеотидів у плазмі крові кроликів при введенні ізадрину // *Физиол. журн.* 1992. Т. 38. № 1. С. 111–114.

Поступила 14.06.2000

Summary

The paper shows the experimental results of alternating magnetic fields H effects with various amplitude, form and frequency on osmotic resistance of erythrocytes (ORE), phagocytic activity of leucocytes (PAL), malonic dialdehyde accumulation (MDA) and albumine exit to the incubative medium. The comparative research of distribution cells forms periferal blood at newborn rats, taking place in the embrional period of development in conditions of action of a magnetic field and control is carried out. The specificity and intraspecific variability of the ORE and PAL characteristics were shown. Under the H effect the albumine exit was noted to decrease, while the MDA level increas.

М.И. Бажал

О ВЛИЯНИИ ПЕРИОДА ПОВТОРЕНИЯ ИМПУЛЬСОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

*Украинский государственный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, Киев-33, 01033, Украина
Département de Génie Chimique, DTAI, Université de Technologie de Compiègne,
B.P. 529-60205 Compiègne Cedex, France*

Как известно, основным внешним проявлением электроплазмолиза является увеличение проницаемости биологических тканей в результате нарушения целостности плазматических клеточных мембран во внешних электрических полях [6]. Анализ библиографических данных показывает увеличение во всем мире интереса к использованию электроплазмолиза в пищевых производствах для повышения ряда технологических показателей, стерилизации продуктов [1, 2], интенсификации процессов извлечения полезных компонентов из растительных тканей (сахара, красителей, пектина и т.п.) [3], интенсификации сушки растительного сырья [4, 5], усовершенствования методов снятия шкурки с плодов и овощей [6], повышения эффективности сокового производства [6, 7] и др.

Современный этап развития процесса электроплазмолиза требует усовершенствования методов электрообработки на основе фундаментального изучения механизмов воздействия электрических полей на такие сложные комплексные клеточные системы, как растительные ткани. В этом направлении проведен ряд успешных исследований, показавших, в частности, что вид применяемого электрического поля может быть важным фактором, влияющим на эффективность электроплазмолиза. Доказывается, что именно импульсная электрообработка является самым эффективным и экономичным методом электроплазмолиза [2].

Проницаемость клеточных мембран может возрастать как непосредственно под действием электрического поля (собственно электроплазмолиз), так и в результате проявления долговременных процессов миграции влаги из поврежденных клеток [8] за счет диффузионных и осмотических механизмов переноса [9]. С другой стороны, имеются многочисленные экспериментальные подтверждения явления ресилинга, т.е. залечивания поврежденных мембран и уменьшения проницаемости клеток, возросшей после электрообработки [10,16]. Очевидно, что результат действия этих противоположных механизмов может определяться соотношением характеристических времен миграции влаги и ресилинга. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния проявления вторичных эффектов на эффективность электрообработки растительных тканей.

С помощью уравнения Эйнштейна–Смолуховского ($\tau_d \sim d_c^2 / (6D)$, где τ_d – постоянная времени процесса миграции влаги, d_c – диаметр клеток, D – коэффициент диффузии) можно показать, что молекулы воды диффундируют на расстояние 10–100 мкм (характерный диапазон размеров клеток плодовоовощного сырья: яблок, свеклы и т.п. [11]) за время порядка 0,02–2 с при $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ([12]). По некоторым экспериментальным данным [13], постоянная времени процесса ресилинга τ_r для клеток растительных тканей может быть порядка 1 с.

Отметим, что приведенные величины τ_d и τ_r имеют ориентировочные значения, так как постоянные времени вторичных процессов характеризуются сложной функциональной зависимостью от напряженности электрического поля и длины импульсов [9].

По данным работ [3, 14], продолжительность электрообработки определяется напряженностью электрического поля E и может быть от миллисекунд ($E > 10 \text{ кВ/см}$) до нескольких секунд ($E < 300 \text{ В/см}$).

Импульсная обработка характеризуется чередованием электрических воздействий (на протяжении каждого импульса) на фоне возможного действия вторичных факторов, степень проявления которых зависит от продолжительности и интенсивности электрообработки. Тогда выявить действие вторичных факторов можно, проводя электрообработку различной продолжительности, но одинаковым количеством импульсов одной длины. Таким образом, методический интерес представляет изучение влияния периодичности повторения импульсов на процесс электроплазмолиза.

В этой работе исследовалось изменение электропроводности яблочной ткани в течение электрообработки образцов прямоугольными монополярными импульсами электрического поля напряженностью 500 и 200 В/см для двух вариантов: от 1 до 15 импульсов длиной $t_i = 1 \text{ мс}$, период повторения импульсов $\Delta t = 60 \text{ с}$ (I вариант) или $\Delta t = 10 \text{ мс}$ (II вариант). Опыты проводились на яблоках сорта Golden Delicious, из срединной части которых вырезались пластинки ткани толщиной 5 мм и диаметром 55 мм. Для электрообработки образцы размещали между двумя плоскими электродами из нержавеющей стали.

Для создания плазмолизирующего поля использовался генератор прямоугольных монополярных импульсов с возможностью регулирования напряжения $u = 0\text{--}1500 \text{ В}$ ($\pm 1 \text{ В}$), длины импульсов $t_i = 10\text{--}1000 \text{ мкс}$ ($\pm 2 \text{ мкс}$), периода повторения импульсов $\Delta t = 1\text{--}100 \text{ мс}$ ($\pm 0,1 \text{ мс}$), количества импульсов $n = 1\text{--}10000$. Максимально допустимое значение тока 15 А. Сопротивление образцов определялось специальной схемой генератора, которая использует измерительные прямоугольные знакопеременные импульсы длиной 10 мс, устраняющие поляризационные эффекты, характерные для биологических объектов. Все показатели процесса электрообработки (параметры импульсного поля, ток каждого импульса i_n , сопротивление образцов) автоматически регистрировались в ASCII-файлах с помощью специально разработанного программного обеспечения (работа в операционной системе Windows 95). Лабораторная электроплазмолизационная установка и программное обеспечение созданы службой Service Electronique Компьенского технологического университета (Франция).

Изменение электропроводности образца определялось соотношением значений текущей электропроводности σ_t к ее начальному значению до электрообработки σ_i . Общий эффект электроплазмолиза оценивался из соотношения

$$e = (\sigma_f - \sigma_i) / (\sigma_{max} - \sigma_i), \quad (1)$$

где σ_{max} – максимально возможное значение электропроводности образцов, достигаемое электрообработкой; σ_f – конечная электропроводность образца.

Допускается, что электропроводность увеличивается линейно после действия каждого импульса, тогда удельный расход энергии можно определить как

$$w = \frac{\sum_{n=1}^{15} \frac{\sigma_n' + \sigma_n''}{2} u^2 t_i}{m}, \quad (2)$$

где σ_n' и σ_n'' – электропроводность образца в начале и в конце n -го импульса соответственно, u – напряжение между электродами, m – масса образца. Тогда эффективность электрообработки определяется соотношением

$$e^* = e/w. \quad (3)$$

Экспериментальные кривые изменения электропроводности образцов на протяжении действия 15 импульсов длиной 1 мс с периодичностью 60 с представлены на рис. 1. В интервале между импульсами могут наблюдаться как увеличение проводимости образцов, так и ее уменьшение (ресилинг) в течение порядка 10 с после прекращения действия импульса. Причем ресилинг в большей степени проявляется при высшей напряженности электрического поля и на стадии развитого электроплазмоллиза (после прохождения 4–5 импульсов).

В некоторых работах [3] отмечается, что подобный ресилингу характер изменения электропроводности ткани также может обуславливаться остаточной поляризацией мембран. Оценим время релаксации заряда мембран $\tau_m = rc$, где r и c – сопротивление и емкость мембраны соответственно. Принимая их значения для целой ткани $C_m = 3,5 \cdot 10^{-3}$ Ф/м², $R_m = 10^5$ Ом·м, толщину мембраны $d_m = 10^{-8}$ м и размер клетки $d_c = 10^{-4}$ м (по данным [15]), получим $\tau_m \sim R_m d_m / d_c^2 C_m d_c^2 \approx 10^{-6}$ с (для плазмоллизированной ткани это время будет еще меньше в связи с уменьшением R_m), что значительно меньше постоянной времени процесса ресилинга. Таким образом, наблюдаемое изменение электропроводности ткани не может объясняться явлениями остаточной поляризации мембран.

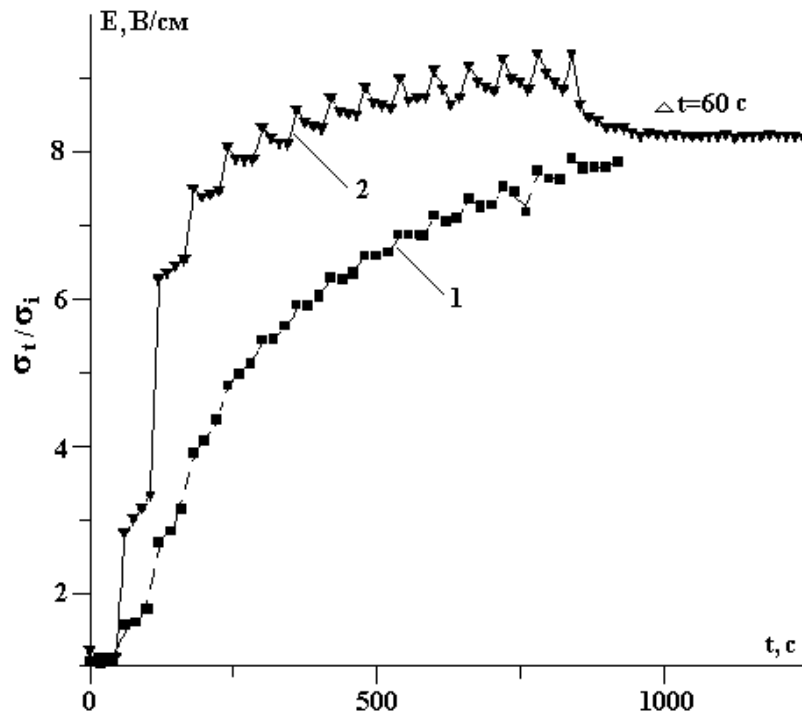


Рис. 1. Кинетика изменения относительной электропроводности образцов при $E = 200$ (1) и 500 (2) В/см для $t_i = 1$ мс, $n = 15$, $\Delta t = 60$ с (I вариант).

Степень влияния какого-либо n -го импульса (эффект импульсного воздействия) на изменение электропроводности образца может определяться выражением

$$e_n = (\sigma_n'' - \sigma_n') / (\sigma_{\max} - \sigma_i), \quad (4)$$

Тогда суммарный эффект импульсного воздействия определится как

$$e_i = \sum e_n. \quad (5)$$

Из анализа данных, представленных на рис. 1, следует, что вторичные процессы могут изменять некоторым образом электропроводность ткани в период паузы между импульсами. Тогда общий эффект электрообработки (уравнение (1)) будет отличаться от суммарного эффекта импульсного воздействия (уравнение (5)), то есть $e_n \neq e_i$. Для характеристики степени проявления вторичных процессов введем понятие индекса электроплазмолиза i_e :

$$i_e = e_i / e_n. \quad (6)$$

Индекс электроплазмолиза свидетельствует о преимущественности проявления того или иного механизма изменения электропроводности растительной ткани в результате ее электроплазмолиза (рис.2): $i_e = 1$ – вторичные процессы полностью отсутствуют или их воздействие взаимно компенсируется; $i_e < 1$ – преобладает механизм миграции влаги; $i_e > 1$ – преобладает механизм ресилинга.

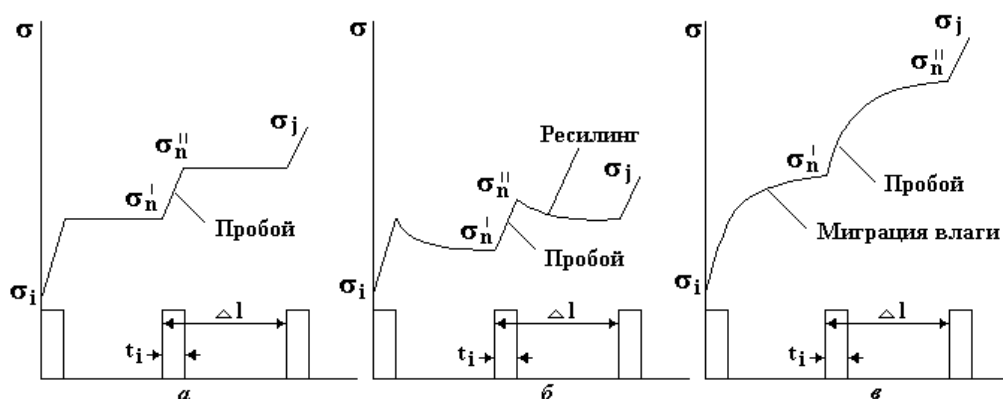


Рис. 2. Влияние электроплазмолиза и вторичных процессов на изменение электропроводности ткани.

Зависимость индекса электроплазмолиза от напряженности электрического поля (II вариант) представлена на рис. 3. Такой характер поведения экспериментальной кривой можно объяснить следующим образом. Напряженность электрического поля $E < 150$ В/см соответствует “мягким” условиям электрообработки, когда степень повреждения клеток незначительна и увеличение электропроводности обусловлено главным образом диффузионной миграцией влаги из клеток поверхности, механически разрушенных ножом в процессе подготовки образцов. Электрическое поле $E \approx 150$ В/см вызывает такой плазмолиз клеток ткани, при котором могут преобладать механизмы как ресилинга, так и миграции влаги, о чем свидетельствует разброс величин i_e в широком диапазоне значений меньше и больше единицы. Дальнейшее увеличение напряженности плазмолизирующего поля соответствует условиям такой интенсивной электрообработки, которая усиливает процессы миграции влаги и, вероятно, уменьшает возможность ресилинга.

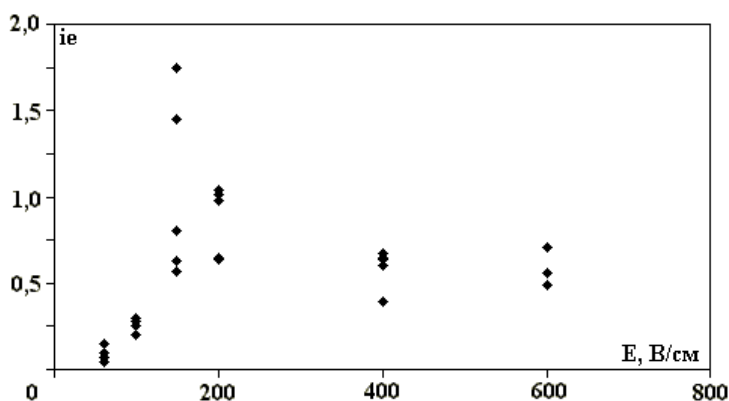


Рис. 3. Зависимость индекса электроплазмолиза от величины напряженности электрического поля.

Экспериментальные кривые изменения электропроводности образцов через 10 с после окончания электрообработки для двух протоколов импульсного поля представлены на рис. 4. Очевидно, что периодичность повторения импульсов Δt существенно влияет на кинетику и степень изменения электропроводности образцов. Это объясняется увеличением влияния вторичных процессов на величину электропроводности с возрастанием Δt (и соответственно продолжительности обработки).

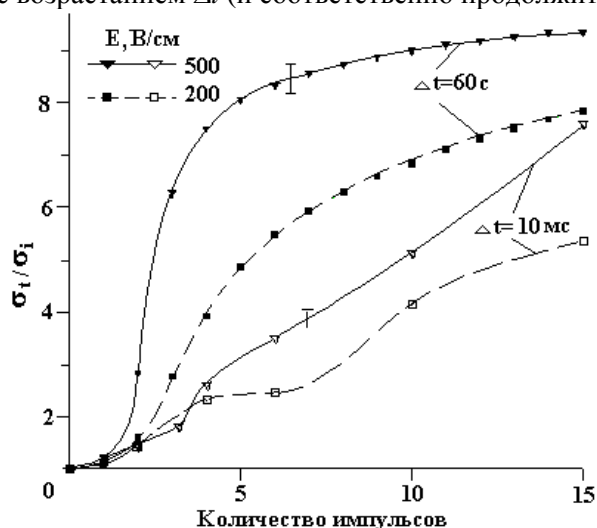


Рис. 4. Относительная электропроводность образцов в зависимости от количества импульсов при $E = 200$ и 500 В/см и двух вариантах обработки: $t_i = 1$ мс, $n = 1-15$, $\Delta t = 60$ с (I вариант), $\Delta t = 10$ мс (II вариант). Величина σ_t/σ_i определялась через 10 с после окончания электрообработки.

Способность яблок к быстрому окислению и потемнению поврежденных участков ткани делает возможным визуализацию результатов электрообработки и позволяет судить о конфигурации и характере электроплазмолиза образца. На рис. 5 представлены изображения приэлектродной поверхности пластинок яблока, обработанных по двум вариантам импульсного поля. Фотографии сделаны через 10 мин после электрообработки. Хорошо видно, что большая периодичность повторения импульсов (60 с) вызывает образование нескольких сильно затемненных сквозных участков пробоя (рис. 5,а), что и обуславливает значительное изменение электропроводности. Участки ткани между темными пятнами остаются практически нетронутыми, о чем свидетельствует сохранение ими первоначального светлого тона. В этом случае можно говорить о незначительной степени плазмолиза ткани, поскольку площадь светлых участков (целых) поверхности существенно больше темных (поврежденных). Наоборот, при использовании импульсов малой периодичности (10 мс) наблюдается относительно меньшее увеличение электропроводности ткани при однородном затемнении всей поверхности образца (рис. 5,б), хотя и меньшей интенсивности, чем отдельные пятна сквозного разрушения в первом случае (рис. 5,а).

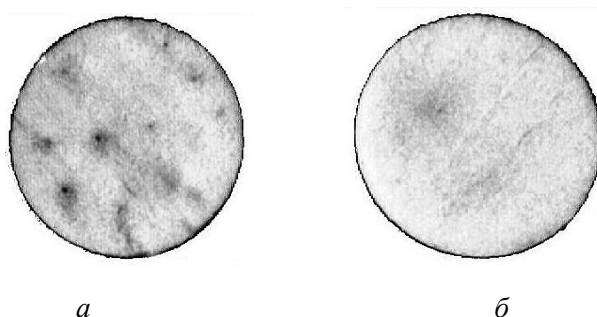


Рис. 5. Визуализация структурных изменений в образцах после импульсной электрообработки при $E = 500$ В/см, $t_i = 1$ мс, $n = 10$ и $\Delta t = 60$ с (а, I вариант), $\Delta t = 10$ мс (б, II вариант).

Такие экспериментальные результаты хорошо подтверждаются данными математического моделирования, проведенного в [9]. Анализ полученных данных позволяет предложить следующий механизм проявления вторичных процессов в ходе электрической обработки растительных тканей (рис. 6). Как известно, механическую прочность клеткам растительной ткани обеспечивает пектат-

целлюлозный каркас клеточных оболочек [11]. Обособленность клеткам придают мембраны, обтягивающие каркас и регулирующие направление, количество и тип проходящих веществ. Пектат-целлюлозный каркас образует пространство между клетками, характеризующееся значительно меньшей электропроводностью, чем внутриклеточная жидкость (сок). Таким образом, проводящие свойства ткани определяются суммарной электропроводностью клеточных оболочек (каркаса и мембран) и сока. Нарушение целостности мембран в ходе электрообработки увеличивает проводимость ткани и создает условия для диффузии влаги в межклеточник. Одновременно с этим может запускаться механизм ресилинга (рис. 6,а). Рассмотрим случай, когда миграция влаги является преобладающей, то есть $\tau_d < \tau_r$. Тогда распространяющийся сок заполняет пространство каркаса и увеличивает проводимость межклеточного пространства (рис. 6,б). Вмешательство механизма ресилинга восстанавливает мембраны и значительно снижает проводимость клеток (рис. 6,в). Таким образом, электропроводность рассмотренной системы определяется интенсивностью проявления вторичных процессов, которая в свою очередь зависит от степени плазмолиза отдельных клеток, то есть степени разрушения их плазматических мембран.

Таким образом, процесс электроплазмолиза может характеризоваться такими параметрами, как степень плазмолиза всей ткани и степень плазмолиза (степень повреждения) отдельных клеток. Под степенью плазмолиза ткани понимается отношение количества затронутых электрообработкой (поврежденных) клеток к общему количеству клеток образца. Степень повреждения отдельных клеток – это отношение площади поверхности пор в мембране к общей площади мембраны клетки.

Анализируя модель, представленную на рис. 6, можно сделать вывод, что электропроводность ткани может неоднозначно зависеть от степени плазмолиза образца. Вышеописанная модель объясняет особенности кинетики электроплазмолиза, представленные на рис. 4. На первом этапе электрообработки происходит разрушение отдельных клеток, из которых начинает мигрировать влага. Если выполняется условие $\tau_d < \Delta t$, то миграционные процессы увеличивают проводимость соседних клеток в течение паузы между импульсами и пробой ткани развивается только на этих участках даже при наличии ресилинга. Это значительно увеличивает проводимость образцов даже при низких затратах энергии, что и определяет высокую эффективность обработки в этих условиях (рис. 7). Однако это обуславливается сильной степенью повреждения клеток только отдельных участков ткани (ее сквозным пробоем), в то время как степень плазмолиза всего образца остается низкой. Таким образом, проявление механизма миграции влаги является негативным фактором. Если же $\tau_d > \Delta t$, то плазмолиз ткани имеет более однородный характер и охватывает большую часть клеток (достигается высокая степень плазмолиза ткани – более 80% [9]). Но электропроводность увеличивается преимущественно только за счет нарушения целостности мембран. Кроме того, в этом случае, видимо, влияние ресилинга усиливается, так как степень повреждения каждой клетки может быть меньше, чем после обработки по первому варианту, когда $\tau_d < \Delta t$. Вследствие этого обстоятельства эффективность обработки по второму несколько слабее при низких энергозатратах, чем по первому, однако с увеличением энергозатрат степень повреждения клеток увеличивается, влияние ресилинга ослабевает и эффективность электрообработки уравнивается для обоих вариантов (рис. 7).

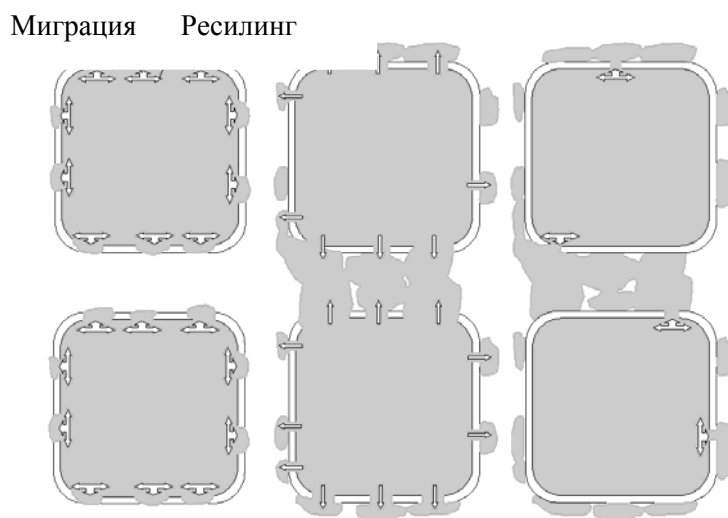


Рис. 6. Воздействие вторичных процессов на структуру ткани.

Как следует из вышеприведенного анализа данных, изменение электропроводности не всегда адекватно отражает степень плазмолиза ткани. Следовательно, может быть поставлена под сомнение корректность применения простого метода электрометрии для оценки степени и эффективности электроплазмолиза растительных тканей.

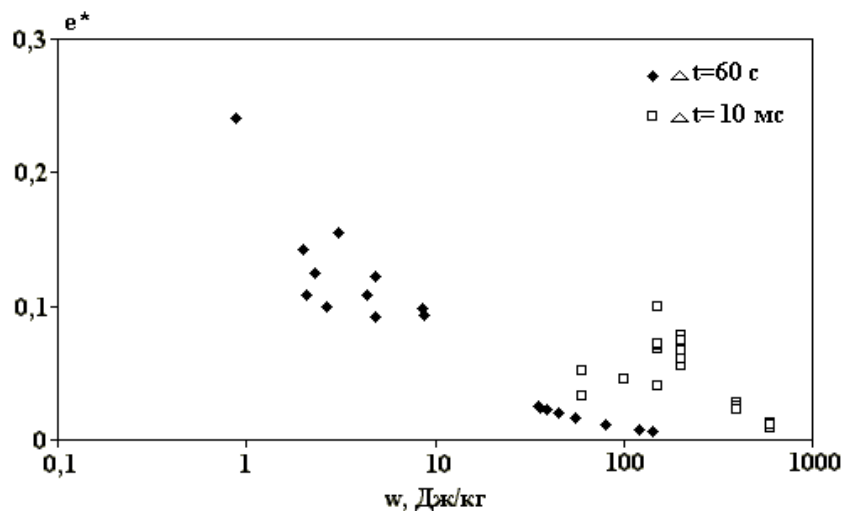


Рис. 7. Зависимость эффективности электрообработки от удельных энергозатрат при $t_i = 1$ мс, $n = 15$, $\Delta t = 60$ с (I вариант), $\Delta t = 10$ мс (II вариант).

Выводы

Доказано, что эффективность процесса электроплазмолиза существенным образом зависит от величины периода повторения импульсов, длящегося свыше 1 с причиной этого может быть проявление действия вторичных процессов, таких как миграция влаги из разрушенных клеток и ресилинг, то есть восстановление поврежденных клеточных мембран. Поскольку каждый из этих процессов характеризуется своей постоянной времени, то степень проявления того или иного механизма в различных условиях электрообработки определяется соотношением характеристических времен вторичных процессов и величиной периода повторения импульсов. Влияние как ресилинга, так и миграции влаги является негативным фактором. Периодичность повторения импульсов должна быть меньше постоянных времени вторичных процессов. Электропроводность ткани в значительной степени определяется конфигурацией пробоя клеточной системы и поэтому не может корректно характеризовать степень плазмолиза образца, которая зависит только от количества поврежденных клеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barbosa-Canovas G.V., Pothakamury U.R. Palou E., Swanson B.G. Nonthermal preservation of foods. New York: Marcek Dekker, 1998. P. 53–72.
2. Knorr D., Geulen M., Grahl T., Sitzmann W. Food application of high electric field pulses // Trends in Food Science & Technology. 1994. № 5. P. 71–75.
3. Гулый И.С., Лебовка Н.И., Манк В.В., Купчик М.П., Бажал М.И., Матвиенко А.Б., Папченко А.Я. Научные и практические принципы электрической обработки пищевых продуктов и материалов. Киев, 1994.
4. Бордиян В.В. Интенсификация сушки растительного сырья электроплазмолизом: Автореф. дис....канд. техн. наук. М., 1991.
5. Knorr D., Angersbach A. Impact of high-intensity electric field pulses on plant membrane permeabilization // Trends in Food Science & Technology. 1998. № 9. P. 185–191.
6. Лазаренко Б.Р., Фурсов С.П., Щеглов Ю.А., Бордиян В.В., Чебану В.Г. Электроплазмолиз. Кишинев, 1977.
7. Vazhal M.I., Vorobiev E.I. Electric treatment of apple cossettes for intensifying juice pressing // J. Sci. Food Agric. 2000. V. 80. P. 1–7.
8. Бажал М.И., Гулый И.С., Купчик М.П., Лебовка Н.И., Манк В.В. Моделирование процессов разрушения биологической ткани при наличии процессов диффузионной миграции влаги // Электронная обработка материалов. 1992. № 2.

9. *Lebovka N.I., Bazhal M.I., Vorobiev E.I.* Correlated percolation patterns in PEF damaged cellular material // Condensed Matter, abstract 0005252 (16/05/2000) URL: <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0005252>
10. *Kinosita K., Tsong T.Y.* Formation and resealing of pores of controlled sizes in human erythrocyte membrane // Nature, 1977. V. 268. P. 438–441.
11. *Aguilera J.M., Stanley D.W.* Microstructural principles of food processing and engineering. Aspen Publishers : Gaithersburg, 1999.
12. *Gekkas V.* Transport phenomena of foods and biological materials. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992.
13. *Knorr D., Heinz V., Angersbach A., Lee D.-U.* Membrane permeabilization and inactivation mechanisms of biological systems by emerging technologies // Proceedings of Eighth International Congress on Engineering and Food, Puebla, Mexico, 9-13 April, 2000, P. 15.
14. *Чебану В.Г.* Повышение эффективности электроплазмолиза растительного сырья: Автореф. дис....канд. техн. наук. Киев., 1987.
15. *Lebovka N.I., Bazhal M.I., Vorobiev E.I.* Simulation and experimental investigation of food material breakage using pulsed electric field treatment // Journal of Food Engineering, 2000. V. 44. № 4. P. 213–223.
16. *Bamett A., Weaver J.C.* Electroporation: a unified, quantitative theory of reversible electrical breakdown and rupture // Bioelectrochem. Bioenerg. 1991. V. 25. P. 163–182.

Поступила 25.09.2000

Summary

The paper shows original experimental data on the pulsed electric field treatment of vegetable tissue. A 5 mm × 55 mm cylindrical slab of apple is taken as a sample the influence of pulse repetition time on the effectiveness of vegetable tissues electroplasmolysis was approved. It was hypothetical opinion that evolution of the vegetable tissue electrodistraction is governed by three key processes: plasmolysis and two secondary processes such as moisture transfer inside the cellular structure and resealing of ruptured cells. As the result, electroplasmolysis index was proposed as an indicator of the effect degree of this secondary processes. In addition, influence of the moisture transfer and resealing on the energy consumption was analyzed.

Д. Тошкович, М.Б. Райкович

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЛАКИРОВАННОЙ БЕЛОЙ ЖЕСТИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

*Сельскохозяйственный факультет, НИИ технологии продовольствия и биохимии
при Белградском университете,
ул. Неманина 6, 11080, г. Белграде-Зенун, Югославия*

Метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) с использованием ЭВМ применяется для определения показателей электрохимического импеданса: значений реальной и мнимой компонент импеданса (Z' и Z''), величин модуля электрохимического импеданса ($|Z|$), при котором значение фазового угла (θ) является результатом непосредственного измерения [1-4]. Данные, полученные подобным образом, определяются для всех выбранных частот от $5 \cdot 10^{-2}$ по $6 \cdot 10^4$ Гц.

Результаты измерения в СЭИ обычно представляются следующим образом:

- как диаграммы импеданса в комплексной плоскости, то есть зависимость $Z'' - Z'$ при каждой из выбранных частот входного сигнала на исследуемом электроде в рамках упомянутого интервала частот – так называемые диаграммы Найквиста (кривые Найквиста);
- как диаграммы в плоскости Боде (диаграмма состояния Боде), в которой первая часть диаграммы представляет зависимость $\log|Z| - \log f$, где f является частотой входного сигнала (Гц), а вторая часть диаграммы представляет зависимость $\theta - \log f$.

Проблема коррозии жестяной тары, наполненной фруктами и овощами, исследовалась рядом авторов. Скорость коррозии при этом определялась различными электрохимическими способами [5–10]. В настоящей статье описано использование метода спектроскопии электрохимического импеданса применительно к исследованию лакированной белой жести, из которой изготавливается консервная тара, наполненная различными пищевыми продуктами. Возможность применения для этих целей СЭИ показана ранее [11-16].

Целью настоящей работы является определение скорости коррозии консервной тары из лакированной белой жести с определенными пищевыми продуктами и использованием метода СЭИ, а именно:

- пастеризованной вишней,
- пастеризованной кашицей (мякотью) абрикоса,
- пастеризованной половинкой сливы,
- стерилизованным горохом.

Использовались образцы из лакированной белой жести, при температуре складирования $35-37^{\circ}\text{C}$, находившиеся в контакте с пищевыми продуктами в течение 36 месяцев.

В работе использована электролитическая ячейка объемом 200 см^3 с неизотермической связью рабочего и электрода сравнения. В качестве исследуемых (рабочих) электродов использованы пластины размером $1 \times 1 \text{ см}$, вырезанные из консервных банок из лакированной белой жести (“Сартид 1913 д.д.” “Белая жесь”, г. Шабач), толщиной $0,26 \text{ мм}$, покрытые слоем олова $8,4/8,4 \text{ г/м}^2$, с нанесением золото-желтого лака $5,2 \text{ г/м}^2$. Емкость (объем) каждой банки соответствовала размерам $\varnothing 153 \times 235 \text{ мм}$.

Жестянки, наполненные пищевыми продуктами соответствующего содержания, были пастеризованы, стерилизованы и складированы на 36 месяцев при температуре складирования 35–37°C.

Вспомогательным электродом ячейки была платиновая сетка (Pt) с диаметром проволоки 0,3 мм. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.).

Электрохимическая ячейка закрывалась и на ней монтировалась пластиковая крышка с отверстиями, через которые подводились трубки для подачи и выхода азота, а также устанавливались платиновый и насыщенный каломельный электроды.

Блок-схема измерительной системы СЭИ изображена на рис. 1.

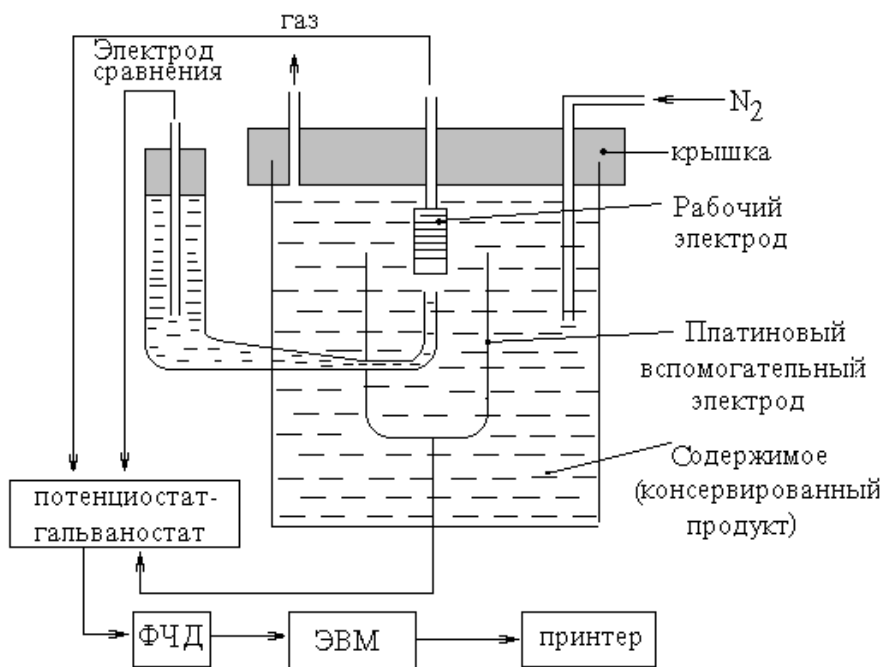


Рис. 1. Блок-схема измерительной системы СЭИ.

Электрохимическая ячейка была связана с прибором для анализа частотного отклика. В этой работе использована установка фирмы Princeton Applied Research (PAR), SAD, модель 5301. Установка для анализа частотного отклика содержала несколько отдельных блоков: генератора входного сигнала (ГВС) для получения синусоидальной волны, частоты которых могли изменяться от $5 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^4$ Гц; потенциостата – гальваностата, модель 273 фирмы PAR, SAD, способного сохранить номинальные свойства при высоких частотах входного сигнала и фазово-чувствительный детектор (ФЧД), модель 5206, сравнивающий входные и выходные синусоидальные волны в измерительной ячейке, в результате чего фиксируется разница в фазовом угле между ними и отношение их максимальных амплитуд. Выходной сигнал регистрировался на X – Y принтере модели 2000 Recorder фирмы Huston Instruments, SAD.

Установка для анализа частотного отклика была связана с ЭВМ IBM PC2 (или Apple IIe), в которой запоминались все данные с помощью программы IDA, а впоследствии осуществлялась комплексная обработка данных измерений, их ввод в выбранный эквивалентный контур и вычисление конечного результата.

В каждом отдельном эксперименте были измерены параметры, определяющие электрохимический импеданс ячейки вместе с системным варьированием частот внутри упомянутого объема. В работе выбран шаг изменения значений частот от 10 точек по декаде частоты – от высших к нижним частотам.

Все опыты проводились в струе чистого азота, который предварительно пропускался через раствор для очистки газа (колонны, наполненные P_2O_5), а затем через колонну с молекулярными ситами объемом $3 \cdot 10^{-10}$ м. Раствор для очистки азота состоял из аммоний-метаванадата (NH_4VO_3), HCl , $3x D_{вод}$, а на дне склянки с этим раствором находилось 25 г амальгамированного цинка чистотой 99,999 [17, 18].

Перед каждым измерением проводилось стабилизирование электрохимической системы в течение одного часа.

Использовались следующие образцы: образец I – контакт с пастеризованной вишней; образец II – контакт с пастеризованной кашецей (мякотью) абрикоса; образец III – контакт с пастеризованной половинкой сливы; образец IV – контакт с стерилизованным горохом. Пастеризованные плоды являются полупереработанными фруктами, подготовленными в виде целого или измельченного плода, консервированными под влиянием температуры.

После нормальной подготовки – вишня (образец I), промыта, косточки были удалены, а жестянки затем наполнены чистой водой. Мякоть абрикоса (образец II) после обычной подготовки бланширована с целью разрушения ферментов, потом плоды были залиты чистой водой. Пастеризование проводилось при температуре 95-100 °С в течение 30 минут. Половинки сливы, (образец III) после обычной подготовки продуктов, включающей мытье, проверку качества, удаление косточек и измельчение плодов, заложены в банки и залиты чистой водой. Пастеризование проведено при температуре 95–100°С в течение 30 минут. Стерилизованный горох, (образец IV) после очередной подготовки бланширован для разрушения ферментов, затем горох был пассирован, при этом удалялись все бесполезные части. Продукты заливали чистой водой с добавкой 0,7–1% NaCl. Пастеризация проводилась при температуре 121 °С в течение 30 мин. Для пастеризованных плодов использовалась герметически закрытая жестяная банка большой емкости (большого объема) вследствие того, что в зависимости от консистенции термообработка может быть затруднена. Поэтому пастеризация проводилась до заполнения банок. Из-за необходимости герметического закрытия продукты упакованы в жестянки большой емкости (большого объема), 5/1 [19–23].

Импеданс является комплексной величиной, поскольку зависит как от параметров коррозионного процесса, так и от омического сопротивления электролита и емкости диффузионного процесса. Сопротивление и величина емкости непосредственно свидетельствуют о качестве защитного слоя (в настоящей работе – лака). Параметр R_p находится в хорошей корреляции со скоростью коррозии, когда используются условия Штерна (M. Stearn) и Гирти (A.L. Geart), то есть когда коррозионный процесс происходит со смешанным контролем в присутствии только одного электродного процесса.

Недостаток метода СЭИ в том, что можно определить только R_p , в то время как параметр B в уравнении Штерна и Гирти:

$$i_{cor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}, \quad (1)$$

необходимо определять другими методами [22, 24, 28].

Если анодный процесс находится при диффузионном контроле, уравнение (1) упрощается:

$$i_{cor} = \frac{b_a}{(2,3 \cdot R_p)}. \quad (2)$$

Альтернативным методом определения коррозионного тока является метод поляризационного сопротивления [25-27].

В присутствии защитного слоя (лака) система становится сложнее, с большим числом электрохимических реакций. Такая система характеризуется емкостными и индуктивными компонентами (параметрами) и ее можно анализировать и измерять методом спектроскопии электрохимического импеданса, что показано в настоящей работе.

Методом СЭИ можно определять тафелевские наклоны b_a и b_c из зависимости $E-\log(1/R_p)$. Цель настоящей работы состояла в определении i_{cor} для вычисления скорости коррозии, что и было сделано, используя равенство $R_f=R_p$ из диаграммы Найквиста.

На рис. 2-6 показаны кривые Найквиста (диаграммы импеданса) реакции в комплексной плоскости при коррозионном потенциале. Из кривых Найквиста, методом “fitting” (фитования) определены падение потенциала в электролите и поляризационное сопротивление реакции. Диффузионное сопротивление анодной поляризации в процессе коррозии предполагалось только как возможность.

Для случая активационно контролируемой реакции и предполагая, что адсорбция отсутствует при равновесном потенциале, эквивалентная электрическая схема электрохимической реакции представляет собой параллельную связь емкости двойного слоя, C_{dl} , Ф/см² и поляризационного сопротивления, R_p , Ω/см², связанных с сопротивлением электролита, R_Ω , Ω/см². Кривая Найквиста (диаграмма импеданса) в комплексной плоскости такой эквивалентной электрической схемы представляет идеальный полукруг. При частотах $f > 0$ реальная часть импеданса стремится к сопротивлению электролита. При низких частотах импеданс определяется импедансом емкости двойного слоя и поляризационным сопротивлением.

Данные поляризационного сопротивления, R_p , для этого случая можно определить из сегмента (отрезка) реальной части импеданса, когда $f \rightarrow 0$, минус омическое сопротивление электролита [29].

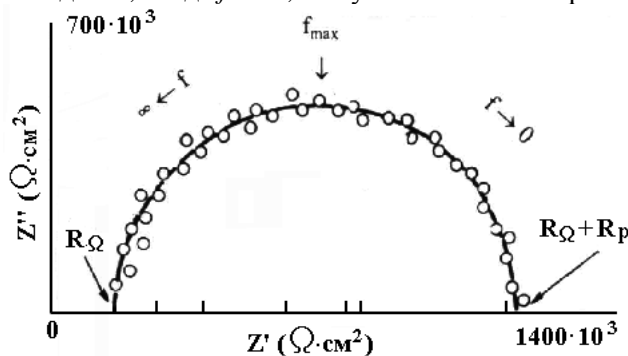


Рис. 2. Кривая Найквиста (диаграмма импеданса) для образца в контакте пастеризованной вишней. (o) – экспериментальные точки; (-) – фит на основе эквивалентной электрической схемы. $R_\Omega = 124k\Omega \cdot cm^2$, $R_\Omega + R_{ct} = 1079k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = 955k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = R_f = R_p$.

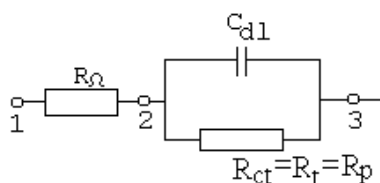


Рис. 3. Эквивалентная схема Армстронга, где R_Ω – омическое сопротивление (сумма сопротивления материала, рабочего электрода и части раствора между рабочим и вспомогательным электродами), C_{dl} – емкость двойного слоя рабочего электрода, $R_{ct} = R_f = R_p$ – сопротивление переноса в реакционном пути рабочего электрода (R_p – поляризационное сопротивление).

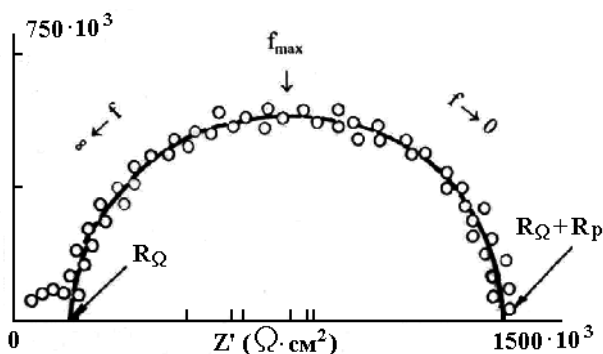


Рис. 4. Кривая Найквиста для образца в контакте с пастеризованной кашцей абрикоса. (o) – экспериментальные точки; (-) – фит на основе эквивалентной электрической схемы. $R_\Omega = 164k\Omega \cdot cm^2$, $R_\Omega + R_{ct} = 1360k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = 1196k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = R_f = R_p$.

На рис.2 изображена кривая Найквиста (диаграмма импеданса), полученная для электрода в контакте с пастеризованной вишней, в то время как рис. 3 представляет собой эквивалентную схему Армстронга (R.D. Armstrong) [3].

Результаты измерения методом СЭИ [4] должны давать эквивалентную схему электрохимической реакции, которая заранее неизвестна для любой реакции [3].

На примере спектров импеданса для образцов с пастеризованной вишней объясним метод, которым можно найти параметр, необходимый для вычисления коррозионного тока i_{cor} . Из рис. 2, на котором изображена кривая Найквиста, можно видеть, что эта кривая представляет собой отношение мнимого и реального значения импеданса. Соотношение мнимого и реального импеданса составляет всегда 1:2.

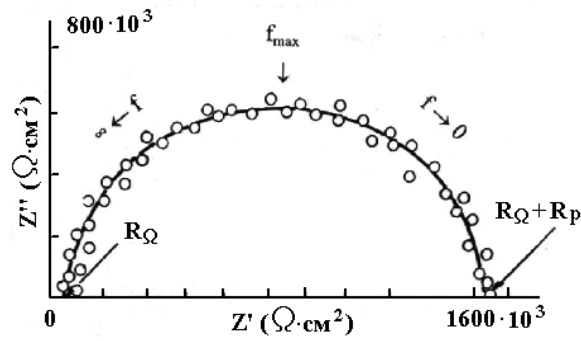


Рис. 5. Кривая Найквиста для образца в контакте с пастеризованной сливой. (o) – экспериментальные точки; (-) – фит на основе эквивалентной электрической схемы. $R_{\Omega} = 47k\Omega \cdot cm^2$, $R_{\Omega} + R_{ct} = 1453k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = 1406k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = R_f = R_p$.

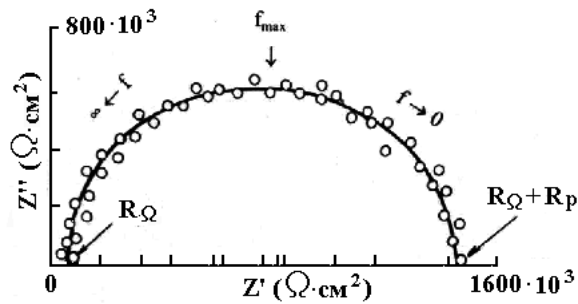


Рис. 6. Кривая Найквиста для образца в контакте с стерилизованным горохом. (o) – экспериментальные точки; (-) – фит на основе эквивалентной электрической схемы. $R_{\Omega} = 45k\Omega \cdot cm^2$, $R_{\Omega} + R_{ct} = 1542,1k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = 1497,1k\Omega \cdot cm^2$, $R_{ct} = R_f = R_p$.

Кривые на рис. 2–6 показывают, что отклик является почти идеальным полукругом, а следовательно, речь идет о классическом эквивалентном контуре (рис. 3). Тогда диаметр полукруга представляет собой емкостное сопротивление R_{ct} , которое по существу является фарадеевским сопротивлением R_f ($R_{ct} = R_f = R_p$), из которого вычисляется ток коррозии i_{cor} (уравнение 6).

Из эквивалентной схемы Армстронга (рис. 3) видно, что в случае $f \rightarrow 0$ (когда между точками 2 и 3 существует короткое замыкание), $Z = R_{\Omega}$. Когда $f=0$, тогда $Z = R_{ct} = R_p$. Максимальное значение реактивной силы импеданса Z будет в случае

$$I_m \cdot Z = \frac{R_p - R_{\Omega}}{2}, \quad (3)$$

и тогда

$$f = \frac{1}{(R_p - R_{\Omega})} \cdot c_t, \quad (4)$$

вследствие того, что

$$R_f = \frac{n \cdot F}{R \cdot T \cdot i_{cor}}, \quad (5)$$

где n – число электронов, участвующих в коррозионной реакции; i_{cor} – плотность коррозионного тока (A/cm^2); F – константа Фарадея (96847 Кл/моль или 26,8 А·час/моль); T – температура; R_f – температура; R_f – фарадеевское сопротивление ($k\Omega \cdot cm^2$); ($R_{ct} = R_f = R_p$ – поляризационное сопротивление).

Очевидно, что

$$i_{cor} = \frac{n \cdot F}{R_p \cdot R \cdot T}. \quad (6)$$

Введением значения $R_{ct} = R_f = R_p$, из кривой Найквиста в уравнение (6), получаем i_{cor} . Скорость коррозии вычисляется следующим образом:

$$\frac{m}{s \cdot \tau} = \frac{M}{n \cdot F} \cdot i_{cor}, \text{ или } \frac{m}{\rho \cdot s \cdot \tau} = \frac{M}{\rho \cdot n \cdot F} \cdot i_{cor} \text{ [см/ч]} \rightarrow \text{[мм/год]}, \quad (7)$$

где m – масса, ρ – плотность корродирующей белой жести, (для олова 7,285 г/см³); i_{cor} – плотность коррозионного тока (А/см²), M – молярная масса олова (118,7); F – константа Фарадея; s – площадь поверхности (м²); τ – время (час).

Подобным образом были вычислены параметры для всех исследованных образцов. В таблице представлены параметры коррозии, полученные методом СЭИ.

Значения плотности коррозионного тока и скорости коррозии, вычисленные методом СЭИ

Образец	$R_f=R_p$, кΩ·см ²	i_{cor} , А/см ²	Скорость коррозии, мм/год
Пастеризованная вишня	955,2	$2,68 \cdot 10^{-8}$	$7,13 \cdot 10^{-4}$
Пастеризованная каша (мякоть) абрикоса	1196,3	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$5,69 \cdot 10^{-4}$
Пастеризованная половинка сливы	1406,6	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$
Стерилизованный горох	1497,1	$1,71 \cdot 10^{-8}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$

Коррозионные параметры методом СЭИ можно определить из кривых Найквиста или из диаграмм состояния Боде.

В настоящей работе использованы данные из кривых Найквиста, поскольку таким способом получается более точный полукруг точек, что же касается диаграммы состояния Боде, полученный полукруг чаще используется при наличии более сложных процессов и тогда, когда имеет место сопротивление, обусловленное диффузионным током в области низких частот.

Из кривых Найквиста нельзя определить значения сопротивления в порах (R_{p_0}) и емкости пленки (C_c) с целью определения проницаемости по уравнению

$$\varepsilon_r = \frac{d \cdot c}{|\varepsilon| \cdot s}, \quad (8)$$

в котором ε_r – относительная проницаемость; d – толщина пленки; c – емкость пленки; $|\varepsilon|$ – абсолютная проницаемость; s – поверхность исследованного электрода.

Емкость двойного слоя определяется

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi \cdot f_{max} \cdot R_f}. \quad (9)$$

Для вычисления сопротивления пор (R_{p_0}) емкости пленки (C_c), а также относительной проницаемости (ε_r) необходимо использовать данные при пробое пленки (лака) коррозией. В этом случае диаграмма Найквиста сложнее (два полукруга) (рис. 7), а эквивалентный контур Армстронга более сложный, чем классический, представленный на рис. 3.

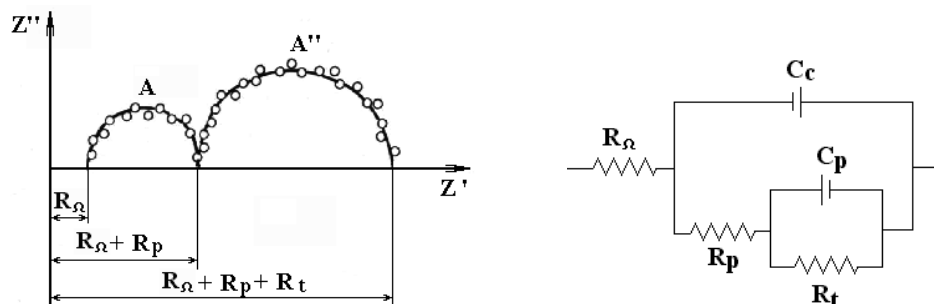


Рис. 7. Кривая Найквиста и соответствующий ей эквивалентный контур Армстронга в случае пробоя защитного слоя для жестянок из белой жести. (o) – экспериментальные точки; (-) – фит на основе эквивалентной электрической схемы.

В этом случае сопротивление в порах (R_{p_0}) равно диаметру первого полукруга, а емкость пленки вычисляется по формуле

$$C_c = \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max} \cdot R_{p_0}}, \quad (10)$$

где C_c – емкость пленки; f_{\max} – частота на поверхности пленки (точка A , рис. 7); (R_{p_0}) – сопротивление в порах.

На основании результатов исследования коррозионного сопротивления образцов, сделанных из лакированной белой жести, находящихся в контакте различным содержимым видно, что образцы с пастеризованной вишней подвержены большей коррозии; в меньшей степени образцы с пастеризованной массой абрикоса (мякоть), затем образцы с пастеризованной половинкой сливы. Наибольшая коррозионная стойкость достигается на образцах в контакте со стерилизованным горохом (горошком), скорость коррозии которых наиболее низкая.

Выводы

1. Показано, что метод СЭИ можно использовать для определения коррозионной стойкости консервной тары, однако только для таких случаев, для которых можно предложить адекватные конфигурации эквивалентного контура Армстронга, а следовательно, удовлетворительно проинтерпретировать результаты измерений.

2. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что нет пробоя пор коррозией (отсутствие двух полукругов). На некоторых образцах можно фиксировать два полукруга, но первый из них очень мал и неправильной формы, так что его нужно было бы корректировать, а расчеты, сделанные с подобного рода корректированным и данными могут дать недостоверные результаты.

3. Полученные результаты показали, что в течение складирования (36 месяцев) скорость коррозии имеет порядок величины 10^{-4} мм/год, что значительно меньше допустимого значения (до 0,12 мм/год).

4. Показано, что жестяная тара из лакированной белой жести, выпущенная на заводе “Сартид 1913” (“Белая жесь”, г. Шабач) является безопасной для сохранения питательных продуктов в течение многолетнего периода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Понових М.М.* Утицај температуре на брзину електрохемијске реакције издвајања водоника. Београд, Технолошко-металуршки факултет, 1997.
2. *Šepa D.* In Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 29. Ed., J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. Write. New York, Publ. Plenum Press, 1996.
3. *Armstrong R.D., Henderson M.* // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 39. P. 81.
4. *Понових М., Шена Д., Крстајух Н.* Утицај температуре на електрохемијску реакцију издвајања водоника на никлу // Заштити материјала. 1999. В. 40. Н. 1. С. 1–5.
5. *Mahadeviah M., Eipeson W.E., Balakrishnan K., Sartry L.W.* Application of Polarization Technique for Studying the Corrosion Behaviour of Tinsplate with Some Fruit Products // J. Food Science Technol. 1975. V. 13. N. 5. P. 234–237.
6. *Kleniewski A.* Polarization Resistance Measurements AC a Guide to the Performance of Lacquered Tinsplate // Brit. Corr. J. 1975. V. 10.
7. *Albu-Yaron A., Berthelin N., Chisten J.M., Bagetty J.* Attentative Evaluation of the Potentiokinetic polarization Technique in Studies of Localized Corrosion of Lacquered Tinsplate // J. Food Technol. 1979. V. 14. P. 9–19.
8. *Catala R., Cabanes J.M.* Application de techniques de polarization en el estudio de la inhibicion dela corrosion de la hojalata. III Congreso de quimica (quimica agricola y alimentaria), Anque, Sevilla, Febr. 1980.
9. *Catala R., Cabanes J.M.* Aplicacion de Tecnicas Electroquimicas para el estudio de los problems de Corrosion de Los Envases de Hojalata // Ref. Agroquim. Technol. Aliment. 1981. V. 21. N. 3. P. 341–352.
10. *Passy M., Mannheim C.* Evaluation of Interaction of Lacquer Coated Cans with Foods by Electrochemical and Other Methods // Brit. Corr. J. 1982. V. 1 N. 11. P. 92.
11. *Gabrieli G.* Identifikation of Electrochemical Processes by Frequencu Response Analysis. Centre national de la recherche scientifique, September, 1980.

12. *Mansfeld F., Kending M.W., Tsai.* Recordine and Analysis of AC Impedance, Data for Corrosion Studies II Sypermental Aproval and Results // *Corrosion*. 1982. V.38. N.11. P. 570–579.
13. *Mansfeld F.* Recording and Analysis of AC Impedanca Data for Corrosion Studies. I Bockeround and Methods of Analysis // *Corrosion*. 1982. V.35. N.5. P. 301–307.
14. *Gerisola G., Braggio E., Bonora P.L., De Anna P.L.* Metodi Electrochimici di Misura Delle proprieta protetive di rive stimenti Organici // *Piture e Vernici*. 1983. V.10. P. 48–50.
15. *Massini R., Montanari A., Spezzano P.* Valutazione della resistenza alla Corrosione dela banda stagnata mediante misure Elevrochimiche // *Ind.Couserve*. 1981. V.56. P. 267–271.
16. *Massini R.* AC Electrochemical Test for Measuring Tinsplate Corrosion Rate in Aqueos Food Media. 1st International Tinsplate Conference, London, 5-8. Oct., 1976. 260–20/6.
17. *Trasatti S.* Advances in Electrochemical Science and Engineering. Vol. 2. Ed. H. Gurischu, C.W. Tobias, New York, Publ. VCH Publishers Inc., 1992.
18. *Trasatti S.* // *J. Electroanal. Chem*. 1971. V.33. P. 351.
19. *Нукетух-Алексух Г.* Технологија воћа и поврћа. Београд-Земун: Пољопривредни факултетно 1994.
20. *Тхирух Д., Вујчух Б., Брајух Ж.* Приручник за контролу квалитета сировина и производа од воћа и порћа. Нови Сад: Технолошки факултет. 1975.
21. *Бергант С.* Приручник о контроли лименки за конзервисање воћа, поврћа. 1975.
22. *Тошкових Д., Рајкових М.Б., Лачњевац Ч.* Одрешивање корозионих својстава нелакираног белог лима електрохемијском поларизационом методом ради његове примене у прехранбеној индустрији. Део 1. Мерење корозионих својстава конзерви напуњених пастеризованом вишњом и кашом кајсије // *Заштита материјала*. 1999. В. 40. Н. 2. С. 13–18.
23. *Тошкових Д., Рајкових М.Б., Лачњевац Ч.* Одрешивање корозионих својстава нелакираног белог лима електрохемијском поларизационом методом. Део 2. Мерење корозионих својстава конзерви напуњених пастеризованом полутком шљиве и стерелисаним грашком // 1999. В. 40. Н. 3. С. 1–4.
24. *Метикош-Хуковић М.* // *Заштита материјала*. 1986. Н. 27. С. 1.
25. *Stern M., Geart A.L.* // *J. Electrochem. Soc.* 1955. N. 102. P.
26. *Mansfeld F.* // *Corrosion*. 1973. N. 29. P. 397.
27. *Дражух Д.М.Д., Ваичух В.* // *Хемијска индустрија*. 1985. В. 39. С. 1.
28. *Stern M., Geart A.L.* // *J. Electrochem. Soc.* 1955. N. 102.
29. *Mansfeld F.* // *Corrosion*. 1973. N. 29. P. 397.
30. *Mansfeld F.* // *Corr.Sci.* 1988. N. 12. P. 856.

Поступила 18.04.2000

Summary

Until now method of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has not been used in our country for studying the corrosion of tins filled with suitable food industry products. This paper demonstrates the application of the method of EIS in analyzing lacquered tinsplate used for making tins, that were filled with different food industry products. The results of the examination conducted in the research have shown that there is no pore penetrations caused by corrosion. The obtained results have displayed that during storage for 36 months the corrosion rate is of the value of 10^{-4} mm/year which is considerably less than the allowed value of 0,12 mm/year.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

*Институт физики Академии наук,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан*

Содержание газообразующих примесей в чистых и особо чистых материалах колеблется от 10^{-2} до 10^{-6} % и являются в основном следствием сильного влияния окружающей среды. Определение этих примесей традиционными активационными методами, обладающими достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-5} – 10^{-7} %) требуют уникального оборудования. Известны физические методы для определения примесей в твердых веществах без использования сложных операций подготовки пробы, позволяющие сократить перечень и время аналитических исследований [1–3]. Интенсивно развиваются методы элементного масс–спектрометрического анализа, создаются принципиально новые приборы с высокими аналитическими характеристиками, совершенствуются методики анализа, как природных объектов, так и технических материалов. Одним из таких методов анализа примесей, адсорбированных на поверхности твердого вещества, является масс–спектрометрия с искровым источником ионов. Основы этого метода достаточно хорошо разработаны [4, 5]. Ряд работ посвящен исследованию процессов образования ионов в искровых источниках [6, 7]. С помощью квазиравновесной модели образования ионов [7] показано, что коэффициент относительной чувствительности зависит как от энергии атомизации, так и от первого потенциала ионизации определяемого элемента.

Работы в этом направлении ведутся постоянно, и необходимость в них обусловлена интенсивным развитием лазерной масс–спектрометрии.

Цель настоящей работы – более детальное исследование возможности вакуумного искрового разряда для определения состава примесей в твердых объектах, распределения их по поверхности и объему.

Эксперименты проводились на установке, представленной на рис. 1.

Образцы из чистого титана и вольфрама размерами 10 – 10 мм², травленные смесью чистых кислот и отполированные до зеркального блеска, устанавливались на электроде–держателе, который был закреплен на плунжере, имеющем возможность перемещать образец малыми шагами (по 10 – 20 мкм) с помощью микровинта. Вторым электродом служил заостренный алюминиевый стержень.

Электроды соединены со второй обмоткой высокочастотного трансформатора через RC – цепочку, а на первичную обмотку трансформатора подавалось напряжение от генератора высокой частоты. Искровой разряд происходил при достижении пробивного напряжения на электродах ($U_{пр}$), соответствующего данному межэлектродному расстоянию.

Положение электрода–держателя регулировалось с помощью плунжера таким образом, чтобы обеспечить максимальный отбор ионов из области разрядного промежутка. Это достигалось обычно при угле между нормалью к поверхности образца и оптической осью ионно–оптической системы источника ионов, не превышающем 45 угловых градусов.

Давление в установке на протяжении всего эксперимента поддерживалось постоянным: $p < 3 \cdot 10^{-4}$ Па. Анализатором ионов служил времяпролетный масс–спектрометр с аксиально симметричным электрическим полем. Разрешающая способность анализатора $R = 200$, коэффициент пропускания $0,3$.

На рис. 2 представлен типичный массовый спектр при последовательном воздействии искрового разряда на поверхность образца (T_1).

Как видно из рис. 2, при первом акте разряда спектр состоит из большого числа пиков, наиболее явно соответствующих O, C, N, Na, S, K и Ti (рис. 2,а). После второго импульса разряда количество ионов почти сохраняется, при этом наблюдается рост отдельных пиков, в частности O, C, N и

Ti (рис. 2,б). При третьем и четвертом актах разряда число массовых пиков заметно уменьшается, и в спектре доминируют ионы O, C и Ti (рис. 2,в,г).

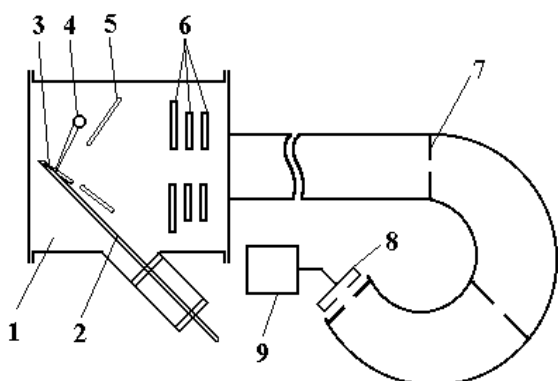


Рис. 1. Экспериментальная установка:
1 – источник ионов; 2 – держатель;
3 – образец; 4 – антиэлектрод; 5 – отража-
тельный электрод; 6 – фокусирующие
электроды; 7 – диафрагмы; 8 – детектор
ионов; 9 – регистрирующее устройство.

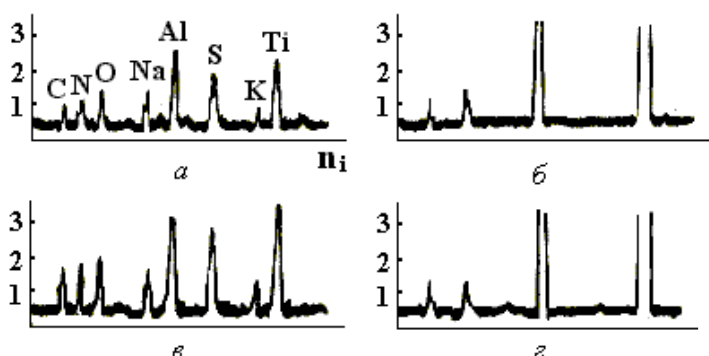


Рис.2. Масс-спектрограммы.

Состав массового спектра при первых импульсах и исчезновении некоторых пиков при последующих (свыше 5) свидетельствует об адсорбции на поверхности металла атмосферных газов в процессе подготовки пробы на глубины, не превышающие 3-5 мкм. Установившиеся спектры соответствуют составу примесей в “чистом” титане. Относительную концентрацию этих примесей рассчитывали как отношение суммарного числа ионов, образующих массовый пик C^{12+} к числу ионов пика, соответствующего Ti^+ на глубине 15-20 мкм (после 10-12 импульсов разряда), она соответствовала $6 \cdot 10^{-3} \%$ для титана, $7,5 \cdot 10^{-4} \%$ для вольфрама.

Картина почти не меняется с передвижением образца относительно противоэлектрода и после 8-10 актов искры массовый спектр состоит из C, N и Ti.

Повторяя эксперименты, с чистым вольфрамом W наблюдается аналогичная картина. В этом случае “установившийся” массовый спектр наблюдается после пятого акта искрового разряда.

Исследование геометрии поражения разрядом участков образца (кратеров) с помощью микроинтерферометра МИИ-4 показали, что диаметр D и глубина h этих кратеров зависят от пробивного напряжения. Эти исследования дали возможность установить корреляцию между количеством последовательных разрядов N и $U_{пр}$. Иными словами, установившийся массовый спектр элементов примесей образца можно получить либо количеством актов разряда, либо выбирая $U_{пр}$. Многочисленные эксперименты, проведенные различными образцами, подтвердили наличие такой корреляции. Изменение полярности подаваемого на электроды напряжения не внесло существенных изменений в общую картину массовых пиков. Это свидетельствует о том, что при пробое разрядного промежутка на обоих электродах выделяется одинаковая энергия.

Были проведены исследования массового спектра в зависимости от длительности импульса. Оказалось, что длительность импульса искрового разряда приводит к увеличению токов на выходе источника ионов и на входе в анализатор. Так, например, токи, измеренные с помощью цилиндрического коллектора с малоиндуктивной омической нагрузкой, расположенного на выходе источника показали, что при $\tau \approx 10^{-8}$ с ионный ток не превышал 85 мА, а при $\tau \leq 10^{-7}$ с он увеличивается до 200 мА. Тенденция увеличения тока на отражательном электроде наблюдается (в обратной полярности) независимо от количества актов искрового разряда. Это сопровождается увеличением площади массовых пиков, что свидетельствует об увеличении ионов, регистрируемых анализатором; увеличение τ менее чем в 10 раз сопровождается увеличением площади массовых пиков, соответствующих Ti, W или Al, около двух раз при установившемся спектре (после 10 импульсов).

Наблюдавшееся увеличение ионов, по-видимому, можно объяснить либо недостаточностью времени разряда при $\tau \leq 10^{-8}$ с для точной ионизации атомов испаренного вещества, либо тем, что за это время атомы не успевают попадать в область повышенной плотности энергии разряда, так как скорость вылета испаренного вещества не превышает 10^5 см/с [8].

Таким образом, послойное исследование поверхности твердых тел с помощью искрового масс-спектрометра показало, что основные элементы находятся на поверхностном слое толщиной 10-12 мкм, что свидетельствует об адсорбции газов окружающей среды. Рост пробивного напряжения при прочих равных условиях эксперимента равносильно увеличению числа актов разряда. Рост длительности импульса разряда приводит к увеличению как площади, так и количества массовых пиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калябин И.А.* Физические методы анализа в электронной технике // Технология производства и оборудование. 1979. № 16.
2. *Бедилев М.Р., Сатыбалдыев Т.Б., Цай.Т.Г.* // Журнал аналитической химии. 1991. № 9. Т. 46. С. 1742–1745.
3. *Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Шмонин П.А.*//Журнал аналитической химии.1998. № 1. Т. 53. С. 38–40.
4. *Рамендик Г.И.* // Журнал аналитической химии. 1983. № 11. Т. 38. С. 2036–2039.
5. *Чупахин М.С.* Зондовые методы в искровой масс-спектрометрии. М., 1985.
6. *Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И.* Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., 1972.
7. *Борискин А.И., Брюханов А.С., Быковский Ю.А.*//Квантовая электроника.1983. № 7. Т. 10. С.1348–1351.
8. *Быковский Ю.А., Неволин В.Н.* Лазерная масс-спектрометрия. М., 1985.

Поступила 24.04.2000

Summary

In submitted paper detailed research of ability of the vacuum spark discharge for analysis of impurities' structure in the solid materials, its distribution on a surface and volume is carried out. Is established, that basic impurities are located within the surface layer by thickness of (10–12) micron, that pointes to the adsorption of gases from environment.

С.В. Бордусов

МАЛОГАБАРИТНАЯ СВЧ-ПЛАЗМЕННАЯ УСТАНОВКА С РЕЗОНАТОРОМ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

СВЧ-разряд пониженного и низкого диапазона давлений находит все более широкое применение в технологии обработки материалов и нанесения пленок и покрытий [1–3]. Это обусловлено высокой концентрацией заряженных и химически активных частиц в плазме СВЧ-разряда, отсутствием электродов, загрязняющих плазму продуктами ионного распыления и химического разрушения, относительной простотой устройств генерации СВЧ-мощности. Однако развитие микроволновой плазменной техники и технологии сдерживается отсутствием промышленных общедоступных СВЧ-плазменных установок, дефицитностью многих элементов и устройств СВЧ-генераторных приборов, модуляторов, циркуляторов, согласованных нагрузок и т.п. Кроме того, при создании СВЧ-технологического оборудования необходимо правильно конструировать и изготавливать тракты передачи СВЧ-мощности, обеспечивающие выполнение требований безопасной эксплуатации техники, использующей микроволновое излучение.

© Бордусов С.В., Электронная обработка материалов, 2001, № 1, С. 74–76.

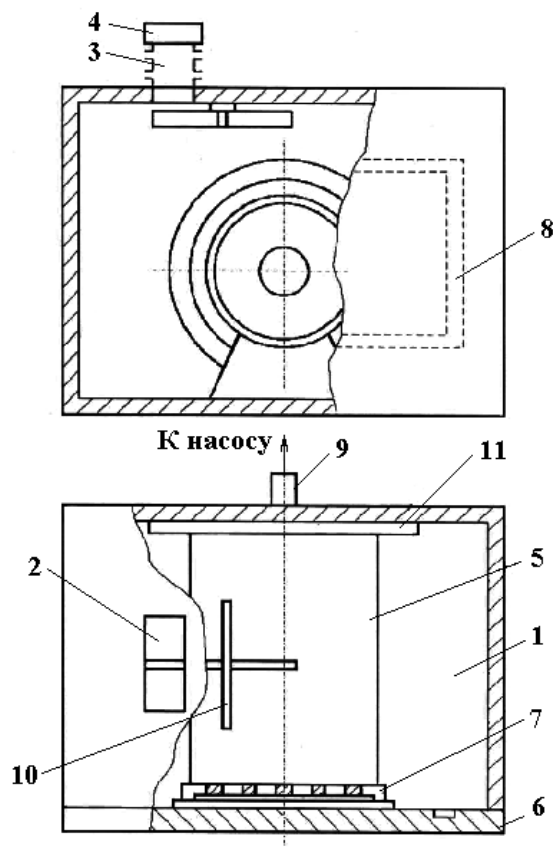
Многие проблемы при создании СВЧ-плазменных источников легко решаются, если использовать в качестве базового модуля бытовые микроволновые печи. Эти устройства представляют собой практически готовый узел генерации и транспортировки СВЧ-мощности, в котором выполнены все требования по технике безопасности. Генератором СВЧ-энергии служит магнетрон, имеющий высокую долговечность и обладающий высокой надежностью в работе. В конструкцию микроволновой печи входит также источник питания магнетрона.

Известны работы, в которых микроволновые печи использовались как база для создания установок плазмохимической обработки [4] и ионно-плазменных источников [5].

В Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники разработана и успешно эксплуатируется в течение ряда лет малогабаритная СВЧ-плазменная установка, созданная на базе микроволновой печи "Электроника".

Конструктивно установка выполнена в виде переносного блока настольного типа.

Схематическое изображение разрядного узла установки показано на рисунке.



Плазменное разрядное устройство резонаторного типа: 1 – прямоугольный резонатор; 2 – отверстие связи; 3 – волноводный тракт; 4 – генератор электромагнитных колебаний; 5 – реактор; 6 – дверца; 7 – крышка реактора; 8 – дроссельные канавки; 9 – выходной патрубок; 10 – диссектор; 11 – фланец.

На лицевой панели установки расположены органы управления и контроля, вакуумметр 13 ВТЗ-003 и дверца 6, являющаяся стенкой резонатора 1, с размещенным на нем магнетроном 4 типа М-105 и установленным перпендикулярно дверце реактором 5, выполненным из кварцевой трубы $\varnothing 200$ мм и длиной 350 мм. В верхней стенке резонатора имеется отверстие связи 2 для ввода в него электромагнитной энергии. С целью получения достаточно равномерного распределения электромагнитного поля по объему резонатора напротив окна связи установлен диссектор 10, представляющий собой вращающуюся крыльчатку с определенным профилем лопастей. Задняя часть реактора закрыта фланцем 11, соединяемым через патрубок 9 с вакуумным насосом. В выходном патрубке вмонтировано крепление для установки теплового манометрического преобразователя ПМТ-6-3 вакуумметра. Во фланце предусмотрено отверстие для крепления вращающегося барабана – подложкодержателя.

Дверца б имеет хороший электрический контакт с корпусом резонатора за счет использования гибких контактных элементов.

Внутри установки размещено также электрооборудование с системой управления и защиты, предназначенное для обеспечения работы магнетрона и устранения возможности облучения при неправильной эксплуатации.

Установка может использоваться на операциях очистки подложек, удаления фоторезистивных покрытий, лаков и мастик, плазмохимического осаждения пленок, модификации поверхности материалов, деталей и узлов сложной формы.

Основные технические характеристики:

– количество одновременно обрабатываемых пластин $\varnothing 100$ мм – 20 штук, $\varnothing 150$ мм – 15 штук, 60×48 мм² – 25 штук;

– производительность на операции удаления фоторезиста для пластин $\varnothing 100$ мм – не менее 80 пластин/ч;

– диапазон рабочих давлений 10–1000 Па;

– рабочая частота $f=2,45$ ГГц;

– количество газовых магистралей – 2;

– потребляемая мощность – не более 1500 Вт.

Габаритные размеры установки (60×48×58) см³.

Установка может работать в двух вариантах:

1. С системой перемещения подложек в процессе обработки.

2. С установкой подложек в неподвижные кварцевые кассеты.

За счет высокого коэффициента преобразования СВЧ-энергии в газовом разряде энергоемкость обработки в пересчете на одну пластину $\varnothing 100$ мм в 3 раза меньше, при одновременном повышении скорости удаления фоторезистивных маскирующих слоев в 2–3 раза по сравнению с промышленной установкой “Плазма-600Т”.

Эксплуатационные характеристики – простота и надежность работы установки, легкость управления – позволяют работать на установке обслуживающему персоналу низкой квалификации.

Социально-экономический эффект от ее использования состоит в организации высокоэффективных, неэнергоемких, ресурсосберегающих процессов, обеспечивающих повышение производительности труда, экономию электроэнергии, уменьшение площадей под оборудование и улучшение качества обработки изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин Б.С., Киров В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М., 1987.
2. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М., 1989.
3. Гуляев Ю.В., Яфаров В.К. Микроволновое ЭЦР вакуумно-плазменное воздействие на конденсированные среды в микроэлектронике (физика процессов, оборудование, технология) // Зарубежн. электрон. техн. 1997. № 1. С. 77–120.
4. Патент № 4804431 США, МКИ⁴ C23F1/02. СВЧ-установка плазменного травления и способ травления.
5. Кузьмичев А.И. Ионно-плазменные источники на базе микроволновых печей // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 5. С. 176–180.

Поступила 16.08.2000

Summary

Constructive peculiarities and technical characteristics of multifunctional small-dimensional plasma unit for material treatment are given. The unit is intended for rough plasmachemical treatment of microelectronic, electronic, optic, etc. devices. For example, the unit provides threefold energy reduce while photoresist removing in relation to one $\varnothing 100$ mm silicon wafer with simultaneous treatment acceleration 2–3 folds in comparison with industrial unit “Plasma-600T”.

А.И. Жучков, Н.Т. Зиновьев, В.И. Курец, Э.Н. Таракановский, Г.П. Филатов

МНОГОИМПУЛЬСНАЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ЗАПРЕССОВКА ТРУБ В ТРУБНЫХ ДОСКАХ

*Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 2А, г. Томск, 634050, Россия*

Технология запрессовки труб электроразрядным способом, разработанным в ИИПТ Украинской АН, широко используется в практике производства теплообменных аппаратов [1]. Как правило, процесс запрессовки осуществляется однократным импульсом давления, генерируемым электровзрывом проволоочки, размещенной в специальном патроне, наполненном жидкостью. Эта технология предъявляет высокие требования к качеству поверхностей отверстий в трубной решетке и их размерам [2], поэтому ее использование в ремонтных работах на теплообменниках непосредственно на ТЭЦ затруднительно, так как эти условия, как правило, не могут быть выполнены. С учетом того, что традиционные (механические) методы запрессовки также не могут эффективно использоваться при нестандартных отверстиях в трубных решетках, проблема ремонта теплообменников актуальна.

Механизм запрессовки труб ударными нагрузками достаточно хорошо изучен [1, 3] и суть его заключается в создании гарантированного натяга по поверхности контакта трубы и трубной решетки за счет их совместного деформирования и последующей упругой разгрузки соединения. Этот процесс реализуется после выборки зазора между трубной решеткой и прессуемой трубой за счет ее пластической деформации. Энергию импульса (W_0) при однократном воздействии можно рассчитать из уравнения [2]:

$$\eta W_0 = A_{y.m.} \pi L_m (R_n^2 - R_s^2) + A_{y.p.} \pi L_p (R_{n.p}^2 - R_0^2), \quad (1)$$

где η – коэффициент, учитывающий долю энергии импульса, идущую на создание давления внутри трубы ($\eta = 0,2 - 0,5$), $A_{y.m.}$ и $A_{y.p.}$ – удельное сопротивление деформации трубы и трубной решетки, L_m и L_p – длина деформируемой части трубы и трубной решетки, R_n и R_s – наружный и внутренний радиусы трубы, $R_{n.p} = \Delta_{n.p} + R_0$, $\Delta_{n.p}$ – толщина зоны пластической деформации трубной решетки, R_0 – радиус отверстия в трубной решетке.

Все значения коэффициентов, входящих в уравнение (1), находятся по соответствующим номограммам [1, 2] для известных физико-механических свойств используемых материалов, размеров изделий и требований к прочности соединения. Исходные геометрические и прочностные характеристики трубы и трубной решетки, используемые в данной работе, представлены ниже. Результаты расчета необходимой энергии единичного импульса для стальной трубной решетки и латунной трубы по уравнению (1) для рабочего давления $2 \cdot 10^6$ Па и испытательного давления $4 \cdot 10^6$ Па показывают, что для указанных параметров соединения энергия единичного импульса должна быть не менее 6,7 кДж.

Запрессовка однократным импульсом с большой энергией имеет ряд отрицательных эффектов: зоны пластических и упругих деформаций могут достигать соседних отверстий в трубных решетках, искажая их форму и уменьшая прочность соединений; упрочнение материала трубы может вызвать увеличение ее упругой разгрузки и уменьшить плотность соединения и т.д. Нашей задачей является поиск возможностей получения качественных соединений при многоимпульсном воздействии с энергиями импульса на порядок ниже, чем используются при взрыве проволоочки, и без специальных патронов, то есть при стохастическом расположении канала разряда в рабочей зоне.

В работах [1,2] указывается на целесообразность использования нескольких импульсов для улучшения качества соединения. Так, двукратная запрессовка позволяет повысить плотность соеди-

нения, устранить влияние зазора между трубой и трубной решеткой, уменьшить влияние на геометрические размеры соседних отверстий в трубной решетке, а энергию вторичного импульса рекомендуют уменьшить в ~2 раза. Если предположить, что этот процесс реализуется при подаче большего числа импульсов, то, рассматривая рассчитанную выше энергию импульса (W_0) как необходимую суммарную энергию, передаваемую системе для получения требуемого качества соединения, можно оценить необходимое количество импульсов, зная их энергию (W_i) из выражения

$$N_i = W_0 / W_i. \quad (2)$$

В сводной табл. 1 представлены значения расчетного количества импульсов с различной энергией, необходимого для качественной запрессовки латунной трубы в стальной трубной решетке. Правомерность такого подхода необходимо проверить экспериментально. В экспериментах трубная решетка моделировалась толстостенной трубой из Ст.3 (предел текучести $2,1 \cdot 10^8$ Па), внешний диаметр которой составлял 33 мм, внутренний диаметр – 19,3 мм, длина – 90 мм. Вальцуемая труба (материал ЛО70-1, предел текучести 10^8 Па) имела внешний диаметр – 19 мм, толщину стенки 1 мм, длину образца – 180 мм. В работе использовался генератор импульсных токов с уровнем амплитуды импульса 30 кВ, энергия которого варьировалась от 200 до 2000 Дж путем изменения разрядной емкости, собираемой из малоиндуктивных конденсаторов типа ИК. Индуктивность разрядного контура составляла ~ 5 мкГн.

Таблица 1. Рекомендуемые параметры импульсов

Показатель	Энергия единичного импульса, Дж			
	540	900	1260	1620
Диапазон возможного количества импульсов	8–10	7–9	4–8	3–6
Рекомендуемое количество импульсов, N_{opt}	10	8	6	4
Контролируемый диапазон размера d_2 , мм	20,6–21,3	20,4–21,9	20,5–21,7	20,4–21,3
Расчетное значение необходимого количества импульсов, $N_{расч}$	12	7	5	4
Суммарная энергия, $N_{opt} W$, Дж	5400	7200	7560	6480

В качестве рабочего органа использовалась электродная система, представленная на рис. 1. Электродная система состоит из потенциального электрода, изолированного полиэтиленовой трубкой, вокруг которой смонтированы 5 проволочных заземленных стержня из Ст.65 Г. В опытах латунная труба размещалась в стальной трубе так, чтобы один конец, моделирующий внешнюю часть бойлера, выступал на 10-12 мм за край стальной трубы. Противоположный конец латунной трубы соединялся с резиновым шлангом, через который в течение опыта непрерывно подавалась вода. Стык между трубами со стороны электродной системы герметизировали с целью исключения попадания воды в зазор. Вся система располагалась горизонтально. Конец потенциального электрода во всех опытах размещался на расстоянии 30 мм от внешнего среза стальной трубы.

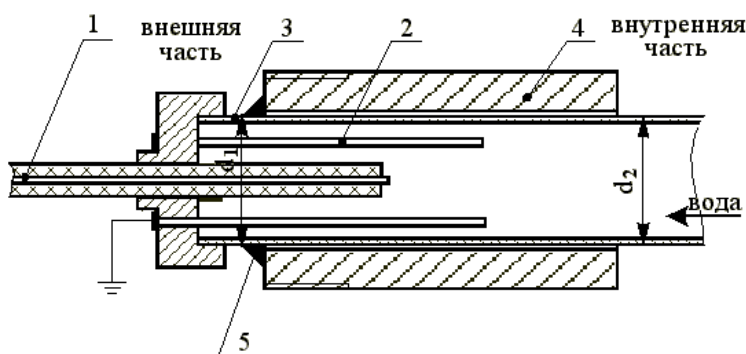


Рис. 1. Электродная система для электрогидравлической развальцовки: 1 – высоковольтный электрод; 2 – заземленные проволочки; 3 – латунная трубка; 4 – стальная труба; 5 – герметик.

В процессе экспериментов оценивались диаметры раздачи латунной трубы на обрезках стальной трубы – d_1 (внешний), d_2 (внутренний), после серии импульсов запрессованное соединение испытывалось на специальном стенде давлением $4 \cdot 10^6$ Па.

Металлографический анализ запрессованных соединений осуществлялся по стандартным методикам в трех сечениях образцов: в сечении, находящемся непосредственно в зоне разряда; на расстояниях 10 мм от каждого среза стальной трубы. Выявление микроструктур в стали проводили при травлении 4% раствором концентрированной азотной кислоты в этиловом спирте, а латунь протравливалась концентрированной азотной кислотой. Исследование микроструктуры проводили на микроскопе МИМ-8М. Оценку упрочнения металлов осуществляли путем испытаний их поперечного сечения на микротвердость на приборе ПМТ-3 алмазной пирамидой по ГОСТ 9450-60. Внешний вид образцов после запрессовки представлен на рис. 2.

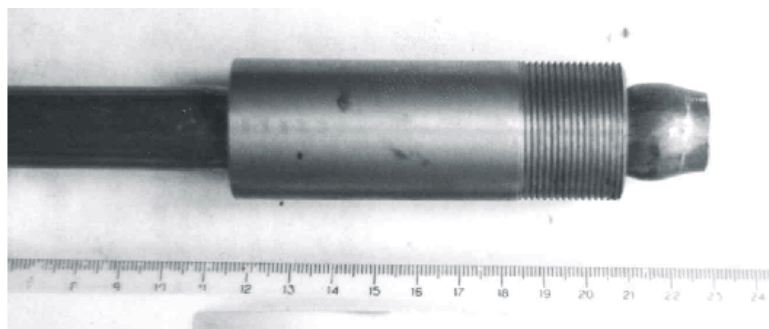


Рис. 2. Внешний вид образца после запрессовки.

В табл. 2 представлены значения изменения диаметров латунной трубы при различном числе поданных импульсов и различных энергиях, запасаемых в генераторе. Как видно из представленных результатов, раздача латунной трубы на обрезках стальной трубы происходит постепенно. Так, при энергиях импульса 540 Дж заметное изменение диаметров происходит после 3–4 импульсов, а при энергии импульса 1620 Дж – 1–2 импульса, то есть этого числа импульсов достаточно, чтобы выбрать зазор между трубами. Испытания полученных соединений, проведенные в конце опытов, показали, что все образцы выдержали давление $4 \cdot 10^6$ Па.

Таблица 2. Изменение диаметров (d_1 и d_2) латунной трубки на обрезках стальной трубы (мм)

Число импульсов N, шт	Энергия единичного импульса, Дж							
	540		900		1260		1620	
	d_1 мм	d_2 мм	d_1 мм	d_2 мм	d_1 мм	d_2 мм	d_1 мм	d_2 мм
1	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
2	19,0	19,0	19,1	19,0	19,1	19,2	19,5	19,4
3	19,0	19,0	19,4	19,3	19,3	19,6	19,8	19,9
4	19,3	19,3	19,8	19,6	20,6	20,5	20,5	20,5
5	20,0	19,8	20,0	19,8	20,9	20,9	20,8	20,8
6	20,2	20,1	20,4	20,2	21,3	21,0	21,4	21,3
7	20,4	20,2	20,8	20,3	22,0	21,4	21,9	21,5
8	21,0	20,6	21,6	21,1	22,5	21,7	22,4	22,0
9	21,1	21,0	21,8	21,5	22,7	22,0	22,9	22,2
10	21,4	21,3	22,0	21,9	22,8	22,1		

Следует отметить, что раздача свободных концов латунной трубки при ее запрессовке указывает на то, что основным источником давления, обеспечивающим деформацию, не может быть ударная волна, так как на таких расстояниях от канала разряда она практически отсутствует. Таким источником может выступать парогазовая полость, расширение которой обеспечивает необходимое давление жидкости в используемой системе.

Учитывая стохастический характер расположения траектории канала разряда в нашей электродной системе, необходимо оценить статистический разброс измеряемых величин (d_1 и d_2), косвенно характеризующих качество соединений.

Эту оценку провели на базе пяти опытов, выполненных в одинаковых условиях при энергии единичного импульса 1260 Дж, по методике Стьюдента [4]. Результаты анализа представлены в табл. 3. Как видно из представленных результатов, максимальный разброс значений d_1 и d_2 не превышает 6%, что необходимо учитывать при выборе числа подаваемых импульсов.

Таблица 3. Результаты статистического анализа

Число импульсов, N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Среднее значение d_1	19,00	19,24	19,80	20,03	20,30	20,80	21,5	21,90	22,10	22,6
$\pm t_{\alpha, n-1} S_n / n^{1/2}$	0	0,24	0,72	0,80	0,8	0,6	0,53	0,85	0,7	0,7
Разброс, %	0	1,24	3,6	3,99	3,9	2,8	2,4	3,9	3,16	3,1
Среднее значение d_2	19,00	19,28	19,8	20,1	20,46	20,8	21,1	21,4	21,6	22,5
$\pm t_{\alpha, n-1} S_n / n^{1/2}$	0	0,28	0,56	0,9	1,1	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8
Разброс, %	0	1,4	2,8	4,47	5,37	4,3	5,23	4,2	4,16	3,5

При эксплуатации теплообменников наиболее слабым местом с точки зрения прочности труб является внутренний стык трубы и трубной решетки (d_2). Раздача трубы в этом стыке, согласно ГОСТ 23691-79, при запрессовке не должна превышать 22,8 мм. Проведенные опыты позволили определить минимальное количество импульсов с различной энергией, обеспечивающих качественную запрессовку соединения при минимальных значениях d_2 . Результаты исследований представлены в сводной табл. 1, в которой, кроме выбранных экспериментально параметров источника импульсов и режимов запрессовки, представлены значения диаметров d_1 и d_2 , позволяющих косвенно контролировать качество соединения, а также расчетные значения параметров и режимов источника импульсов, полученных из уравнений (1) и (2). Следует отметить хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений необходимого числа импульсов, обеспечивающих качество соединения.

Особый интерес представляет изучение возможности получения качественных соединений при существенном отклонении размеров и качества поверхности отверстий в трубных решетках от требуемых стандартов. Моделирование дефектов поверхности осуществляли нанесением риски по внутренней образующей поверхности цилиндра треугольного сечения глубиной 0,3 мм. Также вместо цилиндрического отверстия использовалось овальное отверстие с размером малой оси 19,2 мм и большой оси – 19,5 мм. Опыты проводились при энергии импульса 1260 Дж и подаче 6 импульсов. Все образцы, используемые в опытах, выдержали испытание давлением $4 \cdot 10^6$ Па.



Рис. 3. Микрофотография поперечного сечения границы запрессовки.

Микрофотография поперечного сечения границы запрессовки с риской представлена на рис. 3. Анализ границы соединения показал, что по всему периметру всех сечений латунь плотно прилегает к стали, повторяя все неровности на ее поверхности. В стали вблизи границы соединения, отмечается слой 10–30 мкм с более интенсивной травимостью, что может свидетельствовать о нали-

чий механических напряжений в этом слое. Текстуры деформации в изучаемых сечениях как в латуни, так и в стали не наблюдаются. Микротвердость латуни и стали определяли при нагрузке на алмазную пирамиду 100 гс продолжительностью не менее 8 с. Результаты испытаний показали, что микротвердость латуни на границе с сталью увеличивается на ~ 15% относительно остальной части образца и только в зоне формирования канала разряда. Микротвердость стали, определяемая на зернах феррита, практически не изменялась во всех изучаемых сечениях. Полученные результаты показывают, что деформация латунной трубки происходит постепенно в “щадящем” режиме, который не вызывает существенных изменений ее свойств, но позволяет выбрать все дефекты матрицы, а стальная труба испытывает только упругие деформации, обеспечивающие соответствующий натяг соединения при разгрузке.

Таким образом, предлагаемый нами метод запрессовки труб в трубных решетках при использовании нескольких импульсов с энергиями на порядок меньшими, чем применяемыми при запрессовке одним импульсом, и стохастическим формированием траектории канала разряда в рабочей зоне позволяет получать качественные соединения и может быть рекомендован для проведения ремонтных работ на теплообменниках.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мазуровский В.Я.* Электрогидроимпульсная запрессовка труб в трубных решетках теплообменных аппаратов. Киев, 1980.
2. Запрессовка труб с применением источников импульсного давления //ГОСТ 23691-79 ГОСТ 23693-79. М., 1979.
3. *Крутин А.В., Соловьев В.А., Попов Г.С., Крыстев М.Р.* Обработка металлов взрывом. М., 1991.
4. *Зейдель А.И.* Ошибки измерений физических величин. Л., 1974.

Поступила 10.05.2000

Summary

The process of brass tubes pressing in steel swages modeling tube slab heat exchangers under effect of some high-voltage impulses with different energy accumulated in generator is reviewed. It is shown, that it is possible to construct dense pressing the brass tube at pulse energies from 540 up to 1620 J. The proposed method of pressing in can be advised for repair of heat exchangers.

А.И. Шкурпело, В.В. Паршутин

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОЛЬГИ ИЗ ТРОЙНОГО СПЛАВА НМР-75

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

Введение

Экспериментальные исследования микротвердости образцов из фольги тройного сплава НМР-75 (75% Ni+15% Mo+10% Re в зависимости от температуры отжига показали некоторое сходство этой характеристики с соответствующей для субмикроструктурного палладия [1]. В области температуры отжига $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ наблюдается примерно двукратное снижение микротвердости (H_{μ}). В области $T_{отж} < 800^{\circ}\text{C}$ на зависимости H_{μ} от $T_{отж}$ с небольшим допущением можно считать значения микротвердости неизменными. На участке $T_{отж} > 800^{\circ}\text{C}$ происходит относительно небольшое, плавное изменение $H_{\mu}(T_{отж})$. С другой стороны, результаты анодных потенциодинамических исследований показали, что с ростом температуры отжига происходит уменьшение максимума плотности тока j_m и смещение j_m в сторону более положительного потенциала, а следовательно, и некоторое изменение угла наклона тафелевского участка зависимости $j = j(\Delta\varphi)$. Изменения по величине и по положению j_m , скорости возрастания плотности тока с увеличением потенциала и $T_{отж}$

образца отражают динамику параметров участка указанной зависимости, электрохимических характеристик материала и поляризационного процесса в области гетеропереходного слоя.

В данной работе определялась взаимосвязь отмеченных особенностей сплава со структурными процессами, происходящими при отжиге.

Методика эксперимента

Исследовалось влияние отжига в аргоне длительностью 30 мин в области температур 500⁰С – 1000⁰С с шагом 100⁰С (образцы № 4 – 9 соответственно) на структуру фольгенированного ($d = 0,2$ мм) материала из тройного сплава НМР-75. Входящие в состав твердого раствора компоненты значительно отличаются по температурам плавления. Динамика изменений, происходящих в образцах, отслеживалась по отношению к исходной деформированной фольге (образец № 3). Неотожженные массивный и цилиндрический (диаметр 3 мм, сьемка поверхности со стороны поперечного сечения) образцы обозначены соответственно № 1 и № 2. Рентгендифрактометрический эксперимент проводился на дифрактометре HZG – 4В при CoK_{α} –излучении, а рентгеноспектральные исследования выполнены на рентгенфлуоресцентном спектрометре VRA – 30 (кристалл-анализатор LiF(200)).

По результатам рентгендифрактометрических измерений определены зависимости параметра кристаллической решетки a , относительной микродеформации ε , среднего линейного размера зерен D , относительной плотности дислокаций ρ_T/ρ_D (ρ_T – плотность дислокаций в отожженном образце, ρ_D – плотность дислокаций в деформированной исходной фольге) и текстурного коэффициента $TC(hkl)$ от температуры отжига. Отношение ρ_T/ρ_D определялось как среднестатистическая величина при допущении, что в указанной области температур отжига природа и характеристики дислокаций остаются неизменными. Оценка изменений текстурированности поверхности исследованных образцов производилась по текстурному коэффициенту [2, 3], определяемому по формуле

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (1)$$

где $I(hkl)$ – измеренная интенсивность линии от исследуемого образца, а $I_0(hkl)$ – стандартные интенсивности линий порошкового образца, взятые из ASTM (в данном случае использовались расчетные величины), N – число рефлексов.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты рентгендифрактометрических исследований представлены в таблице. Параметры a , ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$ в зависимости от температуры отжига образцов дают представление о динамике структурных характеристик материала и его поверхности, отражают наличие, величину, частичную или полную релаксацию деформационного поля в зернах материала.

Область изменения параметра кристаллической решетки в результате отжига для исследованных образцов ограничивается величинами 3,5846 и 3,5760 Å. Большее значение параметра a соответствует исходному массивному слитку и цилиндрическому неотожженному образцу. Меньшее значение принадлежит наиболее компактной структуре после отжига при 700⁰ С. Образцам, отожженным при 500, 600, 800, 900⁰ С, отвечают близкие значения параметра кристаллической решетки. Фольге, отожженной при 1000⁰ С соответствует значение параметра $a = 3,5788$ Å, что, очевидно, является результатом активации при соответствующей $T_{отж}$ всех компонент сплава в диффузионном процессе. Отмеченные изменения параметра a являются результатом диффузии и переупорядочения компонент сплава, динамики дефектов в кристаллической решетке. Они отражают влияние температуры отжига на подвижки в кристаллической решетке сплава, в общем случае, по линиям ион* –ион**.

Относительная микродеформация в исследованных образцах изменяется в пределах от $3,34 \cdot 10^{-3}$ в неотожженной деформированной фольге до $1,70 \cdot 10^{-4}$ в образце, отожженном при 800⁰С. Этот параметр претерпевает примерно двадцатикратное изменение в исследованной области температур, а резкий скачок его снижения происходит в области температуры 800⁰ С.

Линейные размеры зерен с повышением температуры увеличиваются от 205,0 Å в неотожженной деформированной фольге до 4689 Å в образце, отожженном при 900⁰С.

До $T_{отж} = 500^{\circ}\text{C}$ дисперсность сплава практически не изменяется (205,0–219,1 Å). При $T_{отж} = 600^{\circ}\text{C}$ уже наблюдается заметный рост D . Затем на участке температуры 600–700 $^{\circ}\text{C}$ относительно резко (в 3 раза) возрастает размер зерен, а участку температуры отжига 800–900 $^{\circ}\text{C}$ отвечает наиболее резкий скачок (примерно пятикратное увеличение) линейного размера тела зерна. В образце N 9 определяющее влияние на эффективный размер кристаллитов оказывают дефекты упаковки.

В общем случае, при отжиге твердого раствора возможно изменение или выделение высокодисперсных структурированных и некогерентных частиц, нарушение структуры при изменении размеров и формы роста зерен. Эти процессы могут существенно отразиться на физико-химических свойствах материала. При обычных условиях рентгендифрактометрической съемки непроявленность выделяющихся высокодисперсных фаз и изменения их содержания может быть объяснено высокой дисперсностью, низкой структурной регулярностью, невысокой концентрацией в массиве образца, значительным локальным поглощением лучей, связанным с фазовым образованием из наиболее поглощающих компонент сплава.

Относительная плотность дислокаций ρ_T/ρ_D , характеризующая процесс очищения тела зерна от дислокаций в результате отжига материала, изменяется от 1 в неотожженной деформированной фольге до $4,14 \cdot 10^{-3}$ в образце, отожженном при 900 $^{\circ}\text{C}$. Уменьшение плотности дислокаций происходит на всей области температуры отжига. Но более чем десятикратный скачок уменьшения относительной плотности дислокаций реализуется при температуре $T_{отж}=800^{\circ}\text{C}$.

Наибольшее значение текстурного коэффициента $TC(200) = 4,08$ соответствует цилиндрическому образцу (таблица). Для исследованной поверхности исходного неотожженного массивного образца этот коэффициент ниже – $TC(200)=1,65$, но выше чем в неотожженной и отожженных фольгах. В неотожженной деформированной фольге преобладает $TC(220)=3,55$. Примерно такая текстура сохраняется у всех фольгированных образцов до $T_{отж} = 700^{\circ}\text{C}$. Резкое снижение $TC(200)$ (примерно в 2 раза) и перераспределение ($TC(111)$, $TC(200)$, $TC(311)$, $TC(222)$) происходит в образцах, отожженных в области $800^{\circ}\text{C} \leq T_{отж} \leq 1000^{\circ}\text{C}$. По изменению $TC(hkl)$ (см. таблицу) следует, что при $T_{отж} \geq 800^{\circ}\text{C}$ на поверхности планарных образцов происходит повышение роли менее компактных кристаллографических плоскостей, а это должно отразиться на микротвердости фольги.

Отжиг через диффузию и релаксацию напряженных деформационных состояний оказывает влияние на электронную подсистему сплава и его компонент. Некоторые характеристики образцов по изменению электронной подсистемы в результате отжига были получены по рентгеноспектральным данным. Расчет по спектральным линиям показал, что изменение энергии перехода, соответствующее $NiK_{\alpha l}$ – линии для образцов, отожженных при 700, 800, 900, 1000 $^{\circ}\text{C}$, по отношению к табулированному значению энергии этого перехода в чистом металле составляет –2,9, –4,0, –3,8, –3,1 эВ соответственно. Максимум углубления верхнего уровня, отвечающего $NiK_{\alpha l}$ – переходу, наблюдается в образце, отожженном при 800 $^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1000 $^{\circ}\text{C}$ приводит к приближению химического сдвига линии $NiK_{\alpha l}$ к соответствующему значению в образце, отожженном при 700 $^{\circ}\text{C}$. Этой же области изменения температуры отжига отвечает возрастание энергии перехода на 3,4 эВ (700 $^{\circ}\text{C}$), 3,8 эВ (800 $^{\circ}\text{C}$), 2,9 эВ (1000 $^{\circ}\text{C}$) для $NiK_{\alpha l}$ – линии и возрастание на 5,6 эВ (700 $^{\circ}\text{C}$), 6,1 эВ (800 $^{\circ}\text{C}$), 4,2 эВ (900 $^{\circ}\text{C}$), 4,5 эВ (1000 $^{\circ}\text{C}$) для $MoK_{\alpha l}$ – линии (порядок отражения $n = 2$). Отмеченные встречные подвижки энергий внутренних электронных уровней в никеле (внутренний зарядово-энергетический процесс) с изменением величин вклада и их соотношения, является компенсационным откликом на смещение заряда и изменение энергетического состояния делокализованных электронов и верхних занятых электронных уровней в результате отжига. Таким образом, отжиг образцов сопровождается изменением относительно регулярно распределенного деформационного поля и отражается на подвижках электронных уровней всех компонент сплава, приводит к значимым коррелятивным изменениям в электронной подсистеме материала. Очевидно, что изменения носят также дифференцированный характер и наиболее выражены по областям локализации микронапряжений. Все это сопровождается частичным модифицированием поверхностно-энергетического состояния сплава, вносит определенный вклад в изменение ионно-диффузионных явлений при локально-граничных и поверхностных процессах различной физической, химической и электрохимической природы.

Особенность динамики компонент сплава при диффузионном внутривзеренном и межзеренном процессах в результате отжига отражена на рисунке. На этом рисунке представлена графическая

зависимость приведенной относительной интенсивности $(I_i^{OTH} = \frac{I_i}{\sum_i I_i} \times 100)$, где I_i – интегральная

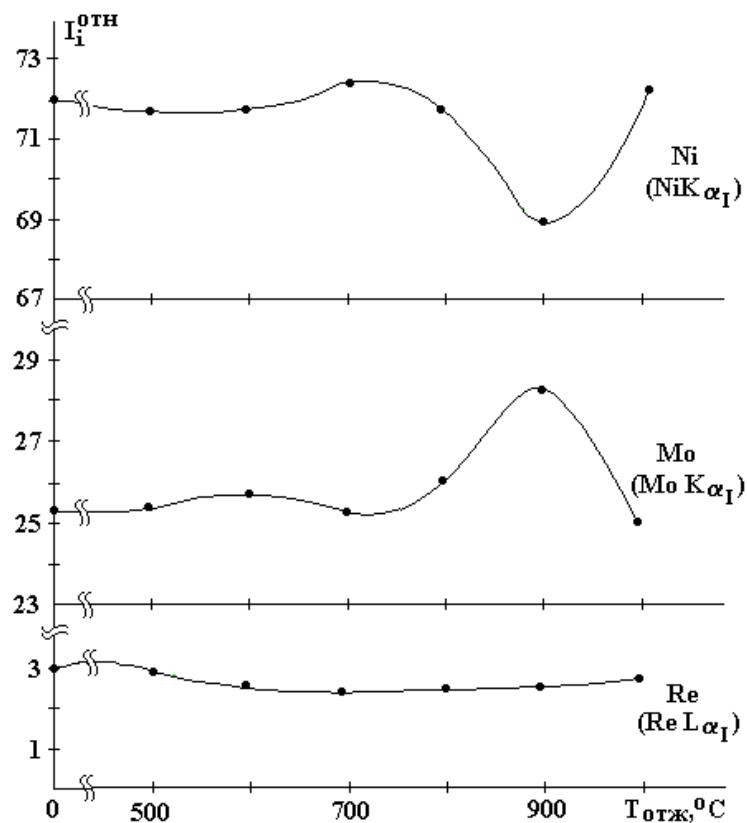
интенсивность спектральной линии без фона) характеристических линий NiK_{α} , MoK_{α} , ReL_{α} от температуры отжига. Хорошо прослеживается взаимосвязанный процесс изменения, а наиболее контрастно он выражен по элементам Ni и Mo в области температур отжига 800–1000⁰ С. По рению наиболее заметное перераспределение, связанное с диффузией и рекристаллизацией в данной матрице материала, происходит в области температур 500–600⁰ С. Увеличение размеров зерен D и небольшие подвижки интенсивностей спектральных линий Ni, Mo и Re указывают на то, что рекристаллизация, гомогенизация и снятие остаточных напряжений при повышении температуры отжига сопровождаются неодинаковой динамичностью разных по массе и размерам компонент сплава. Наличие двух частных позиций в кристаллической решетке сплава, возможно, также является фактором, поддерживающим градиент распределения компонент в зернах при переупорядочении и рекристаллизации в результате межзеренного и направленного внутривзеренного 30 минутного диффузионного процесса.

Таким образом, при увеличении температуры отжига с момента активации диффузионного процесса в сплаве интенсифицируется очистка тела зерен от дислокаций, снижается относительная микродеформация, увеличиваются размеры зерен. Очевидно, что оставшиеся дислокации после отжига преимущественно сосредотачиваются в области границ зерен. Параметры a , ε , ρ_T/ρ_D , D в зависимости от температуры отжига интегрально выражают динамику сложной дефектной структуры материала. Величины ε и ρ_T/ρ_D выступают в качестве обобщающих параметров остаточных и частично релаксированных возмущений, среднестатистических характеристик поверхностно-локальной активности материала, распределения возмущений, выполняющих роль дополнительной модуляции кристаллического поля и структуры электронной подсистемы. Это, наряду с изменением при отжиге параметра кристаллической решетки, текстуры поверхности материала, вносит дополнительные поправки к барьерным процессам в гетеропереходном слое, к энергии активации поверхностных компонент сплава, к значению электродного потенциала. Через динамику приведенных характеристик материала также отражены, обусловленное термообработкой, поверхностное перераспределение связанной и делокализованной электронной плотности, и подвижки в энергетической структуре электронно-ионного поверхностно-активного слоя. Очевидно, что при перекристаллизации в процессе отжига и неизменности фазового состояния, смена формы роста, размеров зерен и их субструктуры также отражают изменение величин деформаций и распределения деформационных состояний, некоторое структурное модифицирование материала и его поверхности. Изменение при отжиге $TC(hkl)$ вносит свой вклад в модифицирование кристаллического поля в области активной поверхности зерен, а, следовательно, и в пространственное перераспределение связанной и делокализованной электронной плотности в сечении, параллельном поверхности образца. Эти процессы проявляются на сериях соответствующих кривых, отражающих динамику электрохимических, химических, в частности, коррозионных зависимостей от $T_{OTЖ}$ образцов. Отжиг образцов приводит к тому, что при анодном электрохимическом процессе несколько изменяются условия поляризации в области гетероперехода и энергии активации компонент сплава. В результате этого на определенных участках анодной потенциодинамической зависимости может проявиться дополнительное смещение в сторону селективности процесса, смещение и изменение наклона на участке активного растворения. Поляризационные процессы и инициация пленочного оксидирования при соответствующих потенциалах по отмеченной причине могут носить локально- и поверхностновыраженный дифференцированный характер. Сочетание отмеченных тенденций приводит к тому, что на потенциодинамических кривых с повышением температуры отжига образца происходит снижение максимального значения плотности тока j_m и смещение положения этого максимума в сторону большего потенциала. Таким образом, наблюдаемые особенности на анодных потенциодинамических характеристиках образцов являются результатом влияния температуры отжига на диффузионный процесс в области поверхности электрода, зависящий от барьерных условий. Подвижки барьерных условий (проявляемые на участке активного растворения металла) в результате отжига образцов связаны с изменением плотности дислокаций и деформационных состояний, текстуры поверхности, соответствующих компонентам сплава энергий активации.

Наличие в ГЦК структуре матрицы Ni двух частных позиций предоставляет достижимую при отжиге возможность структурной оптимизации статистически разупорядоченного распределения компонент в фольгенированном материале тройного сплава НМР-75. Релаксация микронапряжений,

Структурные характеристики образцов тройного сплава НМР-75

№ п/п	Температура отжига $T_{отж}$, °С	Параметр кристал- лической решетки a , Å	Относитель- ная микро- деформация $\epsilon \times 10^4$	Линейные размеры зерен D , Å	Относитель- ная плотность дислокаций $(\rho_T/\rho_D) \times 10^3$	Текстурный коэффициент TC(hkl)				
						hkl				
						(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
1	Неотож. (исходный слиток)	3,5841	23,7	400,3	363	0,80	1,65	1,40	1,17	0
2	Неотож. (цилиндр)	3,5846	15,5	214,1	444	0,02	4,08	0,20	0,70	0
3	Неотож. (деформиру- емая фольга)	3,5760	33,4	205,0	1000	0,50	0,35	3,55	0,60	0
4	500 (фольга)	3,5780	23,2	219,1	650	0,36	0,36	3,64	0,65	0
5	600 (фольга)	3,5770	25,4	321,4	485	0,50	0,39	3,45	0,66	0
6	700 (фольга)	3,5763	20,3	835,9	149	0,46	0,47	3,18	0,89	0
7	800 (фольга)	3,5774	1,70	991,8	11	0,97	1,17	1,54	1,02	0,31
8	900 (фольга)	3,5773	3,2	4689	4	0,80	0,92	1,53	1,42	0,32
9	1000 (фольга)	3,5788	–	–	–	0,61	0,87	2,17	1,05	0,29



Зависимость приведенных относительных интенсивностей рентгеноспектральных линий компонент сплава НМР-75 от температуры отжига образцов.

упорядочение и частичное переупорядочение компонент сплава, происходящие вследствие преодоления при отжиге энергетического барьера, приводит к модификации энергетической структуры электронной подсистемы в рамках исходной ГЦК структуры материала. Планарность образцов также влияет на тенденцию их поверхностно-энергетической модификации при отжиге. Отсюда, как следствие совокупности факторов, при $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ происходит резкое изменение параметров ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$, скачок микротвердости H_{μ} .

Влияние отжига на микротвердость даже однокомпонентных материалов может носить более сложный характер, чем в исследованном тройном сплаве. К примеру, более общий случай немотонного изменения микротвердости от температуры отжига исходных аморфных покрытий на основе хрома представлен в [4]. В этой работе на значительно более сложной зависимости $H_{\mu}(T_{отж})$ отражено влияние кристаллизации электролитического аморфного покрытия, текстурирования, ограниченных фазовых процессов. В твердом растворе зависимость твердости от температуры обработки определяется соотношением процессов упрочнения и разупрочнения [5]. Первый процесс связан с дисперсионным твердением при распаде твердого раствора, а второй – со снижением плотности дислокаций.

С момента активации процесса перекристаллизации при переходе от $T_{отж} = 700^{\circ}\text{C}$ к $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ текстурный коэффициент для менее компактных кристаллографических плоскостей (111), (311) возрастает примерно в два раза, а для более компактной плоскости (200) – уменьшается в два раза. Таким образом, при $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ в плоскости поверхности фольги возрастает доля зерен с менее компактными кристаллографическими плоскостями. Подобные зависимости $TC(hkl)$ от температуры отжига хорошо проявляются в пленочных материалах, например, в ZnO [3]. Известно, что для монокристаллического рения высокой чистоты (компонента сплава НМР-75) микротвердость различных плоскостей отличается более чем в два раза [6]. Микротвердость границ зерен никеля из-за сегрегации в них примесей превышает микротвердость самих зерен [7]. Следовательно, с повышением размеров зерен должна повышаться функция текстурного коэффициента на проявлении микротвердости материала. Поэтому соотношение Холла-Петча между микротвердостью и средним размером зерна

$$H_{\mu} = H_{\mu 0} + \kappa D^{-1/2}, \quad (2)$$

где $H_{\mu 0}$ и κ – константы, для исследованных в данной работе образцов нарушается, но сохраняет описание тенденции. Способствует этому одновременное с ростом температуры отжига существенное изменение текстуры поверхности, микродеформаций и их распределения.

Заклучение

Итак, параметры ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$ проявляют достаточно высокую чувствительность к температуре отжига, особенно в областях экстремальных изменений. При $T_{отж}=800^{\circ}\text{C}$ реализуется существенное перетекстурирование фольги, резкое снижение плотности дислокаций на теле зерна, размеры зерен резко возрастают, а относительная микродеформация резко снижается.

В совокупности спектральные данные, параметры a , ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$ с учетом формы зерен и особенностей их границ в широком спектре характеристик отражают изменения в однофазном материале и его поверхности. Температурная зависимость этих параметров углубляет представление об интегральных и локальных изменениях в структуре материала, о структурном упорядочении, в частности, в сечении параллельном плоскости фольги.

Изменения с температурой отжига указанных параметров и структуры электронной подсистемы отражаются на металлической связи в объеме и в поверхностном слое твердого раствора НМР-75. Следовательно, меняются микротвердость, адсорбционные характеристики поверхности, энергии активации компонент сплава и поляризация в гетерообласти при электрохимическом процессе. Это вносит поправки в барьерные условия для компонент сплава, приводит к изменениям на участках анодных потенциодинамических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ремпель А.А., Гусев А.И., Малюков Р.Р., Амирханов М.М. Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *Металлофиз. новейшие технол.* 1996. 18. № 7. С. 14–21.
2. Barret C., Massalski. *Structure of Metals* (Oxford: Pergamon), 1980. P. 204.
3. Benny Joseph, Gopchandran K.G., Manoj P.K. et al. Optical and structural characterisation of ZnO films prepared by the oxidation of Zn films. // *Indian J. Phys.* 1998. 72A. № 2. P. 99–105.
4. Брехаря Г.П., Гертуц Е.Ю., Котляров А.П. и др. Коррозионные свойства электролитических аморфных покрытий, полученных на основе хрома. // *Металлофиз. новейшие технол.* 1999. 21. № 12. С. 46–49.
5. Уваров А.И., Зеладович В.И., Фролова Н.Ю. и др. Прерывистый распад в аустенитной азотсодержащей стали, предварительно подвергнутой нагружению ударными волнами. II. Твердость при непрерывном и прерывистом распаде // *ФММ.* 2000. 89. № 3. С. 93–99.
6. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов. Справочник. М., 1980.
7. Караваева В.В., Суховаров В.Ф. Влияние размера зерна на сопротивление деформации никеля // *Изв. вузов физика.* 1965. № 5. С. 40–48.

Поступила 19.10.2000

Summary

It was investigated influence of annealing temperature in the argon duration 30 min in the region of temperature 500–1000^oC on the structure of the foils ($d = 0,2$ mm) from the ternary alloy NMR-75. The dynamic of change was observed in respect to the starting deformation of the foil. The relative microdeformation ε , the dimension of the grains D , the relative density of the dislocation ρ_T/ρ_D , the texture coefficient $TC(hkl)$ in the region of the extremal changes ($T_{an} = 800^{\circ}\text{C}$) show enough high sensitivity to the annealing temperature.