

Ю.Д. Гамбург

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ*

*Институт физической химии РАН,
Ленинский проспект, 31, г. Москва, 119991, Россия*

Интерес к применению для электроосаждения металлов токов, отличных от постоянного, вызван широкими возможностями, которые при этом открываются для управления структурой и свойствами осадков, включая шероховатость поверхности, размер зерен, чистоту, твердость и т.д., а также возможностью интенсификации процессов осаждения по сравнению с применением постоянного тока. Такая возможность связана отчасти с тем, что в этих условиях удается работать при средней (по времени) плотности тока, более близкой к предельной диффузионной, чем это допустимо при постоянной плотности тока. Это связано с улучшением равномерности распределения тока по поверхности, так как на выступах плотность тока становится ниже и подавляется дендритообразование.

Электродные процессы при наложении на электрод изменяющихся во времени токов или потенциалов могут быть как стационарными или квазистационарными, так и нестационарными в зависимости от соотношения времени релаксации системы (времени практического достижения стационарности) и характерного времени изменения электрического параметра (например, длительности импульса и паузы или периода переменного тока).

Если скорость изменения тока или потенциала достаточно высока, то меняется во времени лишь состояние двойного электрического слоя, а фарадеевский процесс остается стационарным; если эта скорость мала, то процесс является фактически квазистационарным. Наиболее интересны как для практики, так и для теории случаи, когда частота изменения тока и потенциала f сравнима с величиной, обратной времени достижения стационарности t . Последнее может меняться в широких пределах, но поскольку наиболее медленным процессом обычно является диффузия, то t имеет порядок переходного времени $\tau_{\text{п}} \approx \delta^2/D$, где δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, то есть от 10^{-4} до 10 с. Поэтому интересующий нас диапазон частот – от 0,1 до 10^4 Гц. Это, конечно, только грубая оценка, не учитывающая таких особенностей электрического режима как, например, скважность импульсного тока (отношение длительностей импульса и паузы) и таких особенностей электрохимического процесса, как стадийность и т.д.

В случае очень коротких импульсов или быстрых колебаний тока необходимо учитывать ток заряжения двойного слоя (так как не весь заряд идет на фарадеевский электрохимический процесс). Длительность процесса перезарядки двойного слоя имеет порядок

$$t_3 = RTC^*/nFi, \quad (1)$$

где C^* – емкость двойного слоя. Это обычно составляет доли миллисекунды. Следовательно, при частотах порядка 1000 Гц и выше форма фарадеевского тока начинает искажаться по сравнению с заданной. Применяемые формы тока или потенциала, то есть виды зависимостей $i - t$ и $E - t$ определяются главным образом техническими или приборными возможностями. Наиболее распространены формы, допускаемые обычной техникой выпрямления синусоидальных сигналов, а также возможностями полупроводниковой техники, позволяющей получать прямоугольные, пилообразные и другие импульсы с разной скважностью, в том числе и по заданным программам.

* Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения», 25 апреля 2002 года.

Могут применяться и усложненные режимы, например, как показано на рис. 1. При лабораторных исследованиях современная техника позволяет получать практически любые зависимости $i-t$ и $E-t$, то есть любые формы тока и потенциала.

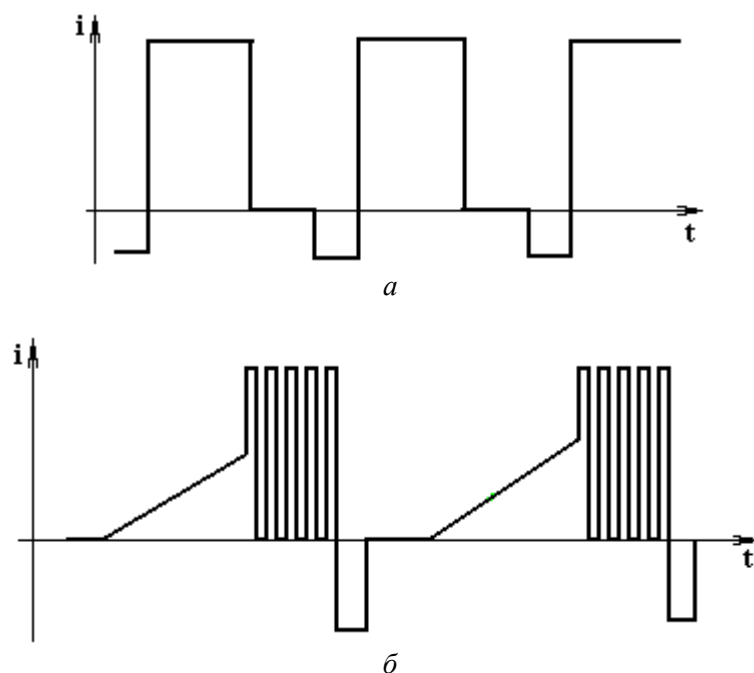


Рис. 1. Примеры возможных зависимостей плотности тока от времени:
a – режим с паузой и обратным импульсом;
б – режим с разверткой тока, пачкой импульсов, анодным импульсом и паузой

Очевидно, что применение таких электрических условий резко расширяет возможности управления структурой и свойствами осадков по сравнению с гальваностатическими или потенциостатическими условиями. Например, давно известно, что применяя повышенную плотность тока в первый момент электроосаждения ("толчок тока"), можно улучшить сцепление осадка с основой и снизить его пористость, а при реверсировании тока получить блестящие осадки в отсутствие специально вводимых блескообразователей. Программные режимы дают возможность ввести в действие ряд дополнительных факторов, влияющих на процесс электрокристаллизации.

Теоретические основы применения импульсных и периодических электрических режимов заключаются прежде всего в нахождении решения задачи нестационарной диффузии при определенных заданных начальных и граничных условиях. К наиболее характерным задачам этого типа относятся:

- установление нового значения приэлектродной концентрации при включении и выключении постоянного тока;
- установление колебаний приэлектродной концентрации при прохождении, наряду с постоянным, и переменного тока;
- установление колебаний приэлектродной концентрации при прохождении чередующихся прямоугольных катодных и анодных импульсов;

Частными случаями являются синусоидальный ток без постоянной составляющей и импульсы, чередующиеся с перерывами (паузами) тока.

Общей основой для рассмотрения подобных задач является уравнение нестационарной диффузии при соответствующих начальных и граничных условиях. Решение этого уравнения определяет концентрацию ионов-реагентов C в любой точке раствора в любой момент времени и, в частности, дает зависимость приэлектродной концентрации от времени, причем обычно оказывается достаточным решить одномерное уравнение. Получаемые решения распространяются и на случай учета миграции; тогда коэффициент диффузии D приобретает смысл эффективного коэффициента D^* , зависящего от электрического поля.

Наложение переменного тока на постоянный

Наиболее интересным случаем является наложение синусоидального тока на постоянный, поскольку любой периодический режим можно рассматривать как сумму постоянной составляющей и ряда Фурье-гармоник.

Граничное условие на электроде при этом ставится как

$$dC/dt(0,t) = (i_{dc} + i_{ac} \sin \omega t)/DnF, \quad (2)$$

где F – константа Фарадея, n – заряд иона-реагента, i – амплитуды переменного (ac) и постоянного (dc) токов.

Второе граничное условие заключается, например, в постоянстве концентрации на внешней границе диффузионного слоя толщиной δ , то есть $C(\delta) = C_o$.

Получаемые решения обычно сложны, но в довольно общем случае решение подобных уравнений для периодического (циклического) i складывается из трех составляющих: постоянного, периодического и релаксирующего [1]. В первом приближении периодическое слагаемое можно считать синусоидальным, а релаксирующее – экспоненциальным, то есть

$$C(x,t) = C_1 + C_2 \sin(\omega t - \gamma) + C_3 \exp(-x/\tau), \quad (3)$$

причем концентрации C_1 , C_2 и C_3 и сдвиг фаз γ между C_2 и i являются функциями x , величина τ равна $\tau_0 = 4\delta^2/(\pi^2 D)$, а $C_1 = C_o - i/(DnF)$.

Поэтому, начиная с некоторого номера n^* цикла тока, экспоненциальным слагаемым (иногда его называют "исчезающий терм") можно пренебречь, причем, как легко показать,

$$n^* \approx \delta^2 \omega / 2D, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi/T$, T – период колебаний. Это в данном случае и есть время установления стационарного периодического режима.

Приближенно (рис. 2): при $0 < \beta < 1$ $\sin \gamma \approx 1$; при $1 < \beta < 3,2$ $\sin \gamma \approx 1,14 - 0,15\beta$; при $\beta > 3,2$ $\sin \gamma \approx 0,71$, где $\beta = \delta(2\omega/D)^{1/2}$.

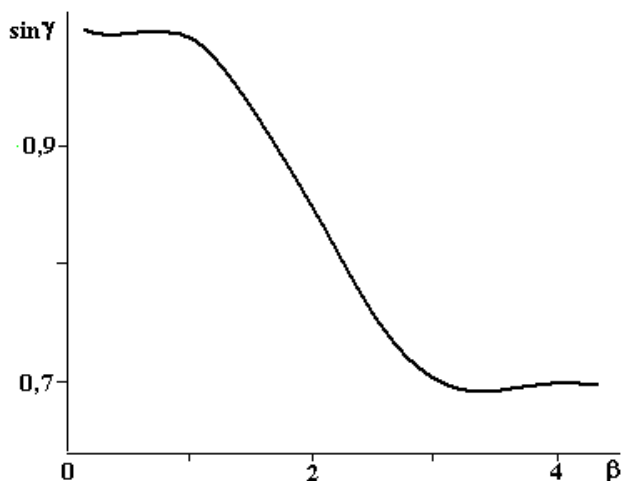


Рис. 2. Зависимость сдвига фаз от параметра β

Это означает, что приэлектродная концентрация C_s колеблется вблизи средней величины $C_s = C_o - i_{\text{пост}}/DnF$, совпадающей с концентрацией, устанавливающейся в отсутствие переменного тока. Колебания происходят с амплитудой, равной C_2 и с частотой, равной частоте переменного тока, но с опозданием по фазе γ , которое при малой величине β составляет $\pi/2$, а при большой $\pi/4$. Критерий β является важной характеристикой переменного-токового режима и связан с отношением глубины проникновения концентрационной волны к толщине диффузионного слоя.

При высоких частотах необходимо учитывать также зарядку двойного слоя, что дает некоторый дополнительный сдвиг фаз.

Концентрация C_s не может упасть ниже нуля, что дает естественное условие для нахождения максимального амплитудного значения переменного тока:

$$i_{ac} < nFC_0(2D\omega)^{1/2} - i_{dc}\beta. \quad (5)$$

Если $i_{ac}/i_{dc} > 1$, то в течение некоторой части периода ток оказывается анодным (рис. 3). Такой режим осаждения представляет особый интерес.

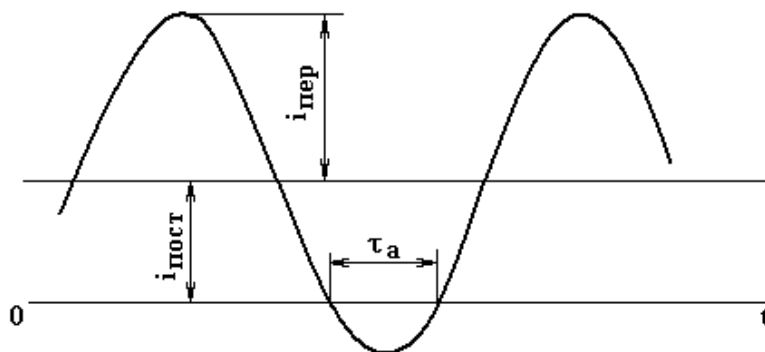


Рис. 3. Наложение переменного тока достаточно большой амплитуды на постоянный: возникают анодные импульсы

При $i_{ac}/i_{dc} = \beta$ после окончания анодного периода восстанавливается первоначальная приэлектродная концентрация $C_s = C_0$.

По мере продвижения от электрода вглубь раствора амплитуда колебаний концентрации спадает по закону $\exp(-x/\lambda)$, где $\lambda = (D/\omega)^{1/2}$. На расстоянии от электрода около $x = 5\lambda$ амплитуда колебаний концентрации уменьшается более чем в 100 раз, то есть становится пренебрежимо малой. Поэтому такое расстояние можно условно считать границей проникновения концентрационной волны.

В обычных условиях $\lambda \ll \beta$; это дает основания для разделения всего диффузионного слоя на две части [2]: пульсирующую и стационарную (рис. 4). Такое разделение возможно в случае не только переменного, но и пульсирующего тока. В последнем случае, однако, толщина пульсирующего слоя не постоянна, а изменяется во время импульса и паузы.

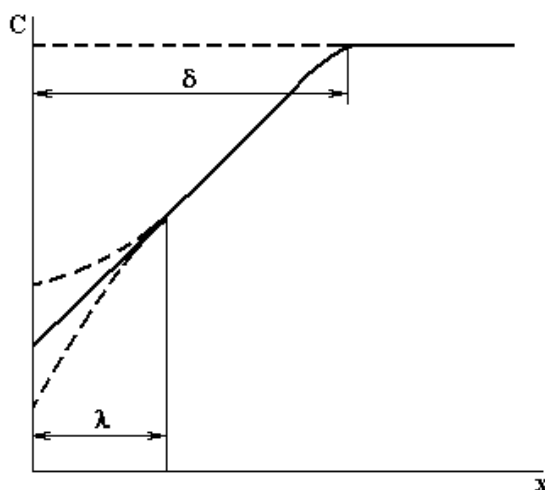


Рис. 4. Стационарный и пульсирующий диффузионные слои

Разделение диффузионного слоя на постоянную и пульсирующую части является не вполне строгим, но позволяет сильно упростить решение многих задач нестационарной диффузии при элект-

троосаждении. При этом нередко удается получить более простые и довольно точные расчетные формулы.

Прямоугольные импульсы тока. Реверсивный ток

При поочередном следовании импульсов катодного тока i_k длительностью t_k и импульсов анодного тока i_a длительностью t_a , включая случай $i_a = 0$, то есть пауз, осадок металла образуется только при соблюдении условия $i_k t_k > i_a t_a$, то есть $q_k > q_a$ (при 100% величинах катодного и анодного выхода по току BT_k и BT_a ; q – количество электричества). Более общее выражение: $i_k t_k BT_k > i_a t_a BT_a$.

При этом средняя за период плотность тока

$$i_{cp} = (|i_k|t_k - |i_a|t_a)/(t_k + t_a). \quad (6)$$

В случае импульсных токов такого типа основными параметрами, характеризующими процесс электроосаждения, являются величины электрических зарядов, проходящих через поверхность электрода во время катодных (прямых) и анодных (обратных) импульсов, соответственно q_{np} и $q_{об}$. Величина тока i_{np} в импульсе может быть в принципе сколь угодно велика (практически применяют плотности тока на 2–4 порядка выше i_d), однако величина i_{np} накладывает ограничения на длительность импульса, которая, очевидно, не может превышать переходного времени для данной плотности тока. Величина первого по счету импульса, когда начальная величина C_s равна C_o , может еще быть весьма велика, но по мере установления режима C_s в начале каждого очередного импульса падает.

Характер изменения C_s во времени при этом показан на рис. 5.

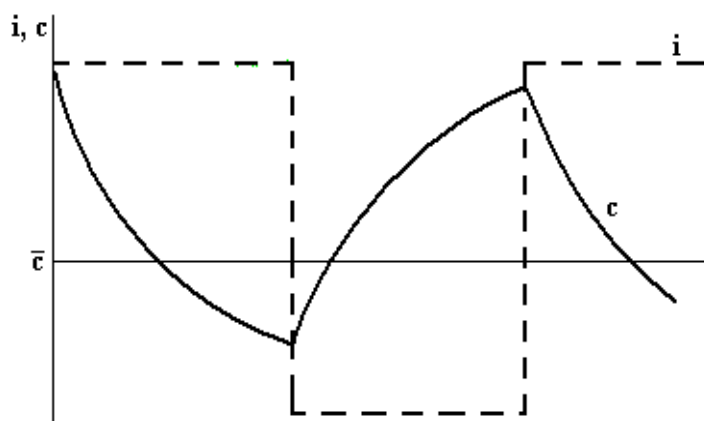


Рис. 5. Изменения прикатодной концентрации во времени при катодных и анодных импульсах

Во время каждого импульса изменение C_s происходит приблизительно по экспоненциальному закону с постоянной времени, близкой к τ_n , а толщина пульсирующего слоя периодически меняется в соответствии с частотой следования импульсов.

Во время катодного импульса i_k величина C_s падает ниже, чем в случае постоянного тока, соответствующего i_{cp} , причем можно найти максимальную возможную величину i_k , при которой C_s падает до нуля к моменту окончания катодного импульса. Эта плотность тока определяет максимальную возможную эффективную (среднюю за период) скорость осаждения i_{max} при заданных t_k и t_a .

В режиме импульс – пауза особенно простые формулы получаются при использовании концепции пульсирующего диффузионного слоя; так, если задана величина скважности импульсов, то есть $r = T/t_{np}$ ($r \gg 1$, T – период), то

$$i_{dif}/i_{max} \approx 1 + \pi^{3/2} r^{-1/2} \beta^{-1}. \quad (7)$$

Таким образом, максимальная плотность тока в таком режиме (средняя за период) всегда меньше, чем предельная плотность постоянного тока.

Тем не менее, импульсный режим часто оказывается более эффективным с точки зрения скорости электроосаждения, чем постоянный ток. Качественно можно сказать, что в случае постоянного тока на предельной диффузионной плотности вести процесс осаждения компактного металла обычно нельзя, а на максимально допустимой при импульсном или реверсивном токе – возможно.

После катодного импульса C_s падает ниже, чем в случае соответствующего постоянного тока. При этом возрастает как концентрационное перенапряжение, так и перенапряжение переноса заряда, в результате чего изменяются условия нуклеации; при том же общем количестве осажденного металла число зародышей оказывается существенно выше (при увеличении плотности тока, скажем, вдвое, скорость нуклеации может возрасти в 10 и более раз).

В результате кристаллы осадка получаются тем более мелкими, чем выше импульс катодного тока при постоянном количестве электричества в нем.

Если за катодным импульсом следует пауза, то в продолжение ее происходит восстановление начальной концентрации за счет переноса из объема раствора. Во время паузы может происходить изменение адсорбционного состояния поверхности электрода, а именно десорбция ПАВ, если максимум адсорбции наблюдается при потенциале импульса, либо, наоборот, увеличение адсорбции, если потенциал максимума адсорбции находится в более положительной области.

Во время паузы играют роль также: приближение к истинному адсорбционному равновесию в результате снятия искажающего влияния фарадеевского процесса; пассивация электрода в результате окисления необновляемой поверхности растворенным кислородом; побочные фарадеевские процессы за счет запасенного в двойном слое электрического заряда (или, как говорят, разряд псевдоемкости на фарадеевский процесс).

В случае, если вместо паузы тока (или наряду с ней) применяется анодный импульс (реверсивный ток, РТ), то восстановление приэлектродной концентрации происходит не только в результате массопереноса, но и за счет растворения электрода. Применение анодных импульсов даже небольшой амплитуды иногда оказывается очень эффективным с точки зрения получения гладких осадков с минимумом дефектов кристаллической структуры. Это обусловлено, видимо, тем, что анодным импульсом растворяются наиболее активные (то есть дефектные), а также выступающие (геометрически) участки поверхности. Если в течение последнего катодного периода возникли выступы, способные при дальнейшем росте сформировать дендриты, то именно они растворяются в первую очередь.

Аналогичную роль играют и анодные периоды, возникающие при наложении переменного тока на постоянный. Практика показывает, что именно начиная с тех амплитуд переменного тока, когда появляются анодные импульсы (рис. 3), наблюдаются наиболее резкие изменения морфологии и структуры осадков [3].

Восстановление приэлектродной концентрации к началу катодного периода наблюдается в этом случае при соблюдении определенного соотношения между количествами электричества в прямом (q_{np}) и обратном ($q_{обр}$) импульсах. В простейшем случае равенства токов в катодный и анодный периоды строгий расчет дает для этого отношения

$$\frac{q_{обр}}{q_{np}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{m_k} \frac{\exp(-m_k t_{обр} / \tau_0) - \exp(-m_k T / \tau_0)}{1 - \exp(-m_k T / \tau_0)} / \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{m_k} \frac{1 - \exp(-m_k t_{обр} / \tau_0)}{1 - \exp(-m_k T / \tau_0)}, \quad (8)$$

где $m_k = (2k + 1)^2$, $\tau_0 = 4\delta^2 / \pi^2 D$, T – период, $t_{обр}$ – длительность анодного импульса.

Сравнение (8) и (7) показывает, кстати, насколько упрощает расчеты введение концепции пульсирующего диффузионного слоя.

Распределение тока и металла при нестационарных режимах

В ряде случаев применение РТ позволяет получить более равномерное микро- и макрораспределение тока и металла по поверхности электрода по сравнению с постоянным током. Это оказывается возможным, если коэффициенты распределения тока в катодный и анодный периоды различны, причем анодное распределение менее равномерно.

Рассмотрим этот вопрос на примере распределения тока по шероховатому профилю. Если начальная амплитуда шероховатости составляет ε_0 , то по окончании катодного периода она равна ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \exp(k_k h_k), \quad (9)$$

где h_k – толщина осадка, достигнутая за этот период, то есть $h_k = i_k t_k \cdot \text{const}$ (считаем, что выход по току составляет 100%), k_k – коэффициент катодного распределения тока.

По окончании анодного периода

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \exp(-k_a h_a) \quad (10)$$

или суммарно

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 \exp(k_k h_k - k_a h_a). \quad (11)$$

Таким образом, условие равномерного распределения есть

$$k_k h_k < k_a h_a \quad (12)$$

или

$$k_a/k_k < i_k t_k/i_a t_a. \quad (13)$$

Поскольку речь идет о вторичном распределении тока (первичные для катодного и анодного случаев одинаковы), то, подставив значения k для вторичного распределения,

$$k_k = \text{const}/(1 + \beta_k/\rho), \quad k_a = \text{const}/(1 + \beta_a/\rho), \quad (14)$$

где β_k и β_a – соответственно катодная и анодная поляризуемость в рабочем интервале плотностей тока, ρ – удельное электросопротивление раствора, получим

$$\beta_k > \beta_a. \quad (15)$$

Следовательно, большая поляризуемость в катодный период, чем в анодный, является условием, при котором РТ может обеспечить более равномерное распределение. Этот эффект сводится к тому, что более толстые участки осадка растворяются в анодный период значительно быстрее, чем тонкие (например, вдвое более толстый участок растворяется втрое быстрее) за счет большей неравномерности распределения тока в анодный период, чем в катодный [4].

Этот результат распространяется как на микро-, так и на макрораспределение.

Импульсный ток (ИТ) может оказаться эффективным и для подавления нежелательного дендритообразования. Если толщина диффузионного слоя составляет δ и имеется выступ высотой $\varepsilon_0 > \delta$, то рост такого выступа в диффузионном режиме описывается уравнением

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = \text{const } Ct/\delta^2, \quad (16)$$

где C – концентрация раствора. Если процесс ведется на ИТ, то фактическая длительность процесса осаждения оказывается уменьшенной в отношении r , так как во время пауз ε не изменяется. Поэтому вместо (16) получается

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = \text{const } Ct/r \delta^2, \quad (17)$$

откуда видно, что наиболее быстро выступ должен расти при постоянном токе, так как $r > 1$.

В этом и заключается причина того, что при электроосаждении металлов импульсным током удается достичь более высоких плотностей тока (усредненных за период), чем плотность постоянного тока. В последнем случае, если $i > 0,5 i_{dif}$, резко интенсифицируется дендритообразование, так как начинается прогрессивный рост случайно возникших выступов. В импульсном режиме рост дендритов замедляется и оказывается возможным повысить среднюю рабочую плотность тока выше половины предельной диффузионной.

Выход по току. Соосаждение примесей

Величина катодного выхода по току ($ВТ_k$) в импульсных режимах зависит от соотношения плотностей тока выделения металла и водорода во время катодного импульса, от величины потенциала во время анодного импульса. Как правило, $ВТ$ в импульсных режимах несколько ниже, чем на постоянном токе (ПТ), особенно при повышении амплитуды импульсов.

Одной из причин этого являются более сильные диффузионные ограничения выделения металла по сравнению с выделением водорода. В тех случаях, когда потенциал выделения водорода не

достигается даже при максимальном значении плотности тока, ВТ может снизиться только за счет интенсификации других побочных процессов (например, неполного восстановления ионов-реагентов), а также в результате усиления ингибирования основного процесса добавками поверхностно-активных веществ. Обычно адсорбированные добавки тормозят разряд металла в большей степени, чем водорода. Поэтому, если на импульсном токе (ИТ) или РТ заполнение поверхности ингибитором падает, то ВТ может возрасти.

Такие же соображения относятся и к параллельным процессам выделения других металлов (сплавообразованию) и к соосаждению примесей. Поскольку никакой импульсный режим не позволяет выделять примесь со скоростью выше предельной диффузионной, то содержание компонента, выделяемого на предельном потоке диффузии (включая и неметаллические примеси, соосаждаемые в результате их адсорбции), будут в случае РТ:

- а) ниже, если скорость выделения основного компонента повышена по сравнению с ПТ;
- б) выше в противоположном варианте.

Примеси же, равновесный потенциал которых отрицательнее, чем среднее за период значение потенциала, обычно практически не соосаждаются.

Нередко уменьшается поглощение водорода осадком, так как часть включенного водорода во время паузы и (или) анодного импульса успевает выйти из осадка. В ряде случаев при ИТ и РТ наблюдалось аномально сильное снижение концентрации примесей в осадках по сравнению с ПТ. Это может быть связано с тем, что в условиях высоких импульсных плотностей тока развивается повышенное кристаллизационное давление, в результате чего адсорбированные молекулы примеси оттесняются фронтом растущего кристалла.

Более высокая чистота осадков является одной из причин их меньшей дефектности, что также неоднократно наблюдалось при ИТ и РТ. В целом микроструктура и содержание несовершенств кристаллической решетки могут сложным образом зависеть от импульсного режима осаждения. С одной стороны, более высокие перенапряжения во время катодного импульса приводят к уменьшению размеров зерен и, следовательно, к возрастанию доли дефектного материала межзеренных границ, возрастанию плотности дислокаций, составляющих эти границы, к возникновению когерентных и некогерентных двойников, а также точечных дефектов.

С другой стороны, вследствие более высокой чистоты металла не тормозятся диффузионные релаксационные процессы упорядочения, и первоначально возникшие дефекты могут быстро исчезать еще в процессе электроосаждения. Этому могут дополнительно способствовать паузы тока, во время которых также могут частично проходить процессы упорядочения кристаллической решетки.

В результате действия указанных противоположных тенденций заранее предсказать характер влияния импульсного или иного режима электроосаждения на микроструктуру металла обычно затруднительно.

Выделение сплавов и композиционно-модулированных осадков

При наличии в растворе двух видов ионов, каждый из которых способен электрохимически восстанавливаться с выделением металла, возникает принципиальная возможность получения как сплавов этих металлов, так и последовательного осаждения слоев различного состава. Очевидно, что при потенциале, соответствующем выделению более положительного металла *A*, но при этом более положительном, чем равновесный потенциал выделения второго металла *B*, осаждается чистый *A*.

Этим способом к настоящему времени получены осадки многих типов, например, медь – никель, медь – кобальт, серебро – палладий [5].

При осаждении сплавов модулируемого по толщине состава обычно пользуются двухимпульсными режимами, причем выделение более положительного компонента происходит главным образом при импульсе с низкой плотностью тока, а отрицательного – при импульсе с высокой плотностью тока. Используются и более сложные режимы:

- 1) гальваностатические импульсы, чередующиеся с паузами тока;
- 2) чередующиеся гальваностатические импульсы разной плотности тока (в области *A* и области *A + B*);
- 3) потенциостатические импульсы в области *A*, чередующиеся с потенциостатическими импульсами в области *A + B*;
- 4) режимы 2–3, включающие паузы тока между всеми импульсами или между парами импульсов;
- 5) режимы 1–4, включающие дополнительно пассивирующие (анодные) импульсы;
- 6) режимы 1–5, в которых любой из упомянутых импульсов может иметь сложную структуру, например, состоять из пачки очень коротких импульсов, чередующихся с паузами.

В течение каждого импульса в приэлектродном слое происходит изменение концентраций компонентов, в результате чего к началу следующего импульса концентрационная ситуация на электроде меняется. При наложении гальваностатических импульсов, чередующихся с паузами, состав осадка зависит от величины и длительности импульсов, а также от разности ΔE_{AB} равновесных потенциалов A и B . Если величина плотности тока в импульсе не превосходит предельной диффузионной металла A , и при этом ΔE_{AB} достаточно велико, то будет выделяться только металл A , и толщина его слоя будет зависеть только от длительности импульса, которая может быть достаточно большой.

В случае $i_1 > i_{dif}$ ситуация резко изменяется и зависит от переходного времени t_n , равного $\pi D_A n^2 F^2 C^2 / 4 i_1^2$, где C – объемная концентрация ионов A , D_A – их коэффициент диффузии. Если $t_1 < t_n$, то во время первого импульса опять-таки выделяется только металл A (возможно, с примесью B). Но при $t_1 > t_n$ (для заданной плотности тока) после достижения переходного времени перенапряжение резко возрастает, и достигается потенциал выделения B , в результате чего далее выделяется сплав, причем парциальная плотность тока выделения A падает (рис. 6). Длительность, в течение которой образуется слой чистого A , равна t_n , соответствующая толщина слоя $h_A = \pi D n F C_A^2 V / 4 i_1$, где V – мольный объем. Отсюда ясно, что в общем случае толщина h_A тем меньше, чем выше i и чем меньше C_A . Эта толщина не превышает $h_o = V_A C_A \delta$, где δ – толщина диффузионного слоя. В течение остальной части импульса выделяется сплав переменного состава.

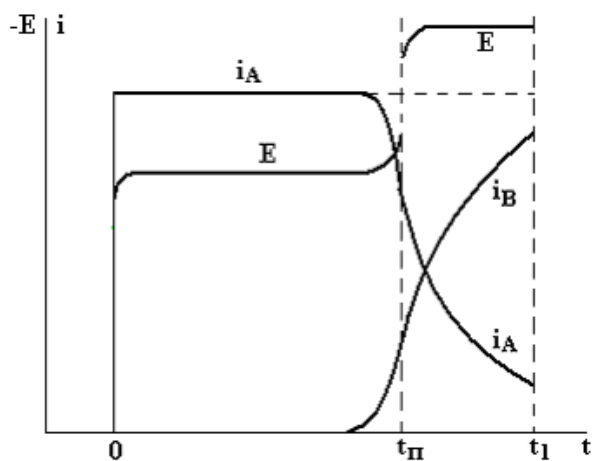


Рис. 6. Изменения потенциала электрода и парциальных плотностей тока для металлов A и B

Если после такого импульса следует пауза, то во время паузы оказывается возможным процесс контактного обмена между ионами A и компонентом B внешнего слоя сплава, в результате чего по крайней мере часть осадка сплава теряет компонент B .

Для выделяющегося компонента A при этом, пренебрегая парциальной анодной составляющей тока, $i_A = -k C_s \exp(-\alpha n F \Delta E / RT)$, где k – усредненная константа скорости выделения A , отличающаяся от обычной, так как часть A выделяется не на собственной поверхности, а непосредственно на поверхности B . При этом величина содержания компонента A в сплаве может в значительной степени определяться диффузионными факторами, так как приэлектродная часть раствора обеднена по ионам A . Для растворяющегося компонента B в этом же случае (пренебрегая катодной составляющей)

$$i_B = K \theta_B \exp((1 - \alpha) n F \Delta E_B / RT), \quad (18)$$

где K – исправленная константа скорости растворения B (с учетом того, что растворение происходит не из чистого металла, а из сплава), θ_B – доля поверхности, приходящаяся в момент t на сплав и уменьшающаяся со временем. Эти уравнения связаны соотношением $i_A + i_B = 0$.

Когда пауза окончена (это может произойти как до самопроизвольного окончания контактного обмена, так и после), весь цикл повторяется с учетом того, что первоначальные концентрации ионов A и B могут не достигаться; однако через определенное число циклов $N = \pi \delta^2 / DT$, где T – длительность полного цикла, концентрации, соответствующие началу каждого импульса, стабилизируются.

Вся рассмотренная картина может быть существенно дополнена, если непосредственно вслед за первым гальваностатическим импульсом подать следующий с более высокой плотностью тока i_2 (как правило, превышающей предельный ток A). На этом втором импульсе будет выделяться сплав A и B , причем состав сплава будет определяться совокупностью нескольких факторов и может в течение импульса изменяться.

Пусть на первом импульсе выделяется чистый металл A , причем на токе ниже предельного. При втором импульсе поверхностная концентрация A начнет уменьшаться по закону $C_s/C_o = 1 - (t/t_n)^{0.5}$. Все это время A выделяется на своем предельном токе, и поэтому переходное время не превышает $\pi\delta^2/4D$. В течение этого времени C уменьшается, и состав осаждаемого сплава меняется. Толщина этого переходного слоя, формируемого, пока C_A не уменьшится до стационарной величины, не превышает $i_2\delta^2V/nFD$.

Если сначала подается более высокий импульс тока, то картина меняется следующим образом. Вначале, как это рассмотрено выше, выделяется некоторое количество A , затем сплав AB , и если после этого подается более низкий импульс, то, в зависимости от плотности тока в этом импульсе, образуется либо снова сплав (но более богатый по A), либо чистый компонент A , однако в последнем случае его выделение сопровождается частичным контактным растворением B , в результате чего ток выделения A превышает фарадеевский. В данной ситуации, в отличие от контактного обмена во время паузы, $i_A+i_B = i_{раб}$, а в остальном анализ не отличается от вышеприведенного. Интересно, что результирующий парциальный ток по B может оказаться катодным за счет смещения равновесного потенциала A из-за сплавообразования.

До сих пор в качестве причины возникновения слоя с изменяющимся по толщине составом рассматривалось изменение поверхностных концентраций ионов-реагентов. Вторая причина образования промежуточных слоев – осаждение сплава на свежесформированную некомпактную поверхность A , причем выделяющиеся атомы B могут образовывать сплав с ранее выделившимися атомами A в поверхностном слое.

Это же может происходить и при выделении A на поверхности B или сплава. Толщина подобных слоев может достигать десятков нанометров. Наконец, в случае образования сплава типа твердого раствора выделение чистого компонента A оказывается вообще невозможным и уже при импульсе с низкой плотностью тока (в области A) в действительности также образуется сплав, состав которого изменяется с толщиной из-за изменения условий зародышеобразования и роста. Таковы основные причины отсутствия четких границ между слоями разных металлов в полислоистых гальванопокрытиях.

Итак, необходимо обратить внимание на следующие моменты.

1. Допустим, электроосаждение ведется при импульсном режиме, в котором нечетные импульсы тока превышают четные в m раз. Тогда, если пренебречь побочными процессами, средняя скорость осаждения соответствует плотности тока, превышающей плотность тока в четных импульсах в $(m+1)/2$ раз. Однако в моменты начала нечетных импульсов потенциал достигает более высоких значений, чем при постоянном токе той же средней величины, в результате чего интенсифицируется образование новых зародышей, и осадок образуется более мелкокристаллическим. Фактически при том же общем количестве осажденного металла количество образованных зародышей за весь период электролиза оказывается больше, поскольку при увеличении мгновенной плотности тока, например вдвое, скорость нуклеации возрастает в 5–10 и более раз.

2. Максимально возможная средняя плотность тока за период в любом импульсном режиме всегда меньше предельной диффузионной плотности тока. Однако импульсные режимы часто оказываются более эффективными с точки зрения скорости осаждения, чем постоянный ток. Это связано с тем, что при электролизе постоянным током реально можно вести осаждение металла при плотности тока не выше половины диффузионной, а при периодическом токе компактные осадки образуются и вблизи максимальной средней плотности тока, особенно если используются анодные импульсы. Качественно это объясняется тем, что во время анодных периодов растворяются наиболее активные (дефектные или геометрически выступающие) участки поверхности, на которых мог бы в дальнейшем образоваться нарост или дендрит.

3. Макрораспределение металла оказывается более равномерным при периодических режимах в случае асимметричной поляризационной кривой; на это обратил внимание Р.Ю. Бек. Дело в том, что низкая поляризуемость соответствует сильной разнице в скоростях процессов на выступе и впадине поверхности, причем как при катодном осаждении, так и при анодном растворении. Поэтому

если анодная поляризуемость мала, а катодная велика, то результирующий осадок оказывается равномерным. Действительно, даже если за катодный период образовался выступ, то за анодный период он будет особенно активно растворяться. Наоборот, при большей анодной поляризуемости реверсивный ток приведет к образованию выступов, а затем и дендритов.

4. До сих пор количественно не рассмотрена следующая ситуация, на которую впервые обратил внимание Ю.М. Полукаров: при наложении переменного тока на постоянный в определенные периоды градиент приповерхностной концентрации ионов-реагентов оказывается обратным, то есть в процессе осаждения имеется спад их концентрации от поверхности вглубь раствора. Результатом этого может быть заметный выравнивающий эффект даже в отсутствие специальных поверхностно-активных веществ. Это обусловлено тем, что скорость осаждения на выступах оказывается в результате такого градиента ниже, чем во впадинах. Такой эффект наблюдался и экспериментально.

5. При наличии в растворе двух типов разряжающихся ионов импульсные режимы позволяют выделять мультислойные осадки, которые, однако, при более строгом рассмотрении являются осадками с модуляцией состава по толщине, так как между слоями образуются граничные области промежуточного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
2. *Ibl N.* Some theoretical aspects of pulse electrolysis // *Surface Technology*, 1980, V.10., No.2. P.81.
3. Бек Р.Ю., Гамбург Ю.Д., Кудрявцев Н.Т. Электроосаждение блестящей меди при наложении переменного тока на постоянный // *Журнал физ. химии*. 1962. № 10. С. 2224–2226.
4. Кошев А.И., Поддубный Н.Н. Влияние параметров электрохимического процесса на равномерность гальванопокрытий в случае реверсированного тока // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 10. С. 1485–1489.
5. Гамбург Ю.Д. Электрохимическое осаждение сплавов с модулированным по толщине составом. Обзор проблемы // *Электрохимия*. 2001. Т.37. № 6. С. 686–692.

Поступила 03.05.02

Summary

Basic concepts and techniques of electrochemical deposition of metals and alloys by the pulse current are discussed in the review. The following problems are involved: the basic diffusion problems, the role of pauses and anodic pulses, maximum current densities, current distribution, current efficiency, impurities codeposition, deposition of alloys and compositionally modulated structures.

Ю.С. Волков, А.В. Никифоров, С.А. Кананадзе, М.В. Шорин

**АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ
КОПИРОВАЛЬНО-ПРОШИВОЧНЫХ ОПЕРАЦИЙ РАЗМЕРНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

*Московская государственная академия
приборостроения и информатики
ул. Стромьнка, д. 20, г. Москва, 107076, Россия*

Системы автоматического управления размерной электрохимической обработкой (РЭХО) мало похожи, например, на те, которые применяют в резании. Это объясняется особенностями процесса РЭХО, как объекта управления. Однако такие особенности не всегда учитываются в полной мере, что приводит к методологической путанице, снижению качества управления.

В данной статье сделана попытка увязать построение системы управления с особенностями копировально-прошивочных операций РЭХО.

Эти операции, как и любые другие, характеризуют конечными и интегральными показателями [1]. Конечные относятся к детали (заготовке) и являются управляемыми, как например, отклонения размеров от чертежа и высота микронеровностей. Как правило, задача управления РЭХО однокритериальная, с единственным интегральным показателем, обычно в виде продолжительности изготовления годной детали.

Различают инструменты трех видов: 1) на всей рабочей поверхности электрический потенциал относительно заготовки одинаковый, как например, на цельнометаллическом инструменте; 2) потенциал на рабочей поверхности изменяется от точки к точке, как в секционных инструментах или с плохо проводящим покрытием; 3) с непроводящими участками.

Любой из инструментов может быть корректированным или некорректированным и подаваться прямолинейно поступательно, с вращением относительно неизменной оси либо по более сложным законам движения.

Далее рассмотрены операции при поступательной подаче цельнометаллического некорректированного инструмента, у которого рабочая поверхность такая же, как у будущей детали.

Рабочие поверхности катода-инструмента и анода-заготовки разделены промежутком, необходимым для воплощения принципа действия РЭХО. Обычно местные радиусы кривизны электродов 1 и 2 намного меньше ширины промежутка 3, и справедливо понятие местного зазора a , как наименьшего расстояния между электродами (см. рисунок).

Для большинства операций зазор a зависит от координат точки его измерения x_u, y_u, z_u на инструменте 1 и, значит, заготовка 2 – это объект с распределенной управляемой величиной [2]. Поверхность заготовки можно представить как поверхность инструмента, которая смещена по внешним нормальным на расстояния, равные местным зазорам.

Можно совместить экстремальные точки A и B на электродах (см. рисунок), мысленно передвигая инструмент 1 к заготовке 2 в направлении подачи v_u на расстояние, равное торцевому зазору a_m между этими точками. Тогда отклонение размеров заготовки от чертежа (инструмента) представляется как наименьшее расстояние между поверхностью заготовки 2 и перемещенной поверхностью инструмента 4:

$$\Delta = a - a_m \cos \gamma \quad (1)$$

где γ – угол между направлением подачи и местной внешней нормалью к поверхности инструмента. Отклонение Δ зависит от распределения зазора по промежутку, то есть от точки измерения зазора. Наличие зазора (бесконтактность) – причина систематической погрешности РЭХО, а его нестабильность – случайного разброса размеров в партии деталей.

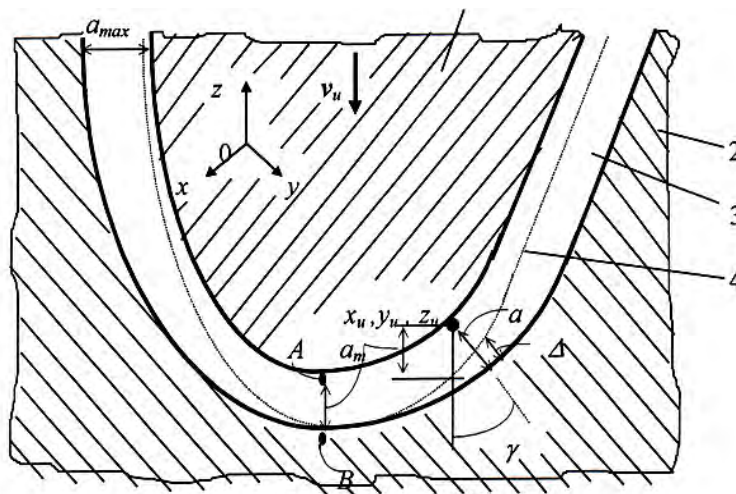


Схема межэлектродного промежутка при РЭХО: 1 – катод-инструмент, 2 – анод-заготовка, 3 – промежуток с зазором a , 4 – поверхность инструмента после смещения к заготовке на расстояние a_m

Особенность РЭХО – структурная сложность процесса и большое число величин (обычно более десятка), которые влияют на местные зазоры и вообще на конечные показатели. Процесс опреде-

ляется величинами, относящимися к электрическим (напряжение, длительности импульсов и паузы), гидравлическим (давление прокачки, расходы раствора и вводимого газа и другие), кинетическим (скорости подачи и отвода инструмента, продолжительности подачи, отвода и неподвижного состояния). Ряд величин $b_1, b_2, \dots, b_i, \dots, b_n$ характеризуют свойства раствора. Среди них и такие, которые нестабильны во времени и медленно изменяются от операции к операции: температура, электропроводность, вязкость, содержание шлама и газа, концентрации анионов и катионов, водородный показатель. Величины, характеризующие свойства раствора в баке, то есть на входе в промежуток, далее обозначаются в общем виде как b_{il} .

Эти величины нецелесообразно использовать, как управляющие. В качестве таковых $c_1, c_2, \dots, c_j, \dots, c_m$ обычно служат напряжение, длительности импульса и паузы, скорости подачи инструмента, давление прокачки раствора. Управляющие величины далее обозначены как c_j .

Поскольку распределение зазоров по промежутку неизвестно, то только по этой причине управление процессом оказывается разомкнутым по отношению ко всей конфигурации заготовки. Не применяются средства для определения наибольшего отклонения Δ , по которому следует вести управление объектом с распределенными параметрами.

Согласно выражению (1) систематическая погрешность наибольшая при $\gamma \rightarrow 90^\circ$. При γ_{\max} возникает наибольший (“боковой”) зазор a_{\max} , который и следует выбрать в качестве управляемой величины. Однако ее оперативно измерять невозможно, и обычно определяют прямо или косвенно только торцевой зазор a_m

$$a_m = a_m(c_j, b_{il}). \quad (2)$$

Этот зазор служит управляемой величиной. Однако его связь с максимальным зазором a_{\max} не всегда однозначная, особенно если меняются раствор и материал заготовки.

Вторая управляемая величина – высота микронеровностей R_a , которая также оперативно не измеряется. По опытным данным известны зависимости шероховатости от режима, и величины, при которых формируется окончательная поверхность детали, можно задать ограничением

$$R_{ad} < R_a(c_j, b_{il}), \quad (3)$$

где R_{ad} – требуемая шероховатость детали.

Детали окончательно формируются в стационарном режиме. Относительно инструмента поверхность заготовки не изменяется во времени, если местная линейная скорость съема

$$u = v_u \cos \gamma. \quad (4)$$

Соответственно этой скорости устанавливается местный зазор, зависящий от направляющего косинуса,

$$a = a(c_j, b_{il}, v_u \cos \gamma). \quad (5)$$

Управление точностью необходимо проводить соответственно тому, в каком режиме окончательно формируется поверхность детали.

В первом режиме, при РЭХО на постоянном или импульсном напряжении, электродные процессы проводятся в растворе, протекающем вдоль поверхностей электродов. К выходным участкам промежутка, где обычно возникает наибольший зазор a_{\max} , раствор подходит уже обогащенный продуктами обработки, возникшими на входных участках. Изменение свойств раствора определяется отношением технологического тока I к объемному расходу раствора Q , и в линейном приближении

$$a_{\max} = a_{\max 1} + k_a I / Q, \quad (6)$$

где k_a – постоянная, зависящая от условий обработки.

Зазор $a_{\max 1}$, который возник бы, если местные свойства раствора соответствовали величинам b_{il} на входе в промежуток, задается выражением (5). Изменение свойств раствора по длине промежутка тем сильнее влияет на наибольший зазор, тем больше отношение I/Q .

Во втором режиме электродные процессы проводятся в неподвижном растворе. Происходит только местное обогащение раствора продуктами обработки, и процессы на входных участках не влияют на наибольший зазор a_{\max} . Подобные режимы характерны для импульсно-циклической РЭХО, в которой анодное растворение протекает в течение импульса напряжения длительностью τ_u . За время паузы инструмент отводится, отработанный раствор удаляется из промежутка и заменяется свежим. В стационарном режиме приращение зазора после каждого цикла

$$\Delta a = \Delta a_m \cos \gamma. \quad (7)$$

Приращение торцевого зазора

$$\Delta a_m = \Delta a_m(a_m, \tau_u, U_m, b_{il}), \quad (8)$$

где a_m – торцевой зазор, τ_u – длительность импульса, U_m – амплитуда импульса, b_{il} – величины раствора на входе в промежуток.

Стабилизацией приращений торцевого зазора можно стабилизировать и зазоры во всем промежутке, в том числе и наибольший a_{\max} . Это легко обеспечить, поскольку приращения зазора Δa_m измеряются.

В общем случае операцию разбивают на три стадии. Предварительную проводят при постоянном напряжении, конечные показатели не учитывают и в пределах допустимых управлений обеспечивают

$$v_u = \max. \quad (9)$$

Промежуточная стадия – это переход от предварительной к заключительной с постепенным смягчением режима. Управление ведется так, чтобы этот переход завершился за кратчайшее время и сохранялась управляемость процесса, то есть его способность из текущей заготовки создать требуемую деталь. Это обеспечивают выбором двух координат по оси z , которые соответствуют началу и концу данной стадии.

Заключительная стадия должна быть определенной длительности, необходимой для установления стационарности и создания требуемой шероховатости. Управление ведется так, чтобы наибольший зазор a_{\max} был бы меньше допустимой погрешности обработки. Если этого добиться нельзя, то применяют скорректированный инструмент. Эту стадию завершают, когда координата экстремальной точки инструмента

$$z_{u.э} = z_{d.э} - a_m, \quad (10)$$

где $z_{d.э}$ – координата экстремальной точки детали.

В импульсно-циклическом режиме согласно выражениям (8) и (3) требуется выполнить условия

$$\begin{aligned} \Delta a_m &= \text{const}, \\ R_{a\delta} &< R_a(c_j, b_{il}), \\ v_{u.ср} &= \Delta a_m / (\tau_u + \tau_n) = \max, \end{aligned}$$

где τ_n – длительность токовой паузы.

При обработке на постоянном или импульсном напряжениях выполняют условия (6) и (3)

$$\begin{aligned} a_{\max} &= a_{\max 1} + k_a I/Q = \text{const}, \\ R_{a\delta} &< R_a(c_j, b_{il}), \\ v_u &= \max. \end{aligned}$$

В данном режиме обычно стабилизируют торцевой зазор a_m , чем лишь снижают разброс, но не стабилизируют зазор $a_{\max 1}$. Дополнительной стабилизацией отношения I/Q можно еще более сузить разброс размеров.

Во всех режимах обработки – импульсно-циклическом, на постоянном или импульсном напряжении, стабилизацией лишь торцевого зазора a_m нельзя обеспечить постоянство наибольшего зазора a_{\max} при любых растворах и заготовках. Этого можно добиться только применением технических средств для измерения наибольшего зазора.

Выводы

1. Сформулированы условия оптимального управления копировально-прошивочной операцией РЭХО с учетом режимов и стадий операции.
2. Предварительную стадию, не учитывая конечных показателей детали, можно проводить при наибольшей скорости подачи.
3. Предложено, на заключительной стадии стабилизировать отношение тока к расходу раствора и оперативно измерять наибольший зазор.
4. Начало и завершение промежуточной стадии выбирают так, чтобы при сохранении управляемости процесса по точности и шероховатости продолжительность всей обработки была бы наименьшей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В.* Математическая теория оптимальных процессов. М., 1969.
2. *Бутковский А.Г.* Теория оптимального управления системами с распределенными параметрами. М., 1965.
3. *Артамонов Б.П.А., Волков Ю.С.* Анализ моделей процессов электрохимической и электроэрозионной обработки. М., 1991.
4. *Иоффе В.Ф., Коренблюм М.В., Шавырин В.А.* Автоматизированные электроэрозионные станки. Л., 1984.

Поступила 04.07.02

Summary

During preliminary stage an electrode velocity is maximum. During final stage quotient current/solution expediter is stabilized, maximum space is measured and stabilized. Regimes of preliminary, intermediate and final stades are established so that duration of operation is minimum, when necessary accuracy and rough are achieved.

С.А. Пячин, Н.Е. Аблесимов, Д.Л. Ягодзинский

О ЗАВИСИМОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ ЭЛЕКТРОДОВ ОТ ВРЕМЕНИ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,
Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия*

Введение

Традиционным методом оценки эффективности массопереноса вещества с анода на катод при электроискровом легировании (ЭИЛ) является изучение зависимости изменения массы электродов от времени обработки. В ходе многочисленных экспериментов установлено, что в большинстве случаев в начальный момент времени ЭИЛ масса катода возрастает, а масса анода уменьшается [1, 2]. При этом по абсолютному значению убыль массы анода не совпадает с привесом катода, что объясняется тем, что часть вещества удаляется с поверхности обоих электродов в окружающую среду в виде продуктов эрозии. По истечении определенного времени обработки процесс увеличения массы катода замедляется, а затем начинает наблюдаться снижение массы катода. Такое поведение объясняется тем, что в разное время ЭИЛ осуществляется различное соотношение вкладов в массоперенос двух основных конкурирующих процессов: 1) увеличение массы катода из-за полярного переноса вещества; 2) разрушения покрытия за счет накопления в нем дефектов, образования хрупких оксидов и нитридов [3]. Вначале происходит преимущественный перенос вещества с анода на катод, а затем более интенсивно теряется масса покрытия в результате его разрушения.

В настоящее время имеется качественное объяснение процесса массопереноса при ЭИЛ, вопрос о теоретическом описании изменения массы электродов остается пока открытым. Это обстоятельство вызывает определенные трудности, поскольку для каждой новой электродной пары и режима обработки кинетические зависимости изменения массы электродов приходится находить экспериментально. Из вышесказанного вытекает цель данной работы, которая заключается в установлении количественного закона изменения массы катода и анода от времени при электроискровом легировании.

Материалы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов в качестве легирующих электродов (анодов) выбраны чистые переходные металлы IVБ – VIБ групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), а также Fe. Диаметр анодов – 2–5 мм; площадь сечения – 0,07 – 0,2 см². Катоды представляли собой металлические пластины из тантала и стали 45. Танталу отдано предпочтение из-за его низкой температуры хладноломкости, отсутствия полиморфных превращений, что позволяет увеличить время обработки без значительного разрушения поверхности образцов и тем самым получать покрытия с большей толщиной. Размеры танталовых подложек – 10×10×1 мм, стальных – 10×10×3 мм³.

В качестве генераторов импульсов использовали промышленные электроустановки Элитрон-22А и Корона-1103. Для каждой из установок предварительно было выбрано по одному режиму, исходя из оптимальных условий легирования и качества поверхности образцов: удовлетворительной шероховатости обработанной поверхности, отсутствия интенсивного окисления и схватывания электродов. Для легирования использовали аппаратный режим работы № 4 установки Элитрон-22А: максимальный ток разряда – 10 А, напряжение в межэлектродном промежутке ~ 50 В, частота импульсов и механических колебаний – 100 Гц, средняя длительность импульса ~ 200 мкс; средняя энергия в импульсе – 0,06 Дж (в последующем – режим I). Вторым режимом обработки

поверхности (в последующем – режим II) являлся аппаратный режим работы № 6 установки Корона-1103: максимальный ток разряда – 180 А, напряжение в межэлектродном промежутке ~ 70 В, частота импульсов генератора – 910 Гц, частота механических колебаний вибратора – 100 Гц; средняя длительность импульса ~ 40 мкс; средняя энергия в импульсе – 0,08 Дж. Параметры электрических разрядов были измерены по временным разверткам тока и напряжения, полученным с помощью двухлучевого запоминающего осциллографа С8-14. Как видно, выделяемая в разряде энергия для рассматриваемых режимов приблизительно одинакова, но длительность импульсов различается примерно в 5 раз, а частота следования импульсов генератора – практически на порядок. Однако если учесть, что для режима II частота механических и электрических циклов не совпадает, истинная частота разрядов составляет примерно 300 – 400 Гц. Легирование тантала осуществлялось на режимах I и II, а стали 45 – только на режиме II. Обработку образцов заканчивали после того, как привес катода прекращался, и его масса начинала снижаться. Измерение массы электродов проводили через каждую минуту легирования с помощью весов ВЛДП-200г с точностью 0,1 мг. Полученные данные обрабатывались на ПЭВМ с помощью статистических методов, входящих в состав программного пакета «Excel» системы «Microsoft Office 98».

Результаты исследований

В ходе проведенных исследований установлено, что кинетические зависимости изменения массы электродов при ЭИЛ имеют типичный характер кривых, полученных в многочисленных экспериментах другими исследователями [4, 5]. В большинстве случаев масса катода в течение электроискровой обработки возрастает до точки максимума, а затем плавно спадает. Масса анода, наоборот, в течение всего времени ЭИЛ снижается, при этом скорость убыли массы анода уменьшается. В некоторых случаях (при ЭИЛ Ta, Zr и V на режиме II), когда время перехода зависимости массы катода от времени через максимум мало (менее 2 минут легирования поверхности площадью 1 см²), наблюдается так называемый «обратный массоперенос», то есть повышение массы анода при снижении массы катода. Такое поведение характерно для легирования тантала цирконием и ванадием на режиме II. Для примера на рис. 1 представлены кривые изменения массы катода $\Delta m_k(t) = m_k(t) - m_k(0)$ и анода $\Delta m_a(t) = m_a(t) - m_a(0)$ для ЭИЛ ванадием (а), ниобием (б), танталом (в) и молибденом (г).

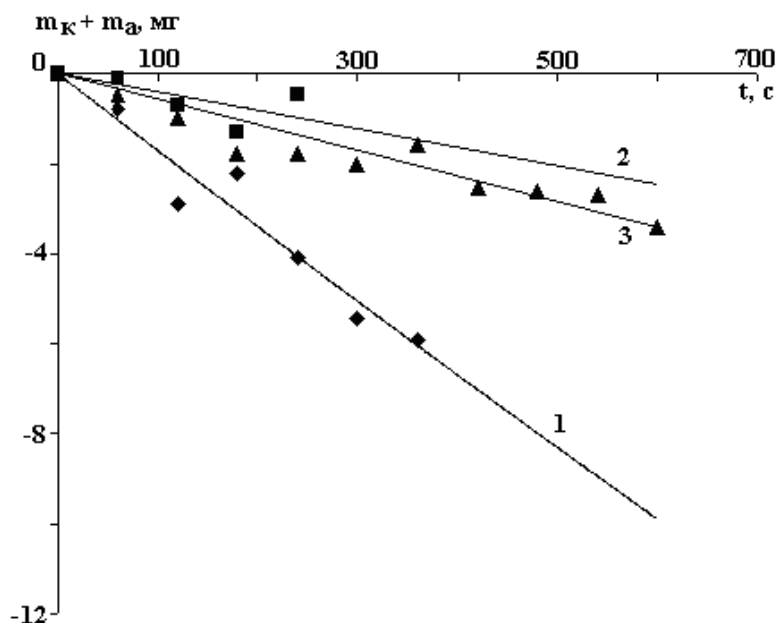


Рис.1. Изменение массы катода и анода при электроискровом легировании тантала и стали 45 переходными металлами. Анод: а – V; б – Nb; в – Ta; г – Mo. Графики: 1 – Δm_k (катод – Ta, режим I); 2 – Δm_a (катод – Ta, режим I); 3 – Δm_k (катод – Ta, режим II); 4 – Δm_a (катод – Ta, режим II); 5 – Δm_k (катод – сталь 45, режим II); 6 – Δm_a (катод – сталь 45, режим II)

Для количественного определения зависимостей $\Delta m_k(t)$ и $\Delta m_a(t)$ экспериментальные точки были аппроксимированы линиями, соответствующими полиному второй степени $y(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$. Несоответствие экспериментальных точек и аппроксимирующей кривой в большинстве случаев не

превышает 10 % от абсолютного значения. Уравнения, описывающие изменение массы электродов, имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta m_{\kappa} &= a_{\kappa 1} t + a_{\kappa 2} t^2 \\ \Delta m_a &= a_{a1} t + a_{a2} t^2,\end{aligned}\quad (1)$$

где $a_{\kappa 1}$, $a_{\kappa 2}$ – коэффициенты уравнения для катода, а для a_{a1} , a_{a2} – для анода. Из начальных условий $\Delta m_{\kappa}(0) = 0$ и $\Delta m_a(0) = 0$ вытекает, что $a_{\kappa 0}$ и a_{a0} равны нулю. Коэффициенты уравнений определялись по методу наименьших квадратов и представлены в табл. 1 и 2. В таблицах показаны значения коэффициентов с учетом погрешности измерения массы и времени. В большинстве случаев $a_{\kappa 1} > 0$, $a_{\kappa 2} < 0$, $a_{a1} < 0$, $a_{a2} > 0$. Коэффициенты $a_{\kappa 1}$ и a_{a1} означают скорости привеса катода и эрозии анода соответственно в начальный момент легирования

$$a_{\kappa 1} = \left. \frac{d\Delta m_{\kappa}}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}; \quad a_{a1} = \left. \frac{d\Delta m_a}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}.\quad (2)$$

Коэффициенты $a_{\kappa 2}$ и a_{a2} – константы замедления скорости изменения массы катода.

Сравнивая коэффициенты уравнений для разных режимов и различных пар электродов "переходной металл – тантал" и "переходной металл – сталь 45", можно заметить следующее. Коэффициенты $a_{\kappa 1}$ близки для одной и той же пары электродов (Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo – Ta) для режимов I и II при ЭИЛ тантала. Начальная скорость убыли массы анода (коэффициент a_{a1}) примерно равны для легирования на режиме II, несмотря на то, что материал катода разный. Соответствие данного параметра наблюдается для Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Fe. Таким образом, на скорость привеса катода в начале легирования основное влияние оказывает взаимодействие материалов электродов. Скорость убыли анода определяется параметрами режима электроискрового воздействия и теплофизическими свойствами металлов вне зависимости от материала катода, поскольку в начале ЭИЛ доля перенесенного вещества с катода на поверхность анода незначительна.

Коэффициент $a_{\kappa 2}$ в большинстве случаев имеет одинаковые значения при использовании одной и той же пары электродов вне зависимости от режима, то есть замедление скорости привеса катода определяется, как и для параметра $a_{\kappa 1}$, взаимодействием металлов обоих электродов, образованием сплавов и вторичных структур. У ванадия из-за обратного массопереноса параметр $a_{\kappa 2}$ имеет положительное значение. Для коэффициента a_{a2} явная зависимость не наблюдается.

Уравнения (1) можно представить в другом виде, если использовать пороговые значения времени t_{κ} и t_{na} , которые соответствуют точке максимума кинетической кривой для катода и точке минимума – для анода

$$\begin{aligned}\Delta m_{\kappa} &= a_{\kappa 1} t \left(1 - \frac{t}{2t_{\kappa}} \right), \\ \Delta m_a &= a_{a1} t \left(1 - \frac{t}{2t_{na}} \right),\end{aligned}\quad (3)$$

где

$$t_{\kappa} = \frac{a_{\kappa 1}}{2a_{\kappa 2}}, \quad t_{na} = \frac{a_{a1}}{2a_{a2}}.\quad (4)$$

Чем меньше t_{κ} , тем быстрее протекает процесс разрушения покрытия на катоде, и масса катода быстрее достигает максимума. Из эксперимента установлено, что время t_{κ} меньше t_{na} . Если $t/2t_{\kappa} \ll 1$, то зависимости (3) приобретают линейный вид.

Для количественного описания переноса вещества часто используют коэффициент массопереноса K_M , который определяют в виде отношения изменения массы катода к изменению массы анода, то есть $K_M = \Delta m_{\kappa} / \Delta m_a$ [2]. В настоящей работе в рамках данного описания коэффициент массопереноса предлагается представлять в виде отношения изменения массы катода к абсолютному значению изменения массы анода, а именно

Таблица 1. Параметры уравнений, описывающих изменение массы катода при ЭИЛ

Параметр Элемент анода	$a_{к1}, 10^{-3}$ мг/с			$a_{к2}, 10^{-5}$ мг/с ²		
	Режим I, катод – Та	Режим II, катод – Та	Режим II, катод – сталь 45	Режим I, катод – Та	Режим II, катод – Та	Режим II, катод – сталь 45
Ti	22±4	16±2	15±2	-4±2	-4±0,5	-2±0,3
Zr	7±2	6±2	10±2	-6±2	-7±2	-1±0,6
Hf	24±3	31±2	37±1	-9±0,7	-10±0,5	-4±0,04
V	12±3	9±5	2±1	-3±0,8	-6±2	-0,6±0,02
Nb	12±4	15±5	7±2	-3±1	-5±2	-1±0,6
Ta	24±1	19±2	29±1	-2±0,1	-3±0,3	-2±0,08
Cr	14±2	15±3	36±2	-2±0,3	-3±0,6	-7±1
Mo	15±2	13±1	8±1	-2±0,2	-0,6±0,08	-3±1
W	17±2	29±1	13±1	-2±0,2	-1±0,05	-0,9±0,1
Fe	29±1	36±1	26±1	-1±0,02	-1±0,1	-6±0,1

Таблица 2. Параметры уравнений, описывающих изменение массы анода при ЭИЛ

Параметр Элемент анода	$a_{a1}, 10^{-3}$ мг/с			$a_{a2}, 10^{-5}$ мг/с ²		
	Режим I, катод – Та	Режим II, катод – Та	Режим II, катод – сталь 45	Режим I, катод – Та	Режим II, катод – Та	Режим II, катод – сталь 45
Ti	-47±10	-31±6	-28±3	6±2	3±1	2±0,7
Zr	-15±7	-13±5	-16±3	-3±1	5±3	0,4±0,1
Hf	-94±20	-57±20	-56±5	20±5	0±0,5	0,4±0,1
V	-30±7	-19±10	-10±4	3±1	9±4	2±0,5
Nb	-19±3	-27±11	-24±3	4±1	5±2	2±0,5
Ta	-166±10	-47±7	-58±4	-2±0,5	-6±2	-3±0,4
Cr	-51±6	-50±8	-73±3	2±1	7±3	0,9±0,04
Mo	-53±6	-20±2	-16±2	3±1	0,4±0,1	0,2±0,05
W	-32±4	-35±2	-20±2	2±0,8	0,5±0,2	0,8±0,2
Fe	-43±3	-41±3	-39±2	1±0,1	0,8±0,3	0,1±0,05

$$K_M = \frac{\Delta m_k}{|\Delta m_a|} = \frac{a_{k1}}{|a_{a1}|} \frac{\left(1 - \frac{t}{2t_{nk}}\right)}{\left|1 - \frac{t}{2t_{na}}\right|}. \quad (5)$$

В таком виде можно описать три варианта, наблюдаемые при ЭИЛ: 1) $\Delta m_k > 0, \Delta m_a < 0$; 2) $\Delta m_k < 0, \Delta m_a < 0$; 3) $\Delta m_k < 0, \Delta m_a > 0$. Коэффициент K_M будет принимать следующие значения:

- 1) $0 < K_M < 1$, при преимущественном переносе вещества с анода на катод ($|\Delta m_k| < |\Delta m_a|$);
- 2) $-1 < K_M < 0$, при убыли массы обоих электродов;
- 3) $K_M < -1$, при преимущественном переносе вещества с катода на анод ($|\Delta m_k| > |\Delta m_a|$).

Для исследуемых в работе образцов наблюдались все три случая. На рис. 2 изображены значения коэффициентов массопереноса при ЭИЛ для тех же вариантов, как и на рис. 1. В начальный момент времени, когда $t \ll 2t_{na}$, графики, описывающие K_M , представляют собой нисходящие прямые линии, то есть отношение Δm_k к $|\Delta m_a|$ с течением времени легирования уменьшается с постоянной скоростью. В начале коэффициент массопереноса лежит в области $0 < K_M < 1$, а затем по мере увеличения времени ЭИЛ постепенно переходит во вторую область ($-1 < K_M < 0$) и если есть обратный массоперенос, в третью область ($K_M < -1$) (см. рис. 2, а).

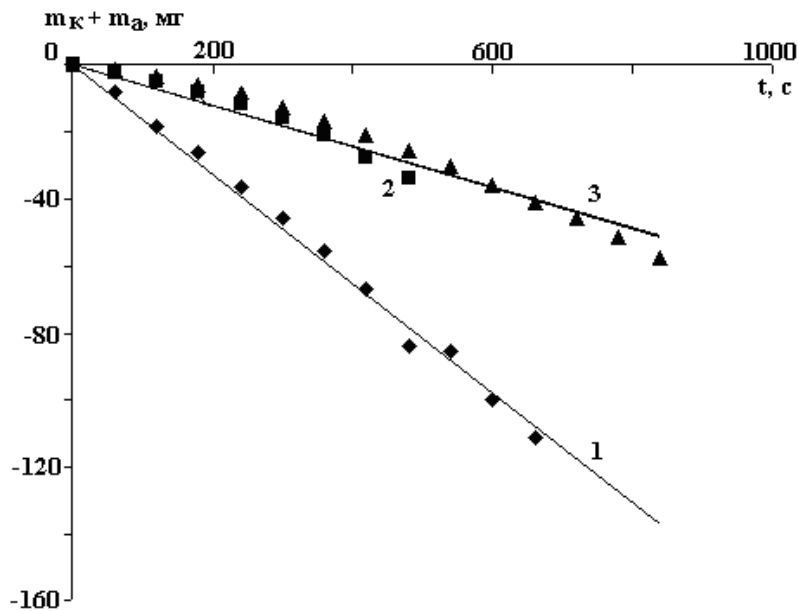


Рис. 2. Коэффициенты массопереноса при ЭИЛ тантала и стали 45 переходными металлами. Анод: а – V; б – Nb; в – Ta; г – Mo. Графики: 1 – K_M (катод – Ta, режим I); 2 – K_M (катод – Ta, режим II); 3 – K_M (катод – сталь 45, режим II)

В ходе ЭИЛ величина K_M изменяясь, может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Поэтому коэффициент массопереноса при таком описании нельзя представлять в виде отношения одной физической, химической или механической характеристики катода к аналогичной характеристике анода, как это делается, например, в работе [2]. В действительности необходимо, чтобы выражение для K_M содержало такую комбинацию параметров, которая изменялась бы со временем и могла бы менять знак. Недостаток выражения (5) состоит в том, что оно имеет ограниченную область применения, поскольку коэффициент K_M не определен в момент времени $t = 2t_{na}$.

Обсуждение результатов

Решение поставленной в работе задачи количественного описания кинетики массопереноса сводится к отысканию выражений для коэффициентов $a_{k1}, a_{k2}, a_{a1}, a_{a2}$, либо $a_{k1}, a_{a1}, t_{nk}, t_{na}$, что сделать достаточно сложно, поскольку данные коэффициенты являются значениями четырех многопараметрических функций, которые зависят от различных параметров: частоты разрядов, энергии и длительности электрических импульсов, различных свойств материалов анода и катода, состояния межэлек-

тродной среды и т.п. Выбор конкретной формулы для расчета коэффициентов во многом зависит от теоретической модели, используемой для описания процессов, протекающих при ЭИЛ. Рассмотрим следующее представление. В общем виде суммарное изменение массы катода Δm_k и анода Δm_a можно записать

$$\begin{aligned}\Delta m_k &= M_k^+ - M_k^- \\ \Delta m_a &= M_a^+ - M_a^-\end{aligned}\quad (6)$$

где M_k^+ , M_a^+ – функции от времени, описывающие увеличения массы катода и анода, соответственно; M_k^- , M_a^- – функции от времени, описывающие уменьшение массы катода и анода. Привес электродов обусловлен переносом вещества с противоположного электрода и взаимодействием материала с элементами окружающей среды. В случае, когда легирование происходит на воздухе, этими элементами являются азот и кислород, что подтверждается наличием оксидов и нитридов в поверхностных слоях, образуемых на электродах при ЭИЛ чистыми металлами. Уменьшение массы обусловлено разрушением поверхности электродов за счет испарения, выброса жидких капель, хрупкого скола и т.п. С учетом того, что

$$\begin{aligned}M_k^+ &= m_{a \rightarrow k} + m_{вк}, \\ M_k^- &= m_{k \rightarrow a} + m_{рк}, \\ M_a^+ &= m_{к \rightarrow a} + m_{ва}, \\ M_a^- &= m_{a \rightarrow к} + m_{ра},\end{aligned}\quad (7)$$

уравнения (6) будут иметь вид

$$\begin{aligned}\Delta m_k &= m_{a \rightarrow k} + m_{вк} - m_{к \rightarrow a} - m_{рк}, \\ \Delta m_a &= m_{к \rightarrow a} + m_{ва} - m_{a \rightarrow к} - m_{ра},\end{aligned}\quad (8)$$

где $m_{a \rightarrow k}$ – масса вещества, перенесенная с анода на катод; $m_{к \rightarrow a}$ – масса вещества, перенесенная с катода на анод; $m_{вк}$, $m_{ва}$ – изменение массы катода и анода соответственно за счет взаимодействия с элементами окружающей среды; $m_{рк}$, $m_{ра}$ – масса вещества, удаленного в окружающую среду с поверхности катода и анода соответственно, и не участвующего в массопереносе. Уравнение (8) не имеет решения, поскольку число неизвестных больше, чем число уравнений. Это говорит о том, что при проведении опытов по изучению кинетики массопереноса при ЭИЛ помимо измерения массы катода и анода необходимо одновременно определять вклады еще четырех величин $m_{вк}$, $m_{ва}$, $m_{рк}$, $m_{ра}$. Изменение массы катода и анода за счет взаимодействия с элементами окружающей среды можно эмпирически определить, если знать изменение концентрации этих элементов в поверхностных слоях электродов с течением времени легирования. Массу вещества, удаляемую в окружающую среду с поверхности катода и анода в ходе ЭИЛ, можно измерить, исследуя продукты эрозии. Только в этом случае удастся определить истинную величину переноса вещества с одного электрода на другой.

Эксперименты показали, что $\Delta m_k(t)$ и $\Delta m_a(t)$ зависят от времени как квадратичная функция. Таким образом, каждый член выражения (8) может являться полиномом второй степени. Если сложить Δm_k и Δm_a , получим следующее выражение:

$$\Delta m_k + \Delta m_a = m_{вк} + m_{ва} - m_{рк} - m_{ра}. \quad (9)$$

Графики, представленные на (рис. 3) описывающие сумму величин (9), представляют собой, как правило, спадающие прямые линии, то есть в течение всего времени легирования суммарное разрушение поверхности электродов происходит примерно с постоянной скоростью и превалирует по абсолютному значению $m_{вк}$ и $m_{ва}$. Отсюда вытекает, что величины $m_{рк}$, $m_{ра}$ есть линейные зависимости от времени, а члены a_{kl} и a_{al} , входящие в выражения (1), обусловлены скоростью разрушения электродов под воздействием электрических разрядов.

В первом приближении вкладом $m_{вк}$ и $m_{ва}$ в изменение массы электродов можно пренебречь, поскольку если атомная масса оксидов и нитридов металлов незначительно больше, чем атомная масса самих металлов. Таким образом, вид уравнений упрощается

$$\begin{aligned}\Delta m_k &\approx m_{пер} - m_{рк} \\ \Delta m_a &\approx -m_{пер} - m_{ра}\end{aligned}\quad (10)$$

где $m_{пер} = m_{a \rightarrow к} - m_{к \rightarrow a}$ – истинная величина массы, перенесенной с анода на катод. В итоге получаем, что квадратичная зависимость изменения массы электродов от времени обусловлена прежде всего характером изменения $m_{пер}$. Эта величина зависит от количества расплавленного под действием электрического разряда вещества и от эффекта схватывания контактирующих поверхностей. Влияние схватывания электродов на эрозию анода наиболее подробно описано в работе [6], в которой показано, что переходные металлы IV группы проявляют наибольшую склонность к схватыванию, уровень которого понижается при переходе к металлам VI группы. Данный факт подтверждается результатами наших исследований. Если сравнить коэффициент $a_{к2}$ при легировании тантала, то видно, что $a_{к2}$ понижается при переходе металлов от IV к VI группе.

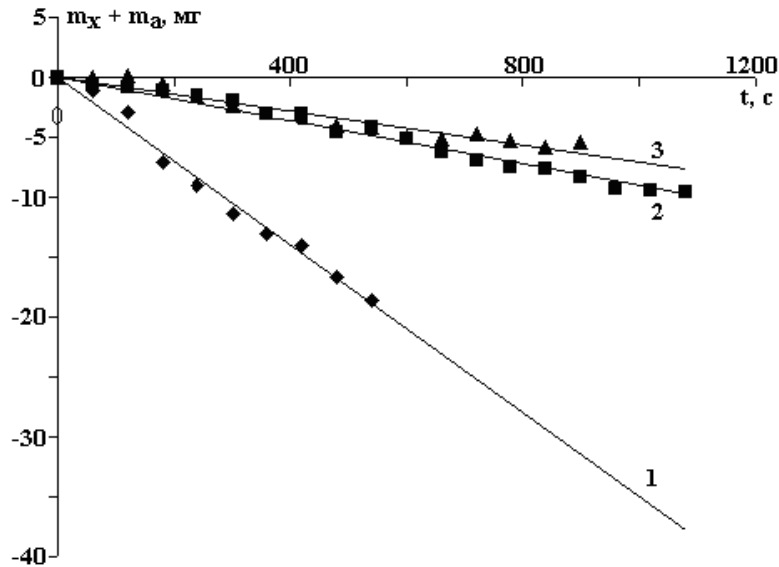


Рис. 3. Сумма изменений массы катода и анода ($\Delta m_k + \Delta m_a$) во времени ЭИЛ тантала и стали 45 переходными металлами. Анод: а – V; б – Nb; в – Ta; г – Mo. Графики: 1 – (катод – Ta, режим I); 2 – (катод – Ta, режим II); 3 – (катод – сталь 45, режим II)

На перенос вещества с одного электрода на другой также большое значение имеет растворимость материалов, из которых изготовлены электроды. Среди перечисленных металлов тантал образует ограниченные твердые растворы только с Cr и Fe, с остальными – неограниченные твердые растворы. Железо с большинством используемых в работе металлов образует ограниченные растворы, за исключением V и Cr. Сравнивая кинетические кривые, можно сделать следующее заключение. Если металлы, из которых изготовлены катод и анод, образуют ограниченные твердые растворы (ОР), то порог хрупкого разрушения катода наступает позже, чем при легировании на том же режиме с использованием в качестве электродов металлов, образующих неограниченные твердые растворы (НР). То есть коэффициент $a_{к2}(\text{ОР}) < a_{к2}(\text{НР})$.

Учитывая вышесказанное, квадратичную зависимость $m_{пер}$ от времени можно объяснить следующим образом. В начальный момент ЭИЛ вещество преимущественно переносится с анода на катод за счет смещения точки максимального разогрева в сторону анода, направленности сверху вниз электрического и гравитационного полей. По мере протекания легирования происходит изменение состава поверхностных слоев электродов в сторону увеличения концентрации элемента противоположного электрода, что установлено в работе [7]. Этот процесс осуществляется тем быстрее, чем выше растворимость и схватываемость металл-электродов с образованием мостика из расплавленного металла. За счет этого в ходе ЭИЛ происходит выравнивание состава поверхностных слоев анода и катода, а следовательно, и их свойств. Чем выше плотность металла катода по сравнению с материалом анода, тем вероятней наблюдать «обратный массоперенос». Особенно хорошо это заметно для случая легирования на режиме II тантала и стали 45 металлами Ti, Zr, V, Nb, Cr. Эффект схватывания должен приводить к уменьшению количества электрических разрядов, поэтому скорость пере-

носа уменьшается и становится сравнимой со скоростью эрозии. В результате этого на кинетических кривых для катода наблюдаем максимум.

Для более детального теоретического расчета количества перенесенного вещества с одного электрода на другой можно попытаться использовать решение задачи плавления и испарения металлов под действием на их поверхность источника тепла с мощностью, равной мощности электрического разряда. Для оценки вклада взаимодействующего с элементами окружающей среды вещества необходимы знания химической кинетики реакций окисления и азотирования переходных металлов в условиях циклического изменения температуры. Эрозию материала или предел накопления внутренних напряжений в покрытии можно определить с помощью параметров, описывающих стойкость материала внешним термомеханическим нагрузкам. Задача эта достаточно сложная и вряд ли выполнимая в рамках одной работы. Поэтому необходимы дальнейшие исследования в этой области.

Надо также отметить, что наше представление относится к описанию процесса массопереноса при ЭИЛ в течение времени $t < 2t_{na}$ и позволяет:

- систематизировать данные по изменению массы электродов при электроискровой обработке;
- прогнозировать поведение функций $\Delta m_k(t)$ и $\Delta m_a(t)$ по нескольким начальным точкам и тем самым сэкономить время на проведение опытов;
- уменьшить диапазон поиска конкретных формул для коэффициентов уравнений (1).

Выводы

Исследование изменения массы электродов от времени электроискрового легирования показало, что эта зависимость описывается полиномом второй степени. Начальная скорость переноса вещества с анода на катод примерно одинаково для одних и тех же пар электродов. При легировании переходными металлами тантала и стали 45 на одном режиме скорость убыли массы анода совпадает в большинстве случаев. При этом существенную роль на коэффициенты уравнений оказывают схватывание и растворимость металлов, из которых изготовлены электроды. Рассмотренный способ описания кинетических зависимостей может быть полезен для систематизации данных по ЭИЛ при использовании различных пар электродов и режимов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985.
2. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя при ЭИЛ. Владивосток, 1995.
3. Парканский Н.Я., Кац М.С., Гольдинер М.Г., Гитлевич А.Е. Кинетика разрушений покрытий при ЭИЛ // Электронная обработка материалов. 1982. № 3. С. 20–23.
4. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Куриленко Л.Н., Половцев Л.П. Кинетика обратного массопереноса при электроискровом легировании и формирование вторичной структуры на аноде // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 4. С. 65–68.
5. Верхотуров А.Д. Особенности эрозии переходных металлов при ЭИЛ // Электронная обработка материалов. 1981. № 6. С. 18–21.
6. Верхотуров А.Д. Влияние схватывания электродов на эрозию анода в процессе электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1984. № 6. С. 22–26.
7. Верхотуров А.Д., Анфимов И.С. Распределение вещества электродов в их рабочих поверхностях после электроискрового легирования стали переходными металлами IV–VI групп // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 3. С. 93–98.

Поступила 27.05.2002.

Summary

In the article the results of exploration of kinetics of mass transfer are introduced at electrospark deposition of tantalum and steel 45 by transition metals of IVB – VIB groups and iron. It is fixed, that the initial velocity of increase in weight of the cathode is approximately identical the same steam of welding rods on used treatment schedules. The kinetic dependencies of variation of weight of welding rods with adequate accuracy are described by polynomial of the second extent. The given way of the specification statement of kinetic dependencies can be useful to systematization of the data of mass transfer on electrospark deposition.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ К ИССЛЕДОВАНИЮ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ОСНОВОЙ

*Подольская государственная аграрно-техническая академия,
ул. Шевченко 13, г. Каменец-Подольский, 32300, Хмельницкая область, Украина*

Обладая высокими физико-механическими и антифрикционными свойствами, но низкой адгезионной прочностью с металлической подложкой, покрытие не может быть применено для восстановления деталей.

Для объяснения процесса сцепляемости между контактирующими телами выдвинуто много теорий адгезии: механическая, адсорбционная микрореологическая, реологическая, электрическая (электронная), электрорелаксационная, диффузионная, молекулярно-кинетическая и др.

Впервые исследования по адгезии были проведены в 20-х годах Мак-Беном [1, 2], который рассматривал этот процесс как механическое заклинивание клеевого слоя в порах подложки. Эта теория получила название механической и приемлема в основном к высокопористым субстратам. Она не может объяснить процесс склеивания полированных деталей.

В работах Дебройна, Мак-Ларена найдено отражение адсорбционная теория адгезии [3]. Она рассматривает адгезию как результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия между контактирующими поверхностями и подчиняется «правилу полярности», то есть молекулы адгезива и субстрата должны быть либо полярные, либо неполярные. Это мнение является ошибочным по отношению к полярным субстратам, которые могут быть склеены неполярным адгезивом. Кроме этого, на практике разрушение адгезионного соединения сопровождается деформацией адгезива или субстрата и зависит от скорости приложения нагрузки, в то время как работа разрыва межмолекулярных или химических связей не должна иметь скоростной зависимости. Адсорбционная теория касается только собственно адгезии, которая имеет место на поверхности раздела фаз и упускает из виду адгезионную прочность [4].

Авторами [5] развита электрическая теория, в основе которой лежит представление о решающем влиянии двойного электрического слоя, образующегося при контакте двух поверхностей. Разрушение адгезионной связи представляет собой процесс разведения «обкладок микроконденсатора».

Явления, имеющие место при донорно-акцепторном взаимодействии в зоне контакта, нашли развитие в электронной теории, которая рассматривает механизм образования двойного электрического слоя как переход электронов через границу фаз.

Электронная и электрическая теории имеют ряд слабых мест. В частности, в них не рассматриваются закономерности формирования адгезионного соединения, не уделяется должного внимания характеру истинной площади контакта, а также они не могут объяснить высокие адгезионные свойства саженаполненных и токопроводящих адгезивов.

Электрорелаксационная теория развита в работе [6], в которой адгезионная прочность определялась природой сил взаимодействия между адгезивом и субстратом, истинной площадью контакта, диэлектрической проницаемостью среды между контактирующими точками. Автором [6] учитывался релаксационный характер механических свойств полимеров, однако недостаточное внимание уделялось собственно адгезии – закономерностям формирования адгезионной связи.

В основе диффузионной теории, предложенной С.С. Воюцким, адгезия полимеров сводится к диффузии цепных молекул, исчезновению границы между адгезивом и субстратом и образованию прочной связи между ними [7]. Диффузионная теория в основном приемлема для системы полимер-полимер и не объясняет механизма процесса склеивания стекла, металлов и т.д.

А.А. Берлиным и Б.Е. Басиным развита молекулярная теория адгезии, которая рассматривает взаимодействие адгезива и субстрата как сложный физико-химический процесс, учитывая особенно-

сти микроструктуры полимеров. Молекулярная теория большое внимание уделяет термодинамике адгезии – соотношениям поверхностных энергий контактирующих тел, закономерностям растекания адгезива [8].

При формировании соединения также учитывается поверхностная и объемная диффузии, микрореология.

Реологический подход развит в работах Я.О. Бикермана [9] в которых показано, что прочность адгезионного соединения определяется в основном когезионными свойствами контактирующих тел. В этой теории упускается роль химической и молекулярной природы адгезивов, специфика поведения полимеров в граничных слоях.

На основании вышеизложенного можно считать, что все эти теории, по существу, рассматривают частные вопросы и в основном дополняют или совершенствуют друг друга.

С технологической позиции наиболее важными являются эксплуатационные характеристики, отражающие адгезионное взаимодействие – это адгезионная прочность полимерных покрытий с подложкой и их стабильность, которые представляют собой суммарный эффект взаимодействия различных факторов.

В процессе формирования адгезионного контакта системы полимер-металл с течением времени происходит увеличение истинной поверхности контакта и числа связей, соединяющих контактируемые поверхности. В соответствии с концепцией, развитой в работах В.Е. Гуля и сотрудников [10 – 12], величина истинной поверхности контакта может изменяться в результате микрореологических процессов затекания полимерного адгезива в микронеровности поверхности субстрата.

Анализ кинетики микрореологического процесса показывает, что аналитический подход к количественному определению адгезионной прочности, может быть применен при нанесении покрытий из композиции на основе фенолоформальдегидной смолы, методом прямого прессования. Таким образом, когда металлический субстрат представляет собой поверхность с развитым микрорельефом, а адгезив - композицию на основе модифицированной фенолоформальдегидной смолы Р2М, находящуюся в вязкотекучем состоянии, протекание микрореологических процессов представляется наиболее вероятным.

При нанесении покрытий из предложенной антифрикционной полимерной композиции [13] можно выделить три ее различных физических состояния (см. рис.), которые по-разному влияют на образование адгезионных связей: исходное, вязкотекучее, отвержденное.

Первое состояние прессматериала можно разбить на три стадии. На первой стадии заполняются промежутки между частицами за счет лучшей их упаковки; на второй – в основном возникают силы межмолекулярного взаимодействия; третья – связана с объемным сжатием, уплотненной прессконпозиции. Эта стадия, вероятно характеризуется началом адгезионного соединения системы полимер-металл .

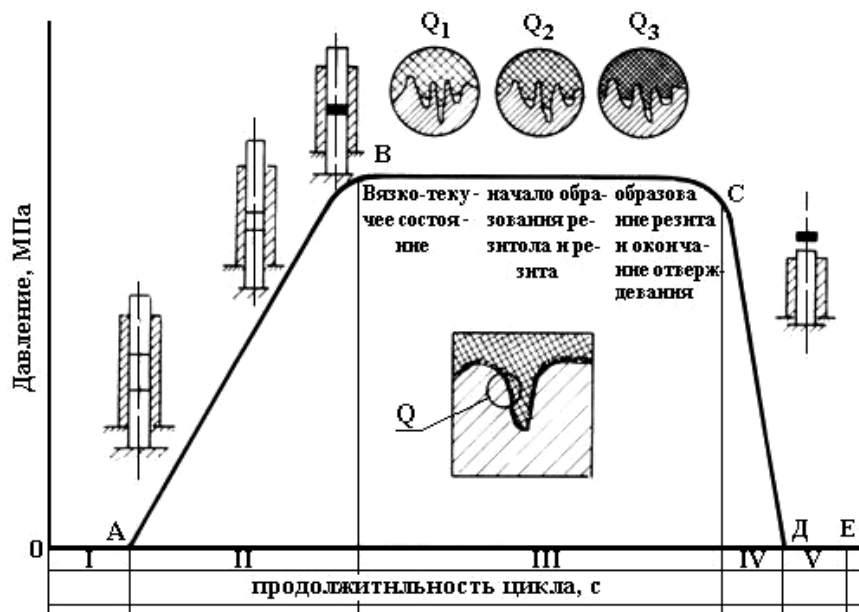


Схема процесса образования адгезионного соединения системы полимер-металл.

ОА – I заполнение прессформы; АВ – II сжатие прессконпозиции; ВС – III выдержка под давлением; СД – IV размыкание прессформы; ДЕ – V съем детали

Прочность связей на границе адгезив – субстрат определяется характером отверждения композиции, который определяется вязкотекучим и отвержденным состоянием.

Вязкотекучее и отвержденное состояние композиции на основе модифицированной фенолоформальдегидной смолы Р2М также можно разделить на три стадии. Первая стадия соответствует пластично-вязкому состоянию материала. Время и длительность пребывания прессматериала в вязкотекучем состоянии определяется скоростью химического процесса – поликонденсацией низкомолекулярных продуктов, имеющихся в исходном прессматериале. На этой стадии, по-видимому, происходит протекание микрореологических процессов и в основном формируется адгезионное соединение системы полимер – металл.

Вторая стадия, идущая с большой скоростью, зависит в основном от скорости образования резитола и резита. На этой стадии материал покрытия получает определенную, присущую ему механическую прочность и выделяется основное количество летучих и влаги. Адгезионные связи на этой стадии характеризуются эксплуатационными свойствами – адгезионной прочностью покрытия с подложкой.

Третья стадия – отверждение, идущее с малой скоростью, связано с завершением структурирования. Отверждение на этой стадии идет, в основном, вследствие образования окончательного продукта – резита.

После окончательного отверждения композиции и извлечении восстановленной детали из прессформы начинается охлаждение путем теплоотдачи от поверхности покрытия в окружающую среду. Происходит усадка и ряд других явлений с ней связанных, приводящих к объемным и линейным изменениям. В покрытии при этом неизбежно возникают остаточные напряжения, которые увеличивают или уменьшают адгезионную прочность системы полимер – металл.

На кинетику микрореологического процесса влияет давление, температура и время контакта расплава с подложкой. Если оценить величину адгезии напряжением, необходимым для разрушения адгезионного соединения σ_p , то по аналогии с выражением для когезионной прочности можно получить [12]:

$$\sigma_p = K_1 \cdot v \cdot e^{E_p / RT_p}, \quad (1)$$

где K_1 – коэффициент, учитывающий природу адгезива и субстрата, а также факторов, действующих в процессе формирования адгезионного соединения; v – скорость нагружения; E_p – энергия активации адгезионного разрушения; R – универсальная газовая постоянная; T_p – температура разрушения.

Следовательно, при лучшем заполнении полимером дефектов, углублений, пор поверхности, более полно реализуются условия межмолекулярного или химического взаимодействия, природа которых может быть различна. Если заполнение микродефектов происходит вследствие развития деформации вязкого течения ε , то влияние на адгезионную прочность факторов, действующих в процессе формирования адгезионного соединения, можно учесть, зная зависимость ε от температуры контакта T_k , давления прессования P_1 , времени контакта t_k . Зависимость ε от P_1 представлена в следующем виде:

$$P_1 = \eta_0 e^\alpha \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2)$$

где P_1 – давление прессования, вызывающее течение расплава; η_0 – коэффициент вязкости при линейной деформации; α – барический параметр вязкости.

В свою очередь η_0 зависит от температуры в зоне контакта:

$$\eta_0 = A e^{E_a / RT_k}, \quad (3)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения; A – предэкспоненциальный множитель.

Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{P_1}{A} \cdot t_k \cdot e^{-\left(a + \frac{E_a}{RT_k}\right)}. \quad (4)$$

Так как число связей, образовавшихся за счет межмолекулярного взаимодействия, пропор-

ционально поверхности контакта расплава и субстрата с развитым микрорельефом, то K_f в уравнении (1) пропорционально ε . Тогда, подставляя выражение (2) в уравнение (1), получим зависимость напряжения, вызывающего разрушение адгезионного соединения:

$$\sigma_p = \frac{KP_1 \cdot v}{A} \cdot t_k \exp \left[- \left(a + \frac{E_a}{RT_k} - \frac{E_p}{RT_p} \right) \right]. \quad (5)$$

Следует полагать, что по мере того, как будет реализовываться способность полимера заполнять микродефекты, роль факторов, влияющих на адгезию в процессе формирования адгезионного соединения, будет уменьшаться. Наступит момент, когда увеличение давления, температуры и времени контакта не будет сопровождаться ростом σ_p .

Увеличение температуры антифрикционной термореактивной композиции будет оказывать двойкий эффект на рост истинной площади контакта. По-видимому, в определенном интервале температур за счет уменьшения вязкости расплавленной массы будет увеличиваться площадь истинного контакта, то есть и адгезионная прочность, но с ростом температуры, начиная с какого-то предела, в связи с увеличением скорости отверждения термореактивной смолы, она может затвердеть намного раньше, чем заполнит поры субстрата, что вызовет уменьшение площади контакта. Следовательно, диапазон температур должен быть в строго определенных пределах.

Предполагается, что прикладываемое давление и время выдержки под давлением в определенном интервале также будет положительно воздействовать на формирование адгезионного соединения. Однако чрезмерное увеличение давления может вызвать разрушение уже сформировавшихся связей, и чем больше время выдержки под давлением, тем слабее они будут.

Таким образом, для получения максимальной адгезионной прочности при нанесении покрытий из предложенной антифрикционной композиции, необходимо, варьируя на определенных уровнях температуру, давление и продолжительность процесса, определить их оптимальный диапазон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М., 1968.
2. Москвитин Н.И. Физико-химические основы склеивания и прилипания. М., 1964.
3. Дебройн Н.А. Некоторые вопросы адгезии // Химия и технология полимеров. 1961. № 6. С. 126.
4. Берлин А.А., Басин В.Е. // Адгезия и прочность адгезионных соединений / МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского. № 1. М., 1968. С. 22–29.
5. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. М., 1949.
6. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. М., 1968.
7. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960.
8. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., 1974.
9. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // Успехи химии. Т. 9. Вып. 8. 1972. С. 1431–1436.
10. Гуль В.Е., Генель С.В. Микрореологические представления об адгезии пленочных полимерных материалов // Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., 1968. С. 30–38.
11. Гуль В.Е., Вахрушина Л.Н. Исследование механизма адгезии в зоне контакта металл – расплав полимера // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. (А) 18. № 1. С. 122–126.
12. Гуль В.Е., Кудряшова Л.Л. // Адгезия полимеров. М., 1968. С. 134–136.
13. А.с. № 1218661 СССР. Антифрикционная композиция / Дудчак В.П., Коляско И.В., Петров Ю.Н. и др. / Изобретение. 1985 г.

Поступила 26.06.02

Summary

In clause the review of the existing theories adhesion is made, their advantages and lacks are analyzed. At drawing polymeric compositions on a basis fenolformaldegid of pitch by a method of direct pressing the course microreologic of processes is represented to us by most probable.

ТРАДИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЦИНКОВАНИЯ И СТРУКТУРА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

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

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

Многообразие известных электролитов цинкования не случайно. Обобщение их свойств и условий получения давно проведено Н. Т. Кудрявцевым [1], однако анализ кристаллографической структуры покрытий не проведен (исключая пионерскую монографию С. М. Кочергина [2]). Отдельные сведения о рентгеноструктурном анализе осадков цинка также не обобщались, в том числе в последних монографиях [3]. Этому и посвящено настоящее сообщение.

В работе осаждение цинка проводилось из традиционных электролитов, составы которых указаны в монографии [1] под номерами, которые мы повторяем, а также из электролитов аналогичных составов, но с коррективами по некоторым компонентам, указанными ниже.

Начиная с кислых электролитов цинкования ([1], № IV-3,1, без добавки декстрина) следует заметить, что естественные примеси изменяют структуру гальванопокрытий, приводя к поликристалличности [4] (сумма относительных значений индексов граней при $30^\circ < 2\theta < 100^\circ$) ($\sum I_{hkl}$) $\approx 300\%$ (рис. 1,а), хотя для очищенных компонентов электролита ([1], № IV-3,1, без добавки декстрина) ($\sum I_{hkl}$) $\geq 100\%$ (рис. 1,б) (ориентация зерен кристаллов плоскостью основания [002]). В присутствии декстрина ([1], № IV-3,1) текстурирование наблюдается по плоскости [110] (рис. 1,в), поликристалличность близка к 109%, хотя добавка камфары ($3,3 \cdot 10^{-3}$ М) к последнему составу приводит к поликристалличности 313% (рис. 1,г).

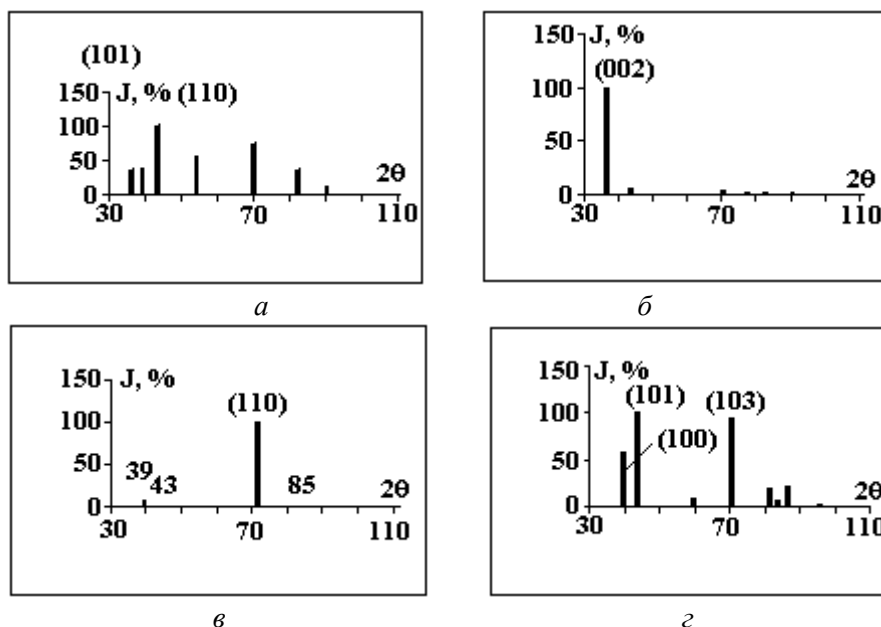


Рис. 1. РСА-спектры цинка, осажденного из кислых электролитов:
а – неочищенный; б – очищенный; в – очищенный с декстрином; г – с декстрином и камфарой

Вероятно, неслучайно, что добавка этого ПАВ (декстрина) в пирофосфатных электролитах при близкой поликристалличности покрытий (ΣI_{hkl}) = 285% для электролита ([1], № IV-9,1 без добавки) (рис. 2,а) и (ΣI_{hkl}) = 264% (рис.2,б) для электролита с добавкой ([1], № IV-9,1) приводит к максимальной интенсивности отражения к плоскости [112], $2\theta \approx 82^\circ$, вместо плоскости [101], $2\theta \approx 43^\circ$ (в обоих случаях степень текстурирования относится к среднеслабой [5]). В [5] приводится шкала интенсивности откликов граней для рентгенограмм. Подобным образом, по нашему мнению, можно оценивать текстурирование осадков как понятий, связанных между собой.

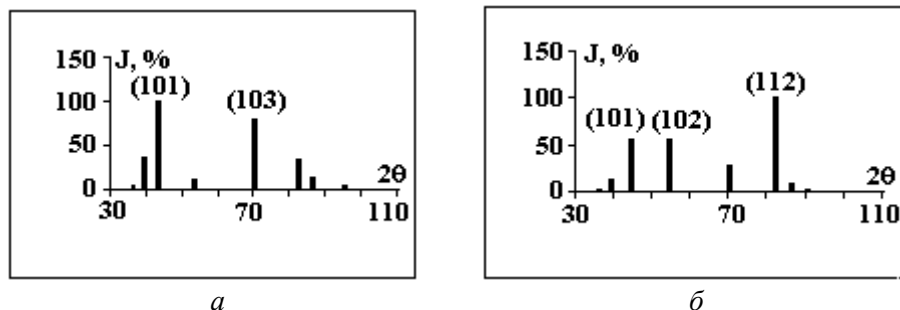


Рис. 2. РСА-спектры цинка, осажденного из пирофосфатных электролитов: а – без добавки; б – с декстрином

Если вышеотмеченные различия в структуре цинковых покрытий, полученных из кислых электролитов, можно объяснить различными условиями формирования центров кристаллизации, связанных с адсорбцией гидратированных макромолекул декстрина или отдельных сегментов их – эффект ленгмюровского выжимания гидрофобных радикалов спиртов, кислот и т.п. [6], то для пирофосфатного электролита следует упомянуть о роли координативной адсорбции лигандов $[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$ [7] в формировании структуры зерен поликристаллического осадка.

Переходя к аммиакатным электролитам, которые являются, вероятно, наиболее распространенными наряду со щелочными и цинкатными, необходимо учитывать и адсорбируемость лигандов, и роль других адсорбатов. Эти электролиты разнообразны из-за специальных органических добавок (клей столярный, моноэтаноламин, полиэтиленполиамин, уротропин, ликонда и др.) В традиционном электролите ([1], № IV-11,5) осадки поликристалличны, с доминирующим рефлексом отражения плоскости [102] (рис. 3,а). Добавки к ([1], № IV-11,5) клея столярного, ликонды и других ПАОВ слабо усиливают текстурирование этой оси в сравнении с осадком, полученным из электролита без добавки, максимум отражения приходится на плоскость [101] (при интенсивности рефлексов от плоскостей [103], [110] в 70%) (рис. 3,б).

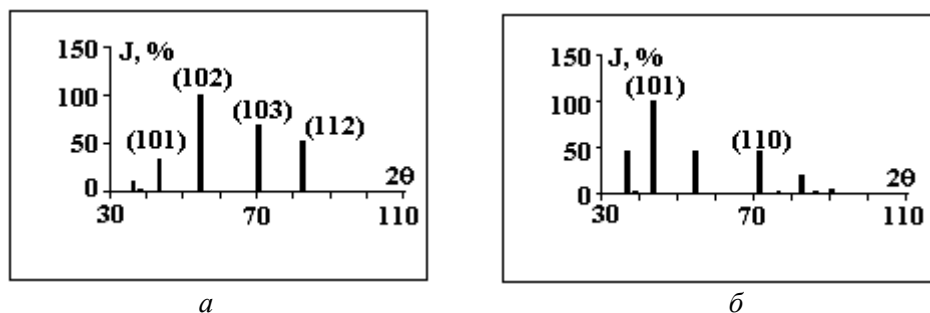


Рис. 3. РСА-спектры цинка, осажденного из аммиакатных электролитов: а – без добавки; б – с клеем столярным

В отличие от аммиакатных электролитов цинкатные представляются более однообразными по составу реагирующих комплексов, природе адсорбата и прочности комплекса. С другой стороны, поликристалличность осадков из электролита без специальных органических добавок ([1], № IV-7,3) близка к традиционному сульфатному (кислому) электролиту (рис. 4,а) при меньшей общей поликристалличности. Введение добавок ПЭПА, ЛВ, НБЦ однозначно меняет структуру покрытий (поликристалличность уменьшается, степень текстурирования возрастает до 50–60%) (рис. 4,б).

Этилендиаминовые электролиты цинкования с рекомендованной добавкой клея столярного [8] заметно уменьшают степень поликристалличности [9] получаемых осадков (рис. 5,а). Текстурирование также несколько увеличивается (рис. 5,б).

Количественные показатели структуры цинковых покрытий

Электролиты	Степень поли- кристалличности ΣI_{hkl}	Основные рефлексы по убыванию $I^{отн} \geq 33\%$	Относительная ин- тенсивность ведущих рефлексов, $I^{отн}, \%$	Степень текстурирования $I_{max}/\Sigma I_{hkl}^*$ 100%
Сернокислый неочищенный	350	(101), (102), (110)	100, 75, 56	28, 21, 16
Сернокислый очищенный	114	(002)		87, 72
Сернокислый № IV-3,1,	109	(110)		90, 91
Сернокислый + камфара	313	(101), (103), (100)	100, 95, 58	31, 95; 30,
Пирофосфатный	285	(101), (103), (100)	100, 79, 37	35, 09
Пирофосфатный № IV-9,1	264	(112), (101), (102)	100, 56, 55	37,88
Аммиакатный № IV-11,5	271	(102), (103), (112), (101)	100, 70, 53, 34	36,90
Аммиакатный + клей столярный	272	(101). (110), (100), (002)	100, 47, 45, 45	36,76
Цинкатный № IV-7,3	231	(101)		43,29
Цинкатный с добавкой НБЦ	284	(101), (110), (100)	100, 55, 43	35,21
Этилендиаминовый	296	(112), (101), (103)	100, 80, 65	33,78
Этилендиаминовый + клей столярный	199	(101)		50,25

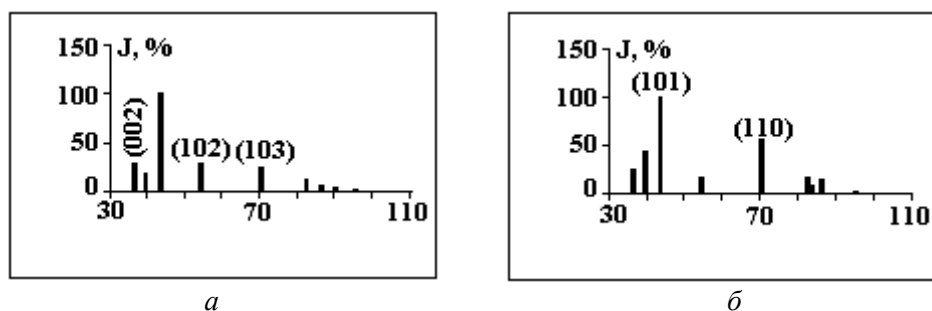


Рис. 4. РСА-спектры цинка, осажденного из цинкатыных электролитов: а – без добавки; б – с НБЦ

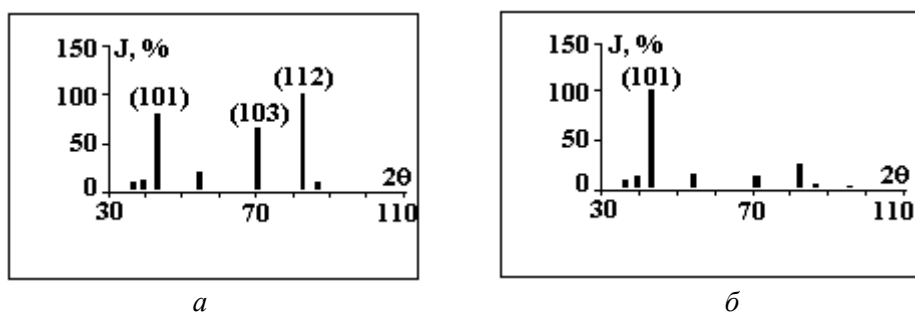


Рис. 5. РСА-спектры цинка, осажденного из этилендиаминовых электролитов: а – без добавки; б – со столярным клеем

Обсуждаемые данные, представленные в виде рентгеноструктурных спектров, сведены в таблицу, преимущества которой в компактности, а недостаток – потеря информации о рефлексах граней кристалла, интенсивность которых средняя и ниже средней [5]. Порядок электролитов, указанный в таблице, соответствует очередности их упоминания в тексте.

В принципе, расположение (ряд) стандартных электролитов цинкования по степени поликристалличности не противоречит подобному ряду Начинова [10] по рассеивающей способности. По нашему мнению, это не исключает изменение адсорбируемости лигандов, попытка учета которой уже предпринималась [11], и адсорбируемости органических добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М., 1979.
2. Кочергин С.М. Текстура электроосажденных металлов. М., 1960.
3. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов М., 1997.
4. Кривцова Е.С., Головин В.А. // Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 25–26 июня 1997. Тезисы докладов.
5. Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. М., 1961.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхности М., 1979.
7. Гудин Н.В. // Труды Казанского химико-технологического института имени С.М. Кирова. Вып. 36. Казань, 1967.
8. Абдуллин И.А. Дис. ...докт. тех. наук. М., 1990.
9. Исаева Н.Ю., Абдуллин И.А., Головин В.А. // Прикладная электрохимия 1990. .
10. Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т. // Итоги науки и техники. Электрохимия. 1979. Т. 15.
11. Варгальюк В.Ф., Лошкарёв Ю.М., Иванко В.С. // Электрохимия. 1979. Т. 15. №12.

Поступила 27.06.02

Summary

Crystallographical structure of the zinc galvanocovers obtained from unpoisonous electrolytes was analysed. The texture formation and polycrystal structure of precipitations was demonstrated to depend on the electrolyte adsorptive components, namely on both, ligands in terms of electrolyte composition and additions used in traditional compositions. This dependence is attributable to differing conditions between metal discharging and metal crystallization. The order of the standard zinc plating electrolytes across crystallization degree is not in contradiction with those across scattering ability. The data on x-ray examination reported before in terms of the x-ray spectrums have been summarized in table.

В.А. Коромыслов, Е.А. Щерба, А.И. Григорьев

**ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ БЛИЗКО
РАСПОЛОЖЕННЫХ ПРОВОДЯЩИХ ШАРОВ В ОДНОРОДНОМ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

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

1. В ряде академических, технических и технологических проблем приходится иметь дело с взаимодействием двух близко расположенных проводящих частиц (капель) во внешнем электростатическом поле [1–4]. Так, например, неустойчивость жидких капель, находящихся в грозовом облаке, сопровождающаяся эмиссией значительного количества заряженных микрокапелек [4], играет важную роль в процессах микроразделения зарядов и в процессе зарождения разряда линейной молнии [5]. Обсуждаемый феномен представляет также интерес в связи с проблемой расчета констант коагуляции в аэродисперсных системах естественного и искусственного происхождения.

Естественно ожидать, что на больших расстояниях поляризованные во внешнем электростатическом поле незаряженные капли электропроводной жидкости (например, воды) будут взаимодействовать как диполи с силой обратно пропорциональной четвертой степени расстояния между центрами [6]. При сближении капель на малые расстояния (характерные для процессов коагуляции) заряды, индуцированные в каплях диполями сближающихся капель, начинают оказывать существенное влияние на взаимодействие, начинает сказываться и неоднородность пространственного распределения поляризованных зарядов. Так, согласно расчетам [7, 8], в случае электропроводных заряженных шаров в отсутствие внешнего электростатического поля, сила взаимодействия между ними заметно отличается от закона Кулона из-за существенного вклада поляризованного взаимодействия.

2. В связи с вышеизложенным решалась задача о нахождении силы взаимодействия двух изолированных заземленных незаряженных идеально проводящих шаров радиусами R_1 и R_2 , находящихся в диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , помещенных во внешнее однородное электростатическое поле \vec{E}_0 , параллельное оси симметрии OZ , проходящей через центры шаров. Расстояние между центрами шаров равно h (см. рис.1).

Величина силы взаимодействия шаров легко вычисляется в виде [1]:

$$\vec{F} \cdot \vec{n}_z = \frac{\epsilon}{8\pi} \oint_{S_j} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)^2 \vec{n}_z \cdot \vec{n}_j \, dS_j, \quad (1)$$

где \vec{n}_z – орт оси OZ , \vec{n}_j – нормаль к элементу поверхности j -го шара dS_j , $\Phi = \Psi + \Phi_0$ – потенциал суммарного электростатического поля, Ψ – потенциал, создаваемый зарядами, индуцированными на поверхности шаров, Φ_0 – потенциал внешнего однородного электростатического поля.

Таким образом, задача сводится к нахождению потенциала Φ , который удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta \Phi = 0; \quad (2)$$

и граничным условиям

$$r = R_j: \Phi = 0; \quad (j = 1, 2); \quad (3)$$

$$r \rightarrow \infty: \vec{E} \rightarrow \vec{E}_0. \quad (4)$$

R_j – радиус j -го шара.

Аналитическое решение данной задачи целесообразно искать в бисферической системе координат μ , η и ϕ [9, 10]. Тогда решение уравнения (2) с учетом (3), (4) имеет вид:

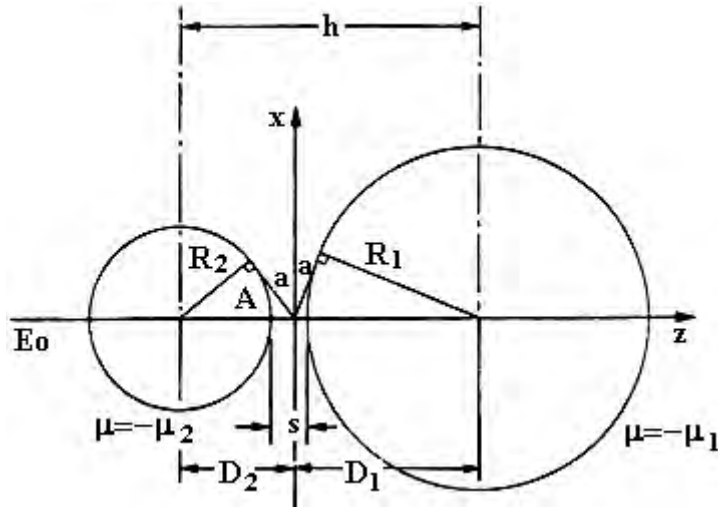


Рис.1. Система двух шаров радиусами R_1 и R_2 в однородном электростатическом поле \vec{E}_0 , направленном вдоль оси OZ

$$\Phi = \sqrt{\cosh \mu - \cos \eta} \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n \exp \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \mu \right] + B_n \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) \mu \right] \right) P_n(\cos \eta) - a \sqrt{2(\cosh \mu - \cos \eta)} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) |\mu| \right] P_n(\cos \eta); \quad (5)$$

где коэффициенты разложения A_n и B_n определяются выражениями

$$A_n = \frac{\sqrt{2}a(2n+1)E_0(\exp[(2n+1)\mu_2] + 1)}{\exp[(2n+1)(\mu_1 + \mu_2)] - 1};$$

$$B_n = -\frac{\sqrt{2}a(2n+1)E_0(\exp[(2n+1)\mu_1] + 1)}{\exp[(2n+1)(\mu_1 + \mu_2)] - 1}. \quad (6)$$

Чтобы описать взаимодействие шаров, достаточно найти силу, действующую на один из шаров, тогда сила, действующая на второй шар, определяется из третьего закона Ньютона. Подставляя в выражение для силы (1) решение (5), (6) и обезразмеривая полученное соотношение на $R_2^2 E_0^2 \varepsilon$, для силы, действующей на второй шар, получим следующее выражение:

$$f = \frac{1}{4} \left\{ \left[\frac{(\gamma + r + 1)^2 - \gamma^2 + 1}{2(\gamma + r + 1)} \right]^2 - 1 \right\} \times$$

$$\times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{2n+1} Y_n \left[Y_n - \frac{1}{2} \left(G + \frac{1}{G} \right) \left(\frac{n+1}{2n+3} Y_{n+1} + \frac{n}{2n-1} Y_{n-1} \right) \right], \quad (7)$$

где использованы обозначения

$$Y_n = \sqrt{2}(2n+1)G^{(n+1/2)} \left[\frac{(2n+1)(H^{(2n+1)} + 1)}{H^{(2n+1)}G^{(2n+1)} - 1} \right]; \quad (8)$$

$$H = \frac{1}{\gamma} \left\{ \left[\frac{(\gamma + r + 1)^2 + \gamma^2 - 1}{2(\gamma + r + 1)} \right] + \left(\left[\frac{(\gamma + r + 1)^2 - \gamma^2 + 1}{2(\gamma + r + 1)} \right]^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right\}; \quad (9)$$

$$G = \frac{I}{\gamma} \left\{ \left[\frac{(\gamma + r + I)^2 - \gamma^2 + I}{2(\gamma + r + I)} \right] + \left(\left[\frac{(\gamma + r + I)^2 - \gamma^2 + I}{2(\gamma + r + I)} \right]^2 - I \right)^{\frac{1}{2}} \right\}; \quad (10)$$

$$\gamma = R_1/R_2; \quad r = s/R_2; \quad (11)$$

s – расстояние между ближайшими точками шаров на оси симметрии (см. рис.1).

3. Результаты численного анализа полученных выражений представлены на рис.2 в виде зависимости силы взаимодействия шаров f , определяемой выражением (7) с учетом (8)–(11), от отношения их радиусов γ и безразмерного расстояния между центрами шаров r . Анализ приведенной зависимости показал, что при любых значениях r шары притягиваются. Однако при уменьшении r сила притяжения между шарами растет весьма медленно: примерно $F \sim r^n$, где $n \approx 1$, тогда как для электростатически взаимодействующих элементарных диполей зависимость была бы гораздо более сильной: $n = 4$.

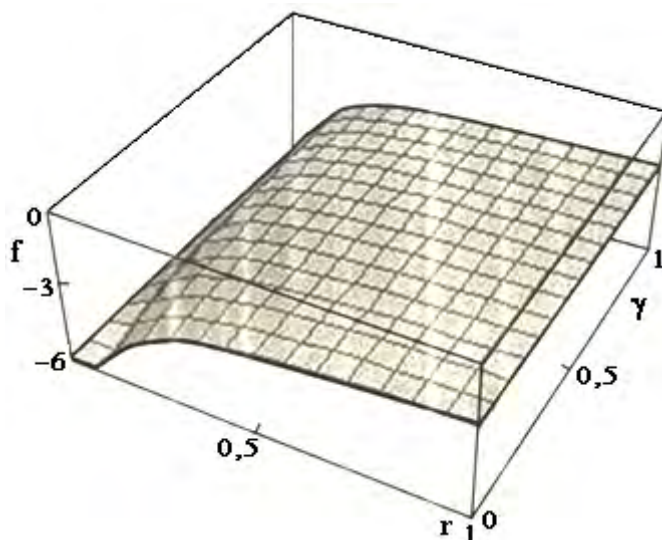


Рис.2. Зависимость безразмерной силы f , действующей на один из шаров, от отношения радиусов шаров γ и безразмерного расстояния r между шарами

Давление электрического поля на поверхности шаров достигает максимума в точках поверхностей, лежащих на оси симметрии, напротив друг друга. В реальной ситуации, например, для капель воды в грозовом облаке возможны две ситуации: если в областях с наибольшей поверхностной плотностью индуцированного заряда давление электрического поля превысит лапласовское, то капли выбросят навстречу друг другу струйки высокодисперсных сильнозаряженных дочерних капелек, а большие капли приобретут при этом нескомпенсированные заряды противоположного знака; в противном случае, если лапласовское давление в любой точке превышает давление электрического поля, то капли сольются в одну.

4. Заключение. Два изолированных заземленных незаряженных идеально проводящих шара различных радиусов во внешнем однородном электростатическом поле, коллинеарном оси симметрии, всегда притягиваются, однако зависимость силы притяжения от расстояния между центрами шаров заметно более слабая, чем для ситуации взаимодействия двух элементарных диполей. Таким образом, сближение капель электропроводной жидкости вдоль оси симметрии внешнего электростатического поля приведет либо к их слиянию, либо – выбросу навстречу друг другу струек высокодисперсных сильнозаряженных дочерних капелек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis M.H. Two charged spherical conductors in a uniform electric field: forces and field strength // Quart. J. Mech. and Appl. Math. 1964. V.176. N. 4. P. 499–511.
2. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.

3. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Деление заряженных капель во внешнем электрическом поле на части сравнимых размеров (обзор) // Электронная обработка материалов. 2000. № 4. С. 17–28.
4. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
5. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Механизм развития ступенчатого лидера и внутриоблачного ветвления линейной молнии // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 5. С. 6–14.
6. Смайт В. Электростатика и электродинамика. М., 1954.
7. Саранин В.А. О взаимодействии двух электрически заряженных проводящих шаров // УФН. 1999. Т.169. N 4. С. 453–458.
8. Щерба Е.А., Григорьев А.И., Коромыслов В.А. О взаимодействии двух заряженных проводящих шаров при малых расстояниях между ними // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 15–19.
9. Бухгольц Г. Расчет электрических и магнитных полей. М., 1961.
10. Панченков Г.М., Цабек Л.К. Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле. М, 1969.

Поступила 8.05.02

Summary

The electrostatic interaction of two isolated earthed uncharged ideally conductive spheres of different radiuses placed in an uniform electric field is investigated. It have been shown that dependence of their polarization interaction forces on distance between centers at small distances much more weak compare to electrostatic interaction of two infinitesimal dipoles.

Т.В. Левчук, М.В. Рыбакова, С.О. Ширяева

О СПОНТАННОМ РАСПАДЕ ЗАРЯЖЕННОЙ СТРУИ ВЯЗКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ЖИДКОСТИ

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

Капиллярный распад заряженных струй жидкости представляет интерес в связи с многочисленными приложениями в различных направлениях техники и химической технологии [1, 2]. Поэтому неоднократно исследовался экспериментально [3, 4] и теоретически [5–11]; тем не менее, некоторые его аспекты остаются неясными. Сказанное относится, в частности, к изучению закономерностей реализации спонтанного распада осесимметричных струй. До сих пор все задачи по диспергированию струй теоретически рассматривались в основном для осесимметричного случая, хотя в реальности чаще всего приходится иметь дело с неосесимметричными струями. В экспериментальных работах [3, 4] подтверждается увеличение влияния осесимметричного распада с ростом величины подаваемого на струю электрического потенциала. В ряде статей подробно исследован распад во внешнем электростатическом поле свободно падающих заряженных капель, диспергирование которых связано с выбросом и распадом струй. Например, в [12] зафиксирован выброс с противоположных вершин капли вдоль направления внешнего электростатического поля струй жидкости, распадающихся на отдельные дочерние капельки осесимметричным образом. При экспериментальном исследовании электростатического распыления жидкости с торца капилляра также наблюдается выброс с вершины мениска жидкости на торце капилляра тонких струек жидкости, распадающихся осесимметричным образом на дочерние капельки [13]. Наличие осесимметричного распада струй жидкости в экспериментах приводит к большому разнообразию наблюдаемых режимов электростатического диспергирования жидкости [14, 15]. Поэтому целью этой работы является исследование особенностей реализации неустойчивости осесимметричных заряженных струй электропроводной жидкости.

Рассмотрим бесконечную движущуюся вдоль оси симметрии с постоянной скоростью \vec{U}_0 цилиндрическую струю радиуса R вязкой несжимаемой жидкости с массовой плотностью ρ , кинематической вязкостью ν и коэффициентом поверхностного натяжения σ , поддерживаемую при постоянном электрическом потенциале Φ_0 . Будем считать, что жидкость является идеально проводящей, и электрический заряд распределен по цилиндрической в отсутствие возмущений поверхности струи с постоянной поверхностной плотностью заряда χ_0 . Так как рассматриваем бесконечную струю, то для упрощения задачи перейдем в инерциальную систему координат, движущуюся вместе со струей с такой же скоростью \vec{U}_0 . Очевидно, что в такой системе отсчета поле скоростей течения жидкости в струе $\vec{u}(\vec{r}, t)$ полностью определяется возможными капиллярными колебаниями ее поверхности и является величиной такого же порядка малости, что и амплитуда колебаний. В нулевом приближении будем иметь неподвижный цилиндрический столб жидкости, а также известные выражения для лапласовского давления под цилиндрической поверхностью и давления электрического поля на поверхность равномерно заряженного бесконечного цилиндра фиксированного радиуса.

Математическая формулировка задачи для величин первого порядка малости в безразмерных переменных, в которых радиус струи R , плотность жидкости ρ и коэффициент поверхностного натяжения σ равны единице, состоит из уравнений гидродинамики и электростатики:

$$r = 1 + \xi(z, \phi, t); \quad |\xi(z, \phi, t)| \ll 1, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\nabla p + \nu \Delta \vec{u}; \quad \nabla \vec{u} = 0; \quad (2)$$

$$\Delta \cdot \varphi = 0; \quad (3)$$

$$r = 1: \quad \frac{d\xi}{dt} = u_r;$$

$$\frac{\partial u_\phi}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial \phi} - u_\phi = 0; \quad \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} = 0; \quad (4)$$

$$-p + 2\nu \frac{\partial u_r}{\partial r} + p_\sigma - p_\chi = 0; \quad (5)$$

$$p_\sigma = [\nabla \cdot \vec{n}]_{r=1+\xi}; \quad p_\chi = \frac{(\nabla \varphi)^2}{8\pi}; \quad (6)$$

$$r \rightarrow 0: \quad |\vec{u}| < \infty;$$

$$r = 1: \quad \varphi = \text{const}; \quad (7)$$

$$r \rightarrow \infty: \quad |\nabla \varphi| \rightarrow 0;$$

где $\xi(z, \phi, t)$ – возмущение поверхности, вызванное ее капиллярными колебаниями, ν – кинематическая вязкость, u_r, u_ϕ, u_z – компоненты поля скоростей, φ – электрический потенциал, $p(\vec{r}, t)$ – гидродинамическое давление, p_χ – давление электрических сил и p_σ – поверхностное натяжение. В уравнениях (1) – (7) величины $\varphi, p, P, p_\chi, p_\sigma$ – добавки первого порядка малости по $|\xi|$, вызванные капиллярными колебаниями.

Решение сформулированной задачи ищем методом скаляризации [16] в цилиндрической системе координат r, ϕ, z , в виде разложения по малому параметру $\xi(z, \phi, t)$, раскладывая поле скоростей

$\vec{u}(\vec{r}, t)$ на сумму трех ортогональных векторных полей при помощи векторных дифференциальных операторов \hat{N}_i :

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^3 \hat{N}_j \Psi_j(\vec{r}, t); \quad (8)$$

где $\Psi_j(\vec{r}, t)$ – произвольные скалярные функции.

После подстановки выписанных решений в граничные условия получается однородная система линейных алгебраических уравнений для определения амплитудных значений электрического и гидродинамического потенциалов. Ее решение существует только если определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных, равен нулю: $\det[a_{ij}] = 0$, где $(i, j = 1, 2, 3, 4)$. Это условие дает дисперсионное уравнение задачи:

$$\begin{aligned} & s^2 \left\{ m(l^2(l^2 - k^2) - 4k^2m(m-1) - 2l^2(k^2 - m(m-1))) + \right. \\ & + lF_m(l) \left[l^2(l^2 + k^2) - 4m(l^2 - k^2) + 2m^2l^2 \right] - 2l^2(l^2 + k^2)F_m^2(l) - \\ & \left. - 4k^3F_m(k) \left[l^2 + m(m-2) - 2lF_m(l) \right] \right\} + \\ & + 2sv \left\{ m(l^2 - k^2) \left(m(m-1)(l^2 + k^2) + k^2(l^2 + m(m-1)) \right) + \right. \\ & + lF_m(l) \left[l^2(l^2 + k^2)(k^2 + m(m-1)) + 2l^2m(m-1)(k^2 - m(m+1)) + \right. \\ & \left. + 4k^2m^2(m^2 - 1) \right] - 2l^2F_m^2(l) \left[k^2(l^2 + k^2) + m(m^2 - 1)(l^2 - k^2) \right] + \\ & - kF_m(k) \left(ml^2(k^2(2m-1) + l^2 + 2m(m^2 - 1)) + 2k^4(l^2 + m(m-2)) - \right. \\ & \left. - lF_m(l) \left[4k^2(k^2 + m(m^2 - 1)) + l^2(k^2 - 4m(m^2 - 1)) - l^4 \right] + \right. \\ & \left. + 2l^2F_m^2(l)(l^2 - k^2)(m^2 - 1) \right\} = \\ & = \left(1 - m^2 - k^2 - w \left[1 + m - k \frac{K_{m+1}(k)}{K_m(k)} \right] \right) \left\{ m(ml^2(l^2 - k^2) + \right. \\ & + lF_m(l) \left[l^2(l^2 - k^2) - 2m(l^2 - 2k^2) \right] - 2l^2(l^2 - k^2)F_m^2(l) + \\ & + kF_m(k) \left(m(l^2(l^2 - k^2) - 2ml^2) + \right. \\ & \left. + lF_m(l)(l^2 - k^2)(l^2 - 4m) - 2l^2(l^2 - k^2)F_m^2(l) \right) \left. \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

где $F_m(x) = \frac{I_{m+1}(x)}{I_m(x)}$; $w = 4\pi\chi_0^2$; $l^2 = k^2 + \frac{s}{v}$; k – волновое число, m – число, характеризующее осесимметричность решения, $I_m(x)$, $K_m(x)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода, χ_0 – поверхностная плотность заряда.

При $\chi_0 = 0$ выражение (9) совпадает с приведенным в [17] дисперсионным уравнением для струи вязкой жидкости.

Дисперсионное уравнение задачи довольно громоздко, однако для струи маловязкой жидкости, когда выполняется условие $l \gg k$, оно принимает простой вид:

$$s^2 + 2svD(m, k) = f(m, k, w); \quad (10)$$

где $D(m, k) \equiv k^2 + m(m-1) - F_m(k)$;

$$f(k, m, w) = \left(1 - m^2 - k^2 - w \left[1 + m - k \frac{K_{m+1}(k)}{K_m(k)} \right] \right) (m + kF_m(k)).$$

При малой вязкости линейное по s слагаемое в этом уравнении, как и в [17] можно опустить:

$$s^2 = f(m, k, w). \quad (11)$$

Несложно видеть, что при $f > 0$ соотношение (11) определяет инкремент нарастания неустойчивости цилиндрической волны $s = \sqrt{f}$. Приравнявая нулю первую производную от инкремента по волновому числу, можно найти волновое число капиллярной волны с максимальным значением инкремента, и подставив его в (11), найти величину самого инкремента. На рис. 1,а,б приведены результаты подобных расчетов, произведенных с помощью программы аналитических расчетов “Математика”, в виде зависимостей: $s = s(w)$, $k = k(w)$ для первых пяти значений азимутального числа m .

Из рис. 1,а видно, что величины инкрементов осесимметричной моды $m = 0$ и осесимметричных мод $m = 1, 2, 3, 4$, заметно различающиеся при малых значениях w , при достаточно больших значениях поверхностной плотности заряда χ_0 (при больших значениях параметра w) становятся примерно равными. Согласно рис.1,б в такой ситуации волновые числа осесимметричных волн заметно превышают волновое число осесимметричной волны. Сказанное означает, что оптимальными условиями для реализации неустойчивости поверхности при одном и том же значении электрического потенциала струи обладают сразу осесимметричная и несколько осесимметричных мод колебаний, различающиеся волновыми числами наиболее неустойчивых волн. Таким образом, струя будет дробиться на капли различных размеров и будет неустойчива по отношению к смещению струи относительно оси симметрии и к закручиванию вокруг своей оси. “Хлыстообразное” (согласно терминологии [2]) движение наблюдается при $m = 1$, искажение формы сечения струи связано с более высокими модами $m = 2, \dots$, что и наблюдалось в экспериментах [4, 12, 13].

В более общей ситуации, когда линейным по S слагаемым в (10) пренебрегать нельзя, соответствующий инкременту неустойчивости положительный корень этого уравнения запишется в виде

$$s = -vD(m, k) + \sqrt{v^2 D^2(m, k) + f(m, k, w)}. \quad (12)$$

Несложно видеть, что критические условия реализации неустойчивости струи в используемом приближении от вязкости не зависят. В самом деле, критические условия реализации неустойчивости струи невязкой жидкости определяются согласно (11) условием $f > 0$, при выполнении обратного неравенства s становится мнимым, что соответствует периодическому во времени изменению амплитуды волн. Из (12) видно, что условие появления положительных решений уравнения (10) (дающих инкременты неустойчивости) так же имеет вид $f > 0$.

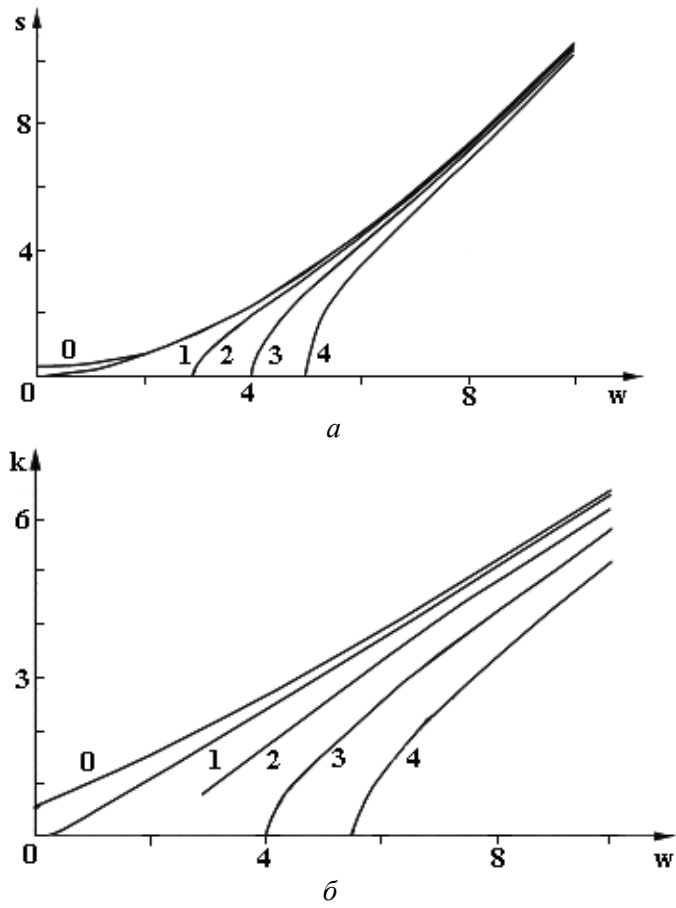


Рис. 1. Зависимости безразмерного инкремента нарастания неустойчивости s и волнового числа наиболее неустойчивой моды k от параметра w , характеризующего безразмерную поверхностную плотность заряда. Номер кривой соответствует номеру азимутального числа $t = 0, 1, 2, 3, 4$

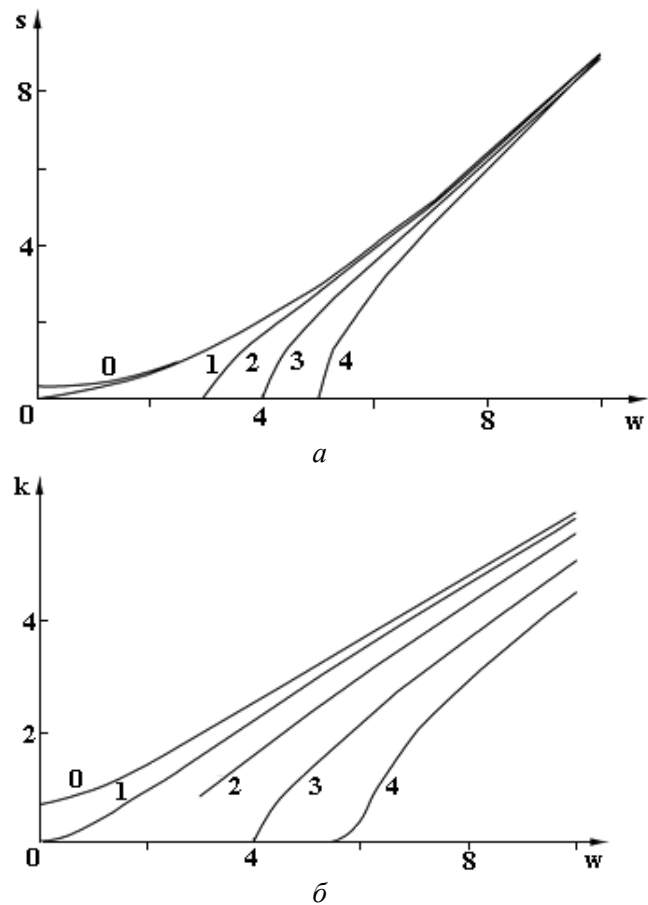


Рис. 2. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1, полученные при $\nu = 0,5$

В представляющем интерес (при больших значениях поверхностного заряда) диапазоне величин безразмерных волновых чисел $k \sim (4-6)$ и безразмерных инкрементов неустойчивости $\sqrt{f} \sim (5-10)$ (см. рис.1,*а,б*) влияние вязкости на развивающуюся неустойчивость будет слабым и проявляется в снижении величин инкрементов и волновых чисел наиболее неустойчивых волн. Это видно из рис.2,*а,б*, где приведены результаты расчетов для $\nu = 0,5$ в виде зависимостей: $s = s(w)$, $k = k(w)$ для первых пяти значений азимутального числа m . Данные рис.2,*а,б* свидетельствуют о том, что учет вязкости, хотя бы и малой, дает преимущество развитию неустойчивости осесимметричных волн.

Таким образом, анализ дисперсионного уравнения показывает, что в спонтанном капиллярном распаде заряженных (поддерживаемых при постоянном потенциале) струй на капли важную роль в формировании спектра распределения образующихся капелек по размерам играет неустойчивость осесимметричных волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аметистов Е.В., Блаженков В.В., Городков А.К. и др. Монодиспергирование вещества: принципы и применение. М., 1991.
2. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
3. Magarvey R.H., Outhouse L.E. Note on the break up of charged liquid jet // J. Fluid Mech. 1962. V.13. № 1. P.151–157.
4. Huebner A.L. Uber den Zerfall eines Flussigkeitstrahles // J. Fluid Mech. 1969. V.38. № 4. P.679–688.
5. Schneider J., Lindbland C., Hendrics Jr. Stability of electrified liquid jet // J. Appl. Phys. 1967. V.38. № 6. P.2599–2606.
6. Michael D.H., O Neill M.E. Electrohydrodynamic of a cylindrical viscous jet. // Canadian J. Phys. 1969. V.47. P.1215–1220.
7. Grossmann S., Muller A. Instabilities and decay rates of charged viscous liquid jets // Z. Phys. B: Condensed Matter. 1984. V.57. P.161–173.
8. Назин С.С., Изотов А.Н., Шикин В.Б. Об устойчивости заряженной струи // ДАН СССР. 1985. Т.283. №1. С.121–125.
9. Гиневский А.Ф. Исследование процессов и систем монодисперсного распада жидкости // Сб. науч. тр. МЭИ. №119. М., 1986. С.18–27.
10. Гиневский А.Ф., Мотин А.И. // ИФЖ.1991. Т.60. № 4. С. 576–582.
11. Горшков В.Н., Чабан М.Г. Нелинейные электрогидродинамические явления и генерация капель в заряженных проводящих струях жидкости // ЖТФ.1999. Т. 69. Вып.11. С.1–9.
12. Macky W.A. Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields // Pros.Roy.Soc. London. 1931. V.133. № A822. P.565–587.
13. Cloupeau M., Prunet-Foch B. Electrostatics spraying of liquids: Main functioning modes // J. Electrostatics. 1990. V.25. P.165–184.
14. Ширяева С.О., Григорьев А.И. Опыт полуфеноменологической классификации наблюдаемых режимов электростатического диспергирования жидкости // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 3. С. 13–25.
15. Shiryayeva S.O., Grigor'ev A.I. The semifenomenological classification of the modes of electrostatic dispersion of liquids // J. Electrostatics. 1995. V. 34. P. 51–59.
16. Ширяева С.О., Лазарянц А.Э., Григорьев А.И. и др. Метод скаляризации векторных краевых задач // Препринт ИМ РАН. №27. Ярославль. 1994.
17. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.

Поступила 8.07.02

Summary

The problem of disintegration of charged jet of ideal conductive fluid has solved. It has been shown that at a high surface density of a charge optimal conditions of disintegration of the charged jet on drops have the not rotationally symmetric modes.

ПЕРЕНОС КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА В ЗОНУ ПЛАЗМЫ В УСЛОВИЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

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

Введение

Известно, что горение тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами поддерживается эмиссией электронов из катода, осуществляемой преимущественно благодаря бомбардировке катода положительными ионами (γ -эмиссия) [1]. В предыдущем сообщении [2] приведены результаты оценок коэффициентов γ -эмиссии электронов из электролитных катодов в условиях тлеющего разряда атмосферного давления. Их значения изменяются в пределах $10^{-3} - 10^{-5}$, что существенно ниже коэффициентов эмиссии электронов из металлических катодов. Ионная бомбардировка металлических катодов приводит также к переходу в газовую фазу материала катода – катодному распылению. Естественно, что аналогичный процесс должен наблюдаться и в случае электролитных катодов. При этом в зону плазмы могут переноситься как растворитель, так и растворенное вещество. Можно ожидать влияние этого процесса переноса как на состав и физические свойства плазмы, так и на окислительно-восстановительные реакции, инициируемые в этой системе.

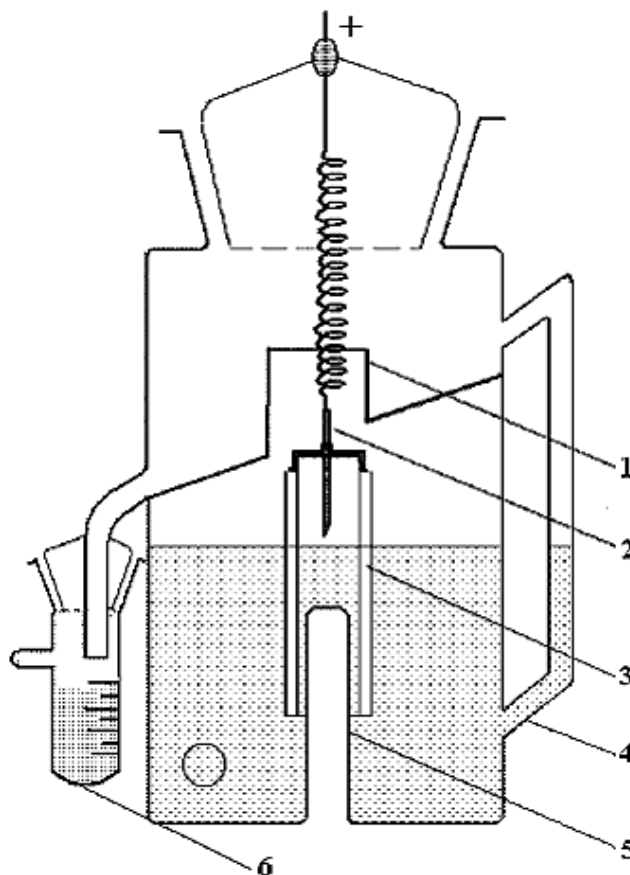


Рис.1. Схема ячейки для исследования процессов переноса: 1 – анодный вывод; 2 – анод; 3 – поплавок; 4 – водомерное стекло; 5 – направляющий стержень; 6 – сборник конденсата

Методика эксперимента

Схема установки для исследования процессов переноса представлена на рис. 1. Конструкция рабочей ячейки позволяет собирать конденсат и следить за уровнем раствора в ходе эксперимента. Анод 2, изготовленный из медной проволоки диаметром 2 мм, закрепляется на поплавке 3, что позволяет поддерживать постоянной длину разрядной зоны при изменении уровня раствора. Направляющий стержень 5 служит для фиксации положения поплавка относительно стенок ячейки. Поток пара, формирующийся в области катодного пятна, проходит через сопло 1, конденсируется на стенках верхней части ячейки и стекает в сборник конденсата 6. Сборник конденсата соединен с водоструйным насосом. Возникающий при этом небольшой поток позволяет уменьшить обратную диффузию испаряемых частиц в ячейку. Давление в ячейке отличается от атмосферного не более чем на 50 мм рт.ст. Катодная зона ячейки представляет собой расширяющуюся в верхней части вертикальную стеклянную трубку внутренним диаметром 10 мм, место впая которой в корпус ячейки показано на рис.1 пунктиром. Изменение уровня раствора в ячейке измеряется с помощью водомерной трубки 4.

Для количественного анализа на катионы и анионы использовался иономер ЭВ-74 с ионселективными электродами CRYTURE. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Для калибровки иономера готовились серии стандартных растворов на определяемый катион/анион с концентрациями в диапазоне $10^{-1} - 10^{-5}$ моль/л.

В качестве жидких катодов использовались растворы электролитов I – I: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, KBr, KJ, а также раствор BaCl₂.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость количества перенесенного в газовую фазу раствора от времени горения разряда, определенная по убыли уровня раствора, проиллюстрирована на рис. 2. Измерения скорости накопления конденсата дают те же результаты, за исключением начальных периодов горения разряда, когда идет конденсация испарившегося раствора на внутренних стенках верхней части ячейки. Ввиду того, что в экспериментах использовались разбавленные растворы, скорость убыли объема раствора практически определяется переносом растворителя (воды). По результатам указанных измерений рассчитаны коэффициенты переноса воды в зону плазмы, определяемые как число молекул воды, покидающих раствор в расчете на один попадающий в раствор ион. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты переноса растворителя (воды)

Ток, мА	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	KBr	KJ
20	744	784	663	744	818	1080
25	701	664	635	664	694	1084
30	602	495	584	496	602	822
35	692	500	619	619	692	622

Следует отметить очень большие значения коэффициентов распыления. В случае металлических катодов в условиях тлеющего разряда низкого давления их величины не превышают 0,02–0,1 [3]. Предполагая, что ионы, бомбардирующие поверхность раствора, имеют энергию, соответствующую величине катодного падения потенциала (согласно нашим измерениям около 500 В [2]) и учитывая энергию испарения воды при температуре 100⁰С (37,411 кДж/моль [4]), найдем, что предельное значение коэффициента распыления воды может составлять лишь около 1000. В этих оценках взято явно завышенное значение энергии бомбардирующих раствор ионов. Кроме того, затраты энергии на неравновесный процесс переноса заведомо должны быть больше термодинамической теплоты испарения. Объяснить столь высокие коэффициенты переноса воды можно, предположив, что перенос осуществляется в виде крупных кластеров, сформировавшихся в приповерхностном слое, а состояние воды в этом слое иное, чем в исходной воде, и отличается прежде всего разорванной сеткой водородных связей, что уменьшает затраты энергии на перевод воды в газовую фазу.

Результаты химического анализа конденсата и раствора, оставшегося в ячейке, приведены в табл. 2, а соответствующие коэффициенты переноса ионов – в табл.3. Как видно из приведенных данных, перенос в случае разбавленных растворов хлорид и бромид ионов происходит в приблизительном соответствии с их исходной концентрацией. В то же время коэффициенты переноса иодид ионов оказались много меньше. Последнее можно связать с тем, что иодид ионы очень быстро окисляются в жидкой фазе, а переход в газовую фазу существенно реализуется в виде молекулярного иода. Эффективность последнего процесса сильно зависит от средней температуры раствора.

Таблица 2. Результаты химического анализа раствора после действия разряда и конденсата (моль/л)

Ток, мА	KCl [Cl ⁻]		KBr [Br ⁻]		KJ [J ⁻]	
	раствор	конденсат	раствор	конденсат	раствор	конденсат
20	$7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
25	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
30	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
35	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Необходимо отметить, что исследованные процессы переноса сопровождались изменением pH среды. При начальном значении pH растворов соли около 5,5 среда в конденсате очень кислая (pH~2), в то время как среда основного раствора после действия разряда становится более щелочной (pH около 9 и выше).

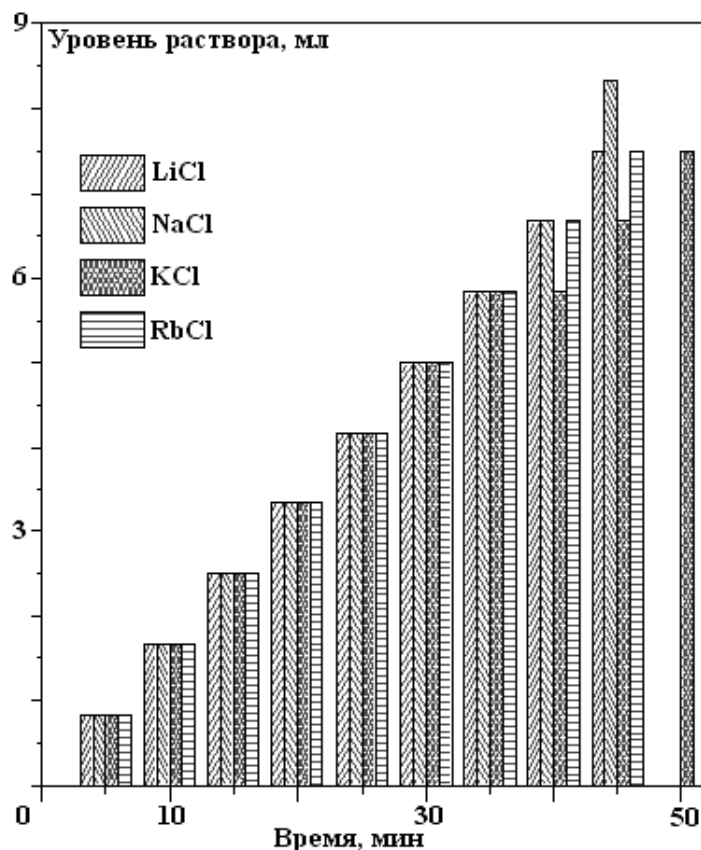


Рис. 2. Изменение уровня раствора под действием разряда при токе 20 мА. Концентрация электролитов 0,01 моль/л

Таблица 3. Коэффициенты переноса анионов

Ток, мА	S(Cl)	S(Br)	S(J)	S(J ₂)
20	0,0954	0,6185	$7 \cdot 10^{-5}$	6,88
25	0,4569	0,5498	$1,07 \cdot 10^{-3}$	9,42
30	0,1785	0,3685	$1,48 \cdot 10^{-5}$	29,73
35	0,2229	0,3738	$3,69 \cdot 10^{-3}$	4,14

ЛИТЕРАТУРА

1. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М., 1961.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Катодное падение потенциала в тлеющем разряде с электролитным катодом и эффективный коэффициент эмиссии электронов из раствора // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 35 – 40.

3. *Кацов Н.А.* Электрические явления в газах и вакууме. М.–Л., 1950.

4. *Зацепина Г. Н.* Физические свойства и структура воды. М., 1987.

Поступила 26.06.02

Summary

The transfer processes of neutral and charged particles to plasma zone in atmospheric pressure glow discharge system with electrolyte cathode was investigated by means of special constructed device. Solutions of LiCl, NaCl, KCl, RbCl and CsCl, KBr, KJ was used as cathode. On the base of solution volume decrease velocity the transfer coefficients was calculated. These values equal 500 – 1100 molecules/ion. The qualitative analysis helped to estimate the transfer coefficients for anions – 10^{-2} – 10^{-1} ion/ion and molecular product – 1–30 molecule/ion.

В.В. Иванов, А.Н. Щербак

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОВЫДЕЛЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

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

В настоящее время для усиления характеристик подводных электрических взрывов (ПЭВ) используются энерговыделяющие среды (ЭС). Они представляют собой смесь веществ, способных под действием мощных электрических разрядов выделять химическую энергию [1]. ЭС используются либо в патронированном виде, либо создаются специальные системы подачи в зону разряда активной среды из больших объемов отдельными порциями или непрерывно. В последнем случае необходимо предусмотреть предотвращение попадания пламени из канала разряда по трубопроводу в объем с ЭС.

Данная работа посвящена рассмотрению условий, позволяющих гасить пламя, распространяющееся по трубопроводу, наполненному ЭС. В качестве ЭС используется система на основе аммиачной селитры (окислитель) и карбамида (горючее), а в качестве пористой среды, заполняющей канал с непроницаемыми боковыми стенками, – карборунд. Такой выбор вытекает из анализа литературных данных о фильтрационном горении [2] и компонент, входящих в составы современных промышленных взрывчатых веществ (ВВ) [3]. Хорошо развитая поверхность и малый диаметр зерен карборунда обеспечивает эффективный теплоотвод и гашение пламени. ЭС на основе аммиачной селитры и карбамида (АКВ) входят в состав ВВ – карбатов, устойчивых до температур 100° С. При 3–5% содержании воды АКВ плавится при температуре выше 50° С. Добавка воды снижает температуру плавления и при 30% содержании воды АКВ представляет собой однородную жидкую фазу.

Рассмотрим характер движения газа в пористой среде из зернистого материала диаметром 10^{-3} м. Переход от ламинарного течения к турбулентному определяется по формуле [4]

$$\text{Re} = \frac{\nu \cdot d}{\nu \cdot (0,75\Pi + 0,23)} = \frac{\nu \cdot d}{0,6 \cdot \nu}, \quad (1)$$

где Π – пористость среды, $\Pi = 0,4–0,6$; Re – число Рейнольдса; ν – скорость движения жидкости или газа, м/с; d – диаметр зерен пористой среды – 10^{-3} м; ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$.

При интересующих нас давлениях $p = 10^5 – 10^7$ Па динамическая вязкость μ может быть оценена величиной $(20–40) \cdot 10^{-6}$ кг/м·с, плотность газа соответственно $\rho = 0,6, 6$ и 60 кг/м³. Тогда

кинематическая вязкость $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ равна $\nu \cong (50, 5 \text{ и } 0,5) \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Используя формулу (1), определим скорость движения жидкости, отвечающей переходному режиму ($Re = 10$) и развитому турбулентному ($Re=150$)

$$\nu = \frac{Re \cdot 0,6 \cdot d}{10^{-3}} = \frac{10 \cdot 0,6 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{10^{-3}} = 0,3 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Данные вычисления соответствуют значениям $p = 10^5$ Па и $Re = 10$. Результаты расчетов для других величин p и Re приведены в табл. 1. Найденные скорости могут возникать только при определенных перепадах давления Δp .

В [5] показано, что гидравлический коэффициент сопротивления $f = \frac{\Delta p \cdot d}{2 \cdot \Delta l \cdot \rho \cdot \nu^2}$ находится в пределах 0,2–20 при эквивалентных значениях $Re=150–15$. Тогда перепад давлений равен

$$\Delta p = \frac{f \cdot 2 \Delta l \cdot \rho \cdot \nu^2}{d} = 200 \text{ Па},$$

где Δl – длина реакционной трубы, равная 0,1 м.

Таким образом, перепады давления оказываются очень незначительными. Аналогичные результаты получены и при исследовании движения жидкой фазы. Следовательно, движение газа и жидкости в пористой среде при осуществлении экзотермической реакции, связанной с повышением давления, всегда турбулентно, как и само горение. Турбулентность увеличивает скорость горения и дает возможность весьма сильно интенсифицировать процесс. Однако ускорение горения под действием турбулентности не может быть беспредельным, предел ускорения обусловлен переходом реакции горения в кинетическую область, где процесс выделения тепла определяется только законом Аррениуса, а основным механизмом передачи тепла молекулярной теплопроводности (или кондукцией) является закон Фурье.

Уравнение теплопроводности имеет вид [4]

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = d\nu \lambda \text{grad} T + q^1, \quad (2)$$

где T – температура, К; C_p – теплоемкость, Дж/кг·К; ρ – плотность, кг/м³; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К; q^1 – плотность источников тепла, то есть количество тепла, выделяющееся вследствие химической реакции в единице объема в единицу времени, Дж.

Если λ можно считать постоянным, то уравнение (2) приобретает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \Delta T + \frac{Q}{C_p \rho} Z e^{\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где Q – тепловой эффект реакции; Z, E – постоянные величины, характерные для данной химической реакции, a – коэффициент температуропроводности.

Первый член правой части уравнения (3) характеризует падение температуры вследствие молекулярной температуропроводности, второй определяет увеличение температуры вследствие протекания химической реакции. Для зависимости температуры от времени имеем [4]

$$T = \frac{Q}{\rho C_p \sqrt{4\pi a t}} e^{-\frac{x^2}{4at}}, \quad (4)$$

где a – коэффициент температуропроводности, x – прогрев среды за время горения.

Основное количество энергии сосредоточено в области $x = 2\sqrt{at}$, средняя температура в нагретой области равна $T^1 = \frac{Q^1}{x}$.

Для расчета параметров пористой среды прежде всего необходимо выяснить скорость теплототери за время реакции. Если теплототери окажутся выше допустимых и температура снизится до величины, меньшей некоторого критического значения, то реакция погаснет и самоподдерживающегося процесса не будет. Теория горения [4] требует знания некоторых опорных величин, характеризующих процесс, без которых вычисления невозможны. В эти величины входят: энергия активации – E , Дж/моль; время горения – τ , с; скорость пламени – v , м/с; теплота реакции – Q , Дж/кг; температура горения адиабатическая – T_a , К; температура горения – T_m , К.

На пределе распространения горения

$$\left(\frac{v}{v_a}\right) \leq \frac{1}{\sqrt{e}},$$

где v_a – адиабатическая скорость пламени.

Этому значению v/v_a отвечает снижение температуры пламени за счет теплототери [4]

$$T_a - T_m > \frac{R \cdot T_m^2}{E},$$

здесь T_a – адиабатическая температура горения, T_m – температура горения.

Для реакции горения ЭС типичны следующие значения величин [3, 4]: $E=120 \cdot 10^3$ Дж/моль; $\tau=10^{-6}$ с; $v=0,5$ м/с; $Q=4 \cdot 10^3$ Дж/г; $T_a=2700$ К; $T_m=2500$ К.

Условия гашения пламени определяются, исходя из времени реакции, скорости теплоотдачи и критерия [4].

$$T_a - T_m^1 = \frac{RT_m^1}{E}.$$

В случае перечисленных величин теплоотвод должен обеспечивать падение температуры до величины T_m^1

$$2700 - T_m^1 = \frac{8,3T_m^1}{120 \cdot 10^3}, T_m^1 = 2200 \text{ К.}$$

Время t падения температуры должно осуществляться за 10^{-6} с. За это время частица инертного вещества, в парах которого происходит горение, прогреется на величину $x=2\sqrt{at}$. Согласно [4] понижение температуры можно оценить по соотношению

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{d}{d + x \cdot \frac{C_k \rho_k}{C_2 \rho_2}}, \quad (5)$$

где d – диаметр пористого инертного наполнителя; $C_k \cdot \rho_k$ – теплоемкость и плотность этого наполнителя; $C_2 \rho_2$ – теплоемкость и плотность продуктов горения. Типичное значение $C_2 \rho_2 = 10^3$ Дж/м³·град [3, 4].

В качестве наполнителя выберем карборунд SiC, который имеет следующие параметры [3, 4]:

$\rho_k=3,08 \cdot 10^3$ кг/м³, $C_k=0,66 \cdot 10^3$ Дж/кг·град, $T_{\text{разлож}}=3150$ К, $C_k \cdot \rho_k=2 \cdot 10^6$ Дж/м³·град, $\lambda=4$ Вт/м·К.

Тогда для $a=4,2 \cdot 10^{-8}$ м²/с, $x=2\sqrt{4,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-6}} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ м.

Диаметр фракции определяется из условия гашения пламени в узких каналах $P_e(v) < 6,5$, где $P_e(v)$ – критическое число Пекле [4].

Определим необходимый диаметр частиц карборунда, если состав способен поддерживать горение при одной атмосфере

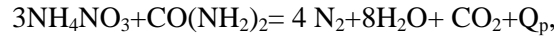
$$\frac{2200}{2700} = \frac{d}{d + 4 \cdot 10^{-7} \frac{2 \cdot 10^6}{10^3}} = \frac{d}{d + 0,8 \cdot 10^{-4}} = 0,8, \quad d = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Если давление в порах превышает 10^6 Па, то $d = 10^{-4}$ м.

Таким образом, для типичных условий горения среда из карборунда должна иметь зерна диаметром $10^{-3} - 10^{-4}$ м.

Рассмотрим конкретный пример для АКВ.

В отсутствие воды реакция запишется



где $Q_p = 3 \cdot 10^3$ Дж/г, $T_p = 2000$ К – температура продуктов реакции в условиях адиабатического процесса при постоянном давлении.

Представленная смесь горит в составе ВВ в детонационной волне за время $\tau = d_k / D$, где d_k – критический диаметр ЭС; D – скорость детонации ($d_k = 0,15$ м, $D = 4500$ м/с), тогда $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$ с.

Энергия активации этого процесса должна быть больше, чем у тротила, поскольку он является сенсбилизатором в составе карбатов, то есть можно положить $E = 120 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Для предотвращения самостоятельного горения в турбулентном режиме необходимо понижение температуры

$$2000 - T_m > \frac{8,3 \cdot T_m^2}{120 \cdot 10^3} \quad T_m = 1700 \text{ К}, \quad \frac{T_m}{T_p} = 0,8,$$

при $\tau = 10^{-5}$ с, $x = 10^{-6}$ м, $d > 10^{-2}$ м.

Таким образом, предложенная среда из зерен карборунда размером $10^{-3} - 10^{-4}$ м надежно предохраняет от процесса распространения пламени при использовании АКВ в качестве ЭС для усиления характеристик ПЭВ.

Если рассматривать теплообмен с учетом движения фронта пламени, то процесс охлаждения исходных и конечных продуктов усилится, поскольку увеличится поверхность теплоотдачи на величину, пропорциональную $v \cdot t$, где t – характерное время реакции, v – скорость движения фронта. При $t = 10^{-6}$ с и $v = 100$ м/с, $v \cdot t = 0,1$ мм, то есть при средних размерах зерен карборунда того же порядка поверхность теплоотдачи возрастает вдвое.

Длину наполнения трубопровода карборундом можно оценить, рассмотрев движение волны горения в канале.

При этом сам наполнитель можно рассматривать как совокупность параллельных каналов диаметром, равным диаметрам частиц карборунда и соединенными более узкими переходными каналами.

На основе теоретических и экспериментальных исследований распространения волны в каналах постоянного сечения установлена следующая зависимость [4]:

$$\Delta p = \frac{\Delta p_1 (l_0 + l_1)}{l_0 + l_1 + x} e^{-0,4 f \frac{x}{d}},$$

где Δp_1 – избыточное давление в волне, измеренное в некотором сечении трубы и выбранная за начальное; l_0 – расстояние от центра заряда до входа в канал; l_1 – расстояние от входа в канал до точки, соответствующей Δp_1 ; f – гидравлический коэффициент сопротивления; x – переменное расстояние от сечения, соответствующего l_1 .

Если в качестве исходного принять входное сечение канала и считать, что реакция произошла в отдельной частице, то

$$\Delta p = \frac{\Delta p_0 \alpha r_0}{\beta (\alpha r_0 + x)} e^{-0,4 f \frac{x}{d}},$$

где r_0 – расстояние от центра заряда до входа в канал $\approx d$; Δp_0 – давление перед входом в канал.

Величина α учитывает процесс перехода сферической волны в плоскую при затекании в канал, значение α , полученное экспериментально, меняется от 1 до 0,3 в диапазоне $p_0 = 10^5 - 10^9$ Па. При $\Delta p_0 = 10^7$ Па $\alpha = 0,6$.

Коэффициент β учитывает влияние отражающей поверхности при входе в канал, β – увеличивается от 0,5 до 1 при росте Δp_0 от 10^5 до 10^9 Па, при $\Delta p_0 = 10^7$ Па, $\beta = 0,8$. Значение множителя $e^{-0,4 f \frac{x}{d}}$ можно в наших расчетах принять равным единице, действительно $f \geq 0,1$, $\frac{x}{d} \geq 10$. Тогда для

оценки падения давления при расчетах можно воспользоваться соотношением [4]

$$\Delta p = \frac{\Delta p_0 d}{x}$$

Для обеспечения падения давления на два порядка величина x должна составлять менее 0,1 м.

Пористое наполнение в виде частиц карборунда представляет собой систему каналов переменного сечения, что также приводит к гашению волны горения. Действительно, сила сопротивления складывается из двух частей сопротивления трения (выше рассмотренное) и сопротивление формы. Сопротивление связано с явлением срыва струй и образованием за обтекаемым телом зоны обратной циркуляции. Такое явление существенно для внешней задачи, в особенности для поперечного обтекания тел сложной формы, как это имеет место в рассматриваемом наполнении из частиц карборунда. Давление рассеивается при столкновении фронта с частицами.

Если рассматривать течение газа только как внутреннюю задачу движения волны в трубе переменного сечения, то гашение волны горения связано в первую очередь с расширением газа при переходе из узкой части трубы в широкую. Для приближенных оценок величины гашения обычно используется простое соотношение [4]

$$\frac{\Delta p_0}{\Delta p_{кон}} = \left(\frac{s}{s_0} \right)^{0,8}$$

где $\frac{s}{s_0}$ — отношение площадей сечений канала.

Таким образом, выполненный качественный анализ позволяет утверждать, что в случае развития турбулентного горения на входе в трубопровод с наполнителем из зерен карборунда с диаметром частиц $10^{-3} - 10^{-4}$ м длина наполнения может не превышать 0,1 м, поскольку такая длина обеспечивает падение давления ударной волны по крайней мере на два порядка.

Характер движения газа в пористой среде ($d = 10^{-3}$ м)

$p \cdot 10^{-5}$, Па	$v \cdot 10^6$, м ² /с	ρ , кг/м ³	Re	v , м/с	f	Δp , Па
1	50	0,6	10	0,3	20	200
			150	4,5	0,2	480
10	5	6	10	0,03	20	20
			150	0,45	0,2	48
100	0,5	60	10	0,003	20	2
			150	0,45	0,2	4,8

Примечание. Характер движения – турбулентный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А.В., Иванов В.В., Щербак А.Н. Развитие сферической полости маломощного электровзрыва в энергоснабжающих композициях // Электронная обработка материалов. 1999. № 1. С. 14–18.
2. Бабкин В.С., Дробышев В.И., Лаевский Ю.М., Попытняков С.И. Фильтрационное горение газов // Физика горения и взрыва. 1983. № 2. С. 17–26.
3. Кутузов Б.Н., Скоробочатов В.М., Ерофеев И.Е. и др. Справочник взрывника. М., 1988.
4. Франк – Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетики. М., 1987.
5. Яковлев Ю.С. Гидродинамика взрыва. М., 1961.

Поступила 28.05.02

Summary

Characteristics of porous medium intended for detonation and shock wave flame extinguishing at feeding of energy extracting compositions into the electric discharge zone are presented. Carborundum is proposed to be used as filling substance. Its grain dimensions are in the range from 10^{-3} m to 10^{-4} m and the layer thickness varies from 10^{-2} m to 10^{-1} m. Examples for extinguishing of flame generate by energy extracting compositions based on ammoniac nitrate and carbamide for typical combustion conditions are considered.

СОПОСТАВЛЕНИЕ АКТИВИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО И ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Введение

Реализация химических превращений в экстремальных условиях позволяет решать многие проблемы, недоступные «классической химии». Технологические процессы, основанные на таких реакциях, относят к нетрадиционным технологиям [1–3]. Одно из ведущих мест среди них занимает газоразрядная активация [4], а наиболее перспективными для практического применения, но и наименее изученными являются плазменно-растворные системы: тлеющий разряд над поверхностью раствора (ТГР) и диафрагменный разряд (ДГР), возникающий внутри электролита [5, 6]. Газоразрядное модифицирование раствора или поверхности обрабатываемого объекта приводит к изменению их реакционной способности и появлению специфических свойств; вместе с тем, результаты наших исследований, речь о которых пойдет ниже, свидетельствуют, что эффективность действия таких разрядов в растворе различна, что, как мы предполагаем, связано с разным механизмом их инициирования. И если действие тлеющего разряда, в котором раствор электролита служит катодом, заключается в генерировании химически активных частиц в области катодного падения [7], то механизм возбуждения диафрагменного разряда практически неизвестен.

Поэтому целью настоящей работы стало сравнительное исследование эффектов химической активации растворов электролитов под действием тлеющего и диафрагменного разрядов.

Объекты исследования и методики эксперимента

Для зажигания разрядов применялись источники высокого напряжения, позволяющие работать с постоянным напряжением при положительной или отрицательной полярности высоковольтного электрода. Тлеющий разряд атмосферного давления генерировался между графитовым анодом и поверхностью раствора электролита, при этом практически используемое напряжение, как правило, не превышало 2 кВ при токе разряда 30–50 мА. При инициировании ДГР ток разряда изменялся от 20 до 250 мА, а напряжение на графитовых электродах составляло 600 В.

При исследовании эффективности протекания окислительных процессов в растворах электролитов под действием тлеющего и диафрагменного разрядов использовался фотометрический метод, позволяющий непрерывно контролировать изменение оптической плотности раствора в процессе обработки. Для прямого экспериментального наблюдения проявления эффектов ударной волны в растворе под действием ДГР исследовался процесс механического разрушения твердых тел вблизи зоны горения разряда. Для этого в диэлектрической крышке разрядной ячейки на разном расстоянии до зоны плазмы размещали образцы графитовых стержней, медной фольги и тонкостенного молибденового стекла. После выключения источника разряда образцы высушивали и прямым взвешиванием находили изменение массы исследуемых материалов.

Для исследования влияния газовых разрядов на физико-химические свойства водных растворов органических (активные красители) и неорганических (KOH, NaOH, NaCl, KI, K₂Cr₂O₇, HCl, H₂SO₄) веществ выполняли измерения их электропроводности и кислотности на приборах фирмы «ELWRO»: KONDUKTOMETR № 5711 и pH-METR № 5111. Изменения электропроводности под действием газового разряда контролировались в диапазоне 0,01 – 199 мС/м, а изменения pH – в пределах 0,1 – 13,9. Датчики приборов помещались непосредственно в раствор, служивший катодом в цепи газового разряда.

Измерения проводились в замкнутых термостатированных ячейках объемом 300 мл, изготовленных таким образом, что осуществлялась возможность инициирования обоих типов разряда (рис.1).

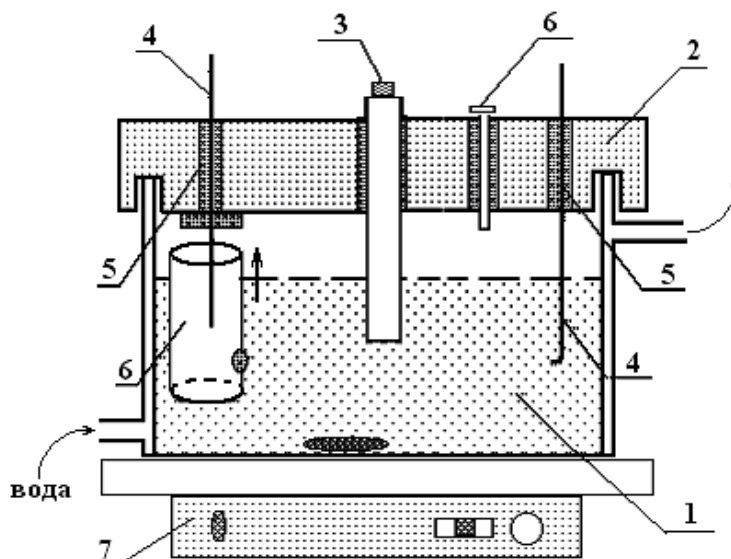


Рис.1. Схема разрядной ячейки, для генерирования тлеющего и диафрагменного разрядов: 1 – стеклянная ячейка с раствором; 2 – тефлоновая крышка; 3 – датчик кондуктометра (рН-метра) или световод; 4 – графитовые электроды; 5 – тефлоновые втулки; 6 – кварцевая ампула; 7 – магнитная мешалка, 8 – клапан сброса давления

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для адекватного сравнения эффективности действия тлеющего и диафрагменного газовых разрядов в водных растворах представляется необходимым получение экспериментальных данных, характеризующих термодинамическую и кинетическую составляющие процессов, инициируемых ими.

Поскольку мерой возможности протекания того или иного окислительно-восстановительного процесса служит, как известно, редокс-потенциал системы, значение которого зависит от условий среды, исследуя окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водных растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов, можно оценить потенциальную возможность их окислительного и восстановительного действия, а также способность инициировать те или иные процессы в водном растворе. Каким образом и насколько эффективно протекают такие реакции, можно оценить, изучив их кинетику.

В связи с этим первым шагом настоящей работы стало изучение возможности инициирования окислительно-восстановительных реакций в водных растворах солей неметаллов и металлов переменной валентности, тлеющим и диафрагменным газовыми разрядами. В результате выявлено, что оба типа разрядов вызывают протекание как окислительных, так и восстановительных процессов в растворах, содержащих неорганические ионы I^- , Mn^{+7} , Mn^{+2} , Cr^{+6} , Cr^{+3} , Fe^{+2} и Fe^{+3} (табл. 1). При этом скорость реакций и отдельных стадий, инициируемых ДГР, в несколько раз превышала значения, достигаемые при горении тлеющего разряда.

Полученные данные свидетельствуют, что в случае протекания восстановительных реакций восстанавливающая способность тлеющего разряда выше, чем диафрагменного. Так, в растворе ванадата натрия V^{+5} восстанавливается до V^{+4} , переходя в VO^{2+} , при обработке диафрагменным и тлеющим разрядами, и, далее, до V^{+3} под действием только ТГР. Тот факт, что в растворе бихромата калия восстановительный процесс в исследуемых средах не идет даже при высоких значениях тока разряда свидетельствует о том, что его окислительно-восстановительный потенциал (1,77) превышает значение, достижимое в условиях газоразрядного активирования раствора.

Для сопоставления эффективности химической активации водных растворов органических веществ тлеющим и диафрагменным разрядами нами был исследован процесс гомогенной окислительной деструкции растворов красителей активного бордового и активного зеленого. Сравнение полученных кинетических кривых показало, что средняя скорость разрушения исследуемых красителей сильно зависит от типа и параметров разряда, причем ее значения независимо от условий эксперимента выше в случае активации раствора диафрагменным разрядом (рис.2). При использовании ДГР наблюдался пост-эффект, длящийся в течение нескольких часов после выключения источника и практически отсутствующий в случае активации раствора ТГР.

Таблица 1. Окислительно-восстановительные процессы, инициируемые тлеющим и диафрагменным разрядами в водных растворах*

Соединение	Реакция	Про- цесс	ТГР (1)	ДГР (2)	Соотношение скоростей
KI	$I^- \rightarrow IO_4^-$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$
KBr	$Br^- \rightarrow BrO_4^-$	Ox	+	-	
KMnO ₄	$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$	Red	+	+	$V_2 > V_1$
MnSO ₄	$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$
K ₂ Cr ₂ O ₇	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_2O_3$	Red	-	-	
Cr ₂ (SO ₄) ₃	$Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_6^{2-}$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$
Na ₂ MoO ₄		Red	-	-	
NaVO ₃	$VO_3^- \rightarrow VO^{2+}$ $VO^{2+} \rightarrow V^{3+}$	Red Red	+	+	$V_2 > V_1$
FeSO ₄	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Ox	+	+	$V_1 \approx V_2$
K ₃ [Fe(CN) ₆]	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	Red	+	+	$V_2 > V_1$
K ₄ [Fe(CN) ₆]	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$	Ox	+	+	$V_2 > V_1$

*Исследуемые среды – нейтральная, кислая

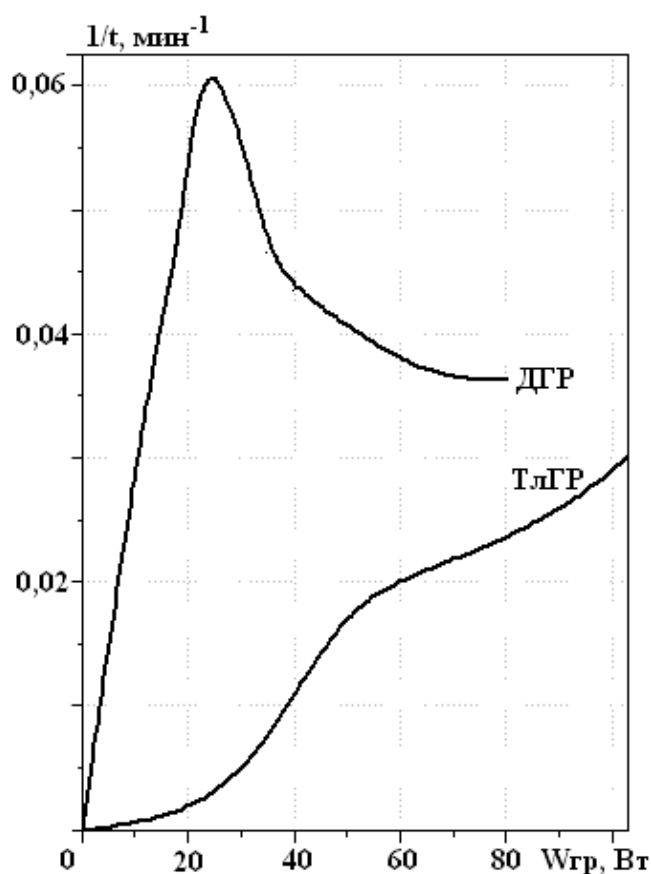


Рис. 2. Зависимость средней скорости деградации активного красителя от мощности газоразрядного воздействия

Подобным образом разряды воздействовали на более сложные объекты, такие как клетки микроорганизмов, приводя к обеззараживанию используемых растворов, причем при инициировании диафрагменного разряда, требующего значительно меньших энергетических затрат, стерильность раствора достигалась в 3–5 раз быстрее. После кратковременной активации зараженной жидкости диафрагменным разрядом процесс отмирания микробных клеток в растворе продолжался, что, как и в процессе окисления молекул красителя, связано с пост-эффектом газоразрядной активации, не наблюдавшемся при генерировании тлеющего разряда.

Полагаем, что подобные различия в эффективности действия разрядов могут быть вызваны разным механизмом активации ими водных растворов. Прежде всего, эти различия могут определяться химической составляющей, обусловленной природой активных частиц, генерируемых при возбуждении разряда.

В тлеющем разряде в сухом воздухе при атмосферном давлении основными отрицательными ионами оказываются ионы O_3^-, O_2^-, O^- , положительными – O_4^+, NO^+, O_2^+ , а нейтральными активными частицами являются $O_3, O, O_2(a^1\Delta_g), N$. Уже пятипроцентное присутствие паров воды в воздухе резко меняет состав нейтральной и заряженной компонент плазмы тлеющего разряда атмосферного давления. Основными отрицательными ионами становятся при этом OH^-, O_3^-, O_2^- , положительными – H_3O^+, NO^+, O_2^+ . Кроме этого, значительно обогащается состав нейтральных активных частиц и нейтральных продуктов реакций. Теперь это $O_3, O_2(a^1\Delta_g), OH, HO_2, O, HNO_2, HNO_3$.

Диафрагменный разряд горит исключительно в атмосфере паров воды. В условиях его иницирования основными первичными химически активными частицами являются радикалы Н и ОН, а устойчивые продукты диссоциации молекул воды представлены только молекулами водорода и кислорода. Основные ионы при этом – $OH^-, OH \times H_2O, H_3O^+$. В то же время, анализируя процессы в зоне диафрагменного разряда, где давление паров воды заведомо не ниже атмосферного, можно учитывать результаты исследований радиолиза водяного пара [8]. Из данных масс-спектрометрических исследований следует, что основными первичными ионными продуктами радиолиза являются положительные ионы H_2O^+, OH^+ . Быстрые последующие ионно-молекулярные процессы приводят к кластеризации – образованию и последующей гидратации иона H_3O^+ . В условиях газоразрядной плазмы средняя энергия электронов не превышает нескольких электронвольт, и эффективность их прилипания к молекулам весьма высока. Основными отрицательными ионами при этом оказываются гидратированные ионы гидроксила. Исходными нейтральными активными частицами и в этом случае являются упомянутые выше радикалы Н, О, ОН.

При протекании активационных процессов в жидкой фазе происходит ионная бомбардировка водных растворов электролитов, вызывающая неравновесную диссоциацию и ионизацию молекул воды. Первичными активными частицами при этом могут быть радикалы Н, ОН, О, сольватированные электроны и молекулы H_2 .

Таким образом, химический состав образуемых при иницировании тлеющего и диафрагменного разрядов атомов и радикалов примерно одинаков (табл.2). Что касается кинетики их образования, нет оснований полагать, что скорости генерирования частиц различаются очень сильно.

Таблица 2. Первичные активные частицы тлеющего и диафрагменного разрядов

Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд	
Газовая фаза	Раствор	Газовая фаза	Раствор
$O_3, O_2(a^1\Delta_g), OH, HO_2, O, N$	H, O, OH, e_{solv}	H, OH, O	H, OH, O, e_{solv}

Другой причиной, обуславливающей значительные различия в эффективности воздействия разрядов на водные растворы и неорганических, и органических соединений, является энергия, вкладываемая в разряд при его иницировании на поверхности или в объеме раствора в единицу времени.

Согласно изображениям, полученным видеокамерой, и осциллограммам тока и излучения разряда период роста газового пузыря до пробоя и единичный импульс горения диафрагменного разряда длятся 1 – 2 мс. Осциллограммы тока и напряжения также показывают, что в единичном импульсе ток возрастает в среднем в 2 раза, а исходное напряжение за счет самоиндукции системы – в 2,5 – 3 раза. Поэтому, учитывая, что процесс расширения пузыря медленнее формирования зоны плазмы и вся электрическая энергия рассеивается в объеме пузыря, рассчитали удельный энергозатрат разрядного импульса, составивший 0,06 Дж. Средняя же энергия стационарного тлеющего разряда за 1 мс не превышает 0,08 Дж.

Таким образом, энергозатраты в исследуемых разрядах близки. Следовательно, экспериментально наблюдаемые различия в эффективности действия исследуемых типов газового разряда не

могут быть объяснены только составом образующихся в зоне плазмы при возбуждении разрядов химически активных атомов и радикалов и кинетикой их накопления, тем более, что накоплением активных частиц с очень малым временем жизни (H, OH) нельзя объяснить длительный пост-эффект диафрагменного разряда.

Полагаем, что в отличие от тлеющего механизм действия диафрагменного разряда содержит активирующий вклад, связанный с возникновением ударной волны в растворе.

Для прямого экспериментального изучения эффектов ударной волны в растворе под действием ДГР исследовали процесс механического разрушения твердых тел вблизи зоны горения разряда, определяя среднюю скорость их эрозии весовым методом. При этом степень разрушения, к примеру, графитового электрода за 1 час достигала 8 – 11%, а убыль массы образцов зависела от тока разряда и степени их удаленности от зоны разряда, причем зависимость от координаты была экстремальна, что, как мы считаем, связано с резонансными свойствами ячейки (рис. 3).

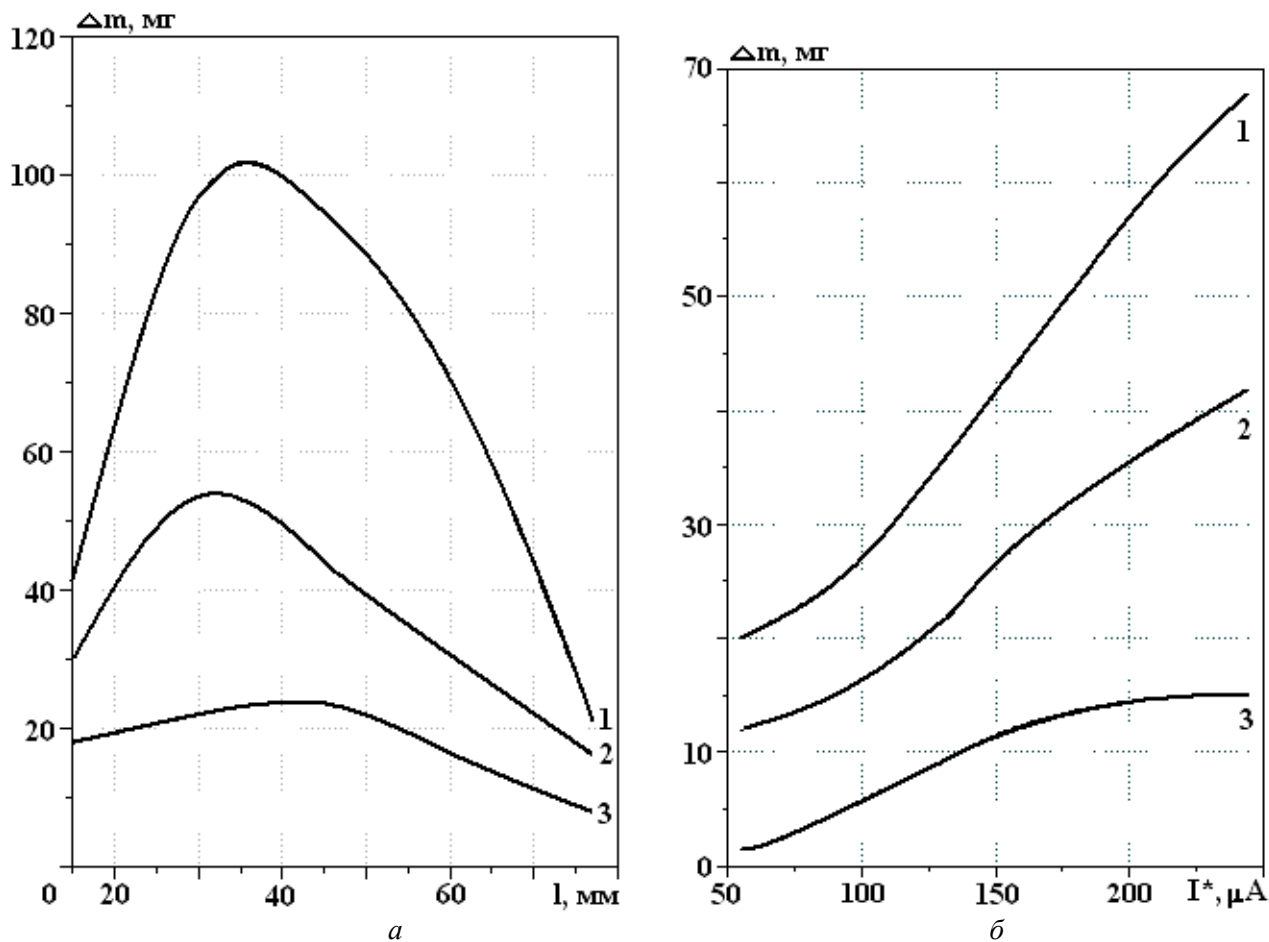


Рис.3. Зависимость убыли массы образцов, помещенных вблизи зоны горения диафрагменного разряда от условий эксперимента: 1 – графит; 2 – обожженный графит; 3 – медная фольга. а – зависимость от расстояния образцов до зоны горения разряда; б – зависимость от электрических параметров разряда

На наш взгляд, ударная волна вносит дополнительный вклад в химическую активацию растворов. При этом ее действие на растворитель, растворенное вещество и помещенный в раствор объект (частицы красителя, целлюлозы, микробную клетку) возможно путем разрыхления его поверхности и ускорения ее окисления.

В разбавленных же растворах, с которыми, как правило, имеем дело, можно ожидать значительных эффектов действия сдвиговых напряжений на сетку водородных связей и структуру воды. Этим и может быть объяснен эффект изменения свойств обрабатываемого объекта в результате предварительной газоразрядной активации растворителя, поскольку при активации самой среды отсутствуют непосредственные вклады активных частиц и ударной волны в обработку растворенного вещества или объекта.

Эта гипотеза подтверждается нашими исследованиями физико-химических свойств водных растворов электролитов, активируемых газовыми разрядами, на основе контроля изменения значений их кислотности и электропроводности.

Экспериментально установлено, что действие разрядов на водные растворы приводит к изменению их электропроводности и кислотности, причем характер и скорость этих изменений сильно зависят от типа разряда и природы раствора. В случае гидроксида натрия активация тлеющим и диафрагменным разрядами приводит к уменьшению исходного значения проводимости (рис. 4). Электропроводность серной и соляной кислот при воздействии диафрагменного разряда также уменьшается в несколько раз, тогда как в ходе их обработки тлеющим разрядом наблюдается ее рост.

Для всех остальных изученных растворов действие ТГР приводит к росту электропроводности (на 2 – 3 порядка за час обработки), а длительная активация диафрагменным разрядом (до трех часов) не приводит к какому-либо изменению исходных значений проводимости (рис. 5).

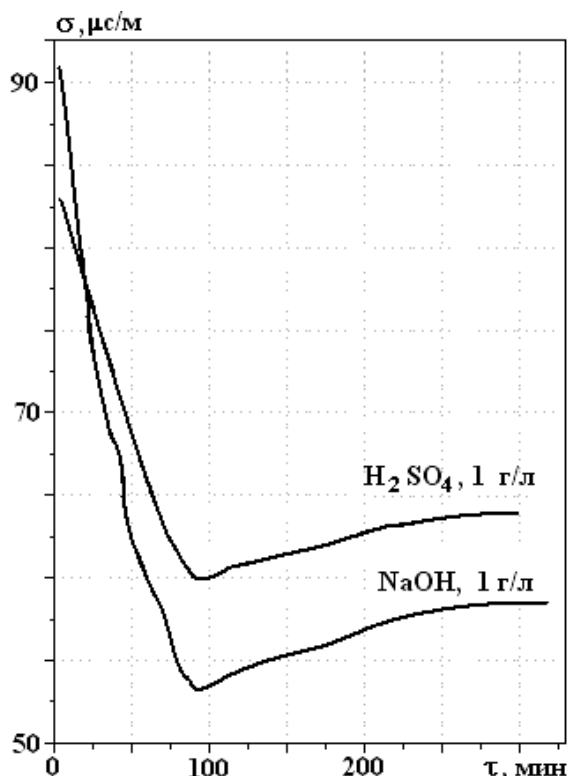


Рис.4. Изменение проводимости растворов щелочей и кислот при непосредственной обработке (левая ветвь кривой) и в послесвечении (правая ветвь кривой) диафрагменного разряда

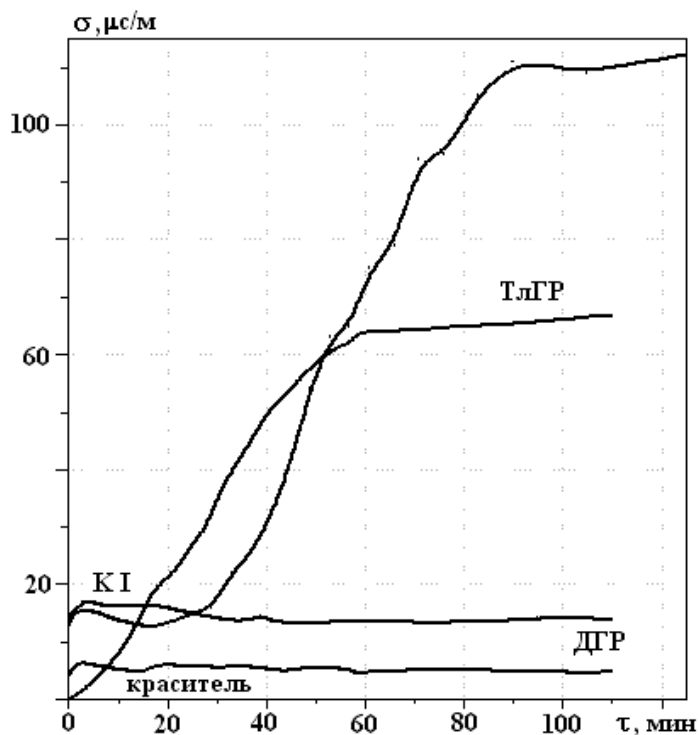


Рис.5. Изменение проводимости водных растворов под действием тлеющего и диафрагменного газовых разрядов

Кислотность растворов, активируемых тлеющим газовым разрядом, за 1 час возрастает в несколько раз (изменение рН на 3 – 8 единиц). В случае ДГР кислотность со временем обработки не меняется (рис. 6).

Очевидным объяснением наблюдаемых эффектов возрастания проводимости и кислотности водных растворов под действием ТГР является образование оксидов азота в зоне плазмы с последующим их растворением в воде. Поэтому в случае гидроксида натрия уменьшение проводимости связано, вероятнее всего, с нейтрализацией раствора. Об этом говорит и возрастание кислотности.

В случае инициирования ДГР меняются, уменьшаясь, лишь значения проводимости кислот и щелочей. Кислотность и электропроводность всех остальных растворов не меняется за несколько часов обработки, поскольку добавочные ионы в объем раствора не поступают. Считаем, что это вызвано изменением структуры жидкости под действием быстрых сдвиговых напряжений ударной волны. Дело в том, что в растворах щелочей и кислот, в отличие от солей, проявляется эстафетный механизм передачи H^+ и OH^- [9]. Поэтому структурные изменения в растворе могут проявляться в характере изменения значений его проводимости. Это подтверждается тем, что после выключения внешне-

го источника измененная структура жидкости медленно релаксирует, но к исходной за длительное время не возвращается (рис.4).

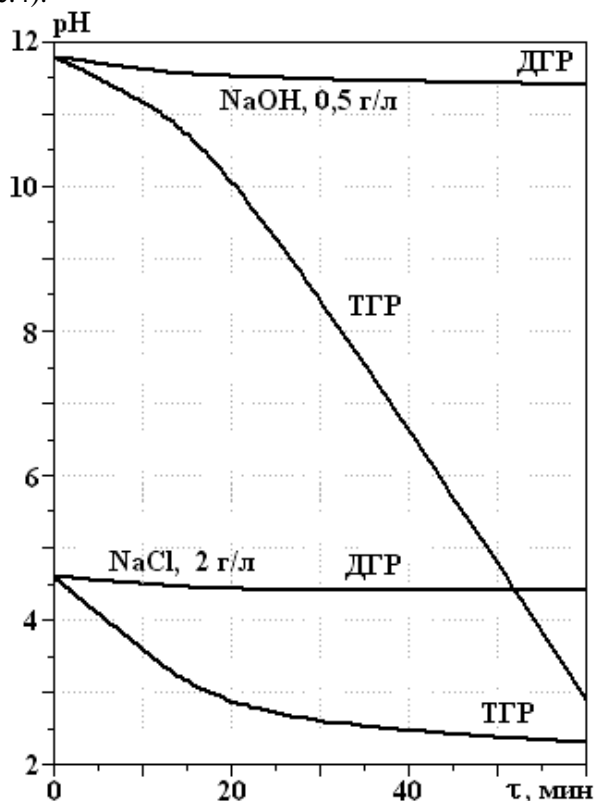


Рис.6. Влияние газоразрядного воздействия на кислотность водных растворов электролитов

Полагаем, что эффективность действия диафрагменного разряда на растворы и объекты определяет не только химическая, но и структурная составляющая. При этом механизм изменения структуры раствора под действием диафрагменного разряда заключается в переходе в раствор чужеродных ионов из зоны плазмы, а также в нарушении сетки водородных связей под действием ионной бомбардировки или сдвиговых деформаций, инициируемых ударной волной, возникающей в области диафрагмы в момент возбуждения разряда.

Таким образом, очевидно, что при сопоставлении активирующего действия различных плазменно-электролитных систем, а именно, при изучении кинетической и термодинамической составляющих протекающих в этих системах активационных процессов, недостаточно знать лишь скорости генерации активных частиц в зоне катодного падения и как эти частицы расходуются; важно также учитывать состояние и физико-химические свойства самой среды, изменяющейся под действием газоразрядной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. М., 1986.
2. Абрамов О.В., Хорбенко И.Г. Ультразвуковая обработка материалов. М., 1984.
3. Севастьянов В.П., Ракитин С.А. Экстремальные физические воздействия в технологии производства изделий знаковосинтезирующей электроники. Саратов, 1999.
4. Кутепов А. М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
5. Гайсин Ф.М., Гайсин А.Ф., Галимова Р.К., Даутов Г.Ю., Хакимов Р.Г., Шакиров Ю.И. Обобщенные характеристики пароголового разряда с жидкими электродами // Электронная обработка материалов. - 1995. № . С. 63–65.
6. Максимов А.И. Физика и химия взаимодействия плазмы с растворами // Материалы 9 Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 1999. С. 49–53.
7. Denaro A.R., Hickling A. Glow discharge electrolysis in aqueous solutions // Electrochem. Soc. 1958. 105. N5. P. 265–270.

8. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолит воды и водных растворов. М., 1988.

9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., 1966.

Поступила 15.07.02

Summary

The comparison kinetics investigations of electrolytes solutions, activated by glow and diaphragm gaseous discharges at atmospheric pressure there was explored. The aqueous solutions of organic active dyes, inorganic acids, hydroxides, the salts solutions of varying valences metals were the subjects of investigation. It was established that diaphragm and glow discharges initiate both oxidizing and redoxing processes. The rate of the processes initiated by the diaphragm discharge in all cases was much higher. The proof of significant effects of the "shock wave" generated by the diaphragm discharge in solutions was received by means study of solid materials failures processes. The assumption of liquids structures change under the action of the diaphragm discharges shock wave was made on the basis of experimental data on change solutions electroconductivity of acids and alkalis.

А.П. Малюшевская, А.А. Смалько, П.П. Малюшевский, С.М.Тихоненко

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ АКУСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОДВОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

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

Экспериментальные исследования всех стадий преобразования энергии подводными электрическими взрывами (ЭВ) являются необходимой физической основой разработки адекватных разрядно-импульсных технологий (РИТ). Заключительная стадия подводных ЭВ простирается далеко за момент завершения активной стадии электрического разряда и проявляется как мощная объемная кавитация в электроразрядном реакторе. Но до настоящего времени это наименее изученная стадия ЭВ.

В некоторых РИТ наибольшее воздействие на обрабатываемое вещество, находящееся в мелкодисперсном состоянии, осуществляется именно электровзрывной кавитацией [1, 2]. Следовательно, развитие исследований условий возбуждения и поддержания такой кавитации по-прежнему актуально.

Первичные ударные волны являются самостоятельным средством возбуждения электроразрядной нелинейной, объемной кавитации (ЭРНОК) и при наличии в воде зародышей кавитации, образованных предпробойными явлениями, эффективно ее генерируют еще в активной стадии преобразования энергии. Послеразрядная парогазовая полость практически развивается на фоне мощной ЭРНОК и только поддерживает, как бы подхлестывает ее.

Одна из особенностей подводного ЭВ заключается именно в образовании и пульсации подводного пузыря, активно развивающегося в послеразрядной стадии и, конечно, оказывающего влияние на генезис ЭРНОК – подводный послеразрядный пузырь сам является источником волн давления и разрежения, которые, в свою очередь, создают кавитационную область.

Поведение каждого кавитационного пузырька в кавитационной области зависит от акустической частотной характеристики первичных волн давления, генерируемых ЭВ. Наиболее эффективная пульсация их происходит тогда, когда в спектре акустического излучения есть частоты, соответствующие резонансным, для кавитационного пузырька данных размеров.

Как показали экспериментальные исследования [3], до 60% кавитационных пузырьков в кавитационной области в электроразрядном реакторе имеют характерные максимальные диаметры от 0,2 до 2 мм, резонансная частота которых находится в окрестности 15–35 кГц; остальная часть кавитационных пузырьков области кавитации имеет максимальные диаметры от 0,1 до 0,05 мм, резонансная частота которых находится в окрестности 70–125 кГц.

Таким образом, ЭВ может активировать эти кавитационные пузырьки, если в его акустическом спектре присутствуют указанные частоты.

Ранее нами показано [4], наличие в спектре акустического излучения ЭВ частот 15–35 кГц, причем, имеющих достаточную интенсивность. Диапазон же частот 70–125 кГц акустического излучения ЭВ не исследовался, и одной из причин были сомнения о возможности появления таких частот в спектре излучения ЭВ.

Однако в основательной работе [5] обоснованно указывается, что при высоких интенсивностях ультразвука чрезмерное увеличение интенсивности приводит к уменьшению скорости звукохимических реакций, потока сонолюминесценции и эрозионной активности. Называются несколько причин этого явления, среди которых – имеющие прямое отношение к электровзрывному источнику акустического излучения.

С учетом [6] предполагается, что при значительном увеличении амплитуды звуковых колебаний возрастает максимальный радиус кавитационного пузырька, и он не успевает схлопываться за половину периода.

Кроме того, эти эффекты связываются с резким уменьшением скорости звука в жидкости, содержащей большое число кавитационных пузырьков. В момент, когда колебательная скорость источника звуковых волн становится соизмеримой со скоростью звука в среде, эффективность передачи энергии в среду резко падает вследствие перехода к сверхзвуковому движению акустического излучателя. При этом ширина фронта ударной волны становится меньше диаметра кавитационного пузырька, который настолько быстро попадает из зоны разрежения в зону повышенного давления, что "не успевает" сжиматься.

Таким образом, именно акустическое излучение малой интенсивности в диапазоне 70–125 кГц спектра излучения ЭВ может играть определяющую роль в развитии послеразрядной кавитации в реакторе. Следует отыскать условия получения таких ЭВ, которые обеспечивают в спектре акустического излучения получение нужных частот именно в указанном сравнительно высокочастотном ультразвуковом диапазоне. В высокочастотную область спектра акустического излучения происходит сдвиг при укорочении переднего фронта импульса давления, генерируемого ЭВ.

Из физических основ теории подводных электрических взрывов [7] известно, что для получения импульсов давления с коротким передним фронтом необходимо обеспечить получение такого токового импульса, в котором передний фронт имеет длительность, в 1,2–1,5 раза меньшую.

Определялись характеристики разрядного тока подводных электрических разрядов при различных параметрах разрядного контура и геометрии оконечности электрода-анода в разрядном промежутке. Некоторые из них приведены в таблице.

Амплитудно-временные характеристики генерируемых импульсов тока. (Емкость конденсатора $C=0,25$ мкФ, запасенная энергия $W_0=250$ Дж)

Режим	Амплитуда тока I , кА	Длина анода h , мм	Период тока T , мкс	Длительность импульса тока τ , мкс	Индуктивность разрядного контура, L , мкГн	Длительность переднего фронта t , мкс
1	16	4	5,4	2,7	1,2	1,35
2	12	10	6,5	3,25	1,2	1,62
3	14	9	9,0	4,5	2,6	1,80

На рис. 1 приведены осциллограммы тока каждого из приведенных в таблице режимов. Анализируя данные экспериментов, можно убедиться, что, варьируя длиной оголенной части электрода-анода h и индуктивностью разрядного контура L , удается добиться заметных изменений длительности переднего фронта токового импульса t . При этом существуют режимы (см. режим 3), при которых передний фронт импульса тока становится несимметричным заднему фронту и имеет меньшую длительность, хотя его амплитудное значение все же меньше, чем у импульса по режиму 1, полученному при предельно короткой оголенной части h электрода-анода.

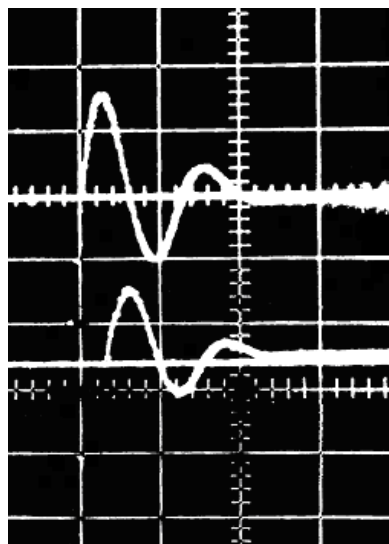


Рис. 1. Осциллограммы тока режимов 1 (верхняя) и 2 (нижняя)

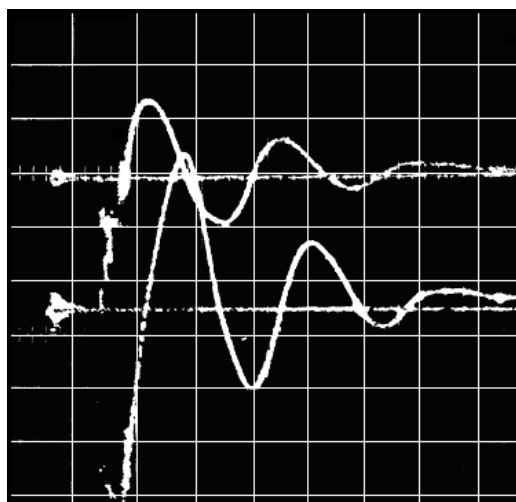


Рис. 2. Осциллограммы тока (верхняя) и напряжения (нижняя) в разрядном контуре по режиму 3

Были получены акустические спектры импульсов давления электрических взрывов, соответствующих токовым режимам, приведенным выше. Гидрофон устанавливался на расстоянии 1 м по глубине от оси горизонтального разрядного промежутка электродной системы, размещенной в глубоком (более 2,5 м) бассейне на расстоянии от его стенок не менее 1,5 м, и на расстоянии от свободной поверхности 1 м, так, чтобы волны разгрузки от свободной поверхности не могли исказить картину акустического поля. Анализ подтвердил, что установленные электрические режимы, позволяющие получать короткие фронты токовых импульсов, обеспечили очень короткие передние фронты (2; 2,78 и 3,2 мкс соответственно) акустических импульсов, а значит, и существенное расширение полосы частот акустического излучения подводных электрических взрывов до ультразвукового диапазона 120 кГц по сравнению с обнаруженными и описанными в [4], соответствующим верхнему звуковому диапазону 20 кГц.

После обработки результатов экспериментов получены новые данные об акустическом поле ЭВ в диапазоне от 20 до 120 кГц. Оказалось, что уровни интенсивностей на значительном расстоянии установки гидрофонов, по акустическим меркам, еще велики в нижней части диапазона (20 кГц) и составляют соответственно 125; 117,5 и 123 дБ. Они существенно уменьшаются при переходе в ультразвуковую часть спектра 120 кГц и составляют здесь (в переводе в более привычную систему измерений давления): для табличного режима 1 – $5 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-1}$ Па, для режима 2 – $3 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-1}$ Па, для режима 3 – $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ Па. Естественно, что столь же значительно уменьшились перемещения, скорости и ускорения частиц среды, облучаемой этими высокочастотными акустическими импульсами.

Хорошо видно, что интенсивность в высокочастотной части спектра сильно зависит от изменения величины индуктивности разрядного контура и выступающей в разрядный промежуток оголенной части токовода электрода-анода.

Таким образом, экспериментальные результаты настоящей работы позволили установить условия и само появление в ранее неисследованном диапазоне ультразвуковой составляющей (в полосе частот акустического излучения) подводных электрических взрывов, а также показать, что при ЭВ кавитации появляется возможность резонансного возбуждения и кавитационные пузырьки с размерами меньшими 0,1 мм.

Такие исследования открывают возможность получения количественных данных о структурировании кавитационной области в электроразрядных реакторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малюшевский П.П.* О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом взрыве в ограниченном объеме // *Электронная обработка материалов.* 1982. № 3. С. 58–63.
2. *Малюшевский П.П., Малюшевская А.П.* Физические факторы интенсификации электрическим взрывом процессов удаления инкрустирующих веществ из льноволокна // *Электронная обработка материалов.* 1999. № 5. С. 41–44.
3. Исследовать принципы создания и управления электроразрядной нелинейной, объемной кавитацией для использования в механо-химических процессах обработки льноволокна для получения текстильной нити. Том 1. Отчет о НИР//ИИПТ НАН Украины. Рук. П.П. Малюшевский. Гос. регистр. № 0100U004075. Николаев, 2002. 131 с.
4. *Малюшевская А.П., Катаев Н.М., Малюшевский П.П.* Установление акустических характеристик подводных электрических разрядов и среды // *Электронная обработка материалов.* 1999. № 6. С. 33–36.
5. *Маргулис М.А.* Звухохимические реакции и сонолюминесценция. М., 1986.
6. *Розенберг Л.Д.* Мощные ультразвуковые поля. М., 1968.
7. *Гаврилов Г.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П., Рябинин А.Г.* Разрядно-импульсная технология в обработке минеральных сред. К., 1979.

Поступила 03.07.02

Summary

The capability of generation by underwater electric discharges of acoustic fields in ultrasonic range up to 120 kHz is established at usage of current impulses with short leading edges. The relation of duration of such fronts to the size of a stripped part of a current-conductive rod – anode adjoining to a discharge gap is rotund. Is demonstrated that at an electrodigit cavitation there is a capability of a resonance activation cavitation is bubble dimensioned less than 0,1 mms in cavitation area.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

И.И. Даниленко, В.И. Мирутенко, Г.В. Сопиль, Е.П. Стенник

ВЛИЯНИЕ МАЛОЙ ДОЗЫ РАДИАЦИИ И СВЧ–ИЗЛУЧЕНИЯ В ЧИСТОМ И СМЕШАННОМ ВИДЕ НА ИНДУКЦИЮ АУКСОТРОФНЫХ МУТАНТОВ МИКРООРГАНИЗМОВ В ОТДАЛЕННЫХ ПОКОЛЕНИЯХ

*Институт эпидемиологии и инфекционных болезней
им. Л.В. Громашевского АМН Украины,
Национальный университет им. Т.Г.Шевченко,
Спуск. Протасов Яр, 4, г. Киев, 03038, Украина*

Электромагнитные поля (ЭМП) естественного и антропогенного происхождения существенно влияют на живые системы различного уровня организации – от прокариотов (микроорганизмы) до эукариотов (высшие организмы) [1–4]. В этой проблеме несомненный интерес представляют биоэффекты от низкоэнергетических ЭМП, поскольку здесь реализуется информационный аспект их действия [4, 5]. Цель настоящей работы – изучение действия низких доз γ –радиации и СВЧ–излучения отдельно и в комбинации на различные группы микроорганизмов. Выбор объекта обусловлен тем, что эти группы живых систем пластичны, изменчивы, у них большая скорость репликации и размножения, многие из них патогенны для человека и животных. Это важно для теоретической и прикладной инфекционной патологии [6].

Материалы и методы

Штаммы микроорганизмов для проведения исследований были получены из музея живых культур Института эпидемиологии и инфекционных болезней им. Л.В. Громашевского АМН Украины: *Echerichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* 209, *Streptococcus pyogenes* ser I, *Corynebacterium diphtheriae*. Для проведения исследований использовали минимальные и полноценные питательные среды, описанные в работах [7–9]. Облучение γ –радиацией проводили на установке УК-250000 Института физики НАНУ. γ –кванты излучались ^{60}Co с мощностью дозы 076 рад/мкс. Установка была откалибрована и микроорганизмы получили дозу 1 Гр в течение 60 мин. Для облучения электромагнитным полем сверхвысоких частот использовали генератор ГЗ-30Б, Р-МВТ, с λ -0,8 см в течение 60 мин. При комбинированном облучении использовали те же дозы. После облучения клетки микроорганизмов высевали на полноценную среду, предварительно проводя расчеты и разведения так, чтобы на чашки Петри выросло не более 90–100 колоний. Через сутки методом реплик [10] определяли количество мутантов. Затем клетки из выросших колоний ресуспендировали в стерильном фосфатном буфере рН = 7,0 до нагрузки 10^8 , разводили и снова высевали на чашке Петри. Проводили 14–15 пассажей, после чего наблюдался отдаленный эффект – повышение количества ауксотрофных мутантов. Такие исследования выполнены для всех микроорганизмов, использованных в опытах. Контролем служили клетки, необработанные γ –излучением.

Результаты и обсуждение

Обнаружено существенное влияние малой дозы радиации в чистом варианте и в сочетании с СВЧ–излучением миллиметрового диапазона на индукцию ауксотрофных мутантов в отдаленных поколениях в клетках *Echerichia coli* (рис.1), *Salmonella typhimurium* (рис.2), *Staphylococcus aureus* 209 (рис.3), *Streptococcus pyogenes* (рис.4) и *Corynebacterium diphtheriae* PV-8 (рис.5). Наибольший эффект наблюдается начиная с 11–13 пассирования. Он четко выражен при действии γ –фактора на

Влияние малой дозы радиации и в комбинации с электромагнитными полями на индукцию мутаций (ауксотрофов) в отдаленных поколениях

Виды микроорганизмов и условия эксперимента	Время проведения анализов после облучения (в сутках)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Количество пассажей	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
Echerichia coli	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	14	16	18	21
Echerichia coli + электромагнитное поле	2	3	3	2	3	3	2	2	3	3	2	16	20	22	24
Salmonella typhimurium	3	4	3	4	4	3	3	2	2	2	6	7	20	22	24
Salmonella typhimurium + электромагнитное поле	4	3	4	5	5	3	4	2	4	5	6	9	26	30	36
Staphilococcus aureus	1	2	2	2	3	3	2	2	3	2	3	4	4	6	8
Staphilococcus aureus + электромагнитное поле	2	2	1	2	3	2	2	2	3	2	2	3	7	12	16
Streptococcus pyogenes	2	2	3	2	2	3	2	2	2	2	2	3	3	7	8
Streptococcus pyogenes + электромагнитное поле	1	2	3	2	4	3	2	4	3	2	1	2	3	15	19
Corynebacterium diphteriae PV-8	2	2	3	2	3	2	2	4	2	2	2	2	17	18	19
Corynebacterium diphteriae PV-8 + электромагнитное поле	3	2	3	2	3	4	3	2	2	2	2	3	25	24	26
Контроль № 1															
Echerichia coli	0	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	3	1	2	3
Salmonella typhimurium	0	2	3	4	5	1	2	3	3	2	3	3	2	4	2
Staphilococcus aureus	2	1	2	4	1	2	1	2	4	1	1	2	2	2	4
Streptococcus pyogenes	4	2	1	2	1	3	4	2	2	1	1	0	0	2	3
Corynebacterium diphteriae PV	0	2	1	0	2	2	2	1	2	2	0	3	3	3	2
Контроль № 2. Только электромагнитное поле Echerichia coli	0	1	1	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	4	6
Salmonella typhimurium	0	2	3	3	4	3	4	3	2	2	3	4	4	4	8
Staphilococcus aureus	0	0	2	2	2	3	2	2	2	2	3	4	3	4	8
Streptococcus pyogenes	0	0	1	2	1	2	0	2	2	2	2	3	4	3	6
Corynebacterium diphteriae PV	2	2	3	2	1	2	2	1	2	2	3	2	3	3	8

Примечание: Выживаемость всех видов микроорганизмов составляла во всех вариантах исследования 98–100%.

Salmonella, *Echerichia coli* и *Corynebacterium* (превышение над контролем в конце опыта – в 3–5 раз). В то же время при действии СВЧ-излучения эффект практически не наблюдается (есть тенденция стимуляции); при совместном действии γ - и СВЧ-излучения обнаружен сверхаддитивный эффект – его значение выше среднеарифметического от раздельного действия γ - и СВЧ-облучения, в особенности для стафилококка и стрептококка.

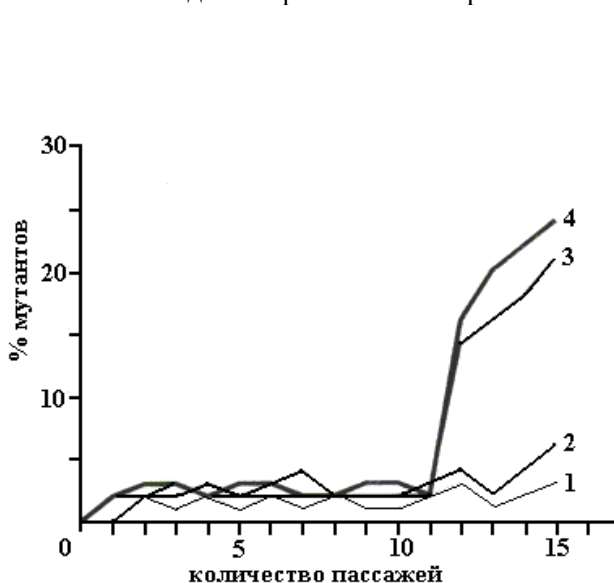


Рис. 1. Число мутантов (%) *Echerichia coli*, индуцированных γ - и СВЧ-излучениями. 1 – контроль; 2 – СВЧ; 3 – γ ; 4 – γ +СВЧ

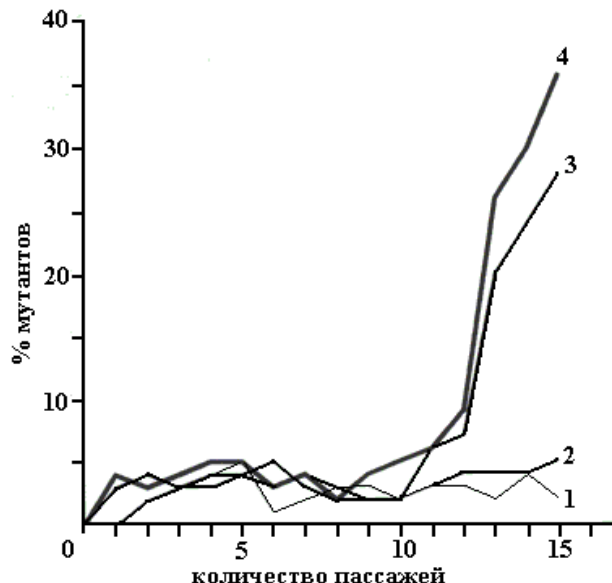


Рис. 2. Число мутантов (%) *Salmonella typhimurium*, индуцированных γ - и СВЧ-излучениями. 1 – контроль; 2 – СВЧ; 3 – γ ; 4 – γ +СВЧ

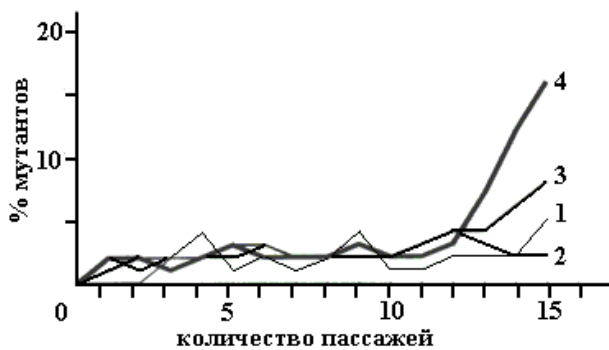


Рис. 3. Число мутантов (%) *Staphylococcus aureus* 209, индуцированных γ - и СВЧ-излучениями. 1 – контроль; 2 – СВЧ; 3 – γ ; 4 – γ +СВЧ

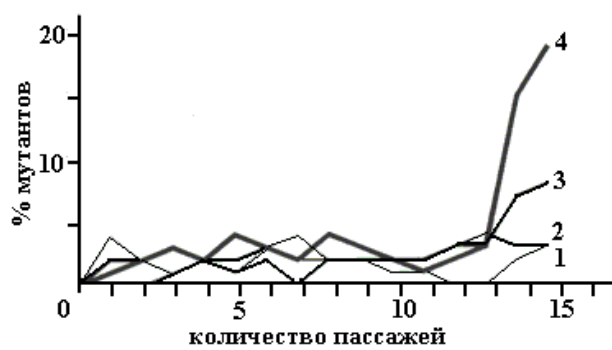


Рис. 4. Число мутантов (%) *Streptococcus pyogenes*, индуцированных γ - и СВЧ-излучениями. 1 – контроль; 2 – СВЧ; 3 – γ ; 4 – γ +СВЧ

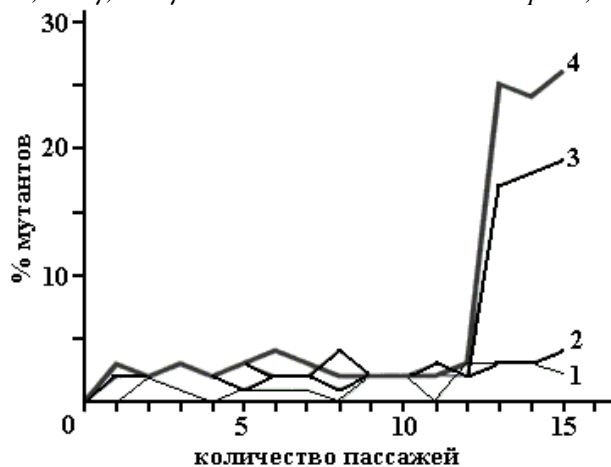


Рис. 5. Число мутантов (%) *Corynebacterium diphtheriae* PV-8, индуцированных γ - и СВЧ-излучениями. 1 – контроль; 2 – СВЧ; 3 – γ ; 4 – γ +СВЧ

Следовательно, некоторые виды микроорганизмов сверхчувствительны к использованным факторам, которые, по-видимому, оказывают сильное мутагенное действие.

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм действия малых доз радиации на организм [11]. В литературе вообще дискутируется вопрос, какие дозы радиации считать малыми [12].

В радиобиологии малые дозы – это дозы от нескольких Гр до 10 Гр [13]. Физический критерий введен Келлером: это доза, при которой критическая мишень (ядро) получает не более одного радиационного деления [13]. Для микроорганизмов, на наш взгляд, это может быть доза не более одного радиационного деления на клетку. Усиление действия радиации в малых дозах СВЧ–излучением может быть обусловлено синергидным эффектом. В процессе эволюции микроорганизмы выработали совершенные механизмы ответных реакций на изменение факторов внешней среды, что включает в себя согласованное взаимодействие частей целостного организма и гармоничное взаимодействие между частями биосферы как целого [5]. Известны механизмы кодирования информации, связанные со специальными клетками – рецепторами (фото-, механо-, хемо- и термореперторы), которые настроены на специфическое восприятие форм энергии для обеспечения контактного взаимодействия между организмами [14]. В самой структуре объекта должна находиться избыточная энергия, способная разрядиться под действием внешнего пускового фактора, в данном случае γ –радиации и низкоэнергетического ЭМП, в раздельном и смешанном виде. Допускается, что энергия внешнего воздействия может быть меньше, чем энергия, затраченная на ответную реакцию организма [15]. Существование усилительных систем в живых организмах связано с фундаментальным свойством живой материи, которое впервые было выражено Э.Бауэром в понятии ”устойчивого неравновесия” [16] и получило дальнейшее развитие в термодинамике открытых систем [17].

В принципе возможны и другие объяснения полученных экспериментальных данных, но в данном сообщении наша трактовка представляется более приемлемой.

Выводы

Впервые показано увеличение выхода аутокотрофных мутантов после однократного гамма–облучения в слабой дозе после 14 и 15 пассажей в клетках кишечной палочки сальмонелл, стафилококков, стрептококков и коринебактерий. Совместное действие гамма–облучения и электромагнитного поля приводит к увеличению вывода мутантов в 14 и 15 поколениях микроорганизмов. Самостоятельное действие электромагнитного поля приводит к увеличению выхода аутокотрофов, но не существенно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотникова Г.П., Ракитский В.Н.* Влияние сочетанных радиационно-пестицидных нагрузок на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2000. № 1. С. 22–25.
2. *Омалинская А.М.* Влияние естественных и искусственных электромагнитных полей на биосистемы. 1984.
3. *Калеидо Г.С., Сланина С.В., Гитрсина И.П., Корейков И.П., Байков Ю.И.* Малые дозы ионизирующего излучения как радиомодифицирующий эффект // Гигиена и санитария. 2001. № 3. С. 14–16.
4. *Кузин А.М.* Стимулирующее действие ионизирующего излучения на биологические процессы. М., 1977.
5. *Девятков Н.Д.* Миллиметровые волны и их роль в процессе жизнедеятельности. М., 1991.
6. *Фролов А.Ф.* Концепция ликвидации инфекционных болезней на современном этапе. Сучасні інфекції, 2002. № 3. С. 4–12.
7. *Даниленко И.И., Мирутенко В.И., Сопиль А.В. и др.* Действие N–метил- N– нитро- N–нитрозогуанидина на клетки *Salmonella typhimurium* в электромагнитном поле сверхвысоких частот // Электронная обработка материалов. 1987. № 6. С. 54–57.
8. *Даниленко И.И., Мирутенко В.И.* Действие постоянного магнитного поля и СВЧ–электромагнитного поля на мутагенез // Мол. генетика и биофизика. 1976. № 1. С.117–123.
9. Методические рекомендации по использованию микроорганизмов для изучения биологического действия электромагнитных излучений, различного диапазона длин волн. Киев, 1984 (сост. *Даниленко И.И., Мирутенко В.И., Попович Г.Г.*).
10. *Даниленко И.И.* Роль липидов при действии мутагенов на микроорганизмы. Докт. дис. Киев, 1985. С.433.

11. *Сорокман Т.В., Пижак В.П., Набухотний Т.К.* Педіатричні аспекти чорнобильської катастрофи. Чернівці вид. Прут. 1998.
12. *Кирым-Маркус И.Б.* Новые сведения о действии малых доз радиации на людей // Мед. радиология и радиационная безопасность. 1997. № 2. С. 34–36.
13. Дозовые зависимости нестохастических эффектов. Основные зависимости и величины, используемые в МКРЗ. Пер. с англ., М., 1987. С.41–84.
14. *Розен В. Б.* Циторецепторы и чувствительность клетки к гормонам // Мед. рад. журнал. 1977. Т.1. С. 1–12.
15. *Коган А.Б., Наумов Н.П., Решабек Б.К., Чоарли О.Г.* Биологическая кибернетика. М., 1977.
16. *Бауэр Э.С.* Теоретическая биология. Л., 1935.
17. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., 1973.

Поступила 01.08.02

Summary

The authors are the first to show the increase of the auxotrophic mutants yield following a single low dose γ -irradiation exposure in the 14th-15th generations of *Escherichia coli* and different *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Salmonella* and *Corynebacterium* strains. The combined effect of low γ -irradiation dose and electromagnetic field increases additionally the mutant yield in the same bacterial generations. In the case of electromagnetic effect having been not accompanied by irradiation there is no significant mutant level increase in the offspring of treated bacteria.

Вал. А. Коварский*, Б.С. Филипп**

ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЭНЕРГИИ КОРМОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Институт физиологии и санокреатологии АН Молдовы,
ул. Академией, 1, г. Кишинев MD-2028, Республика Молдова*

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

Обменная энергия является фундаментальной характеристикой эффективности кормов для растущих животных организмов. Существует большое количество традиционных способов увеличения обменной энергии кормов за счет уменьшения потерь энергий при вскармливании заданному типу животных. К таким традиционным способам относятся, например, температурная и химическая обработки кормов. Традиционные способы обработки кормов, наряду с положительным эффектом, вносят и некоторые отрицательные элементы (добавочное разрушение некоторых биологически активных полезных веществ), что ограничивает возможность их применения. С другой стороны, продолжается поиск новых способов повышения обменной энергии за счет использования достижений в области естественных наук. Особый интерес представляет использование электромагнитного излучения. Действие инфракрасного и ультрафиолетового излучения широко вошло в практику обработки пищевых продуктов. Диапазон видимых длин волн менее изучен. Распространено мнение, что видимый свет оказывает отрицательное влияние на пищевые продукты, так как разрушает некоторые витамины.

На протяжении последних лет в Академии наук Молдовы проводились систематические исследования по воздействию оптического излучения видимого диапазона на растительные материалы, содержащие пигмент-белковые комплексы. В серии работ было показано, что оптическое излучение в интервале $\lambda = 315\text{--}600$ нм способствует разрыву (или ослаблению) связей пигмент-белковых комплексов. Это фотодинамическое действие оптического излучения фиксировалось методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также оптической спектроскопии (по изменению спектров поглощения каротиноидов).

В специально поставленных экспериментах была доказана фотодинамическая природа действия оптического излучения, выявилось изменение обменной энергии кормов, вносимое фотодинамическим действием оптического излучения. Оказалось, что обменная энергия при этом возрастает в среднем на 27%. Этот факт связываем с уменьшением потерь органической части кукурузной муки. По-видимому, из-за разрыва связей с каротином органическая часть муки в меньшей степени уходит в отходы. Оказалось также, что выигрыш от увеличения количества усвоенных протеинов приводит к более быстрому и эффективному росту животных, а некоторое разрушение витаминов после оптической обработки зерновой компоненты комбикорма полностью компенсируется биологически активными добавками к комбикорму, не подвергающимися оптической обработке.

Целью данного обзора является обобщение накопленных фактических данных, совершенствование модели и технологии фотодинамического действия оптического излучения на корма растительного происхождения, особенно на их питательность.

1. Фотодинамическое действие оптического излучения на корма растительного происхождения.

Фотодинамическое действие оптического излучения состоит в необратимом разрушении (деструкции) биологических объектов, содержащих хромофорные группы в присутствии кислорода. Это действие, как правило, сопровождается проявлением триплетных возбуждений радикалов и других эффектов, фиксируемых методом ЭПР. Мука растительного происхождения содержит множество пигментов (в частности, кукурузная мука содержит каротин). Эти пигменты входят в состав пигмент-белковых комплексов. Под действием света, попадающего в полосу поглощения пигмента, происходит оптический переход из основного синглетного состояния в возбужденное синглетное состояние, затем безызлучательный переход в возбужденное триплетное состояние пигмента. В этом состоянии комплекс активно взаимодействует с молекулами кислорода (основное состояние кислорода – триплет). В результате такой реакции происходит распад пигмент-белкового комплекса на пигмент в основном состоянии и перестроенный белок. Перестроенный белок лучше переваривается животными, обменная энергия корма и привесы увеличиваются [1]. Фотодинамический процесс изменения числа неспаренных электронов в облучаемых кормах (регистрируется по интенсивности фотоиндуцированных (ФИ) сигналов ЭПР) описывается кривой с насыщением, близким к мультиэкспоненциальной.

Фотоокислительные реакции сопровождаются конформационными изменениями в структуре белковых глобул, входящих в состав белков муки из зерна кукурузы. Исследованиями кинетики затухания триптофановой фосфоресценции при комнатной температуре (ТФКТ) показано падение начальной интенсивности свечения и среднего времени фосфоресценции в порошках из облученной муки по сравнению с необлученной. Среднее время ТФКТ в нативной муке равно 180 ± 15 мс, а в фотообработанной муке – 145 ± 5 мс. Эти данные свидетельствуют о том, что конформационные изменения затрагивают глубинные участки белковой молекулы, и отображают общее увеличение подвижности белка [2].

Исследована альбумино-глобулиновая фракция белков муки роговидного зерна кукурузы до и после оптической обработки. В результате обработки электрофоретическая подвижность белков этой фракции изменилась. Выявлены различия в параметрах для большинства полос электрофореграмм. В белках муки из зерна оптически обработанной кукурузы обнаружено появление новых полос ($R_f = 0,312$) и полное исчезновение стартовых полос ($R_f = 0,028; 0,056; 0,111$), а также увеличение белкового комплекса с ($R_f = 0,421$).

Количественная оценка электрофореграмм денситометром показала наличие фрагментации и агрегации белков. Выявлены конформационные изменения в белках этой фракции муки, обработанной методом титрования ее лизиновых остатков реагентом 2,4,6-тринитробензенсульфонтом. Реакция тринитрофосфорелирования является чувствительным методом обнаружения конформационных изменений в боковых цепях аминокислотных остатков белков.

Установлено, что после оптической обработки количество недоступных лизиновых остатков значительно снижается – $0,198 \pm 0,006$ мкмоль/мг белка после обработки против $0,289 \pm 0,009$ мкмоль/мг белка в контрольных образцах [3]. Изменения также обнаружены в глютеиновой фракции белков муки. Отмечено не только увеличение степени ее растворимости в неденатурирующих растворителях (0,1N-натрийфосфатный буфер pH = 8,0), но и изменение в количестве титруемых сульфгидрильных SH-групп [4]. Так, в этой фракции белков роговидной кукурузы после оптической обработки имелось 7,5 мм/мг белка SH-групп, соответственно в контроле только 1,53 мм/мг белка (данные получены совместно с Е.И. Лупу).

Отмечены изменения в липидах оптически обработанной кукурузной муки. Начальные этапы перекисного окисления липидов выявлены по дополнительному количеству диеновых конъюгатов ненасыщенных жирных кислот – $0,736 \pm 0,056$ мкмоль/г муки после оптической обработки в сравнении с контрольными образцами $0,675 \pm 0,015$ ммоль/г муки.

Индукцируемое фотодинамическими процессами перекисное окисление липидов не идет до конца с образованием малонового альдегида, а останавливается на первой стадии – $0,756 \pm 0,004$ ммоль/г муки против нефотообработанной муки $0,710 \pm 0,108$ ммоль/г муки ($P < 0,05$). При исследовании доступности крахмала роговидного зерна кукурузы к действию фермента амило-глюкозидазы существенной разницы образцов оптически обработанной и необработанной муки не обнаружено. Так, скорость гидролиза в обработанной муке составила $11,028$ ммоль. мин⁻¹, в контрольном образце – $10,658$ ммоль. мин⁻¹. Не обнаружено разницы в этих образцах по растворимости крахмала и содержанию декстрина (данные получены совместно с Е.И. Лупу). Изменения в конформационных свойствах белков оптически обработанной кукурузной муки обнаружены по изменению их сродства к протеолитическим ферментам, особенно пепсину. Установлено, что при использовании в качестве субстрата альбумино-глобулиновой фракции белков оптически обработанной кукурузной муки происходит увеличение максимальной скорости гидролиза пепсином $V_{\max} = 3,92$ ммоль. мин⁻¹ и снижение константы Михаэлиса-Ментена $K_m = 0,26$. У контрольного образца соответственно $V_{\max} = 3,03$ ммоль. мин⁻¹ и $K_m = 0,29$ [3].

В результате фотообработки происходит распад пигмент-белковых комплексов. В зерновых кормах они представлены в основном каротин-протеиновыми и рибопротеиновыми комплексами. В кормах из сушеных листьев растений это также комплексы хлорофилла и белка. Эффект разделения пигмент-белковых комплексов констатируется появлением в экстрактах дополнительно свободных пигментов и белков [5].

Полученные результаты изменений в физическом и химическом составе доступных аминокислот, белков, липидов и пигментов позволили предположить, что оптическая обработка положительно влияет на питательность кормов, что и подтвердилось в дальнейших исследованиях.

2. Технология оптической обработки кормов растительного происхождения

Разработанная и апробированная в экспериментах и производственных опытах при откорме бройлеров фотодинамическая технология повышения обменной энергии в кормах растительного происхождения имеет ряд отличительных операций. Способ включает измельчение корма и его электромагнитное облучение, осуществляемое в диапазоне длин волн ($\lambda = 315-600$ нм), соответствующему диапазону поглощения основных пигментов корма (каротина, рибофлавина, хлорофилла и др.)

Использовалось облучение интенсивностью $0,10-0,15$ Вт·см⁻² в течение 20–30 мин в воздушной среде при комнатной температуре. Фотодинамическое действие оптического излучения сопровождается появлением фотоиндуцированных сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Интенсивность ФИ сигналов ЭПР коррелирует со степенью фотодинамического действия на питательность корма (по данным испытаний по кормлению животных).

В качестве примера конкретного применения метода описан опыт выявления взаимосвязи интенсивности фотообработки (по ФИ сигналам ЭПР) с питательностью муки (по привесам растущих белых крыс).

В качестве источника электромагнитного излучения использовались лампы ДРИШ-4000 с фильтрами. Мощность ламп 4 кВт. Кукурузная мука готовилась из зерна, богатого каротином (гибридов роговидной кукурузы). Время облучения муки: 8, 15, 25 и 30 мин. Масса муки до 10 кг для каждой группы готовилась при тщательном перемешивании и хранилась в течение месяца в темном сухом помещении. Наличие ФИ сигналов ЭПР регистрировалось радиоспектрометром РЭ-1307. Учитывалось отношение амплитуды первой производной сигнала ЭПР исследуемого объекта к амплитуде первой производной сигнала ЭПР марганца ($MgO \cdot Mn^{+2}$). Снятия спектров ЭПР для всех образцов производились при одинаковом уровне СВЧ-мощности в резонаторе. Для выявления питательности

фотообработанного корма проводилось его скармливание в составе полноценного рациона растущим белым крысам линии Вистар (самцам) со средним весом каждого объекта 130–150 г. Опыт продолжался 30 дней. Индивидуально учитывалось количество съеденного животными корма ежедневно и их вес – еженедельно. В эксперименте выявлена пропорциональная зависимость между степенью фотообработки муки (по интенсивности ФИ сигналов ЭПР в единицах "марганца") и привесами животных вследствие увеличения питательности кормов. Лучшим режимом фотообработки кормовой муки, обеспечивающим достоверное увеличение ее питательности по привесам, оказался режим, где (ФОКМ) продолжалась 30 мин, а интенсивность ФИ сигналов ЭПР имела насыщение по величине. Дополнительный привес составил 127 % ($P < 0,01$) [1].

Фотодинамическая технология обработки кормов растительного происхождения увеличивает питательность кормов благодаря процессам повышения концентрации обменной энергии в кормах.

В опытах на растущих белых крысах установлено, что концентрация обменной энергии на 1 г сухого вещества рациона (с включением 65 % фотообработанной муки из зерна кукурузы) составляет $3,86 \pm 0,029$ ккал против контроля $3,64 \pm 0,021$ ккал ($P < 0,05$) [2]. Установлено, что фотообработка существенно увеличивает концентрацию обменной энергии муки из зерна кукурузы для бройлеров, которая составила 19,9 кДж/г корма или на 27 % больше, чем в нативной (нефотообработанной) муке. Исследования содержания переваримого азота белка показали, что в 1 г нативной кукурузы содержится 7,4 мг азота (или 42,9 мг белка), а в фотообработанной муке соответственно 8,4 мг азота (или 48,7 мг переваримого белка), то есть 113,5 %.

Потери аминокислот лизина и аргинина в остатках и продуктах обмена меньше по группе бройлеров, получивших фотообработанный корм (соответственно аминокислот заданного корма 48,5 и 31,5% в контрольной группе и 40,5 и 31,5 % в группе, где скармливали фотообработанные корма [3].

В связи с экологическими проблемами возникает вопрос: не являются ли фотообработанные ингредиенты рациона животных вредными? Действительно, фотодинамическая модель повышения питательности кормов предусматривает, что поглощение света видимого диапазона пигментами растительных объектов приводит к возникновению активных форм кислорода с накоплением долгоживущих радикалов, регистрируемых как ФИ сигналы ЭПР. Время жизни возбужденных состояний – ($10^6 - 10^7$) с [6, 7]. Вместе с тем показано, что при переваривании животными фотообработанной муки из семян кукурузы происходит тушение ФИ сигналов ЭПР. Имеются гипотезы ферментативного и неферментативного механизма этого явления в зависимости от pH и буферного состава среды окружения. Соответственно дано обоснование безвредности мясных продуктов от бройлеров, вскормленных с использованием фотообработанных кормов. Обоснованы длительные (до 30 дней) сроки хранения таких кормов в стандартных условиях комбикормового производства.

Животные, имеющие наибольшую начальную скорость роста, максимально используют обменную энергию фотообработанных кормов. В наших опытах, если начальная скорость роста в группе быстро растущих животных существенно превышала скорость роста в группе медленно растущих то эффект фотообработанных кормов по влиянию на привесы растущих белых крыс и снижению затрат кормов возрастал на 7–18%. Как кормовое средство широко используется ячменная мука, особенно для свиней и птиц. Установлено, что и фотообработка существенно увеличивает скорость роста и конечную живую массу животных ($P < 0,01$). В условиях Молдовы в 1992 году в связи с хранением влажного зерна пшеницы часть его оказалась загрязненной микотоксином дезоксиниваленолом (ДОН) и непригодной для кормления. С помощью фотообработки муки из семян пшеницы, загрязненной микроскопическими грибами *Fusarium graminearum* и продуктами их метаболизма микотоксином ДОН, удалось обезвредить токсичное действие ДОН на выживаемость эмбрионов и увеличить выход вылупившихся при инкубации цыплят [8].

3. Алиментарный фотодинамический эффект (АФДЕ)

В организме растущих животных под влиянием скармливаемых рационов с включением фотообработанных ингредиентов наблюдаются явления АФДЕ, в том числе увеличение массы мышечной ткани в тушке, повышение концентрации свободных аминокислот в плазме крови и увеличение содержания аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в скелетных мышцах.

Молекулярная модель связи приростов массы тела животного при АФДЕ с изменениями в растительном сырье, вызванных фотоокислительными и фотовосстановительными процессами, с учетом данных по обмену веществ и энергии, может быть следующая: процесс фотосепарационного разделения пигмент-липид-белковых комплексов приводит к увеличению эффективности действия пищеварительных ферментов животного на корма, освобождению заряженных основных аминокислот и цистина, появлению диеновых конъюгатов гидроперекисей липидов, увеличению переваримости и

обменной энергии кормов. В дальнейшем изменение анионно-катионного состава крови (накопление основных аминокислот, появление белков с щелочными свойствами, уменьшение свободного хлора в плазме крови и другие) приводит к снижению концентрации разобщителей митохондриального фосфорилирования, увеличению АТФ в скелетных мышцах организма, снижению теплопотерь, а в конечном счете – к увеличению чистой энергии прироста массы тела животного [2].

4. Оптическая технология обработки кормов в производстве мясных продуктов при выращивании бройлеров

Эффект наращивания живой массы и снижения затрат кормов при использовании фотообработанных ингредиентов в рационах растущих животных является перспективным для решения некоторых вопросов производства мяса в сельском хозяйстве.

На комбикормовых предприятиях есть возможность сочетать технологию фотообработки кормов с изготовлением полнорационных кормосмесей.

Испытания эффективности фотодинамической технологии повышения обменной энергии кормов растительного происхождения проводились в условиях Кишиневской государственной птицефабрики в 1984-1990 гг. при откорме цыплят-бройлеров на поголовье свыше 4 тысяч. птицы. Фотообработка муки из зерна кукурузы, глютена и муки из листьев люцерны производилась на специальных установках ФОК-2, ФОК-2А и ФОК-3.

Установка для фотообработки кормов ФОК-3 представляет собой оптико-механическое устройство, работающее на электроэнергию и предназначенное для обработки растительных кормов с целью повышения ее питательности. Используется оптическое излучение, приводящее в результате фотоокислительных и фотовосстановительных процессов к разрушению прочных пигмент-белковых связей в корме. Это в свою очередь приводит к лучшей переваримости корма и способствует росту мышечной ткани при общем снижении теплопотерь животных, и в конечном счете к увеличению чистой энергии прироста массы тела.

Технические данные установки следующие:

Масса (кг) – 500; габаритные размеры (мм) – 2000 × 1700 × 900; производительность при смешивании кормов (кг/час) – 100; производительность при оптической обработке муки (кг/час) – 50; напряжение в сети питания (В) – 380/220; затраты электрической энергии на обработку 100 кг муки (кВт·ч) – 18; процесс обработки – непрерывный.

Эффективность использования установки ФОК-3 на Кишиневской госптицефабрике. Корм – мука из зерна кукурузы

Показатели	С обработкой корма	Без обработки корма
Сохранность бройлеров в возрасте 50 дней (%)	97	95
Средний живой вес бройлеров в возрасте 50 дней (г)	1540	1290
Затраты комбикорма на 1 кг прироста живой массы (кг)	1,725	2,070
Обменная (метаболическая) энергия кукурузной муки, измеренная на взрослых бройлерах (кДж на 1 г муки)	19,9	15,7

Хорошие результаты могут быть получены также для муки из зерна ячменя, сухого кукурузного глютена, протеинового зеленого концентрата из люцерны. Количество кукурузной муки, обработанной на установке ФОК-3, составляет 45–60% состава комбикорма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коварский Вал.А., Филипп Б.С. Фотообработка кормов из кукурузной муки при высоких энергиях возбуждения // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 43–47.
2. Коварский Вал.А., Коварский В.А., Бережинский М.Я., Филипп Б.С. и др. Алиментарный фотодинамический эффект и его значение в кормлении животных // Энергетическое питание сельскохозяйственных животных / Сборник научных трудов ВНИИФ и БПС/Х животных. Боровск, 1987. Т. 34. С. 147–154.

3. Коварский Вал.А., Луну Е.И., Филипп Б.С., Шапиро Ф.И. Обменная энергия фотообработанной кукурузной муки // Изв. АНМ. Сер. биол. и хим. наук, 1991. № 3. С. 42–47.
4. Аналитическое изoeлектрическое фокусирование белков в полиакриламидном геле. Сульфгидрильные группы белков и пептидов // Практикум по биохимии / Учебное пособие / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. Изд. 2-е перераб. и доп. М., 1989. С. 98–101, С. 157–161.
5. Коварский Вал.А., Коварский В.А., Филипп Б.С. Фотохимические электронные процессы при обработке растительных материалов // Электронная обработка материалов. 1995. № 5–6. С. 89–92.
6. Бузов В.Н., Коварский В.А., Коварский Вал.А. Фотодинамическая природа долгоживущих фотоиндуцированных сигналов ЭПР семян кукурузы // Биофизика, 1989. Т. 33. Вып. 1. С. 137–138.
7. Коварский Вал.А. Тушение долгоживущих фотоиндуцированных сигналов ЭПР в муке из семян кукурузы в результате вскармливания животным // Электронная обработка материалов. 2001. № 5. С. 75–60.
8. Коварский Вал.А., Филипп Б.С., Саевская Л.С. Метод оптической обработки кормов для бройлеров, содержащих микотоксин дезоксиниваленил (вомитоксин) // Изв. АНМ. Сер. биол. и хим. наук. 1997. № 3. С. 74–77.

Поступила 13.08.02

Summary

It is described the photodynamic influence of optical visible rays on vegetable origin fodders. The photodynamic technology of elevation of the metabolic energy on the basis of the pigment-protein complexes separation is elaborated. The process of separation is leading to better availability of pigment-protein complexes to animals' enzymes. It is discovered the phenomenon of the alimentary photo-dynamic effect in animals' organism resulting in concentration of the musculature, elevation of free amino-acids in plasma and of the ATP in skeleton muscles. The installation for fodders treatment is elaborated, produced and approbated. The effectiveness of the installation is demonstrated on broilers.

Н.М. Табатабаеи¹, А.М. Гашимов², К.Б. Гурбанов², М.А. Гасанов²

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЗДЕЙСТВИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

¹*Азербайджанский Университет Тарбиат Моаллем, Табриз, Иран*

Р.О. ВОХ: 51745-406, Табриз, Иран

²*Институт физики НАН Азербайджанской Республики
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан*

Непрерывно возрастающая мощность и значительное повышение электрических градиентов в высоковольтной аппаратуре сопряжены с изменением условий работы изоляционных материалов, в частности, трансформаторных и конденсаторных масел. Создание более жестких условий для работы масел в современных агрегатах вызывает повышенное требование к эксплуатационным свойствам масел, используемых в качестве изоляционных и охлаждающих сред. Наряду с этим в современной науке и технике активно развивается направление, связанное с получением особо чистых веществ. Наличие в основных сырьевых материалах различных по химическому составу примесей приводит к усложнению и удорожанию технологических процессов, а также ухудшает физико-химические свойства получаемых конечных материалов. Для удовлетворения повышенных требований к качеству тех или иных материалов, в том числе изоляционных масел, необходимо повысить эффективность существующих способов производства и очистки материалов.

Используемые в настоящее время на практике методы очистки трансформаторных масел являются периодическими, многостадийными процессами, имеющими ряд существенных недостатков. Принципиальный недостаток существующих методов состоит в том что в целях очистки от примесей масла приводят в контакт с кислотами, щелочью, водой и другими веществами, что улучшает параметры и свойства масел, но вместе с тем отрицательно действует на природу и структуру углеводородных соединений. Из применяемых методов очистки с использованием твердых адсорбентов имеют некоторые преимущества.

Адсорбционные процессы, протекающие при контактировании жидкостей с поверхностью твердого тела, широко используются в химической промышленности и других отраслях техники. Перспективность адсорбционного метода, потребности практики требуют изучения возможностей дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления ими в ходе проведения технологических операций. Одним из средств управления является воздействие на протекание адсорбционного процесса электрическими разрядами. Эффективность такого воздействия определяется не только возможностью управления, но и другими преимуществами: возможностью прямого вмешательства в протекание сорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью.

В представленной работе применялся способ очистки трансформаторных масел от примесей с использованием воздействий электрических разрядов на сорбционную систему.

Исследованию подвергались образцы трансформаторного масла производства Бакинского завода, бывшие в употреблении (образец 1), и образцы из той же партии масла, бывшие в употреблении и подвергнутые процессам регенерации стандартным адсорбционным методом (образец 2); электрическая прочность масла соответствовала 23 и 37 кВ/см. Воздействие электрического разряда осуше-

ствлялось в реакторе при непосредственном прохождении масла через адсорбер. Исследования проводились методом сравнения результатов, полученных в процессах очистки стандартным адсорбционным методом, с результатами, полученными при воздействии электрических разрядов. При этом обеспечивалась строгая идентичность остальных условий проводимых экспериментов. В качестве твердого адсорбента использовался силикагель марки КСК. Электроразрядное воздействие на адсорбционный процесс осуществлялось применением коронного разряда системы провод – цилиндр. Силикагель предварительно подвергался термообработке с вакуумированием при температуре $T = 200^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов.

В таблице приведены результаты исследований процессов очистки трансформаторного масла традиционным адсорбционным методом и в условиях воздействия электрического разряда при различных значениях приложенного напряжения.

Результаты очистки масла с использованием электрических воздействий

№	U, кВ	Кислотное число образцов 2 Мг КОН/г	Количество воды, % вес	Исходное E_{np} образцов 1 ~23 кВ/см $E_{np}, \text{кВ/см}$	Исходное E_{np} образцов 1 ~37 кВ/см $E_{np}, \text{кВ/см}$
1	0	0,022	Отсутствует	38	40
2	3	0,016	Отсутствует	44,5	45,4
3	6	0,02	Отсутствует	46,2	46,5
4	9	0,016	Отсутствует	48,6	49,2
5	12	0,019	Отсутствует	52,5	58,6

Примечание. Объемная скорость прохождения жидкости $v=0,5$ л/г; температура вспышки $T=138^{\circ}\text{C}$; кислотное число образцов 1 Мг КОН /г = 0,12; нейтральность нейтральная.

С увеличением мощности электроразрядной обработки образцов, пробивная прочность масел существенно повышается ($E_{np.обр.1} \sim 50$ кВ/см; $E_{np.обр.2} \sim 58$ кВ/см). При этом, показатели других характеристик масел существенно не меняются.

Установленные факты увеличения пробивных прочностей образцов масла, по-видимому, связаны с уменьшением количества связанной воды в масле, происходящее с воздействием на адсорбционную систему электрического разряда; присутствие воды не фиксируется при применении гидрида кальция метода определения влажности.

Целью дальнейшего исследования было изучение влияния электрических разрядов на состояние и адсорбируемость влаги, содержащейся в масле. Электроразрядное воздействие на образцы масла, не содержащего растворенную воду, осуществлялось факельным разрядом в конструкции, представленной на рис.1.

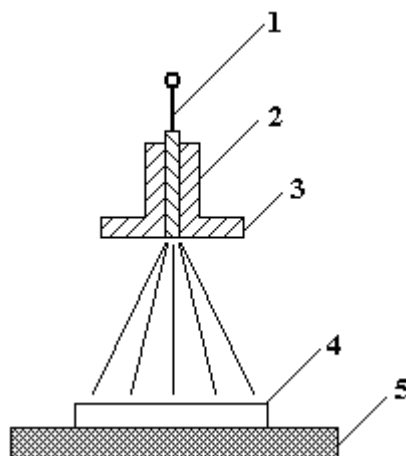


Рис.1. Схема электродов факельного разряда. 1 – факелообразующий электрод; 2 – цилиндрический участок из фарфорового материала; 3 – фторопластовый наконечник; 4 – диэлектрический образец; 5 – плоский электрод

Установлено, что после кратковременного воздействия электрического разряда в объеме масла появляется растворенная вода, которая фиксируется гидридкальцевым методом и хорошо адсорбируется на сорбенте в условиях воздействия электрических разрядов.

На рис.2 представлена масс-спектрограмма, характеризующая появление в масле влаги, в растворном состоянии, при воздействии факельного разряда.

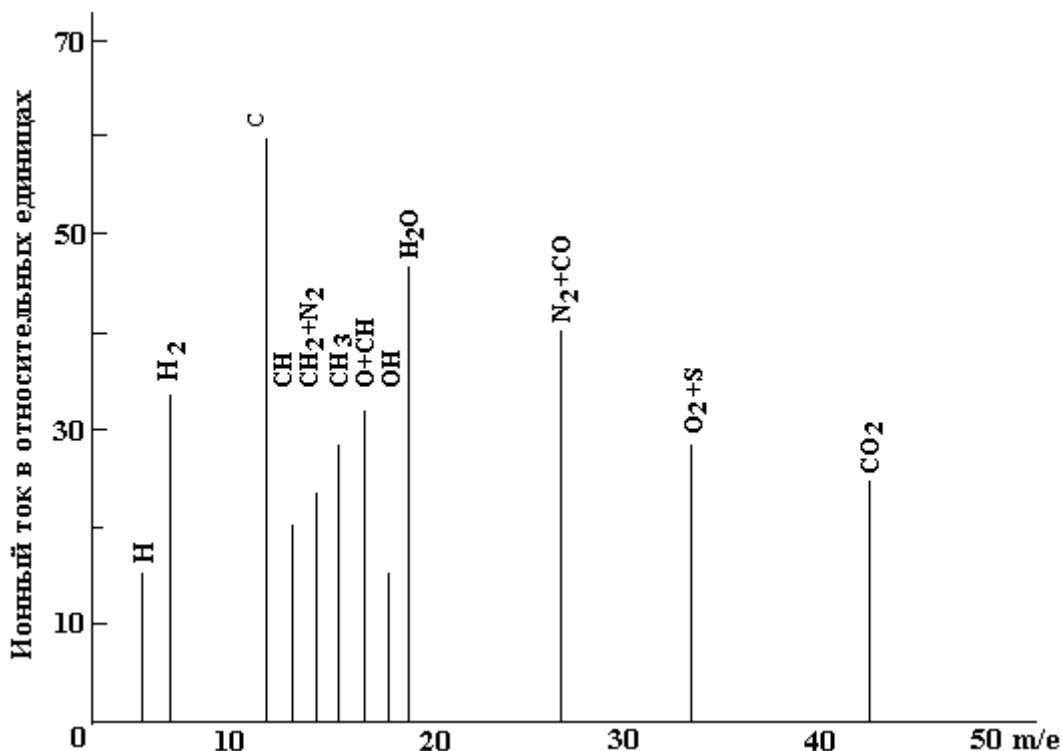


Рис.2. Масс-спектрограмма паров трансформаторного масла, подвергнутого воздействию факельного разряда

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что воздействие электрических разрядов наряду со стимуляцией адсорбционного процесса также способствует изменению состояния влаги в жидких углеводородах, переводя ее из связанного состояния в растворенное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джуварлы Ч.М., Михайлов Н.А., Левенсон С.З., Мухарская Л.А. Пути улучшения качества трансформаторных масел, Баку «Елм», 1967.
2. Пучковский В.В., Хромова Г.В. К определению влажности изоляционных масел с использованием гидрида кальция // Изв. вузов СССР. Энергетика. 1971. № 7.
3. Линштейн Р.А., Пучковский В.В., Хромова Г.В. К вопросу о состоянии воды в изоляционных маслах // Сборник НЭН, Повышение надежности электрооборудования энергосистем. Иваново, 1973.
4. Хромова Г.В. Некоторые закономерности изменения электрических характеристик трансформаторных масел в связи с изменением их общего влагосодержания: Автореф. дис... канд. тех. наук. Минск, 1974.
5. Гасанов М.А. Влияние электрических полей и разрядов на процессы сорбции в системе «жидкость-адсорбент»: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук, Баку, 1992.

Summary

The results of researches of adsorb clearing processes of transformer oils with the use of the influences of electrical discharge's flare are submitted. It is shown, that influence of the electrical discharge on adsorb system, alongside with the stimulation of adsorb processes, also promotes change of the moisture's status in liquid Hydrocarbons, transitioning it from the connected status into dissolved.

В. И. Курец, Г.Л. Лобанова, Г.П. Филатов, А.Ю. Юшков

АКТИВАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ РАЗРЯДАМИ

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

Введение

В промышленном и гражданском строительстве широко применяются изделия, изготовленные на основе цементов. Одной из главных задач, стоящих перед промышленностью и направленных в основном на повышение прочности цементного камня и скорости его твердения, является улучшение качества этих изделий как за счет подбора компонентов сырьевой смеси и изменения технологии изготовления, так и за счет увеличения тонины помола цемента.

При увеличении тонины помола непропорционально быстро растут затраты энергии на единицу обрабатываемого объема цемента и чем тоньше его помол, тем меньше времени он может храниться без существенных изменений характеристик. Это вызывает необходимость разработки методов изменения свойств цементных растворов непосредственно перед применением, что может быть достигнуто двумя основными путями: вводом добавок, или методами физического воздействия на раствор.

Способов улучшения свойств цементных растворов достаточно много. Однако большинство из них не нашли широкого применения. В работах [1–6] показана перспективность применения высоковольтных электрических разрядов для активации цементных растворов. Активация осуществляется комплексным воздействием на раствор мощных ударных волн, образующихся при разрядах в рабочей среде, вторичных ударных волн от схлопывания парогазовой полости в послеразрядный период, звуковых, ультразвуковых, кавитационных процессов, интенсивного перемешивания, электрического воздействия. В данной статье рассматривается комплексное воздействие на активацию цементного раствора высоковольтных импульсных электрических разрядов, включая влияние зарядного тока конденсаторной батареи, протекающего через рабочую среду.

Методика проведения исследования

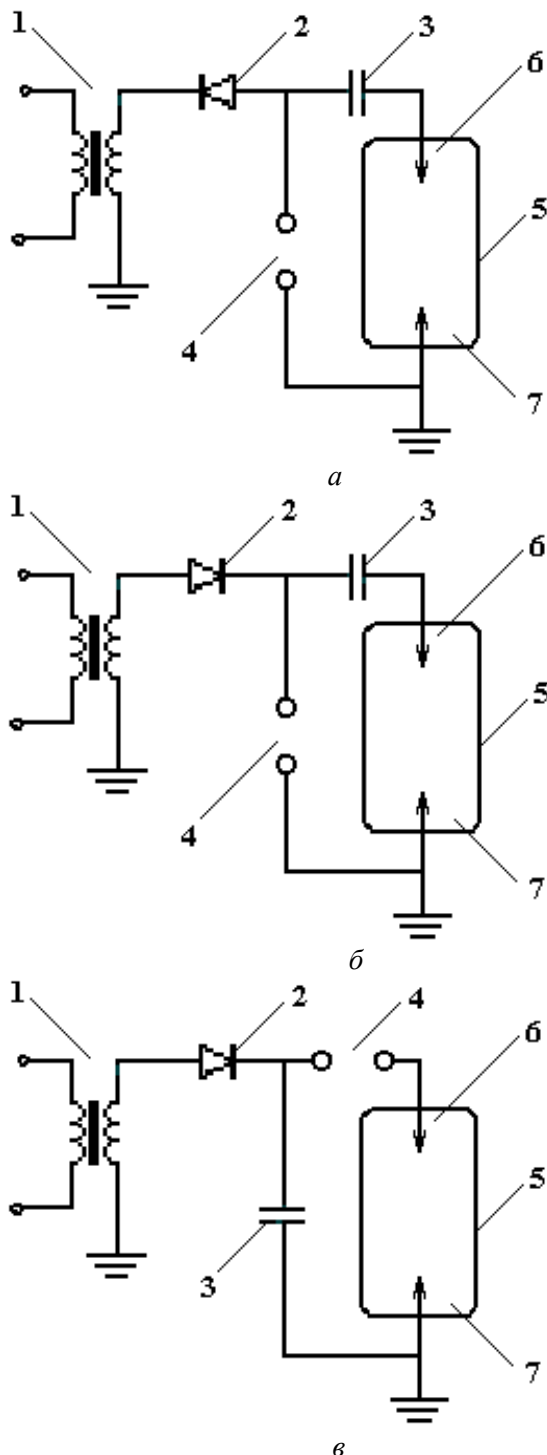
Для проведения экспериментов по обработке цементных растворов электрическими разрядами была собрана установка, электрическая часть которой выполнена по трем заменяемым схемам, показанным на рисунке. Установка состояла из зарядного устройства, состоящего из высоковольтного трансформатора 1 и выпрямителя 2, подсоединяемого к генератору импульсов. Генератор включал в себя конденсаторную батарею 3 и шаровой разрядник 4. Рабочая камера 5, изготовленная из стеклотекстолита, имеет высоковольтные электроды 6 и 7, изготовленные из стального стержня диаметром 12 мм и закрепленные в крышке и днище камеры резьбовыми соединениями.

Для исследования использовали растворы, приготовленные из цемента Чернореченского завода. Раствор готовили путем затворения цемента технической водой с удельным сопротивлением $3 \cdot 10^3$ Ом·см. Водоцементное отношение раствора находилось в пределах 0,5–0,7. Объем пробы составлял 30 л.

Для проведения экспериментов использовали следующие параметры схемы. Емкость конденсаторной батареи $C = 0,5$ мкФ, амплитуда импульса 60 кВ, частота следования импульсов 6 Гц, энергия единичного импульса 900 Дж, расстояние между электродами составляло 15 мм.

В первой серии опытов установка работала по схеме рисунка, а. Приготовленный цементный раствор заливали в рабочую камеру 5. Затем включали установку и осуществляли зарядку конденсаторной батареи 3 до напряжения, необходимого для пробоя промежутка воздушного шарового

разрядника 4. При этом раствор в рабочей камере 5 подвергался активирующему воздействию шарового разрядника 4. При этом раствор в рабочей камере 5 подвергался активирующему воздействию зарядного тока. После того, как на конденсаторной батарее достиглось пробивное напряжение, шаровой разрядник 4 срабатывал, и раствор обрабатывался высоковольтными электрическими импульсами между электродами 6 и 7. Таким образом, в одной рабочей камере 5 имело место два механизма воздействия на обрабатываемый раствор: а) обработка раствора зарядным током конденсаторной батареи 3 генератора импульсов, б) высоковольтными электрическими разрядами.



Варианты схем для обработки цементного раствора: с зарядным током при положительной полярности высоковольтного электрода (а), с зарядным током при отрицательной полярности высоковольтного электрода (б), без зарядного тока при положительной полярности высоковольтного электрода (в). 1 – высоковольтный трансформатор, 2 – выпрямитель, 3 – конденсаторная батарея, 4 – шаровой разрядник, 5 – рабочая камера, 6 – высоковольтный электрод, 7 – заземленный высоковольтный электрод

Следующие серии экспериментов были проведены по схемам, показанным на рисунке, *б* и *в*. В схеме рисунка, *б* менялось направление зарядного тока, протекающего через раствор, и соответственно полярность потенциального электрода, а в схеме рисунка, *в* исключалось воздействие зарядного тока на раствор.

Эффективность обработки раствора оценивали по прочности цементного камня на изгиб, растекаемости и времени схватывания. Изготовление образцов и измерения их свойств проводили по традиционным методикам.

Результаты экспериментов

Для установления возможности активации цементного раствора в условиях, когда на него воздействует импульсы положительной полярности и дополнительно зарядный ток, провели серию экспериментов по схеме рисунка, *а*. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты обработки цементных растворов электрическими разрядами

Число импульсов	Время схватывания, час·мин		Растекаемость	Предел прочности на изгиб за 1 сутки, кг·с/см ²
	начало	Конец		
0	5-25	10-45	17,7	22,7
900	5-50	10-50	22,6	30,5
1200	5-15	10-10	22,7	34,5
1500	5-20	10-20	22,4	32,6
1800	5-35	10-35	23,8	31,8

Из табл. 1 видно, что после обработки цементного раствора высоковольтными электрическими импульсными разрядами прочность цементного камня оказалась выше, чем полученного из необработанного раствора. По мере активации цементного раствора электрическими разрядами его растекаемость повышается с 17,4 до 23,8 см³. В то же время срок начала и конца схватывания цементного раствора снизился, что наиболее явно просматривается, при обработке 1200 импульсами. Максимальная прочность на изгиб цементного камня равна 34,5 кг·с/см² и соответствует обработке раствора 1200 импульсами, при этом энергия, затраченная на обработку 30 л раствора, составила 1,08 МДж. По сравнению с прочностью на изгиб необработанного раствора, равной 22,7 кг·с/см², прочность обработанного раствора возросла в 1,5 раз. Более длительная обработка раствора (1500 импульсов) привела к уменьшению прочности на изгиб до 32,6 кг·с/см² и оказалась ниже той, которая была достигнута после обработки раствора 1200 импульсами. Это, вероятно, связано с тем, что после подачи оптимального числа – 1200 импульсов в системе цемент – вода начинается интенсивное структурообразование и дальнейшее воздействие ведет к необратимому разрушению структурного каркаса, ухудшая условия кристаллизации и соответственно характеристики цементного камня, что согласуется с результатами [5, 6]. Аналогичная картина наблюдается и при изготовлении растворов в механических устройствах, поэтому время перемешивания растворов в них тоже ограничено.

Для сравнения обработку цементного раствора провели и по другим схемам (см. рисунок, *б* и *в*). Обработку проводили 1200 импульсами, то есть при оптимальном их количестве, когда использовалась схема рисунка, *а*. Результаты испытаний оценивали по прочности цементного камня на изгиб. Они представлены в табл. 2, из которой следует, что в случае использования схемы рисунка, *б*, когда полярность потенциального электрода отрицательная, эффективность обработки низкая. Это связано с особенностями механизма электрического пробоя конденсированных сред импульсами отрицательной полярности [7]. При проведении опытов по схеме рисунка, *б* оптимальное количество импульсов, при котором наблюдается эффект, составило 1800. Прочность цементного камня на изгиб достигла 30,4 кг·с/см², расход энергии, затраченной на обработку, – 1,62 МДж. В этом случае вероятность пробоя цементного раствора уменьшается, увеличиваются затраты энергии, так как значительное количество энергии тратится на нагрев раствора. В целом обработка осуществлялась не эффективно несмотря на активирующее воздействие зарядного тока.

Обработка цементного раствора по схеме рисунка, *в* исключает действие зарядного тока и при положительной полярности потенциального электрода более эффективна, чем предыдущий вариант. Однако эффект хуже, чем в варианте, когда на раствор воздействовал зарядный ток, а полярность электрода была положительна. Оптимальное количество импульсов в этом опыте составило 1500.

Прочность цементного камня на изгиб достигла 33,7 кг·с/см²; энергия, затраченная на обработку, составила 1,35 МДж.

Таблица 2. Влияние на прочность цементного камня схемы обработки (число импульсов – 1200)

Характер обработки по схемам на рисунке	Прочность цементного камня на изгиб, кг·с/см ²
<i>a</i>	34,5
<i>б</i>	23,5
<i>в</i>	29,2

Таким образом, обработка цементного раствора по схеме рисунка, *a* с использованием импульсов положительной полярности и зарядного тока наиболее эффективна.

Следующая серия экспериментов была посвящена обработке облегченных цементных растворов с соотношением В/ц = 0,75. Интерес к таким растворам объясняется тем, что их использование позволяет не только экономить цемент, но и решить целый ряд проблем, возникающих, например, при цементировании скважин [8].

В табл. 3 представлены свойства цементных растворов и камня, полученного из них.

Таблица 3. Характеристики раствора и камня, приготовленного из цементного раствора с низким удельным весом (В/ц=0,75; удельный вес = 1,67 г/см³)

Число импульсов	Прочность на изгиб за I сутки, кг·с/см ²
0	2
1500	16,8
1500	21,2 (добавка глинопорошка)

Из табл. 3 видно, что цементный камень, полученный из необработанного раствора, имеет очень низкие характеристики: прочность на изгиб цементного камня равна 2 кг·с/см²; растекаемость оказалась много больше 25 см. При обработке такого раствора 1500 импульсами его растекаемость снизилась и в ряде опытов была равна 25 см, а цементный камень, приготовленный из этого раствора, приобрел способность сопротивляться механической нагрузке на изгиб на уровне 16,8 кг·с/см² вместо 2 кг·с/см² у контрольного образца. Для связывания воды в растворе и снижения его растекаемости добавили к цементному раствору глинопорошок в количестве 1–1,5 % от веса используемого цемента. После обработки такого раствора импульсными электрическими разрядами растекаемость его снизилась до 23 см, а прочность на изгиб достигла 21,2 кг·с/см. Таким образом, добавка незначительного количества глинопорошка оказалась целесообразной, поскольку позволила приблизить характеристики цементного раствора к требуемым на практике.

Следует отметить, что твердение цементного раствора во всех указанных выше случаях проводилось при нормальных условиях ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $P = 760$ мм рт. ст.), то есть весьма далеких от реальных условий в скважине, когда температура и давление достигают сотен градусов и атмосфер [9]. Поэтому для сравнения были приготовлены цементные растворы по рассмотренным методикам и осуществлено твердение образцов из раствора в автоклаве при условиях ($T = 100^{\circ}\text{C}$, $P = 200$ ат.). В табл. 4 представлены полученные результаты.

Таблица 4. Свойства цементного камня, полученного после твердения раствора в автоклаве

Водоцементное отношение, В/ц	Число импульсов	Предел прочности на изгиб за I сутки, кг·с/см ²	Примечание
0,5	0	54,6	
0,5	1500	76,7	
0,75	0	24,6	
0,75	1500	41,2	
0,75	1500	46,4	Добавка глинопорошка

Из табл. 4 видно, что активация цементного раствора электрическими импульсными разрядами позволила повысить прочность цементного камня в 1,41 раза при В/ц = 0,5 и практически в 2 раза при В/ц = 0,75. Как и при твердении в обычных условиях, при наличии в цементном растворе глинопорошка, прочность цементного камня выше, чем цементного камня без добавки глинопорошка.

Выводы

Установлено, что обработка раствора электрическими разрядами положительно влияет на свойства цементного камня. Экспериментально подтверждена целесообразность воздействия на раствор зарядного тока конденсаторной батареи генератора импульсов. В этом случае обработка раствора осуществляется более эффективно и с меньшими энергозатратами, по сравнению с другими вариантами обработки, когда этот процесс не используется. Эффект связан с протеканием зарядного тока через цементный раствор, в котором происходит электроосмос, электрофорез. Эти явления влияют на растворимость минералов, скорость коагуляции и изменяют свойства воды. Кроме того, уменьшаются потери энергии на стадии формирования канала разряда, так как протекающий зарядный ток подготавливает условия для создания канала сквозной проводимости. Это ведет к более эффективному преобразованию энергии в канале пробоя и воздействию на обрабатываемые растворы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бережной А.И., Зельцер П.Я., Муха А.Г.* Электрические и механические методы воздействия при цементировании скважин. М., 1976. С. 183.
2. *Фисенко Н.Н., Сеяков А.С.* Физические методы воздействия на цементы с целью повышения качества тампонажных растворов // Обзор. Техника и технология геологоразведочных работ: организация производства. М., 1977. С. 24.
3. *Гулых Г.А., Малюшевский П.П.* Высоковольтный электрический разряд в силовых импульсных системах. Киев, 1978. С. 176.
4. *Муха А.Г., Бережной А.И., Рябов В.П.* Улучшение свойств тампонажных растворов посредством электрогидравлического воздействия // Бурение газовых и газоконденсатных скважин. М., 1976. С. 3–8.
5. *Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П.* Физико-химическая механика дисперсных систем в силовых импульсных полях. Киев, 1983. С. 154.
6. *Курец В.И., Шишкин В.С., Сулакишин С.С., Спиридонов Б.И.* Обработка тампонажных цементных растворов электрическими разрядами // Электронная обработка материалов. 1986. № 1. С. 42 – 45.
7. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрический разряд в воде. М., 1971.
8. *Булатов А.И., Рябченко В.И., Сухарев С.С.* Основы физико-химии промывочных жидкостей и тампонажных растворов. М., 1968.
9. *Липовецкий А.Я. Данюшевский В.С.* Цементные растворы в бурении скважин. Л., 1963.

Поступила 05.08.02

Summary

Result data of investigation in the treatment of cement slurries having different water-cement ratio by electric discharges are presented. It is shown the treatment of cement slurries when they, besides discharges, are subjected additionally to the charging current is essentially reasonable. The concept of installation for handing cement slurries by electric discharges is proposed.

ИНФОРМАЦИЯ

Международная школа-семинар в области прикладной электрохимии и электрических методов обработки материалов “Петровские чтения”

Третье заседание Международной школы-семинара “Петровские чтения” состоялось 11 октября 2002 года и было посвящено проблеме “Электрохимия и экология”. Оно проходило в форме заседания секции “Электрохимия и экология” 2-й Международной конференции по экологической химии, проходившей 11–12 октября 2002 года в г. Кишиневе. В заседании семинара приняли участие 30 человек из Молдовы, России и Украины.

Во вступительном слове проф. А.И. Дикусара (Институт прикладной физики АН РМ) “Электрохимия, экология, устойчивое развитие” отмечалось, что будучи одним из источников загрязнения окружающей среды, электрохимические технологии в то же время обеспечивают возможности создания малоотходных или безотходных технологий. Различные виды электрохимической обработки природных и сточных вод (электро- и гальванокоагуляция, электрохимическое обеззараживание, регулирование рН и состава вод и т.д.) и другие методы снижения нагрузки на окружающую среду, использующие электрические методы управления состоянием межфазных границ или уже используются в конкретных технологиях или служат основой разработки новых, более эффективных технологий. Отмечена роль электрохимии в решении проблем устойчивого развития (sustainable development) как в форме конкретных технологий, обеспечивающих снижение нагрузки на окружающую среду, так и в форме фундаментальной науки, определяющей уровень интеллектуального потенциала – основного богатства любого общества. Важность взаимосвязи “Электрохимия – устойчивое развитие” подчеркивается тем обстоятельством, что основной темой очередного 54 конгресса Международного электрохимического общества (ISE), который состоится в августе-сентябре 2003 года в г. Сан-Педро (Бразилия), будет “Роль электрохимии в устойчивом развитии современных обществ”.

Обзору использования электрохимических технологий в решении экологических проблем был посвящен доклад В.В. Ковалева, О.В. Ковалевой и Г.Г. Дуки (Молдавский госуниверситет). В докладе продемонстрированы различные варианты электрохимической обработки природных и сточных вод, обеспечивающие возможность создания безотходных технологий. Рассмотрены проблемы повышения эффективности электродных систем и создания

принципиально новых методов обработки; приведены примеры успешного использования разработанных методов на практике.

В докладе проф. В.С. Кублановского и А.В. Кравченко (Институт общей и неорганической химии НАН Украины) показаны возможности люминесцентного электролиза (в низкотемпературной плазме) как метода очистки и обеззараживания сточных и природных вод. Продемонстрированы уникальные возможности разработанной технологии с точки зрения как кинетических особенностей процесса очистки, так и экономической эффективности.

Значительный интерес семинара вызвал доклад П.М. Соложенкина (Институт проблем комплексного использования недр, г. Москва) “Гальванохимической обработке сточных вод нет альтернативы”. В докладе приведены основы метода гальванохимической обработки, и примеры оборудования для его осуществления. Отмечалось, что в официальных документах некоторых международных организаций (например ЮНЕСКО) гальванохимический метод очистки сточных вод признается как наиболее эффективный.

Исследованию процессов, протекающих при электрохимическом обесфторивании природных и сточных вод, был посвящен доклад В.А. Матвеевич и В.В. Ковалева (Молдавский госуниверситет, Институт прикладной физики АН Молдовы). Рассмотрены особенности процессов адсорбции фторидов на гидроокиси алюминия, пассивации и активирования алюминиевых анодов, практического использования метода.

В докладе Н.С. Шолтояна и В.В. Паршутина (Институт прикладной физики АН РМ) “Использование экологически безопасных ингибиторов противокоррозионной защиты углеродистых сталей в водных растворах” представлены результаты исследований использования глюконата кальция и его производных как ингибитора коррозии сталей. Показаны возможности существенного снижения скорости коррозии стальных деталей оборудования различного назначения. Дискуссию вызвал вопрос о возможности использования соединений подобного типа для технических нужд.

Альтернативному подходу к разработке методов расчета скоростей электрохимических процессов на основе термодинамики необратимых процессов был посвящен доклад Г.А. Садакова (ЗАО “Потенциал СК”, г. Москва) “К теории метастабильного состояния электрохимических процессов”. Доклад вызвал острую дискуссию и по нему был высказан ряд критических замечаний.

Следующее четвертое заседание школы-семинара состоится в ноябре 2002 года и будет посвящено теме: “Электрохимия полупроводников”.

А.И. Дикусар

РОЛЬ Н.Н. БЕНАРДОСА В СТАНОВЛЕНИИ И РАЗВИТИИ РАЗМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИИ

*Московская Государственная Академия приборостроения и информатики,
ул. Стромынка, дом 20, г. Москва, 107076, Россия*

Н.Н. Бенардос – крупнейший русский изобретатель – электротехник XIX века [1], автор принципиально нового способа обработки металлов – сварки с помощью электрического тока и около 200 изобретений и проектов. Многие его работы опередили свое время, не были доведены до практического использования современниками и были вновь «открыты» лишь спустя десятилетия...

Николай Николаевич Бенардос родился в 1842 году в поместье Бенардосовке Херсонской губернии в семье обрусевших греков. Его отец, полковник русской армии, был передовым для своего времени человеком, имел в поместье разнообразные мастерские, где будущий изобретатель рано узнал секреты столярного, слесарного, кузнечного ремесла. Расширению технического кругозора, диапазона творческих поисков Н.Н. Бенардоса, несомненно, способствовали его юношеские увлечения [2]. В 1862 году поступил на Медицинский факультет Киевского университета и успешно овладевал знаниями, необходимыми для практической работы врача. Но уже в 1866–1868 годах Н.Н. Бенардос становится студентом Петровской Земледельческой и лесной академии (Москва). И его первые после Академии изобретения и проекты связаны с сельскохозяйственным производством. Живя в своей усадьбе «Привольное», Н.Н. Бенардос занимался общественной деятельностью, оказывал жителям медицинскую помощь, выполнил интересные проекты – оригинальный плуг, дернорезку, ножницы для стрижки шерсти и др.

К этому же периоду относится проект парохода, который мог плавать по воде, а при необходимости – перемещаться по суше. Оригинальная конструкция днища предусматривала установку на осях полых цилиндров с возможностью вращения. Такая конструкция с одной стороны обеспечивала судну высокую плавучесть, а с другой – возможность «перекачивания» по участкам суши. Опытная модель была названа «Николай»; имела длину около 12 м могла перевозить 10 человек; в 1877 году успешно плавала и «переходила» мели посуху.

Большинство изобретений Н.Н. Бенардоса – проекты аккумуляторов, двигателей и механизмов для судов, способы освещения больших городов, новые системы оружия и пр. – были принципиально новыми для своего времени и практически не имели аналогов. Необходимо, однако, учитывать весьма слабое развитие промышленности России в XIX веке. Поэтому оригинальные проекты Н.Н. Бенардоса в то время не заинтересовали отечественных промышленников.

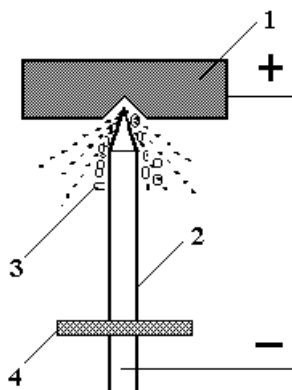
Венцом деятельности Н.Н. Бенардоса было, несомненно, изобретение электросварки, которое он назвал «электрогефестом» в честь Бога огня и кузнечного ремесла. Как указывается во многих публикациях, 60-70-е годы XIX века были периодом бурного развития электротехники в России и во всем мире [3]. Под руководством профессора А.Г. Столетова в Московском университете и Императорском Московском техническом училище группа молодых энтузиастов активно изучала электричество. Среди них был и студент Петровской Земледельческой и лесной академии Н.Н. Бенардос, который живо интересовался изготовлением электрохимических источников тока, мощных аккумуляторов.

Позднее он работал в электротехнических мастерских, созданных известным русским электротехником П.Н. Яблочковым, неоднократно выезжал за границу для работы в электротехнических лабораториях, для участия в Международных электротехнических выставках и конгрессах. Получив основательный практический опыт в использовании больших токов и напряжений, Н.Н. Бенардос успешно использовал вольтову дугу для соединения и разъединения материалов.

Подробно его изобретение «электрогефест» описано в привилегии (патенте) № 11982, которая была выдана изобретателю Департаментом торговли и мануфактур 31 декабря 1886 года. Уже в заявке Н.Н. Бенардос указал широкие технологические возможности нового метода. Он писал:.....«Изобретение мое состоит в непосредственном приложении электрического тока для производства следующих работ: 1) соединения частей между собой, 2) разъединения или разрезывания частей, 3) сверления или производства отверстий, полостей, 4) наплавления слоями...»

В патенте автор указал о возможности обработки деталей при использовании прямой или обратной полярности, об обеспечении локальности обработки. Для подтверждения приоритета на изобретение автор параллельно получил французский патент № 171596 и немецкий № 38011. Следует отметить, что в русском патенте Н.Н. Бенардос претендовал на «способ соединения и разъединения металлов...».

В зарубежных патентах было четко указано о «способе обработки металлов» с помощью электрического тока. Можно привести графическую иллюстрацию его изобретения [1], отраженного в немецком патенте (см. рисунок). Обрабатываемая металлическая пластина 1 размещалась в верхнем положении относительно электрода 2, между которыми формировался стационарный электрический разряд (дуга).



*Технологическая схема размерной электрообработки металла по изобретению Н.Н. Бенардоса
(1 – деталь, 2 – электрод, 3 – капли металла, 4 – защитный экран)*

В области разряда металл плавился и под действием силы тяжести удалялся из зоны обработки в виде капель 3. Щиток 4 обеспечивал защиту от капель. Необходимо отметить, что В.В. Петров задолго до изобретения электросварки писал в своих «Новых электрических опытах» о плавлении металлических электродов. Однако только в изобретении Н.Н. Бенардоса тепловое действие стационарного дугового разряда было напрямую увязано с процессом формообразования с размерной обработкой металла.

Широкое практическое использование при жизни автора получил лишь способ сварки металлов, позднее усовершенствованный Н.Г. Славяновым.

Практическое применение новых методов электротехнологии – электрохимической обработки, электроэрозионной обработки и их разновидностей началось лишь в середине XX века, когда в машиностроении стали использоваться новые труднообрабатываемые материалы [4]. Традиционные лезвийные и абразивные методы, эффективные в начале века для обработки деталей из углеродистых сталей и чугуна не могли иметь удовлетворительные показатели, когда возникла необходимость изготовления деталей из высокопрочных, легированных сталей, сплавов, инструментальных материалов, твердых сплавов. Особенно это касалось процессов объемного формообразования.

Учебники, монографии, справочники по электрохимическим и электрофизическим процессам, начиная от первых [5], справедливо отмечают приоритет СССР в создании нового направления в машиностроении – размерной электрообработки деталей машин.

Заслуги Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко (авторское свидетельство СССР № 70010, 1943), В.Н. Гусева, других ученых и инженеров в его развитии несомненны.

Так, процесс, предложенный супругами Лазаренко – электроэрозионная обработка... «отличается тем, что инструмент и обрабатываемое изделие включают в цепь электрического колебательного (разрядного) контура, который построен так, что он работает в области искрового разряда (в области нестационарного электрического разряда)»...

Как очевидно, именно такие разряды и могут обеспечить дискретность съема металла и высокие технологические показатели – точность, качество поверхности и пр. Сами по себе стационарные дуговые разряды для точного формообразования пригодны только в очень специфических условиях. Чтобы удалить металл из образующейся в детали лунки требуется дополнительное воздействие (в изобретении Н.Н. Бенардоса – сила тяжести для удаления капель металла, см. рисунок).

Нестационарные электрические разряды порождают тепловые, электромагнитные, гидродинамические явления, не характерные для дуги. К упомянутым явлениям относится быстрое испарение расплава металла из лунки, иногда принимающее вид взрывного испарения. Оно возникает при нестационарных тепловых процессах, когда скорость подвода теплоты из канала разряда превышает скорость отвода теплоты в тело металла. Одновременно при нестационарном разряде создается газопаровой пузырь, окружающий канал разряда. Расширение этого пузыря порождает продольные течения технологической жидкости, которые увлекают с собой мелкие взвешенные включения. Таким образом, нестационарный разряд способен создавать дополнительные силы, выводящие продукты обработки из рабочей зоны.

Исторически справедливым было бы считать также и Н.Н. Бенардоса одним из основателей размерной электротехнологии. В 2005 году исполняется 100 лет со дня смерти выдающегося изобретателя. Полагаем, что отметить эту дату – естественный долг ученых и специалистов, работающих в сфере ЭФЭХМО. В Институте электросварки имени Е.О. Патона Академии наук Украины организованы регулярные «Бенардосовские чтения».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бенардос Н.Н.* Научно-технические изобретения и проекты. Киев, 1982.
2. *Азаров Ю.П.* Искусство развития дарований. М., 2001.
3. *Данилевский В.В.* Русская техника. М., 1949.
4. *Волков Ю.С., Лившиц А.Л.* Введение в теорию размерного формообразования электрофизико-химическими методами. Киев, 1978.
5. *Улицкий Е.Я., Замалин В.С.* Электрические методы обработки металлов. М., 1952.

Поступила 04.07.02

Summary

Short biography of famous russian scientist and inventor N.N. Benardos is given. Information about his main inventions is given. His technical decisions in metal are pioneer for ECM and EDM.

РЕЦЕНЗИЯ

на монографию “Технология и техника прецизионного лазерного модифицирования твердотельных структур” / А.П. Достанко, Н.К. Толочко, С.Е. Карпович, Ю.С. Межинский, А.М. Русецкий, В.И. Семашко, А.А. Хмыль, Н.Н. Федосенко. Под общ. ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко. – Минск: Технопринт, 2002. – 375 с.

Одним из приоритетных направлений современного научно-технического прогресса является развитие лазерной техники. С каждым годом расширяется диапазон технологических процессов, осуществляемых с помощью лазеров, совершенствуются традиционные и появляются принципиально новые лазерные технологии. Как следствие, назрела необходимость освещения в литературе последних достижений в области лазерных технологий, прежде всего, процессов обработки материалов, где лазеры получили наибольшее применение, что объясняется способностью лазерного излучения оказывать существенное влияние на формирование и модифицирование твердотельных структур. В связи с этим данная монография, посвященная рассмотрению ряда перспективных направлений лазерной технологии обработки материалов, является весьма актуальной и своевременной.

В монографии дан анализ физических принципов взаимодействия лазерного излучения с веществом, изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов лазерной обработки. Освещено современное состояние работ в области создания новых лазерных технологий. Наряду с обзором последних мировых достижений значительное внимание уделено результатам оригинальных исследований и разработок, выполненных авторами.

Монография состоит из семи глав и включает 469 ссылок на литературные источники, представленные в конце каждой главы.

В первой главе рассмотрены технологии формирования покрытий: лазерное напыление и сравнительно новое технологическое направление – лазерная гальванотехника. Значительное внимание уделено физическим и физико-химическим основам таких процессов как взаимодействие лазерного излучения с материалом мишени, разлет лазерной эрозивной плазмы (в случае лазерного напыления), формирование температурных полей, кинетика электрохимического осаждения, спектральные характеристики электролитов (в случае лазерной гальванотехники). Освещены технологические аспекты лазерного нанесения покрытий из тугоплавких окислов, а также металлических покрытий. Предложены принципы построения технологических установок для лазерной гальванотехники.

Вторая глава посвящена применению лазеров в порошковых технологиях, в частности, процессам лазерной поверхностной обработки и лазерной сварки порошковых материалов, особенностью которых является наличие фазовых переходов типа плавление-кристаллизация, приводящих к существенному изменению структуры материалов. Здесь широко представлены результаты экспериментальных исследований в области лазерного модифицирования морфологии и структуры поверхности различных видов порошковых материалов и покрытий. Рассмотрены особенности формирования фрагментарной пористой структуры при лазерной обработке керамических покрытий и лазерного модифицирования поверхностной структуры порошковых металлов в условиях воздействия внешней газовой среды. Продемонстрированы преимущества лазерной сварки порошковых металлов как между собой, так и с компактными материалами.

В третьей главе изложены основы лазерной технологии разделения хрупких неметаллических материалов, в частности, стекол путем формирования поверхностной трещины методом лазерного термораскалывания и ее последующего развития в сквозную трещину методом импульсной магнитодеформационной ломки. Представлена теория процессов лазерного термораскалывания, в том числе такие вопросы, как динамика термических напряжений в хрупком материале и временные параметры процессов трещинообразования в условиях поверхностного поглощения излучения, а также особенности лазерного термораскалывания при объемном поглощении излучения. Рассмотрены закономерности перевода поверхностной трещины в сквозную в хрупкой пластине.

В четвертой главе представлен обзор лазерных технологий быстрого прототипирования, которые являются принципиально новым типом технологий формообразования, позволяющих создавать изделия сложных пространственных форм непосредственно по их компьютерным моделям. Это – селективная лазерная фотополимеризация (стереолитография), пакетирование лазерных выкроек из листовых материалов (ЛОМ-технология), селективное лазерное спекание и селективная лазерная

наплавка. Рассмотрены свойства исходных материалов, особенности процессов и оборудования. Предложены новые технологические подходы, включая фотополимеризацию под действием пространственно модулированных источников излучения, пакетирование лазерных выкроек на основе металлов, селективное лазерное спекание металлических порошков, формирование градиентной структуры в процессе пакетирования лазерных выкроек и селективного лазерного спекания. Особое внимание уделено физическим механизмам селективного лазерного спекания.

Пятая глава посвящена лазерным микротехнологиям. Рассмотрено применение лазеров в производстве компонентов микроэлектроники (разделение полупроводниковых пластин на кристаллы и бездефектное изготовление оригиналов топологии больших и сверхбольших интегральных схем), микрооптики (формирование оптических микроэлементов) и микромеханики (формирование механических микроэлементов), а также вопросы создания трехмерных изображений в материале под действием лазерного луча.

Представленный комплект оборудования для бездефектного изготовления оригиналов топологии БИС и СБИС уникален, не имеет аналогов в странах СНГ и бывшего СЭВ, находится на уровне лучших образцов ведущих мировых производителей. Он включает в себя многоканальный лазерный генератор изображений растрового типа, установку автоматического контроля оригиналов топологии, автоматическую лазерную установку «ремонта» оригиналов топологии.

Для лазерного формирования трехмерных объектов в объемах стекла и других прозрачных диэлектриков предложена лазерная установка, в которой сфокусированный координатной системой луч лазера производит точечное нарушение структуры. Множество таких нарушений (дефектов) определяют оболочку или объем трехмерного объекта.

В шестой главе изложены принципы построения гибких производственных систем для лазерных прецизионных технологий. Представлена новая концепция построения систем перемещений для гибкого автоматизированного оборудования, основанная на многоцелевом использовании двухкоординатных позиционеров на магнитовоздушной опоре с микропроцессорным управлением и жестким программным согласованием их движений в единой системе координат в соответствии с выполняемой технологической операцией.

Для сложных координатных систем с несколькими степенями свободы предложен принцип совмещения движений, то есть конструктивного объединения подвижных частей нескольких координат в одном исполнительном модуле. При этом все механические связи заменяются электромагнитными, которые контролируются средствами электронного управления, осуществляемого с ПЭВМ.

Элементной базой такого многокоординатного электропривода являются:

– электромеханические модули, обеспечивающие вращательное и линейное движения, а также сложное движение в декартовой, цилиндрической и сферической системах координат, осуществляемые без кинематических преобразований;

– электронные модули (контроллеры), реализующие при микропроцессорном управлении любые требуемые с глубоким редуцированием и масштабированием движения.

Представлен гибкий автоматизированный многоинструментальный комплекс лазерной обработки «TurboPlane», который разработан на основе описанной в главе концепции.

Таким образом, в монографии освещены самые различные типы лазерных технологий обработки материалов. Следует особо отметить, что ряд современных лазерных технологий в обобщенном виде рассмотрены впервые, что придает особую актуальность монографии. В ней представлены результаты как научных исследований, так и технологических разработок. Поэтому монография одинаково интересна и полезна широкому кругу специалистов, занимающихся проблемами лазерной техники и технологии – ученым, инженерам, преподавателям и студентам. Однако из-за сравнительно небольшого тиража издания возможности распространения монографии ограничены. Поэтому было бы целесообразным дополнительное издание ее в странах СНГ, а также дальнего зарубежья с учетом ее большой научно-практической значимости, новизны и оригинальности.

Академик НАН Беларуси,

д.ф.-м. н., профессор,

лауреат Государственных

премий СССР и БССР

А.С. Рубанов