

А.И. Дикусар^{***}, И.А. Иваненков^{***}, Б.П. Саушкин^{***}, С.А. Силкин^{**}, С.П. Ющенко^{***}

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ И РЕНИЙ. I. ХЛОРИДНЫЕ РАСТВОРЫ

** Институт прикладной физики АН М,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
** Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова
*** МАТИ-РГТУ Российский государственный технологический
университет им. К.Э. Циолковского
Бережковская набережная, 14, г. Москва, 109240, Россия*

Высокоскоростное анодное растворение жаропрочных сплавов на Ni-Cr основе широко используется в технологии их электрохимической размерной обработки (ЭХРО). Являясь многофазными материалами, указанные сплавы (содержащие кроме никеля и хрома различные количества легирующих элементов (Al, Ti, W, Nb, Co и др.) проявляют целый спектр свойств в процессе их анодного растворения при высоких плотностях тока, в том числе при определенных условиях для них характерно так называемое "аномальное" анодное растворение, при котором скорость их ионизации превышает фарадеевскую с учетом устойчивых степеней окисления компонентов, переходящих в раствор. Несмотря на то что многие особенности анодного растворения этих материалов достаточно хорошо известны (см., например, обзоры [1–3]), незначительные изменения состава сплавов могут приводить к резкому изменению не только их физико-механических, но и электрохимических свойств.

В серии работ, которую открывает настоящая статья, описаны электрохимические особенности высокоскоростного анодного растворения жаропрочных хромоникелевых сплавов, содержащих вольфрам и рений. Исследование этих свойств представляет не только академический интерес, но и важно для решения ряда прикладных задач [3, 4]. Кроме того, исследование особенностей растворения указанных материалов может служить примером влияния макроскопической неоднородности поверхности сплава на скорость его анодного растворения при высоких плотностях тока (см. также [5]).

Методика эксперимента

Исследовалось анодное растворение двух хромоникелевых сплавов, состав которых представлен в табл. 1. Состав и морфологию сплавов определяли как до, так и после обработки методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и локального микрорентгеноспектрального анализа с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN и системы определения химического состава INCA Energy EDX. Особенность применявшегося метода анализа состава заключалась в локальном определении концентрации элементов на площади $\sim 1-2 \text{ мкм}^2$ глубиной до 2 мкм. Анализ проводили в трех точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения, которые вместе со стандартными отклонениями приведены в табл. 1.

На основе полученных средних значений определяли электрохимический эквивалент сплава, исходя из следующих степеней окисления компонентов, перешедших в раствор: Ni(II), Cr(VI), W(VI), Re(VI), Co(II), Ti(IV), Al(III). При этом использовали метод сложения зарядов [1, с. 12], что также отражено в таблице. Поскольку хром может в исследованных условиях растворяться в виде Cr(III), там же представлены рассчитанные значения с учетом ионизации хрома в низшей степени окисления (Cr(III)).

Таблица 1. Состав исследованных сплавов (вес. %)

Сплавы	Ni	Cr	W	Re	Co	Ti	Al	C	Si	Электрохимический эквивалент, г/А·час
ЖС-6У	56,5±0,8	9,1±0,7	12,1±2,0	-	9,5±0,4	2,6±0,5	5,5±0,1	4,5±0,6	-	0,79*/0,89
Сплав I	62,1±0,1	4,8±0,1	7,8±0,5	5,6±0,7	10,1±0,4	-	5,0±0,3	3,7±0,2	0,9±0,1	0,89*/0,95

*В числителе – результаты расчета с образованием Cr(VI), в знаменателе – с образованием Cr(III).

Применительно к задачам ЭХРО высокоскоростное анодное растворение сплава ЖС-6У изучалось ранее [6], в то время как сплав I (содержащий рений) исследуется впервые. Исследованию вольфрамсодержащих жаропрочных сплавов ранее были также посвящены работы [7–11].

При высокоскоростном анодном растворении металлов, в том числе из жаропрочных сплавов, большую роль играют термокинетические эффекты, то есть эффекты взаимного влияния процессов теплопереноса и электродной кинетики [12]. Для их учета необходим анализ тепловых эффектов, в частности, расчет коэффициентов теплоотдачи на границе электрод-раствор, который возможен при использовании метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [12]. Поэтому в настоящей работе использовали ВДЭ.

Образцы из вышеуказанных сплавов диаметром ~3 мм подвергали анодному растворению в 2М NaCl при скоростях вращения ВДЭ от 250 до 2500 об/мин и плотностях тока от 0,1 до ~40 А/см² в ячейке объемом ~250 мл с разделенными анодным и катодным пространствами. Удельную скорость растворения сплава (в г/А·час) в гальваностатических условиях определяли при общем количестве пропущенного заряда $Q = 0,023$ А·час по потере в весе металла. Она изменялась при заданном Q от ~19 до ~23 мг. Измерения проводили в интервале плотностей тока от 1 до ~40 А/см².

По методике, подробно описанной в [12], также в гальваностатических условиях измеряли изменения потенциала электрода во времени с использованием насыщенного хлорсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Поляризационные (гальваностатические) кривые строились на основе этих измерений в интервале изменения плотности тока от 0,1 до 10 А/см².

После обработки при заданном количестве пропущенного заряда (0,023 А·час) с помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию поверхности, а с использованием EDX анализа определяли химический состав поверхностного слоя после обработки.

В процессе анодного растворения, особенно при высоких плотностях тока, происходило окисление поверхности. Образующиеся оксидные слои были неоднородными. Поэтому определение осуществляли отдельно для «основной» (слабоокисленной) и «оксидной» (сильноокисленной) фаз. Для каждого образца проводили по три измерения содержания элементов «основной» и «оксидной» фаз, на основе которых рассчитывали средние значения концентрации элементов в поверхностном слое после анодного растворения.

Результаты и их обсуждение

Влияние плотности тока, состава сплавов и гидродинамических условий на удельную скорость растворения. В соответствии с законом Фарадея скорость растворения при заданной плотности тока определяется из следующего соотношения:

$$V = \frac{\varepsilon C i}{\rho}, \quad (1)$$

где i – плотность тока, ρ – плотность металла, C – электрохимический эквивалент сплава, ε – выход по току. Величина εC (которая измерялась в эксперименте), носящая название практического электрохимического эквивалента (или удельной скорости растворения), является, как правило, функцией плотности тока ($\varepsilon C = f(i)$), а также других условий растворения (гидродинамических, состава раствора, его pH и др.). Полученные в настоящей работе экспериментальные зависимости для исследуемого раствора (2 М NaCl) и объемной температуры электролита, равной 20°C, представлены на рис. 1.

В широкой области плотностей εC для сплава, содержащего рений, существенно выше, однако при $i > 15$ А/см² значения εC для обоих сплавов практически совпадают (рис. 1). Причины существенного различия удельных скоростей растворения при $i < 15$ А/см² будут обсуждаться ниже, однако на основе результатов, представленных на рис. 1, можно сделать вывод, что если вольфрам в сплаве частично заменен на рений, то он существенно лучше будет подвергаться анодной обработке в широкой области плотностей тока.

Для сплава, содержащего рений, значения εC были измерены при различных скоростях вращения ВДЭ. Видно, что при относительно низких плотностях тока (1–2 А/см²) значения εC при различных скоростях перемешивания: а) совпадают; б) близки к рассчитанным исходя из предположе-

ния ионизации никеля и кобальта в виде двухвалентных ионов, а хрома, вольфрама и рения в высшей степени окисления. При больших плотностях тока (до $i = i_{cr} \sim 5 \text{ A/cm}^2$) удельная скорость растворения возрастает и при относительно малых скоростях вращения ВДЭ превышает рассчитанную даже в предположении, что хром используется в виде Cr(III). При более высоких скоростях вращения она совпадает с рассчитанной в предположении ионизации никеля и кобальта в виде двухвалентных ионов, а хрома – в виде Cr(III) (рис. 1).

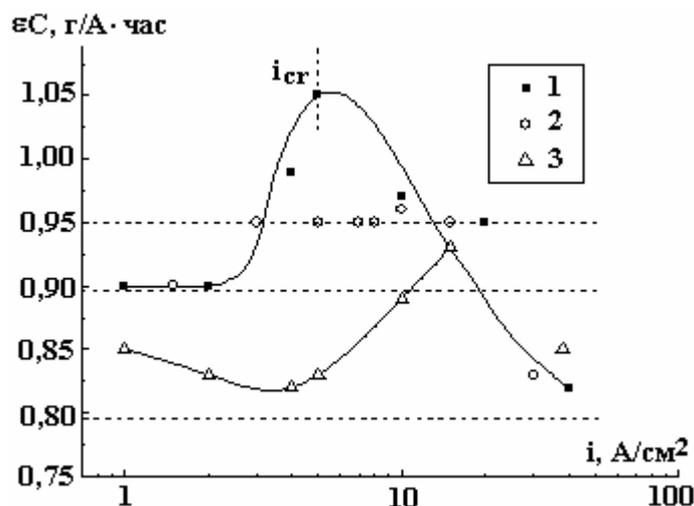


Рис. 1. Зависимость удельной скорости растворения сплава I (1, 2) и ЖС-6У (3) в 2М NaCl при скорости вращения ВДЭ: 1260 (1, 3) 2500 об/мин (2)

Максимальное значение ϵC достигается при $i = i_{cr}$. Для расчета i_{cr} были сделаны следующие предположения: 1) $i = i_{cr}$ устанавливается вследствие достижения поверхностной концентрации продуктов растворения, равной концентрации насыщения по основному компоненту – никелю (а возможно, одновременно и никелю, и кобальту); 2) температура поверхности превышает объемную.

Для расчета i_{cr} в рамках этих допущений использованы зависимости $i_{пр}$ (анодной предельной плотности тока, при которой достигается концентрация насыщения по продуктам растворения для железа и никеля) от скорости вращения ВДЭ, полученные в [13] для железа и в [14] для никеля. Поскольку в описанных выше работах [13, 14] имела место зависимость только от концентрации хлорид-ионов, а не от природы металла, а также отсутствует зависимость от кислотности раствора, можно предположить, что значение $i_{пр}$ при заданной концентрации хлорид-ионов и скорости перемешивания будет такой же и для кобальта.

Величину приращения поверхностной температуры в сравнении с объемной рассчитывали по уравнению [12]:

$$\Delta T_s = \frac{i(\eta_a + \pi)}{\alpha}, \quad (2)$$

где η_a – перенапряжение анодного процесса, π – коэффициент Пельтье, α – коэффициент теплоотдачи для ВДЭ. Величина α при ВДЭ для использованной скорости вращения была взята из [12, с. 59] ($\alpha = 0,63 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{град})$) при скорости вращения 1260 об/мин). Тогда, учитывая величину анодного перенапряжения η_a ($\sim 2,1 \text{ В}$ при $i = 5 \text{ A/cm}^2$, см. ниже) и принимая, что $\eta_a \gg \pi$, получаем $\Delta T \sim 17^\circ\text{C}$. Учитывая также, что величина $i_{пр}$ из [13, 14] равна $3,5 \text{ A/cm}^2$ для 2 М NaCl при $n = 1000$ об/мин и 20°C , и принимая рост $i_{пр}$ с температурой $\sim 1,5\% / \text{градус}$ [12], получаем, что при предположении достижения поверхностной концентрацией продуктов растворения основных компонентов – никеля (и кобальта) концентрации насыщения величина $i_{пр}$ должна быть равной 5 A/cm^2 при $n = 1260$ об/мин. Очевидно, что i_{cr} – это предельная плотность тока анодного растворения никеля (а возможно, и никеля, и кобальта). И именно в этих условиях достигается максимальное значение ϵC , которое снижается при повышении скорости перемешивания и плотности тока.

Результаты поляризационных измерений. На рис. 2 и 3 представлены $\phi - \tau$ кривые для сплава, содержащего вольфрам и рений (рис. 2), при различных скоростях вращения ВДЭ и сплава ЖС-6У (рис. 3) при одной и той же скорости вращения (1260 об/мин), но при различных плотностях тока. Расчет по (2) показал, что если для кривой 1 (рис. 2) величина ΔT_s равна $\sim 9^\circ\text{C}$, для кривой 2 $\sim 17^\circ\text{C}$,

то для 3 (250 об/мин) $\Delta T_s = 30^\circ\text{C}$ (начальный момент обработки до точки роста потенциала во времени). Таким образом, величина потенциала при заданной плотности тока определяется как гидродинамическими условиями, так и достигаемой поверхностной температурой.

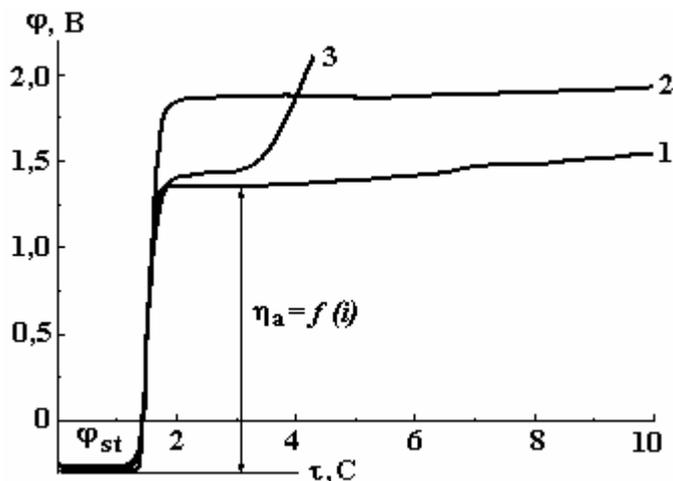


Рис. 2. Изменение потенциала анодного растворения сплава I при плотности тока 5 A/cm^2 и скоростях вращения ВДЭ 1940 (1); 1260 (2) и 250 об/мин (3). φ_{st} – стационарный потенциал обесточенного электрода

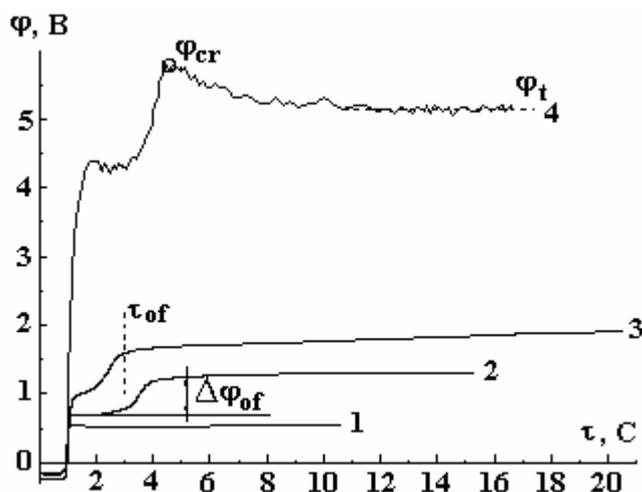


Рис. 3. Изменение потенциала анодного растворения сплава ЖС-6У при плотностях тока: 0,3 (1), 0,7 (2), 3 (3) и 10 A/cm^2 (4). Скорость вращения ВДЭ – 1260 об/мин

Если для сплава, содержащего рений, вид $\varphi - \tau$ зависимостей, типа приведенных на рис. 2, сохраняется до высоких плотностей тока, то для сплава ЖС-6У такой вид зависимостей имеет место только при достаточно низких значениях последней (кривая 1, рис. 3). При больших плотностях тока наблюдается скачок потенциала $\Delta\varphi_{of}$. Величина пропущенного заряда, соответствующего этому процессу $Q = i\tau_{of}$, являясь функцией плотности тока (рис. 4), увеличивалась с ростом плотности тока. Как будет показано ниже, дополнительное падение потенциала $\Delta\varphi_{of}$ связано прежде всего с окислением поверхности. Учитывая, что в сплаве ЖС-6У существенно выше содержание вольфрама, склонного к пассивации в нейтральных хлоридных растворах [1, 2], накопление оксидов и, как следствие, дополнительное падение напряжения $\Delta\varphi_{of}$ при растворении этого сплава достигаются при существенно более низких плотностях тока. Это согласуется с данными, приведенными как выше (см. рис. 1, из которого следует, что при $i \sim 1-10 \text{ A/cm}^2 \text{ cC}$ значительно выше для сплава, содержащего рений и существенно менее склонного к пассивации, чем сплав вольфрама [1, 2]), так и приведенными ниже, свидетельствующими о повышенной концентрации оксидов в поверхностном слое при низких плотностях тока для поверхностей сплава ЖС-6У по сравнению со сплавом I.

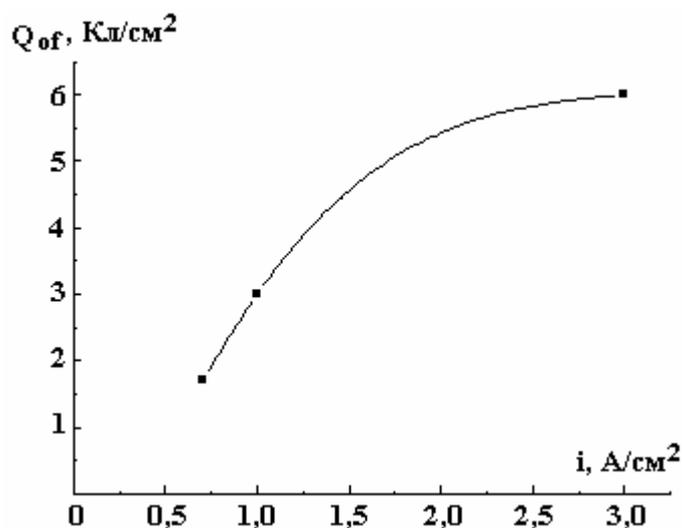


Рис. 4. Зависимость плотности заряда, необходимого для образования поверхностного оксида, от плотности тока анодного растворения сплава ЖС-6У при скорости вращения 1260 об/мин

При высоких плотностях тока после достижения определенного потенциала, достаточно высокого φ_{cr} (рис. 3 и 5) наблюдается активация (снижение потенциала во времени) с одновременным переходом в осцилляторный режим.

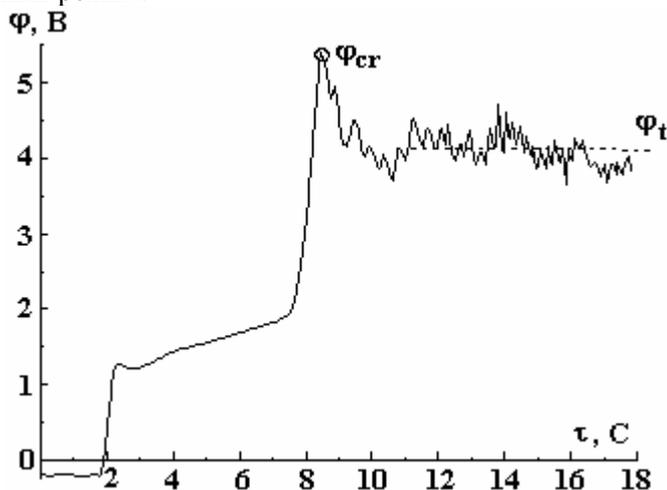


Рис. 5. Изменение потенциала анодного растворения ВДЭ из сплава I при плотности тока 5 А/см² и скорости вращения 250 об/мин

Таблица 2. Критические температурные перепады перехода к ТКН и осцилляторного процесса растворения

Сплавы	i , А/см²	Скорость вращения, об/мин	ΔT_s^{cr} , °С	ΔT_s^t , °С
ЖС-6У	10	1200	79	68
Сплав I	5	250	83	65
	10	1260	-	68

Как видно из результатов расчета, приведенных в табл. 2, величины ΔT_s^{cr} , соответствующие φ_{cr} , а также ΔT_s^t , рассчитанные (2) и соответствующие φ_t (см. рис. 2 и 3), не зависят ни от состава сплава, ни от скорости перемешивания. Это означает, что φ_{cr} есть не что иное, как потенциал перехода к термокинетической неустойчивости (ТКН) (потенциал «теплового взрыва», подробнее см. [12, 15]), а φ_t – потенциал транспассивного растворения, обусловленного переходом к ТКН (при расчете ΔT_s^{cr} и ΔT_s^t по (2) в качестве η_a использовано $\eta_a^{cr} = \varphi_{cr} - \varphi_{st}$ и $\eta_a^t = \varphi_t - \varphi_{st}$, где φ_{st} – стационарный потенциал обесточенного электрода (см. рис. 2, 3 и 5). Необходимо подчеркнуть, что при расчете вводилась поправка на омическое падение потенциала между концом капилляра и поверхностью электрода в соответствии с данными, приведенными в [12, с. 54], с учетом электропроводности

исследуемого раствора. Вводимая поправка была равной ~ 1 В при $i = 10$ А/см² и 0,5 В при $i = 5$ А/см² (на рис. 2–6 значения потенциалов приведены без коррекции омической составляющей).

Из обобщенных поляризационных кривых, приведенных на рис. 6, видно: 1) потенциалы растворения обоих сплавов практически совпадают в области низких плотностей тока, когда накопление оксидов в поверхностном слое и соответствующее падение потенциала $\Delta\phi_{of}$ для сплава с высоким содержанием вольфрама незначительны (см. рис. 2 кривые 1 и 2, рис. 3 кривую 1 и рис. 6 при $i = 0,1$ А/см²); 2) при более высоких величинах плотностей тока значения потенциалов растворения сплавов с большим содержанием вольфрама выше вследствие дополнительного падения потенциала в оксидной пленке, обусловленной высоким содержанием склонного к окислению вольфрама.

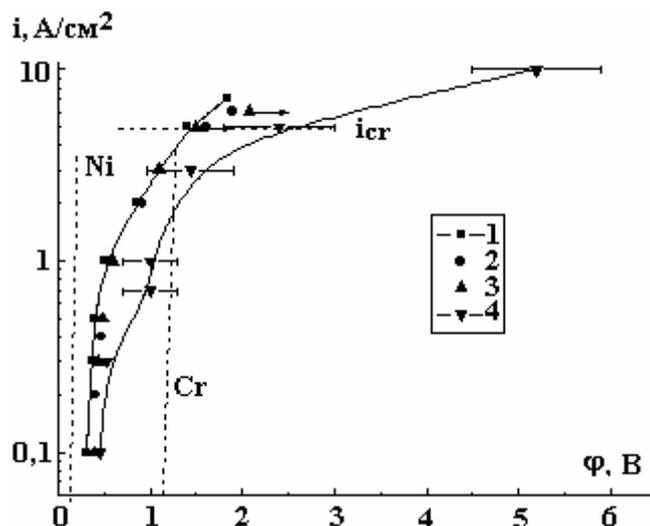


Рис. 6. Поляризационные кривые анодного растворения ВДЭ из сплавов I (1 – 3) и ЖС-6У (4) при скоростях вращения 1940 (1), 1260 (2, 4) и 250 об/мин (3) в 2М NaCl

При плотностях тока, превышающих i_{cr} , потенциалы растворения обоих сплавов практически совпадают (на рис. 6 при $i = 10$ А/см² показаны значения ϕ только для ЖС-6У, а для сплава I они не показаны, чтобы не загромождать рисунок, но и оба эти значения и интервалы изменения потенциалов близки).

Стрелками на рис. 6 показаны условия, при которых имеет место рост потенциала во времени (см., например, кривую 3 на рис. 2). Как видно, такой рост имеет место при достижении i_{cr} , что связано с образованием солевой (оксидно-солевой) пленки, пассивирующей поверхность сплава. Очевидно, что в этом случае растворение происходит через солевую пленку.

На рис. 6 штрихом показаны тафельские кривые растворения никеля и хрома в хлоридных растворах [1, 2, 9], при которых образуются растворимые продукты ионизации (при плотностях тока до $i_{пр}$ для никеля в соответствующем растворе и при заданной скорости перемешивания (соответствующие тафельские наклоны ~ 80 мВ / порядок для никеля и 100 мВ / порядок для хрома)). Видно, что измеренные потенциалы до достижения условий солевой пассивации лежат между этими потенциалами (с поправкой на дополнительное падение потенциала $\Delta\phi_{of}$ для сплава с высоким содержанием вольфрама).

Таким образом, растворение сплавов может осуществляться в условиях активного анодного растворения (или анодно-анионной активации [2]) с образованием растворимых продуктов (частично или полностью, в большей степени такое растворение характерно для сплава I при $i < i_{cr}$), но возможно транспассивное растворение, которое обусловлено переходом к ТКН и осуществляется при $i > i_{cr}$. Величина i_{cr} обусловлена гидродинамическими условиями. При $i > i_{cr}$ наблюдается падающая зависимость выхода по току ϵC от плотности тока (рис. 1), растворение происходит через пассивирующую пленку, а изменение состава сплава незначительно сказывается на скорости обработки.

Переход от активного (активированного) растворения к транспассивному может наблюдаться во времени (рис. 5). Характерные времена переходных процессов и величины потенциалов определяются гидродинамическими условиями и величинами поверхностной температуры, которая при $i > i_{cr}$ приближается к температуре кипения раствора.

Изменение состава поверхностных слоев в процессе обработки. На рис. 7 представлены микрофотографии SEM после обработки для исследуемых сплавов при фиксированных плотностях тока

(2, 5, 38 и 40 А/см²), $Q = 0,023$ А·час и скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин, а в табл. 3 и 4 – содержание элементов в сплаве (вес. %) после обработки. Как видно из представленных микрофотографий, поверхность сплавов после обработки, как правило, неоднородна. Это привело к необходимости определения химсостава отдельно для «основной» и «оксидной» фаз (то есть фазы, обогащенной кислородом). В табл. 3 и 4 представлены средние значения измерений в нескольких точках поверхности.

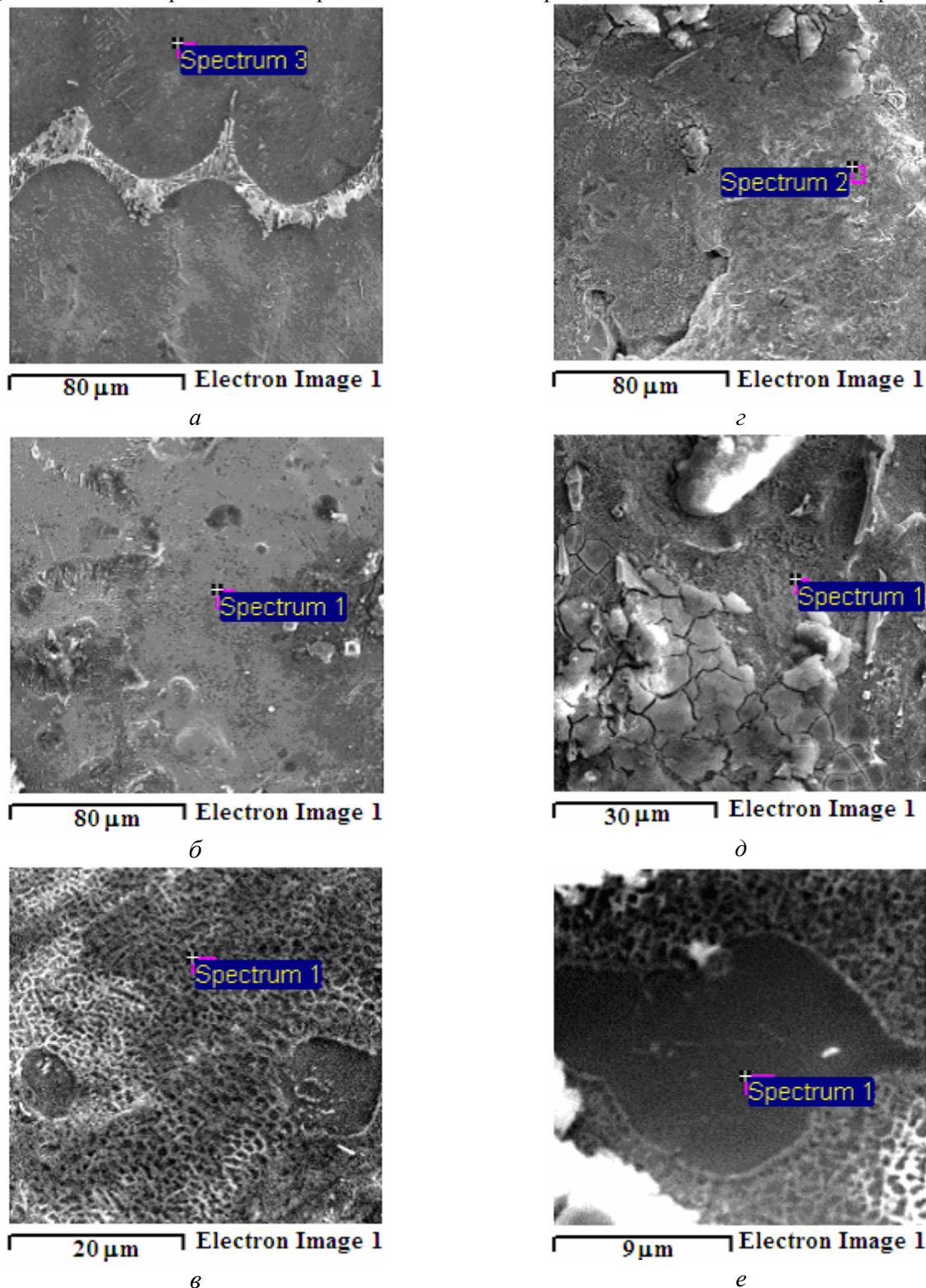


Рис. 7. Микрофотографии поверхностей сплавов I (а – в) и ЖС-6У (г – е), полученных после анодного растворения (0,023 А·час) в 2М NaCl при скорости вращения ВДЭ 1260 об/мин и плотностях тока: 2 (а, г), 5 (б, д), 38 (е) и 40 А/см² (в)

Видно, что в поверхностном слое сплавов содержится и кислород и хлор, концентрация которых: а) различна на разных участках поверхности (часть из них обогащена этими компонентами, на

других эти элементы отсутствуют в поверхностном слое); б) их содержание изменяется в зависимости от плотности тока (рис. 8, 9); в) содержание этих элементов зависит от состава сплава (в частности, поверхность сплава, содержащего высокую исходную концентрацию вольфрама, является существенно более окисленной (рис. 9,б).

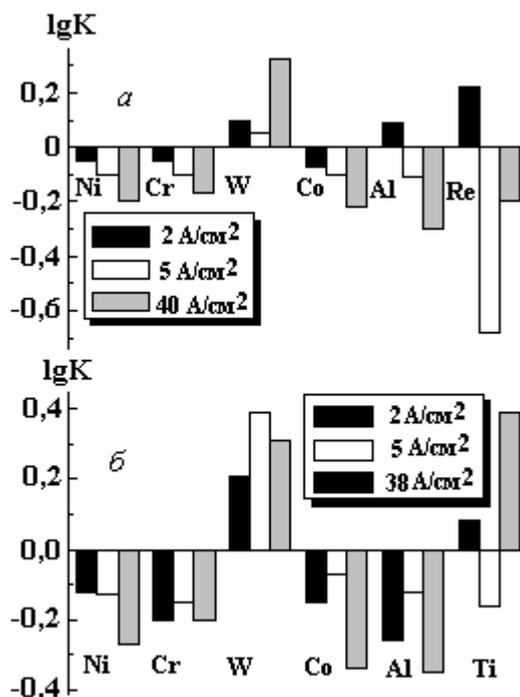


Рис. 8. Диаграмма изменения концентрации компонентов сплавов I (а) и ЖС-6У (б) в поверхностном слое после анодного растворения при различных плотностях тока

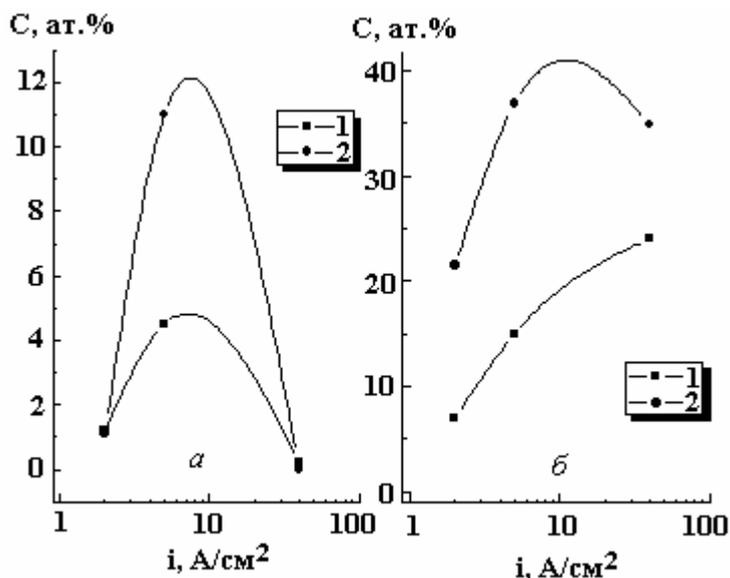


Рис. 9. Влияние плотности тока на концентрацию в поверхностном слое хлора (а) и кислорода (б) после анодного растворения сплавов I (1) и ЖС-6У (2)

В обоих сплавах хлор практически отсутствует в поверхностном слое после обработки как при низких плотностях тока, так и при высоких, однако присутствует в значительном количестве после обработки при $i \approx i_{cr}$. Это, с одной стороны, доказывает, что при $i \approx i_{cr}$ достигается максимальная поверхностная концентрация хлоридсодержащих продуктов растворения (никеля и кобальта), на что указывалось выше, а с другой – показывает, что при высоких плотностях тока ($i > i_{cr}$) оксидно-солевая поверхностная пленка трансформируется в оксидную.

Таблица 3. Содержание компонентов в поверхностном слое сплава I после обработки

		Концентрация (вес. %)								
		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	C	O	Cl
Исходный состав		62,1	4,8	7,8	5,6	10,1	5,0	3,7	-	-
$2 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	«осн.» фаза	56,1	4,4	8,7	6,8	9,4	6,3	4,5	1,6	0,8
	«окс.» фаза	55,4	4,1	11,2	-	8,0	6,0	9,3	4,6	1,3
$5 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	«осн.» фаза	61,1	5,2	11,4	2,4	9,2	5,3	3,0	1,2	-
	«окс.» фаза	36,8	2,5	6,2	-	6,7	2,5	8,0	20,1	15,9
$40 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	«осн.» фаза	50,3	3,6	10,9	1,9	8,0	5,2	13,0	6,7	-
	«окс.» фаза	22,9	2,7	22,1	5,0	4,2	2,2	17,5	20,3	-

Таблица 4. Содержание компонентов в поверхностном слое сплава ЖС-6У после обработки

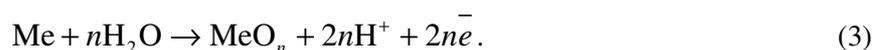
		Концентрация (вес. %)								
		Ni	Cr	W	Re	Co	Al	C	O	Cl
Исходный состав		56,5	9,1	12,1	9,5	5,4	2,6	4,5	-	-
$2 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	«осн.» фаза	52,7	7,0	12,9	8,1	4,4	2,7	6,8	5,8	-
	«окс.» фаза	33,5	4,4	26,5	5,5	1,6	3,6	9,3	15,6	-
$5 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	«осн.» фаза	53,4	9,4	14,0	10,0	6,4	2,7	-	3,6	11,4
	«окс.» фаза	29,6	3,5	16,0	6,3	1,8	0,9	-	26,9	19,5
$38 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	«осн.» фаза	56,8	8,7	10,2	8,7	4,8	3,7	4,9	-	-
	«окс.» фаза	5,2	2,9	39,2	-	-	9,2	16,7	26,5	0,7

Данные рис. 8 подтверждают предположение о том, что идет обогащение поверхностного слоя вольфрамом (а также карбидами, табл. 3 и 4) и обеднение его Ni, Cr, Co, Re, Al – компонентами сплава, образующими растворимые продукты электродных реакций. Изменение состава поверхностного слоя в сравнении с исходным материалом увеличивается с ростом плотности тока (рис. 8). (На рис. 8 представлены значения $\lg K$, где $K = \frac{C_s}{C_m}$, C_s – средняя концентрация в поверхностном слое после обработки, C_m – средняя концентрация в сплаве до обработки.)

В отличие от результатов, приведенных в табл. 3 и 4, данные, представленные на рис. 8 и 9, включают средние значения компонентов, осредненные по всей исследованной поверхности. Если же анализировать только основную фазу (без учета оксидных поверхностных образований, дискретно расположенных на растворяемой поверхности), то изменения концентрации компонентов в поверхностном слое практически не наблюдается. Так, например, для сплава ЖС-6У концентрация никеля в поверхностном слое варьирует в зависимости от плотности тока в пределах 53–57 (вес. %) (при средней концентрации до обработки 56,5), хрома – 7,0–9,4 (до обработки 9,1), вольфрама – 10,2–14 (до обработки 12,1) и т.д. Близкая к описанной картина наблюдается с распределением компонентов после обработки сплава, содержащего рений, хотя в этом случае отмечается снижение содержания рения при увеличении плотности тока и его наличие в оксидной фазе при высоких плотностях тока.

Влияние состояния поверхностных слоев на скорость растворения. “Аномальное” растворение и его механизм. Обладая различными электрохимическими характеристиками, составляющие сплава могут: а) ионизироваться в различных степенях окисления; б) давать в конкретных условиях (плотность тока и соответствующий ей потенциал, состав приэлектродной среды, определяемый температурой и скоростью перемешивания) различные растворимые и нерастворимые продукты в катионном (Ni^{+2} , Co^{+2} и их гидроксохлорокомплексы) и анионном виде ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ReO_4^-); в) окислиться с образованием окислителя и пассивирующихся, нерастворимых продуктов (например, оксидов вольфрама). Достижимая скорость растворения будет определяться как скоростью окисления поверхностных слоев, так и их ионизацией с переходом в виде растворимых продуктов в раствор.

Из приведенных результатов следует, что одной из основных реакций является окисление поверхности с образованием нерастворимых оксидов:



В максимальной степени схема (3) соответствует ионизации вольфрама, который накапливается в виде оксида на поверхности. Ионизация в соответствии с (3) снижает скорость растворения, о чем свидетельствует уменьшение εC с увеличением плотности тока (рис. 1), и накопление оксидов в поверхностном слое при росте плотности тока (табл. 3 и 4, рис. 9,б).

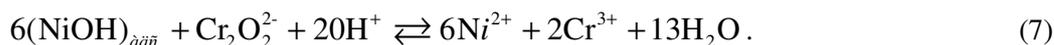
Однако, несмотря на очевидность частичной ионизации составляющих сплавов в соответствии с (3), приводящей не к растворению и потере в весе сплава, а к его увеличению, в целом скорость растворения может даже превышать фарадеевскую, рассчитанную в предположении ионизации компонентов в степенях окисления, устойчивых в данном растворе.

На возможную причину аномального растворения хромоникелевых сплавов в хлоридных растворах было указано ранее [7, 16].

Если принять стадийный механизм растворения основного компонента сплава никеля (а также кобальта) с замедленной второй стадией окисления промежуточной низковалентной частицы (ПНВЧ):



то вследствие замедленности реакции (5) будет происходить накопление интермедиата (ПНВЧ) и появится возможность химического окисления ПНВЧ окислителем (например, бихромат-ионом):



Следствием реакции (7) является перевод в раствор никеля (а также кобальта, то есть компонентов сплава, составляющих в общей сложности $\sim 70\%$ сплава по массе), неэлектрохимическим путем, то есть без затрат энергии от источника тока.

Для протекания реакции по вышеуказанному механизму необходима высокая степень заполнения поверхности интермедиатом, что должно быть следствием как замедленности второй стадии растворения (5), так и максимально возможного заполнения всей поверхности растворения конечным продуктом – гидроксохлорокомплексом никеля (и кобальта):



Последнее условие выполняется по достижении предельных токов, то есть с образованием на поверхности растворения солевой пленки определенной толщины, которая образуется в соответствии с реакциями (4)–(6) и (8) и растворяется. Однако вследствие накопления ПНВЧ именно в этих условиях имеют место химическое окисление в соответствии с реакцией (7) и аномальное анодное растворение (роль окислителя могут играть не только бихромат-ионы, но и другие, например перренат-ионы, а также компоненты раствора).

Очевидно, что подобный механизм не может реализоваться в области низких плотностей тока, а также при увеличении скорости перемешивания (рис. 7), так как в этих случаях поверхностная концентрация ПНВЧ может оказаться недостаточной для протекания реакции (7) (или аналогичной).

Очевидно, что именно вследствие протекания реакций в соответствии с вышеуказанным механизмом достигается максимальная скорость растворения при $i \approx i_{\text{cr}}$. При плотностях тока $i > i_{\text{cr}}$ выход по току εC уменьшается с плотностью тока, что является следствием растворения по «транспассивному» механизму с увеличением доли затраты энергии на реакцию (3), приводящую не к растворению, а к пассивации.

Заключение

Результаты проведенного исследования демонстрируют важную роль, которую играет присутствие в жаропрочных хромоникелевых сплавах вольфрама при их электрохимической размерной обработке в растворах хлоридов. Его наличие в сплаве в концентрации $\sim 12\%$ (вес.)

приводит к пассивированию поверхности и снижению скорости растворения по сравнению с материалом, содержащим меньшее количество вольфрама. Частичная замена вольфрама на рений в сплаве приводит к депассивации, увеличению скорости растворения и снижению потенциала растворения при заданной плотности тока.

Высокоскоростное растворение исследованных сплавов может осуществляться по различным механизмам. При растворении в активной (анодно-активированной) области потенциалов (при плотностях тока, меньших предельной плотности тока солевой пассивации $i_{пр}$ вследствие достижения концентрации продуктов растворения по основному компоненту (никелю) концентрации насыщения и образования солевой пленки) наблюдаются: а) различие в скоростях растворения сплавов с разным содержанием вольфрама; б) возрастающая зависимость выхода по току от плотности.

Растворение в транспассивной области происходит при температуре поверхности, существенно превышающей объемную, и в режиме термокинетической неустойчивости, приводящей к периодическому разрушению и образованию поверхностных покрывающих слоев (преимущественно оксидных). При растворении в этих условиях имеет место падающая зависимость выхода по току от плотности тока, обусловленная в основном преимущественным накоплением на поверхности нерастворимых оксидов, а скорость растворения практически не зависит от состава сплава и гидродинамических условий.

Переход от активированного растворения к транспассивному определяется гидродинамическими условиями и достижением анодных предельных токов по основному компоненту. Кинетика образования и растворения в этих условиях солевой пленки, покрывающей поверхность электрода, такова, что возможно химическое окисление интермедиатов никеля (и кобальта) окислителями (как продуктами анодного растворения, так и компонентами раствора), приводящее к аномально высокой скорости анодного растворения.

Авторы выражают благодарность Э. Момайко (Центр исследования и тестирования материалов технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца. 1983.
2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука. 1990.
3. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А., Саушкин Б.П., Сычков Г.А., Трошин А.Н. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей (ред. Б.П. Саушкин). М.: Дрофа, 2002.
4. Алтынбаев А.К., Иваненков И.А., Саушкин Б.П. Повышение качества поверхностного слоя при обработке отверстий малого диаметра в деталях из жаропрочных сплавов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 8. С. 38–42.
5. Dikusar A.I., Redkozubova O.O., Yuschenko S.P., Yakhova E.A. Anodic Dissolution of Armco Iron in a Mixed Kinetics Mode: Effect of Macroscopic Heterogeneity // Russian J. of Electrochemistry 2002. V. 38. № 6. P. 632–637.
6. Atanasyants A.G., Kuznetsova T.M., Kornienko V.A., Kuzin V.I. A Study of the Anodic Dissolution of Type ZhS-6U and Ah S-26 Alloys with Respect to Electrochemical Machining to Size // Soviet Surface Eng. and Appl. Electrochem. 1985. № 3. P. 1–5.
7. Дикусар А.И., Аржунтарь О.А. Аномалии при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов // Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев: Штиинца. 1976. С. 3–19.
8. Петренко В.И., Дикусар А.И., Аржунтарь О.А. Влияние концентрации упрочняющей γ -фазы в жаропрочных хромоникелевых сплавах на скорость их электрохимической обработки в растворах нитратов и хлоратов // Электронная обработка материалов. 1976. № 4. С. 14–19.
9. Петренко В.И. Исследование влияния электродных процессов на технологические характеристики электрохимической обработки никеля, хрома и жаропрочных сплавов на их основе: Автореф. дисс. канд. техн. наук. Новочеркасск, 1979.

10. Невский О.А., Жохова О.К., Дикусар А.И., Румянцев М. Анодное растворение жаропрочного сплава ЖС6К в водном и водно-органическом электролитах // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая техн. 1990. Т. 33. Вып. 6. С. 74–81.
11. Amirkhanova N.A., Balmasov A.V., Lilin S.A., Pimenova N.I., Saypova V.V. Comparative Characteristics of High-Speed Anodic Dissolution of Prospective Heat-Resistant Nickel-Based Alloys // Surface Eng. and Appl. Electrochem. 1997. № 5. P. 23–27.
12. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
13. Куо Н.С., Landolt D. Rotating Disk Electrode Study of Anodic Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media // Electrochim. Acta 1975. V. 20. № 5. P. 393–399.
14. Давыдов А.Д., Кабанов Б., Кащеев В.Д., Мирзоев Р.А., Ненашев В.А. Анодное растворение никеля в перемешиваемых растворах хлоридов применительно к размерной электрохимической обработке // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 4. С. 139–142.
15. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes. I Theoretical Analysis // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 207. № 1. P. 1–11.
16. Аржинтарь О.А., Дикусар А.И., Петров Ю.Н. Окисление промежуточных низковалентных частиц при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сплавов в растворах хлоридов // ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1088–1092.

Поступила 26.10.06

Summary

Results of research of anode dissolution of two heat-resisting chrome-nickel alloys containing tungsten (12 % w.) and also tungsten and rhenium (8 % W and 6 % Re) in 2M NaCl at density of a current up to 40 A/cm² with use of a method of a rotating disk electrode are presented. It is shown, that the alloy with the greater contents of tungsten is dissolved with lower speed (due to formation and accumulation in a surface insoluble oxides layers) at current density, smaller, than anode limiting current density of the basic component (nickel, and also, probably, cobalt) anodic dissolution. Transpassive dissolution takes place in conditions thermokinetic instability of electrode process. In this case decreasing dependence of current efficiency from current density is observed, and rate of dissolution is not depend from concentration of tungsten in an alloy. In the field of anode limiting currents and transition from one area of dissolution to another the abnormal anode dissolution due to chemical oxidation of intermediate by oxidizers – products of anode dissolution or components of a solution takes place. Results of change of a chemical compound of surfaces depending on modes of treatment are presented.

Д.З. Грабко, А.И. Дикусар, В.И. Петренко, Е.Е. Харя, О.А. Шикимака

МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Co-W, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ В ИМПУЛЬСНЫХ УСЛОВИЯХ

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

Введение

В последние годы ведется интенсивный поиск новых экологически чистых функциональных и декоративных покрытий с целью замены хромовых, широко применяемых в настоящее время в промышленности. Такая проблема обусловлена необходимостью исключить экологически вредное производство, применяемое для получения хромовых покрытий, несмотря на то, что они удовлетворяют многим эксплуатационным требованиям [1–3].

Одними из претендентов на подобную замену выступают покрытия из сплавов кобальт-вольфрам. Такие сплавы потенциально могут обладать высокой твердостью, отличной сопротивляемостью к износу и низким коэффициентом трения [1–4]. В ряде работ [3–10] отмечалось, что посредством электроосаждения можно получать на мягкой стали аморфные и нанокристаллические покрытия сплавов Co-W как чистые, так и содержащие примеси бора и железа. Последующий отжиг позволяет существенно повысить твердость покрытий благодаря протекающим при этом рекристаллизационным процессам.

В [11] показано, что одним из методов достижения улучшенных механических и эксплуатационных свойств покрытий может быть применение импульсных режимов электролиза. Известно, что использование импульсных условий электроосаждения позволяет управлять составом и структурой сплавов [12]. Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязей между условиями импульсного электрохимического осаждения сплавов Co-W, составом и структурой получаемых слоев, а также микромеханическими свойствами получаемых покрытий.

Методика эксперимента

Условия электроосаждения. Электролитические покрытия осаждали из цитратного электролита (использованного, в частности, в [9, 10]) следующего состава, моль/л: Na_2WO_4 – 0,05; CoSO_4 – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25. Было показано [9], что оптимальными условиями получения аморфных покрытий с высоким содержанием вольфрама в сплаве (а именно это, как правило, является целью получения таких слоев, поскольку при повышении содержания вольфрама улучшаются его эксплуатационные свойства, в частности микротвердость) из этого электролита достигались при $T = 25^\circ\text{C}$ и плотности тока, равной 3 A/дм^2 . В процессе электроосаждения Co-W важную роль играет буферирование приэлектродного слоя, для чего в электролит вводили борную кислоту в концентрации 0,65 моль/л. [13]. В настоящей работе использовали электролит указанного выше состава с добавкой борной кислоты. Электролит готовили путем растворения сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), лимонной кислоты и цитрата натрия в дистиллированной воде с последующим добавлением в раствор борной кислоты до общей ее концентрации 40 г/л.

Осаждение проводили на стеклотекстолитовые диски, покрытые медной фольгой толщиной 105 мкм, которые устанавливали в специальном держателе и закрепляли зажимной гайкой. Использовали образцы двух вариантов: в “макрварианте” с общей поверхностью открытого круглого участка образца $0,785 \text{ см}^2$ (диаметр $\sim 10 \text{ мм}$) и в “микрварианте” с активным участком на поверхности диска с площадью $0,031 \text{ см}^2$. В последнем случае вся поверхность, за исключением отверстия диаметром

~ 2 мм, была изолирована полихлорвиниловой самоклеющейся пленкой толщиной ~ 95 мкм. Использование микрообразцов в настоящем исследовании диктовалось необходимостью проверки режимов электролиза применительно к получению миниатюрных деталей, которые применяются в микроэлектронике. Образцы закреплялись в специальном держателе, который устанавливали в электрохимической ячейке. Методика осаждения была аналогична описанной в [10, 13]. Осаждение осуществляли в стационарных условиях (в сосуде с неподвижным электролитом) при комнатной температуре (~ 25°C). Электролит общим объемом 250 мл слабо перемешивался магнитной мешалкой. В качестве анода использовали графитовые стержни. Анодное и катодное пространства не разделялись. Подготовку образцов перед нанесением Co–W сплавов проводили по общепринятым методикам [14].

Как указано выше, оптимальная величина плотности тока при осаждении из указанного электролита без добавки борной кислоты равна 3 А/дм². В настоящем исследовании осаждение проводили на прямоугольном униполярном импульсном токе с такой же средней плотностью тока – 3 А/дм². Параметры импульсного тока задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1. Скважность импульса (отношение общего времени длительности импульса τ_n и паузы τ_p к длительности импульса) во всех случаях равнялась 3, а частота изменялась в диапазоне примерно трех порядков величины – от 0,67 до 333 Гц. Общее время осаждения во всех случаях составляло 20 мин. Режимы осаждения и характеристики образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия электроосаждения, состав и микромеханические свойства исследованных образцов

№	f , Гц	C_{W+Co} , масс. %	C_W , масс. %	H_V , кг/мм ²	H_s , кг/мм ²
1	0,67	93,6±0,5	18,5±0,9	590/526	-/105
2	0,67*	-	-	622/-	-/-
3	3,33	95,4±1,2	21,3±2,1	-/404	-/194
4	3,33*	92,4±0,5	19,0±0,2	685/-	-/-
5	6,7	93,5±1,7	20,8±1,5	-/325	-/-
6	33,3	91,6±2,7	15,3±0,4	-/464	-/132
7	66,7	91,6±0,8	23,2±	-/536	-/203
8	333	92,8±0,7	22,4±1,5	-/401	-/203
9	333*	90,0±1,0	13,0±0,4	-/511	-/-

Примечание. * Приведены данные для микрообразцов. В числителе и знаменателе дроби указаны значения микротвердости образца до и после полировки соответственно.

При осаждении в условиях макроварианта определяли выход металла по току весовым методом с учетом общего увеличения массы образца при прохождении $Q = 3600$ Кл/дм² (при этом не делалась поправка на увеличение массы осадка за счет включения “органической” фазы, соосаждаемой вместе со сплавом, что не сказывалось на принципиальных выводах вследствие малости атомных весов легких элементов, входящих в указанную фазу). Расчет осуществляли исходя из электрохимического эквивалента сплава – 0,311 мг/Кл, среднего для всех возможных его составов. Возможная ошибка при этом не превышает 1%. В случае осаждения в микроварианте (при таком же количестве электричества) среднюю толщину покрытия определяли с помощью металлографического микроскопа, поскольку при малых размерах образца ошибка при взвешивании оказывается слишком велика.

Анализ состава и исследование морфологии покрытия. Химический состав полученных образцов исследовали методом спектроскопии энергетически рассеянных рентгеновских лучей (EDX spectroscopy) с использованием анализатора INCA Energy .

Идентификация микроструктуры и морфологии поверхности была выполнена с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega Tescan, оптических микроскопов Amplival, Neophot и интерферометра МИИ-4.

Микромеханические параметры (микротвердость по вдавливанию H_V и склерометрическую микротвердость H_s) определяли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузки P , приложенные к алмазному индентору Виккерса, варьировали в пределах 0,1–0,5 Н. Испытания проводили при комнатной температуре. Значения микротвердости определяли, применяя известные формулы [15]. Для квазистатического вдавливания $H_V = 1854P/d^2$; для склерометрических испытаний (метод царапания) – $H_s = 1000P/a^2$, где d – диагональ отпечатка, мкм; a – ширина царапины, мкм. Окончательные значения микротвердости для каждой конкретной нагрузки оценивались как среднее от измерения 10–15 отпечатков (в зависимости от разброса данных) либо 5 царапин.

В некоторых случаях с целью получения четких, хорошо сформированных отпечатков перед измерением микротвердости поверхность образцов полировали оксидом хрома (порошок Cr_2O_3 с размером зерна < 2 мкм) для устранения неровностей и создания гладкой, ровной поверхности. Для сравнения на нескольких образцах предварительно была измерена микротвердость исходной поверхности непосредственно после осаждения Co-W покрытий и после полировки.

Результаты и обсуждение

Влияние параметров импульсного тока на скорость осаждения, состав и морфологию покрытия. Как видно на рис. 1, средняя толщина покрытия при $Q_{cp} = \text{const}$ растет с увеличением частоты импульсного тока, что объясняется ростом выхода металла по току. Однако наибольшее значение выхода по току (ВТ), определенное при максимальной частоте (с длительностью импульса $\tau_{и} = 1$ мс), практически не превышало среднее значение ($\sim 78\%$), полученное при осаждении в этом же электролите на постоянном токе [13]. Видно, что скорость осаждения и ВТ при осаждении на микро- и макрообразцы качественно не отличаются, но увеличиваются с частотой импульсного тока. Толщина покрытия изменялась по поверхности образца: большая толщина была на некотором удалении от центра, а на краевых участках снова уменьшалась, что связано с распределением тока по поверхности образца и краевыми эффектами вблизи корпуса держателя.

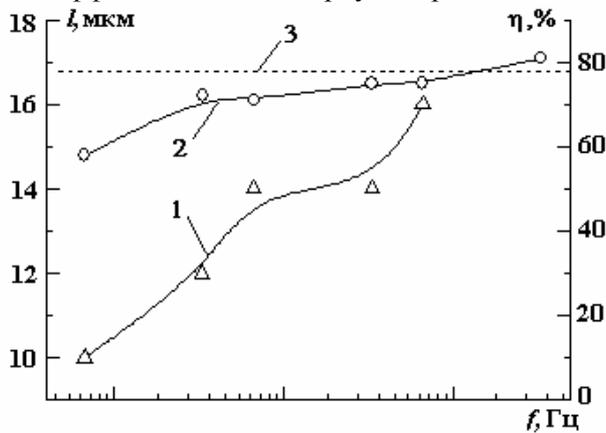


Рис. 1. Изменение средней толщины покрытия (1) и выхода металла по току (2) в зависимости от частоты импульсного тока. Горизонтальной линией (3) показана величина выхода по току при осаждении на постоянной плотности тока 3 А/дм^2

Однако содержание вольфрама в покрытиях, полученных по разным вариантам, значительно различается при частотах больше 30 Гц (рис. 2). При высокой частоте содержание вольфрама в микрообразцах существенно ниже. Следует отметить, что на рис. 2 приведены средние значения, но разброс частных значений может достигать $\sim 10\%$ по среднеквадратичному отклонению (табл. 1).

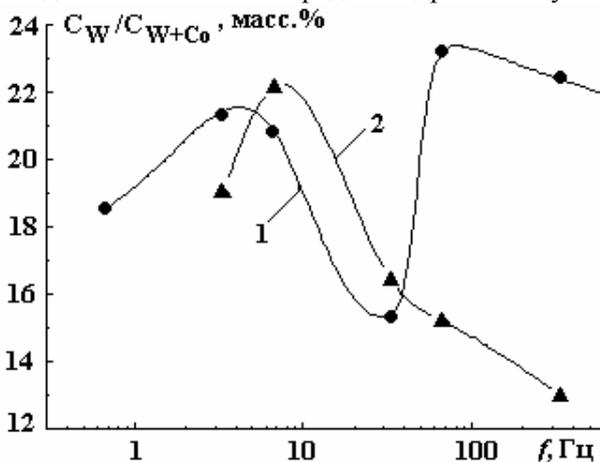


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации вольфрама в покрытии от частоты импульсного тока на макро- (1) и микрообразцах (2)

При обработке с частотой менее 30 Гц средние значения концентрации вольфрама в образцах, полученных двумя способами, были близки (рис. 2). Однако отклонения, наблюдаемые при высоких частотах, свидетельствуют о том, насколько чувствительным к тонким изменениям параметров процесса является способ электрохимического получения сплавов заданного состава. Небольшие изме-

нения условий приводят к значительным изменениям в составе и свойствах покрытия из таких сплавов.

Морфология поверхности образцов характеризуется как общими, так и отличительными признаками. Общим признаком для всех образцов было появление мозаичной картины на поверхности пленок, напоминающей зеренную структуру поликристаллических материалов (рис. 3).

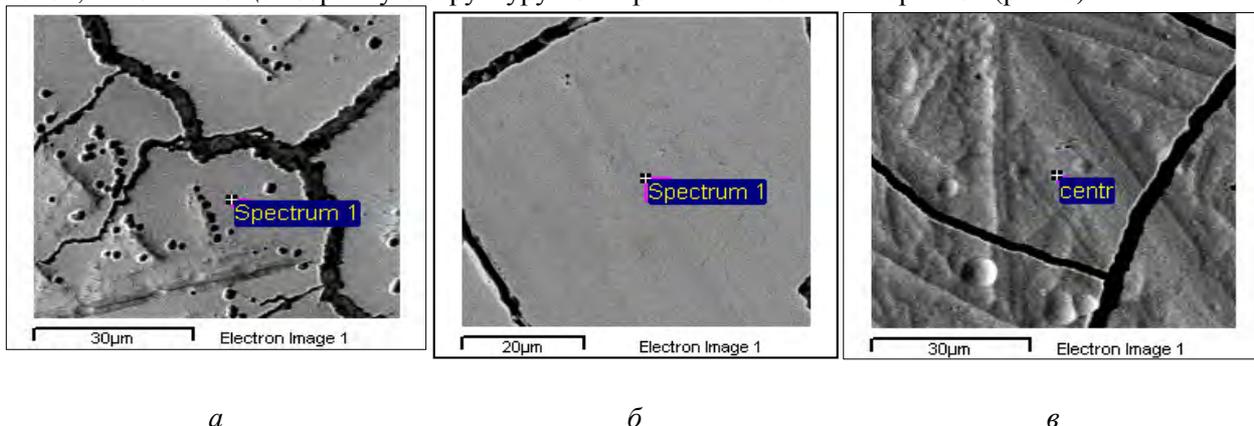


Рис. 3. Морфология поверхности, наблюдаемой в растровом электронном микроскопе, после осаждения при частоте 0,67 (а, б) и 333 Гц (в) на макро- (а, в) и микрообразцах (б)

Размеры ячеек мозаики колебались у разных образцов от 5–10 до 50–100 мкм. Аналогичная картина наблюдается и при исследовании с помощью оптического микроскопа. Очевидно, что границы между ячейками представляют собой разрывы нанесенных слоев, что свидетельствует о высокой трещиноватости получаемых покрытий.

Поверхность внутри ячеек имела различное строение. В одних случаях она была гладкой, без каких-либо неровностей (рис. 3,б), в других – наблюдались глобулы (полусферы) разного размера и разной плотности (рис. 3,а, в). Диаметр глобул менялся в пределах 1–25 мкм, а высота составляла примерно 1–6 мкм*. Также отмечались образования полуцилиндрической формы произвольной ориентации (рис. 3,в), которые представляются ориентированным скоплением полусфер. Формирование подобной микроструктуры, по всей видимости, в определенной степени вызвано рельефом поверхности медной фольги, на которую осаждалась пленка, поскольку подобная картина наблюдается и на исходной поверхности образца. Неизотропность, разноориентированность кристаллитов подложки приводит к локальным скоплениям дефектов и преимущественному росту осадка на этих участках.

После незначительного удаления поверхностного слоя покрытия его поверхность меняла свой вид. Мозаичные границы по-прежнему оставались, в то время как внутренняя поверхность претерпевала изменение (рис. 4, 5). Вершины образований полуцилиндрической формы и глобул сошлифовывались, и на поверхности оставались протяженные (рис. 4) или круглые (рис. 4,б и 5), вместо глобул – площадки. Эти микрофотографии поверхности, полученные после механического полирования, свидетельствуют, что формирующиеся глобулы не являются полыми образованиями (рис. 5).

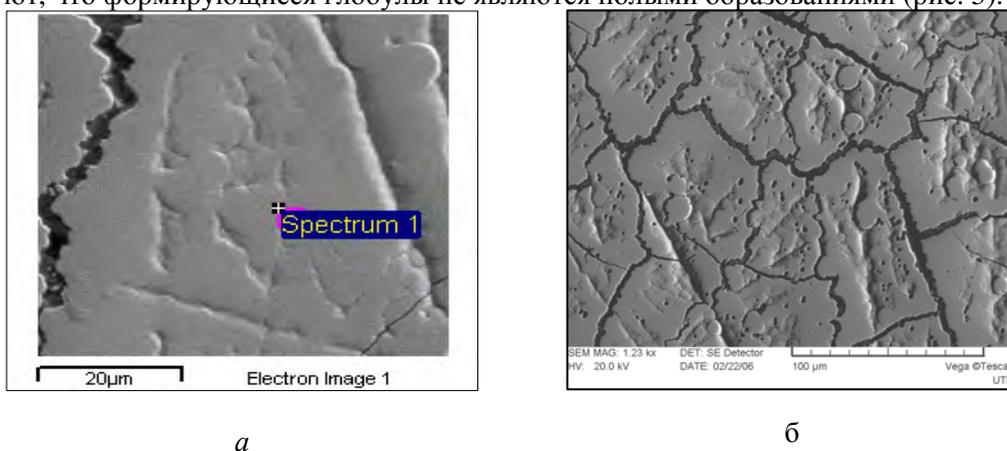


Рис. 4. Структура, выявляемая в растровом электронном микроскопе, после частичной полировки поверхности образцов, осажденных при частоте 33 (а) и 333 Гц (б) (макрообразец)

*Вероятно, это является причиной завышения толщины осадков при измерениях с применением металлографического микроскопа.

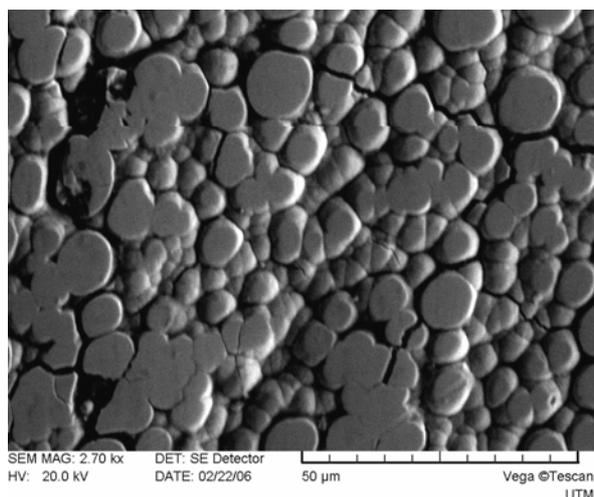


Рис. 5. Вид поверхности после частичной полировки образца с высокой плотностью глобул, полученного при осаждении с частотой импульсного тока 6,7 Гц

Из данных табл. 1 видно, что в состав получаемых осадков входит 90–95% кобальта и вольфрама, а остальная часть представляет собой “органическую” фазу. Зависимость общей концентрации углерода и кислорода в получаемых слоях от условий обработки приведена на рис. 6. Видно, что общая концентрация углерода и кислорода может достигать 36 ат. %. Кроме того, она изменяется от частоты, то есть от условий импульсной обработки.

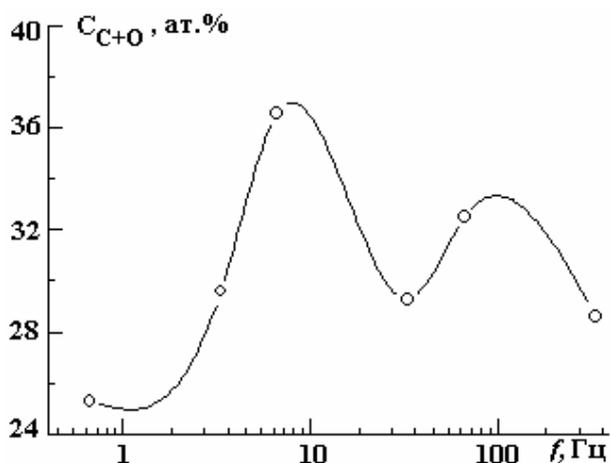


Рис. 6. Зависимость общей концентрации углерода и кислорода (“органической” фазы) в покрытии от частоты импульсного тока

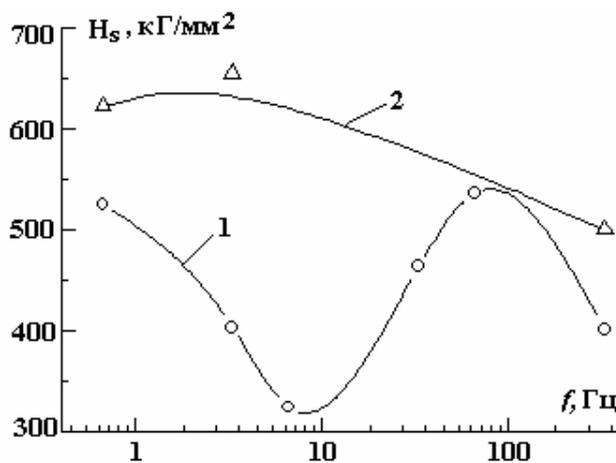


Рис. 7. Влияние частоты импульсного тока на микротвердость кобальт-вольфрамового покрытия на макро- (1) и микрообразцах (2)

О взаимосвязи состава, структуры получаемых слоев и их микромеханических свойств.

На рис. 7 представлены зависимости средних значений микротвердости (по вдавливанию) от параметров импульсного тока для двух условий осаждения: по микро- и макр вариантам. Видно, что во всех случаях значения H_v для микрообразца существенно выше. То есть прямой зависимости величины микротвердости от содержания вольфрама в сплаве нет. В то же время наблюдается ярко выраженная корреляция между концентрацией “примеси” – (C + O) и микротвердостью. Как следует из сопоставления данных для микрообразца, представленных на рис. 6 и 7, при увеличении концентрации углерода и кислорода в осадке микротвердость снижается и, наоборот, при ее снижении возрастает. Однако для самых низких значений H_v (регистрируемых, например, при $f = 6,7$ Гц) она существенно выше, чем микротвердость подложки ($H_v^{Cu} = 110$ кГ/мм²) и кобальта, и в большинстве случаев выше, чем микротвердость вольфрама и оксида кобальта, уступая лишь значениям микротвердости карбидов вольфрама (табл. 2). При этом следует подчеркнуть, что речь идет о значениях микротвердости покрытий после электроосаждения, не подвергнутых термообработке.

Видно также, что на величину H_v влияет структура электроосажденного слоя. Наименьшая микротвердость достигается, когда образуется глобулярная структура (рис. 5 и 7), но именно в этих условиях наблюдается и максимальная концентрация “органической” фазы в покрытии.

Таблица 2. Микротвердость Co и W, а также соединений на их основе [16]

Материал	Микротвердость H_v , кГ/мм ²
Co	130
W	350
Co-W	400-500
WC и W ₂ C	1700 – 1800
CoO	380

Сравнение значений H_v , определенных на одном образце при разных условиях подготовки поверхности перед измерениями (табл. 1, рис. 7), показывает, что микротвердость изменяется незначительно (на ~11% для осадков, полученных при частоте тока 0,67 Гц), что существенно меньше различий, возникающих в результате изменения условий получения покрытий.

Представленные в табл. 1, а также на рис. 2 и 6 данные соответствуют составу, определенному непосредственно после электроосаждения пленок до полировки. Определение состава поверхностного слоя после полировки может давать другие значения концентраций компонентов, что в свою очередь влияет на получаемые значения микротвердости. Это лишний раз подтверждает известное положение, что в случае аморфных электроосажденных пленок, к которым относятся и изучаемые [9, 10], состав и механические свойства могут значительно различаться, поскольку такие пленки обладают заметной неоднородностью по составу и свойствам [17].

В табл. 3 показана взаимосвязь характерных значений H_v и химического состава пленок, полученных как непосредственно после электроосаждения, так и после полировки. Видно, что снижение доли металлической фазы – кобальта и вольфрама и повышение содержания углерода и кислорода приводят к существенному снижению микротвердости. Величина микротвердости по вдавливанию почти для всех образцов выше 400 кГ/мм². Для некоторых из них $H_v > 500$ кГ/мм². Если сравним эти величины со значениями микротвердости кобальта и вольфрама (табл. 2), то заметим, что чистые металлы существенно мягче, чем их соединение (CoW). Кроме того, из литературных данных [16] следует, что соединение кобальта с кислородом (CoO) и соединение вольфрама с углеродом (WC и W₂C) соответственно в ~3 и ~5 раз тверже чистых металлов.

Таблица 3. Взаимосвязь характерной величины микротвердости и химического состава кобальт-вольфрамовых электролитических осадков

№ п/п	Твердость H_v , кГ/мм ²	Химический состав, ат. %			
		Co	W	C	O
1	650-550	65-70	5-8	15-20	8-10
2	550-500	60-67	6-8	20-30	7-20
3	470-450	58-62	3-5	25-30	7-10
4	410-400	40-60	2-5	20-30	9-30
5	325-300	25-30	2-4	~50	~20

Анализ полученных значений склерометрической микротвердости H_s (при царапании под нагрузкой) показывает: а) она существенно ниже микротвердости, определенной по вдавливанию (табл. 1, рис. 8); б) существует ярко выраженная зависимость от концентрации вольфрама в сплаве (рис. 8). Определение склерометрической микротвердости имеет существенное значение для оценки трибологических свойств поверхности, так как царапина фактически представляет собой единичный акт динамического контакта неровностей на поверхности трущихся деталей. Высокие значения склерометрической микротвердости являются признаком хороших трибологических свойств материала. Кроме того, внешний вид царапин свидетельствует об адгезионных свойствах пленки, прочности ее контакта с подложкой. Царапины на исследованных образцах имеют пластичный вид, без хрупких разрушений и отколов пленки от подложки. Этот факт указывает на хорошие адгезионные свойства полученных кобальт-вольфрамовых покрытий.

Очевидно, что именно высокая концентрация вольфрама в слое должна обеспечивать наилучшие трибологические характеристики поверхности.

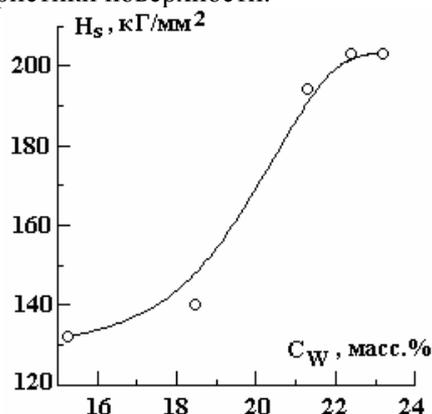


Рис. 8. Зависимость склерометрической микротвердости покрытия от концентрации вольфрама в сплаве

Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, поскольку EDX-спектроскопия показала присутствие четырех элементов (Co, W, C и O) во всех проанализированных образцах, то логично предположить, что осажденные сплавы представляют собой не просто твердый раствор Co-W, но могут включать и интерметаллические соединения (например, CoW или Co₃W), а также наряду с этим и другие возможные соединения этих четырех элементов. Такими потенциально возможными соединениями могут быть карбиды вольфрама или оксиды кобальта и вольфрама. Учитывая, что карбиды и оксиды Co и W обладают высокой твердостью (табл. 2), можем предположить, что их возможное присутствие в полученном электролитическим способом сплаве будет способствовать упрочнению получаемого покрытия.

Во-вторых, если в процессе электрохимического осаждения, наряду с твердым раствором и интерметаллическими соединениями Co-W, образуются карбиды и окислы этих элементов, то направленное получение таких соединений – перспективный путь для дальнейшего упрочнения покрытий и улучшения других механических параметров, таких как износостойкость, коррозионная стойкость и др. При этом методом регулирования состава и структуры может быть применение импульсных режимов обработки, что следует из результатов настоящей работы.

В-третьих, наблюдаемое снижение микротвердости при росте содержания “органической” фазы в осадке явится серьезным ограничением для получения слоев с требуемыми механическими свойствами.

В работе [2] показано, что за счет увеличения в сплаве концентрации W повышается твердость покрытия, но при этом заметно увеличивается его хрупкость. Проведенные нами микромеханические испытания продемонстрировали высокую пластичность отпечатков и царапин. Это свидетельствует о том, что улучшение прочностных свойств Co-W покрытий в исследованном случае не сопровождается увеличением хрупкости пленок.

Полученные в настоящей работе составы и структуры покрытий не могут рассматриваться в качестве оптимальных, ни по концентрации компонентов в сплаве, ни по их механическим свойствам. Однако обнаруженные взаимосвязи между составом, структурой и механическими свойствами могут оказаться важными для отработки режимов получения покрытий из аморфных сплавов Co-W с заданными механическими свойствами. Следовательно, дальнейшая отработка режимов (в том числе и импульсных) электролитического осаждения кобальт-вольфрамовых сплавов, содержащих оптимальную концентрацию карбидов и окислов данных металлов для создания высококачественных во всех отношениях покрытий, представляется весьма актуальной.

Заключение

В работе показана взаимосвязь импульсных условий получения электролитическим осаждением кобальт-вольфрамовых пленок на медную подложку из цитратного электролита, обычно используемого для получения аморфных сплавов, микроструктуры получаемых покрытий и их микромеханических свойств, определяемых методами микровдавливания и склерометрирования (царапанием). Установлено, что изменение условий электроосаждения (например, переход от осаждения на макрообразце к осаждению на микрообразце) приводит к существенным отклонениям как по составу слоя, так и по механическим свойствам. Показано, что состав, структура и механические свойства при одинаковой средней плотности тока (3 А/дм²) в сильной степени зависят от частоты используемого импульсного тока.

Обнаружена корреляция между содержанием в покрытиях “органической” составляющей – углерода и кислорода и микромеханическими свойствами: снижение микротвердости H_v при увеличении содержания этих компонентов. Показано наличие корреляции между склерометрической микротвердостью, отражающей трибологические свойства поверхности, и концентрацией вольфрама в осажденном слое. Результаты исследования могут послужить основой для дальнейшего совершенствования режимов и электролитов для электроосаждения, обеспечивающих требуемые механические свойства поверхности.

Авторы выражают благодарность С.А. Силкину и О.В. Тинькову за помощь при выполнении работы.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке в рамках проекта INTAS-MOLDOVA (грант INTAS 05-104-7540), а также при поддержке Национального центра материаловедения Технического университета Молдовы (грант RESC – MR – 995).

ЛИТЕРАТУРА

1. Eskin S., Berkh O., Rogalsky G., Zahavi J. Co-W – alloys for Replacement of Convectional Hard Chromium // *Plating Surface Finishing*. 1998. V. 85. P. 79.
2. Shell J.D., Rechtsteiner M. Replacement of Chromium Electroplating Using Advanced Material Technologies on Gas Turbine Engine Components // *Plating Surface Finishing*. 2000. V. 87. P. 17.
3. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // *Wear*. 2003. V. 255. P. 917.
4. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets. // *Progr. Mater. Sci*. 1999. V. 44. P. 291.
5. Maruthi B., Ramesh L., Mayanna S., Landolt D. Electrodeposition and Characterization of Co-W alloys // *Plating Surface Finishing*. 1999. V. 86. P. 85.
6. Admon U., Dariel M.P. Microstructure of Electrodeposited Co-W Thin Films // *J. Appl. Phys*. 1986. V. 56. N 6. P. 2002.
7. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants // *Materials Letters*. 2003. V. 57. P. 2558.
8. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous W alloys with Ni, Co and Fe obtained by Electrodeposition // *J. Electrochem. Soc*. 2003. V. 150. N2. P. C95.
9. Ibrahim M.A.M., Abel El Rehim S.S., Moussa S.O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // *J. Appl. Electrochem*. 2003. V. 33. P. 627.
10. Бобанова Ж. И., Петренко В. И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W: роль гидродинамических условий // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 6. С. 86.
11. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of Rich-in Tungsten Thin Films of Amorphous Co-W Alloys // *J. Appl. Electrochem*. 1996. V. 26. P. 665.
12. Landolt D., Harlot A. Microstructure and Composition of Pulse-Plated Metals and Alloys // *Surface and Coating Technology*. 2003. V. 169. P. 8.
13. Силкин С.А., Тиньков О.В., Петренко В.И., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. Электроосаждение сплавов Co-W: роль температуры // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 4. С. 11.
14. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л., 1994.
15. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроинdentирования. Кишинев: Штиинца, 1986.
16. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 296 с.
17. Иванько А.А. Твердость (справочник). Киев: Наукова думка, 1968. 125 с.

Поступила 27.02.06

Summary

Results of investigation of pulse current frequency (rectangular unipolar pulses, $i_m = 3 \text{ A/dm}^2$, porosity – 3, frequency 0,67–333 Hz, $Q = 3600 \text{ Q/dm}^2$) influence on the properties of Co-W alloys at electrochemical plating: plating rate, current efficiency, structure of received coverings and their microhardness (in microindentation and sclerometry). Correlation between the microhardness determined on quasistatic and the “organic” phase content in alloy (with the increase of general carbon and oxygen content of plated layer microhardness decreases) is shown. Sclerometric tests have shown, that microhardness increases with growth of concentration of tungsten in plated layer.

С.Б. Афанасьев, Д.С. Лавренюк, П.О. Николаев, Ю.К. Стишков

ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛЯ СКОРОСТЕЙ ЭГД-ТЕЧЕНИЙ

*Санкт-Петербургский государственный университет,
физический факультет, НОЦ «Электрофизика»,
ул. Ульяновская, д. 1, 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Россия*

Введение

Одной из основных проблем при изучении ЭГД-эффектов, в частности ЭГД-течений в слабопроводящих жидкостях, является проблема их визуализации. И связаны они в основном с трудностью выбора светоотражающих меток, используемых для визуализации ЭГД-течений при высокой чувствительности диэлектрических жидкостей к загрязнениям и посторонним веществам, вводимым в жидкость [1, 2].

Существует несколько методов визуализации ЭГД-течений [1–3]. Один из самых распространенных – метод визуализирующих включений. Он заключается в том, что в жидкость вводятся специальные видимые «метки» (частицы или пузырьки воздуха). Эти «метки» двигаются вместе с жидкостью, и по их движению можно судить о характере течения, его скорости и других параметрах. Однако этот метод накладывает на «метку» определенные ограничения и требования. Электрическая проводимость «метки» не должна сильно отличаться от проводимости исследуемой жидкости, иначе под действием электрического поля метка приобретет электрический заряд, отличный от заряда окружающей жидкости, и ее скорость может существенно отличаться от скорости течения жидкости. Различие диэлектрических характеристик взвешенных частиц и окружающей жидкости приводит к тому, что частицы будут двигаться относительно жидкости под действием электрофоретических сил. На движение взвешенных частиц могут оказывать влияние и другие эффекты и явления, связанные с различными диэлектрическими свойствами частиц и окружающей их жидкости.

Размеры меток должны быть достаточно малыми, чтобы, с одной стороны, не исказить движение самого исследуемого потока и не двигаться относительно жидкости под действием электрических и гравитационных сил, а с другой стороны, треки меток должны быть различимы на фотопленке или на мониторе компьютера. Плотность метки должна слабо отличаться от плотности жидкости. Границы метки не должны изменяться под влиянием электрического и гравитационного полей.

Эти требования существенно сужают круг веществ, которые можно использовать в качестве меток.

В лаборатории электрогидродинамики жидкости НИИ Радиофизики СПбГУ для исследования ЭГД-течений применяются мелкие газовые пузырьки. Доказано, что при малых размерах пузырьков основной причиной их движения являются именно ЭГД-течения, так как пузырьки практически не заряжаются от электродов. Исследование поведения газовых пузырьков показало, что относительная погрешность в измерении скорости ЭГД-течения, обусловленная индивидуальным движением пузырьков, не превышает 5–10%. Если газовые пузырьки вводить в жидкость при помощи капилляров, то можно регулировать размер метки; реализовать необходимую дозировку меток; вносить минимум загрязнений в жидкость; облегчать ввод и вывод меток из области наблюдения.

Экспериментальная установка

Исследование ЭГД-течений осуществляется на оригинальной установке, разработанной в СПбГУ. В течение нескольких лет конструкция установки дорабатывалась и совершенствовалась, однако ее схема остается неизменной до сих пор (рис. 1). Основные элементы установки:

- электрическая часть. Она включает в себя высоковольтный источник питания, созданный на основе генератора и умножителя напряжения. Он предназначен для создания управляемого высокого напряжения между электродами;
- блок видеоканала. Он предназначен для регистрации ЭГД-течений. ЭГД-течения записываются в компьютер при помощи видеокамеры и карты видеозахвата, одновременно они воспроизводятся на экране контрольного монитора. Течения могут сниматься также и на фотокамеру;
- блок импульсной подсветки состоит из светодиода, питаемого от специального генератора и системы линз, при помощи которых луч света фокусируется в области интереса;
- пневматический канал. Он предназначен для введения в жидкость пузырьков воздуха достаточно малого размера при помощи специального капилляра;
- экспериментальная кювета представляет собой прямоугольный сосуд из плексигласа, в который наливается исследуемая жидкость. В кювету помещается система электродов.

Компьютерная обработка результатов

В ходе экспериментов ЭГД-течения записываются на видеопленку или снимаются на фотопленку. К настоящему времени имеется ряд оригинальных программ [4, 5], которые позволяют с достаточно высокой степенью точности производить компьютерную обработку фотографий и видеопленок ЭГД-течений (для этого фильм раскладывается на отдельные полукадры). Программы работают по следующему алгоритму: выбирается отдельная линия тока, представленная на фотографии набором штрихов или точек в зависимости от длительности импульсов подсветки. Если импульс подсветки короткий, то местоположение пузырьков на отдельных полукадрах представлено «точками», если длительность импульса равна половине длительности расстояния между импульсами, то на полукадре регистрируются штрихи. Для каждой траектории с помощью кривых Безье проводится аппроксимирующая кривая. В местах пересечения этой кривой со штрихами ставятся маркирующие точки, которые несут в себе информацию о скоростных параметрах течения. По координатам маркирующих точек программа определяет компоненты скорости течения в местах расположения штрихов. Далее осуществляется аппроксимация зависимости компонент скорости от расстояния вдоль траектории, и их значения уточняются. Аналогичные действия выполняются для всех траекторий, имеющих на фотографии. После этого информация суммируется и производится аппроксимация данных о распределении скорости на всю область течения.

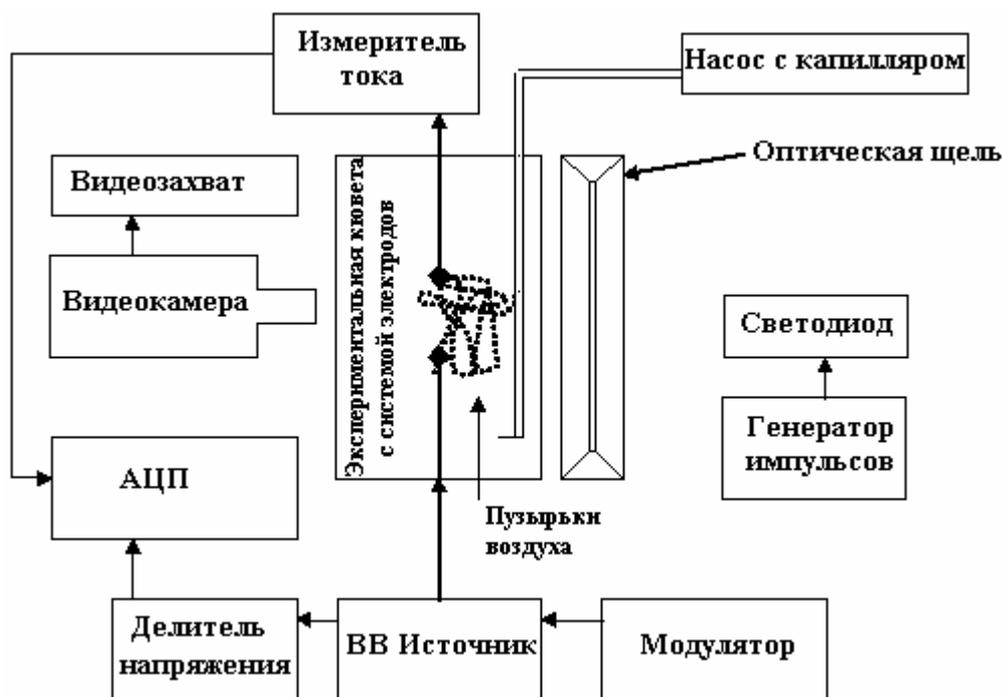


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

В работе представляется оригинальная программа **EHD-Reader**, разработанная студентами и преподавателями физического факультета, в которой используется иной подход к обработке экспериментальных данных. Его отличие от рассмотренных выше алгоритмов состоит в отказе от предварительной подготовки изображения в графическом редакторе, а также в частичной автоматизации

процесса обработки данных. Предлагаемый метод пригоден для обработки как фотографий, так и видео.

Разработанная в среде *MATLAB* программа включает в себя два модуля, один из которых обеспечивает загрузку и преобразование графических файлов, ввод координат (с элементами автоматического поиска), а также удаление неверно введенных точек (искаженных траекторий), а второй - аппроксимацию введенных данных, построение полей по отдельным точкам, графическое представление информации на экране. Используются также средства стандартных библиотек системы *MATLAB: Image Processing Toolbox, Spline Toolbox*.



Рис. 2. Основное окно программы ***EHD-Reader***

После загрузки программы (основное окно представлено на рис. 2) необходимо указать путь к директории, содержащей раскадровку видеофрагмента с записью эксперимента по исследованию ЭГД-течения (*File\Загрузить изображение*), при этом в окне отобразится первый кадр исследуемой последовательности.

При подготовке видеofilма для обработки траекторий выбранный фрагмент фильма раскладывается в последовательность кадров, которые сохраняются как отдельные пронумерованные графические файлы (рис. 3).

Обработка траекторий

Процесс обработки одной траектории состоит в следующем. Положение штриха выбранной траектории в текущем кадре указывается с помощью «мыши» и фиксируется нажатием кнопки "Установить точку". Координаты курсора в момент нажатия на клавишу считываются и передаются в функцию, которая определяет самый яркий пиксель вблизи указанной точки, производит бинаризацию по заданному уровню, выделяет объект, содержащий этот пиксель, и возвращает координаты центра этого объекта. Работа с графическими объектами ведется с использованием средств библиотеки *Image Processing Toolbox*. Функция увеличения (*Edit\Zoom*) также позволяет повысить точность ввода.



1-й кадр (ручная обработка) 2-й кадр (ручная обработка) 3-й кадр (ручная обработка)

Рис. 3. Введение координат визуализирующих частиц (выделено белым овалом)

После ручного ввода координат трех объектов (рис. 3) координаты последующих могут быть найдены автоматически, для этого необходимо установить «флажок» *Параметры\Автопоиск*. По

трем последним точкам траектории строится аппроксимационная парабола, и вблизи нее ищется новый объект. В случае неудовлетворительной работы автоматического поиска имеется возможность удалить введенную ранее точку или целую траекторию (кнопки "Удалить точку" и "Удалить траекторию"), а также ввести координаты вручную описанным выше способом. В результате получаем обработанную траекторию (рис. 4).

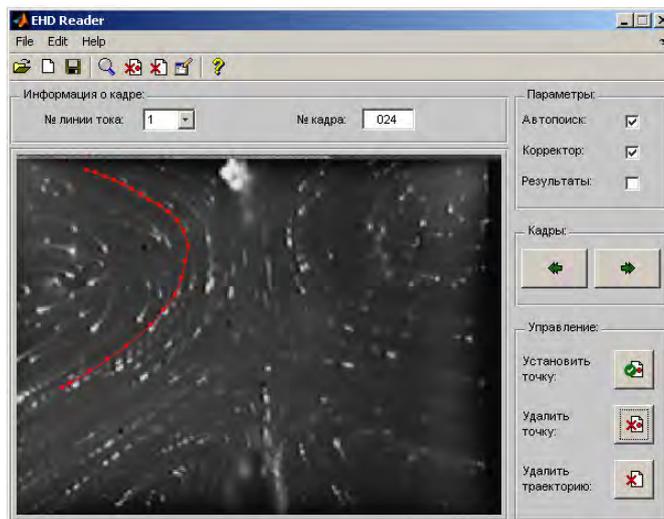


Рис. 4. Выделение одной траектории ЭГД-течения

Параметры

В программе размеры изображения представлены в пикселях, что делает обработанные данные неинформативными. Для перехода в процессе обработки к реальным размерам предусмотрено диалоговое окно "Параметры" (рис. 5), вызываемое соответствующей кнопкой либо из панели инструментов, либо из вкладки *Edit* главного меню.

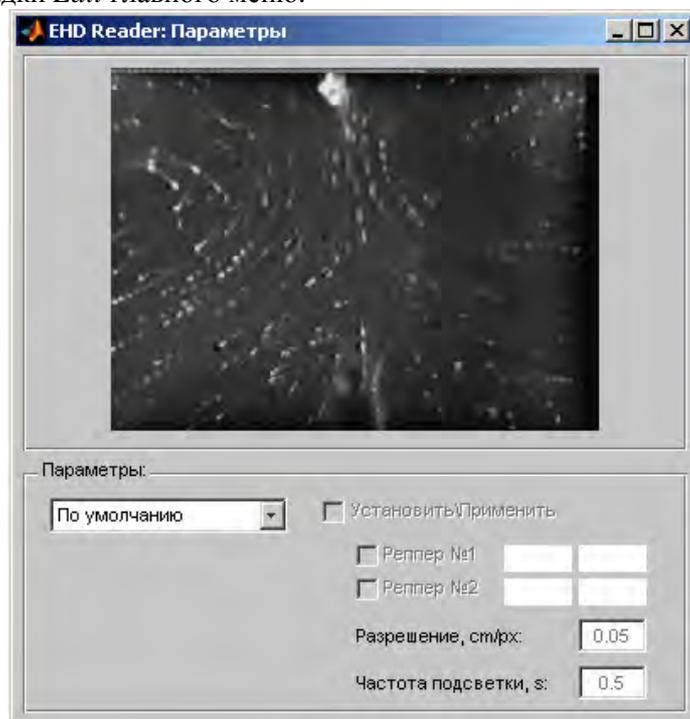


Рис. 5. Окно задания параметров ЭГД-течения

Рорир меню предлагает три варианта задачи параметров:

- 1) значения по умолчанию: данные числа "защиты" в программе и являются наиболее употребляемыми;
- 2) предыдущая сессия: устанавливаются значения параметров, использованных последним пользователем во время сеанса работы с программой;
- 3) новые значения: параметры задаются вручную. Остановимся на этом пункте более подробно.

Задание параметров вручную

Основная задача, которая ставится перед пользователем, – указать программе разрешение, т.е. значение, измеряемое в [см/пикс.], определяющее количество сантиметров, приходящихся на один пиксель изображения. Выполняется это следующим образом: включаем «флажок» *Установить\Применить* (рис. 6), после чего курсор приобретает форму креста, и указываем на изображении местоположение реперных точек (ими может быть любая пара объектов).

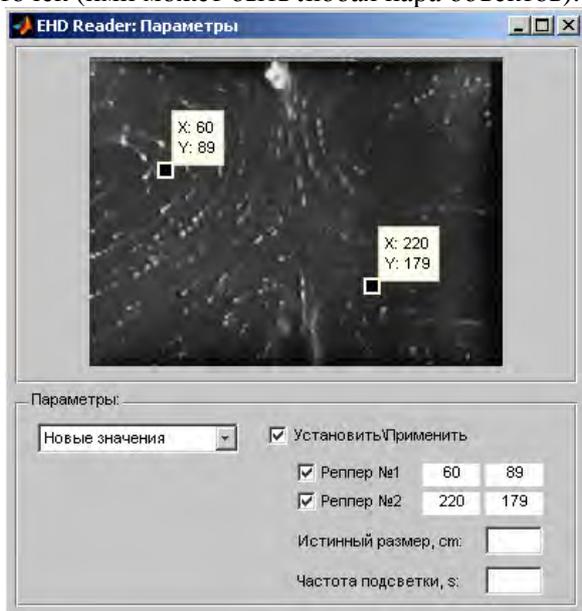


Рис. 6. Задание параметров ЭГД-течения "вручную"

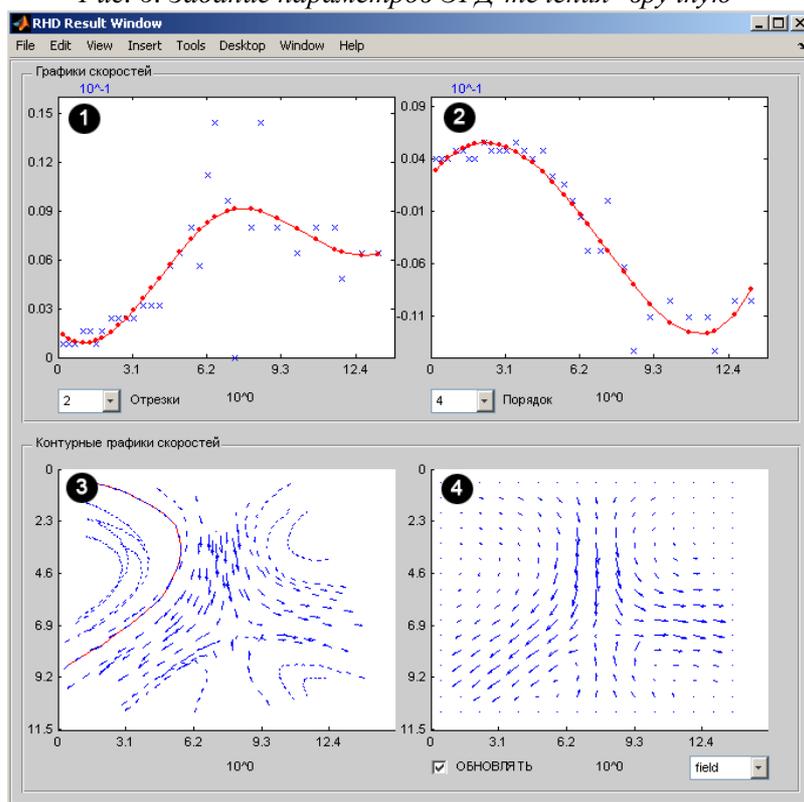


Рис. 7. Окно Результаты программы *EHD-Reader*

После того как координаты реперных точек определены, в строке *Истинный размер* задается значение реального расстояния между этими точками, измеренное в сантиметрах.

Еще одним необходимым параметром является *Частота подсветки* – то есть время между двумя соседними кадрами. Эта величина задается в секундах.

После того как параметры будут определены, следует снять «флажок» *Установить\Применить*, иначе изменения не вступят в силу. Сохранение параметров произойдет после закрытия окна, после чего они будут доступны в пункте *Предыдущая сессия*.

Результаты

После того как интересующие линии тока обработаны, в окне *Результаты* (рис. 7) можно проанализировать полученные данные. Окно состоит из двух частей, на которых изображены соответственно:

- 1) график X-й составляющей скорости от абсциссы;
- 2) график Y-й составляющей скорости от ординаты;
- 3) векторный график поля скоростей с выделенным треком;
- 4) окно с контурными графиками полей скорости.

Более подробная информация о выводимых графиках приведена в соответствующих разделах справки программы.

Компоненты скорости

В результате обработки фотографий значения компонент скорости "меток" становятся известными (рис. 8). Правда, эти значения определены лишь в дискретные моменты времени. Для того чтобы построить зависимость скорости частицы от ее положения в межэлектродном промежутке, осуществляется аппроксимация полученных данных сплайнами по методу наименьших квадратов.

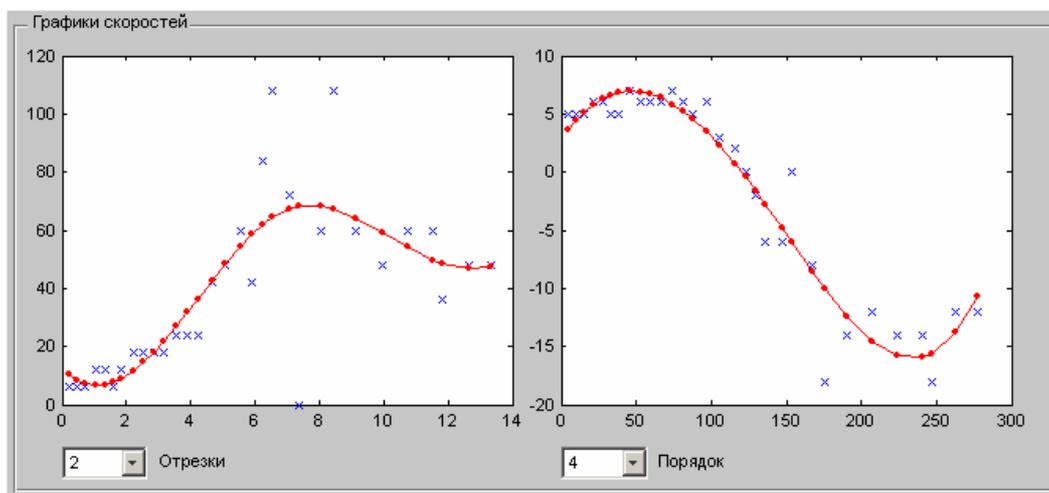


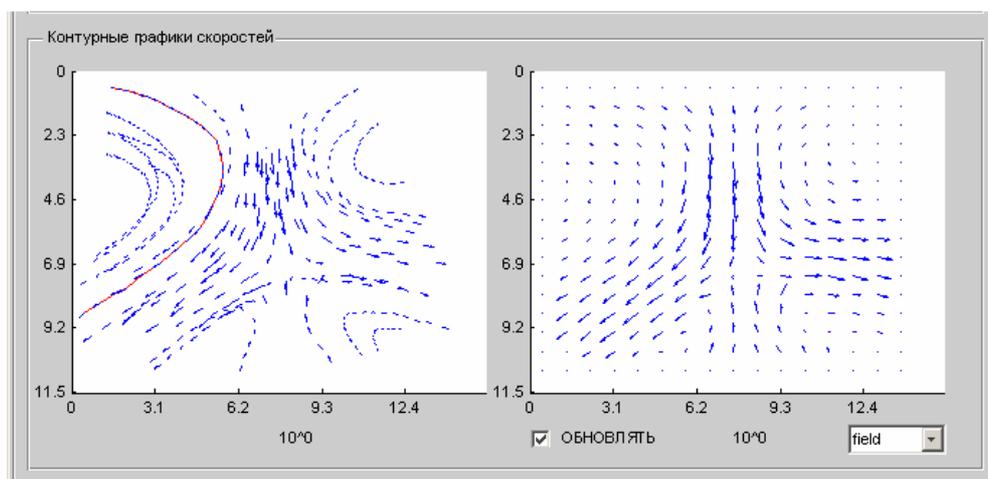
Рис. 8. Значения X-й и Y-й компонент скорости частицы вдоль выбранной траектории

При этом параметр «*Отрезки*» отвечает за количество отрезков аппроксимирующего сплайна, а значение параметра «*Порядок*» – за порядок аппроксимирующего сплайна.

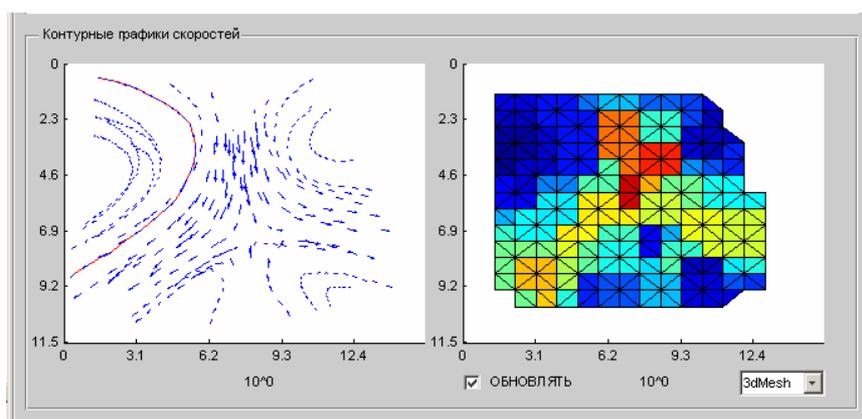
Представление результатов обработки данных эксперимента

После того как каждая из интересующих линий тока обработана в отдельности, можно построить общую картину ЭГД-течения. В разделе «*Контурные графики*» предлагается построить различные виды представления исследованного поля скоростей (рис. 9).

- 1) векторное поле скоростей (*field*);



- 2) 3D сетка (*3dMesh*) – представление в виде цветовой гаммы;



3) контурный график (*Contour*) скоростей – представление в виде уровней скорости. Кликнув “мышью” на интересующую вас точку, вы получите ее координаты и модуль скорости.

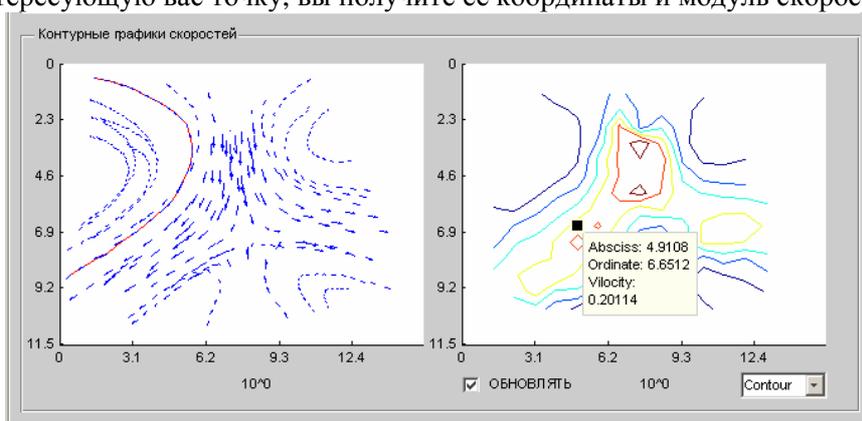


Рис. 9. Контурные графики поля скоростей ЭГД-течения, представленные в виде:

1 – векторного поля; 2–3D-сетки; 3 – контурного графика

Таким образом, можем с помощью представленной программы строить поле скоростей ЭГД-течения, которое наблюдается в эксперименте. Результаты обработки представляются в любом из трех (рис.9) видов, а также используются для дальнейшей обработки и определения скорости в произвольной точке межэлектродного пространства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* // Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках Л., 1989.
2. *Стишков Ю.К.* Основные этапы развития электродинамики в НИИРФ СПбГУ // Сб. докл. “Проблемы дифракции и распространения волн”. Изд. СПбГУ, 2000. № 28. С. 229.
3. *Sekino Y., Ohyama R.-I., Kaneko K.* Measurements of unsteady EHD flow from injection charges on free surfaces by particle report image velocimetry // Ann. Rep. Conference electrical insulation and dielectric phenomena, Atlanta, OMNIPRESS, USA, 1998.
4. *Павлейно М.А., Стишков Ю.К.* Компьютерная обработка экспериментов в электрогидродинамике // Сб. докл. VI Международной научной конференции по современным проблемам электрофизики и электрогидродинамики жидкостей. 2000. С. 4–9.
5. *Буянов А.В., Павлейно М.А., Стишков Ю.К.* Влияние внешних условий на основные характеристики ЭГД-течений // Сб. докл. VI Международной научной конференции по современным проблемам электрофизики и электрогидродинамики жидкостей. 2000. С. 87–92.

Поступила 30.10.06

Summary

An original program for computer assisted processing of velocity field of EHD flows, observed in experiments, is presented. The program was developed by the students and lecturers of Physics Department of Saint–Petersburg State University. It uses processing of experimental data without preliminary treatment of image in graphical editor as well as partial automatisation of the process of data processing. Proposed method can be used for processing of pictures as well as video.

О РАСПРЕДЕЛЕНИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В НЕКОТОРЫХ ТИПАХ СТАЦИОНАРНЫХ СЛАБОИОНИЗОВАННЫХ СТРУЙ

*Институт теплофизики экстремальных состояний РАН,
ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 125412, Россия*

Теоретические модели образования и переноса объемного заряда при термоионизации (термодиссоциации) покоящихся и движущихся слабопроводящих сред (в том числе и в электрическом поле), описываемые в настоящей работе, являются естественным развитием моделей публикаций [1, 2] на случаи неизотермических процессов. По-прежнему считаем, что термоионизация (термодиссоциация) происходит по законам классической статистики и кинетики Аррениуса-Больцмана-Гиббса и скорость такой ионизации (диссоциации) в единицу времени в единице объема $W_{D,I}$ удовлетворяет известному уравнению статистической физики (механики):

$$\frac{\partial W_d}{W_d \partial T} = \frac{u_a}{k_B T^2}, \quad \frac{\partial W_{li}}{W_l \partial T} = \frac{u_i^A - u_e^B}{k_B T^2}. \quad (1)$$

В (1) k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, u_i^A – потенциал ионизации атома A в молекуле среды с ковалентными химическими связями, u_a – энергия активации молекул сред с ионными связями. В случае диссоциации аналог уравнения (1) для константы такого процесса, вводимой в настоящей статье далее, наряду с константой ионизации выписан в [3] (в [3] исследуется самодиссоциация очищенных от примесей слабопроводящих сред и влияние на нее сильного электрического поля, а в качестве примера такой среды рассматривается широко используемый в практике гептан). При наличии примесей*, как правило, увеличивающих природную проводимость очищенной среды σ_0 , для расчета $u_{a,i}$ следует учитывать их характеристики, влияющие на термоионизацию (термодиссоциацию). Для применения такой статистической кинетики со средством ковалентного атома B к электрону u_e наряду с использованием близких к широко применяемому в статистической физике (механике) уравнений (1) нами постулируется и достаточно известная гипотеза о линейной зависимости объемной скорости образования ионов $W_{D,I} = W_{D,I}(n_a, n_p)$ от концентрации нейтральных молекул n_a (при учете и ее монотонно возрастающих зависимостей от модуля E , ограниченного модулем поля электрического пробоя, а также от достаточно малой величины концентрации, возможно, имеющихся в рассматриваемой среде примесей n_p , до ее очистки) с соответствующим коэффициентом пропорциональности K :

$$W_{D,I}(n_a, n_p, T, \left| \vec{E} \right|) = K_{D,I}(n_p, T, \left| \vec{E} \right|) n_a ;$$

$$K_{D,I}(n_p, T, \left| \vec{E} \right|) = K_{D,I}(n_p, T, 0) \Psi(\left| \vec{E} \right|, T) / \Psi(0, T); \quad (2)$$

© Апфельбаум М.С., Электронная обработка материалов, 2007, № 1, С. 31–46.

* В частности, по данным [4], определяемая по вольт-амперным характеристикам величина низковольтной проводимости очищенного трансформаторного масла на порядок ниже проводимости такого же неочищенного масла. Для ее усиления в среду нередко специально вводят [5] легкоионизируемые присадки (примеси). В настоящей работе рассматриваются ионизация молекул АВ с ковалентными связями типа $2AB \rightarrow A^+B + AB^-$, а также диссоциация молекул с ионными связями типа $AB \rightarrow A^+ + B^-$. При ионизации рассматриваются среды с молекулами, состоящими из атомов A (типа азота в воздухе) с достаточно низким потенциалом ионизации и атомов B (типа кислорода в воздухе) с достаточно высокой энергией сродства к электрону.

$$\Psi(|\vec{E}|, T) > 1, T > T_0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial T} > 0, \quad n_{\pm} \ll n_a \quad (3)$$

математически замыкающего дифференциальные уравнения теоретических моделей предыдущих работ, например [1, 2]. Считаем, что для рассматриваемых сред справедливо и аналогичное алгебраическое неравенство

$$n_p \ll n_a. \quad (4)$$

Тогда $n_a = \frac{\rho_a}{m_a} \approx \frac{\rho}{m_a}$, то есть плотность ρ смеси в целом приближенно можно считать равной

плотности нейтральной компоненты молекулярной среды-носителя ρ_a . Здесь m_a – масса нейтральной частицы. Из интегрирования (1) следует, что

$$\left\{ \begin{aligned} W_d &= C_d \exp\left(-\frac{u_a}{k_b T}\right); \end{aligned} \right. \quad (5A)$$

$$\left\{ \begin{aligned} W_I &= C_I \exp\left(\frac{u_e^B - u_i^A}{k_b T}\right). \end{aligned} \right. \quad (5B)$$

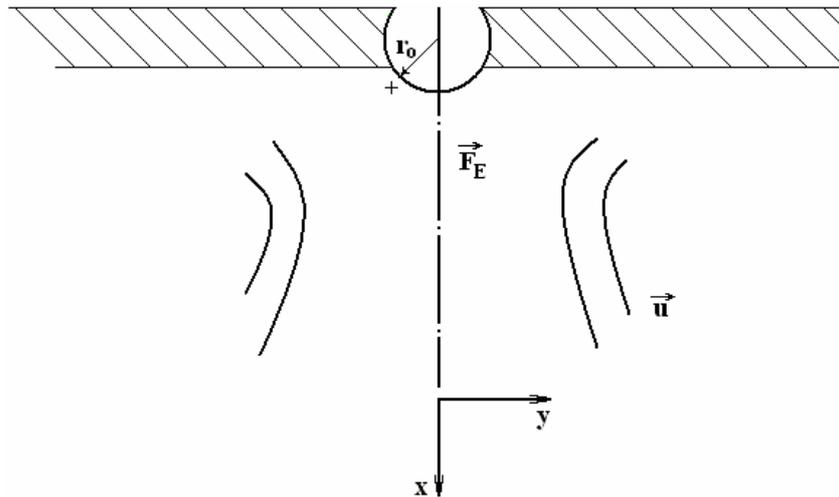


Рис. 1. Простейшая схема электрического ветра (течений слабопроводящих сред в сильном электрическом поле)

Для увеличения модуля скоростей течений слабопроводящих жидких сред в сильном электрическом внешнем поле (рис. 1) вводят примеси иного состава, чем указанные в [5]. Такие примеси усиливают приэлектродные ионизационные электрофизические или электрохимические эффекты, описанные, например, в [6] (как в однородном, так и в неоднородном сильном приложенном электрическом поле), отчего и течения рассматриваемых сред в таких полях становятся более интенсивными. В настоящей работе среды со специально вводимыми примесями не рассматриваются. При этом наряду с очищенными средами исследуются только среды с заранее имеющимися примесями. Коэффициент пропорциональности в линейной зависимости (2) скорости образования простых и сложных (в зависимости от молекулярного состава рассматриваемой среды) ионов от концентрации нейтральных частиц, известный в физико-химической литературе как константа ионизации (диссоциации), считается растущим с ростом температуры и модуля напряженности макроскопического электрического поля \vec{E} , что учтено при математической записи (2). В общем случае такое поле следует считать электромагнитным, но, как показано в [7], в слабопроводящих (слабоионизованных) средах влияние индуцированных магнитных полей на исследуемые электрогидродинамические явления мало, а приложенные магнитные поля от внешнего источника в настоящей работе не рассматриваются. При этом для теоретического моделирования и расчетов электрогидродинамических характеристик достаточно использовать приближение электрогидродинамики [8], при котором система уравнений Максвелла для макроскопического магнитного поля отщепляется от основной системы уравнений и может во-

обще не рассматриваться. То же самое касается и уравнения для изменения малой по сравнению с концентрацией молекул среды-носителя концентрации примесей. Но в отличие от магнитного поля, слабо влияющего на исследуемые процессы в рассматриваемых поляризующихся, но не намагничивающихся средах, примеси, как уже указывалось выше, влияют на их проводимость. Поэтому отметим, что возможные типы уравнений для их объемной концентрации близки к выписываемым здесь уравнениям для таких же концентраций заряженных компонент. Последние уравнения приводятся далее, где также будут указаны возможные типы уравнений для примесей. Для напряженности искомого электрического поля макроскопические уравнения Максвелла при постоянной относительной диэлектрической проницаемости рассматриваемых сред ε_r выписываются в стандартной форме:

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{E} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0}; \\ \vec{E} = -\nabla \varphi. \end{cases} \quad (6)$$

Система уравнений (6) сводится к одному скалярному уравнению Пуассона второго порядка для потенциала макроскопического электрического поля φ . Методы решения краевых задач для такого уравнения с явно зависящей от пространственных координат правой частью широко описаны в литературе. Но в случае предпробойных процессов правая часть этого уравнения зависит от распределения электрического поля, поэтому наряду с уравнением Пуассона следует решать и другие уравнения, выписываемые ниже. В уравнениях (6) $q = (n_+ - n_-) Ze_0$ – плотность объемного заряда, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума в системе единиц СИ. В отсутствие приложенного сильного электрического поля или до нагрева рассматриваемые среды (за пределами диффузионных слоев у их границ) электронейтральны. Их низковольтная проводимость σ_0 при постоянной температуре до нагрева T_0 обусловлена наличием в объеме сред концентраций $n_{0+} = n_{0-} = n_0$ зарядов разных знаков, равных по величине. Квазинейтральный фон положительно и отрицательно заряженных частиц может образовываться в среде, не меняющей в целом своего состава, в соответствии с (1) ввиду объемных термоионизационных (термодиссоциативных) эффектов, усиливающихся в предпробойных электрических полях, а также при нагреве или частичном горении рассматриваемых сред. Это приводит, согласно, например, [1, 7], к образованию объемного заряда при неоднородном распределении электрических полей и температур в рассматриваемых вязких и достаточно плотных средах, в которых подвижности от модуля напряженности электрического поля практически не зависят, в отличие от случая разреженных газов. Кроме того, такой заряд, например по [6], может образовываться и у границ рассматриваемых сред с высоковольтными электродами. Возможны также исследования об образовании такого заряда на других границах с твердыми, жидкими или газообразными средами. В случае движущихся (в том числе и в сильном электрическом поле) рассматриваемых сред гидродинамический (газодинамический) перенос образующегося объемного заряда влияет на его распределение в пространстве. Такое влияние в объеме движущейся среды исследовалось нами ранее, например в [2], а также будет описано ниже в настоящей статье, в то время как газодинамический перенос такого заряда у границ рассматриваемых сред в условиях их возможных пробоев описывался, например, в [5]. Величина σ_0 определяется теоретически из условий ионизационного (диссоциативного) равновесия, обусловленных ионизацией (диссоциацией) молекул жидкости (газа) с близкой по величине рекомбинацией заряженных частиц. Скорость объемной ионизации (диссоциации) при этом определяется по (2), а скорость рекомбинации можно считать пропорциональной ионным концентрациям n_{\pm} с коэффициентом пропорциональности K_r . Экспериментально такую проводимость можно определить по линейному участку вольт-амперных характеристик, наблюдаемому для рассматриваемых сред только в слабых полях. Ее можно найти также в справочной литературе или рассчитать методами физической кинетики.

Зависимость коэффициента или константы рекомбинации K_r от ионных подвижностей b_{\pm} зарядов можно определять простым соотношением Ланжевена-Онзагера [9]:

$$K_r = \frac{(b_+ + b_-)Ze_0}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (7A)$$

Положительные и отрицательные свободные (в случае диссоциации, по Бьерруму [9]) ионы при этом для простоты предполагаются зарядами равной величины или кратности (валентности) Z . Поэтому здесь и в дальнейшем e_0 по величине равно заряду протона. С увеличением кратности (ва-

лентности) заряда иона для его вычисления e_0 следует умножить на соответствующую величину. Формула (7А) получена при условии пропорциональности скорости движения зарядов, обусловленного электрическим полем $\vec{v}_{\pm E}$ и его напряженности (макроскопической) \vec{E} , при котором ионная подвижность является соответствующим коэффициентом пропорциональности. Наряду с такими скоростями зарядов следует учитывать их скорость, обусловленную молекулярно-ионной диффузией, по закону Фика [9] $\vec{v}_{\pm E} = \frac{D_{\pm} \nabla n_{\pm}}{n_{\pm}}$, а также скорость гидродинамического переноса \vec{u} . При условиях (3) и (4) эту скорость можно считать близкой к скорости среды. Коэффициенты ионной диффузии D_{\pm} связаны при плазменной идеальности с их подвижностями b_{\pm} известным соотношением Нернста–Таунсенда–Эйнштейна:

$$D_{\pm} = \frac{k_B T}{Ze_0} b_{\pm}. \quad (7B)$$

Тогда скорости движения элементарных объемов заряженных компонент

$$\vec{u}_{\pm} = \vec{u} \pm b_{\pm} \vec{E} - \frac{k_B T b_{\pm}}{Ze_0} \frac{\nabla n_{\pm}}{n_{\pm}}. \quad (8)$$

Наряду с приближением Фика (8) для определения макроскопических скоростей компонент среды могут использоваться и другие модели. Так, для определения \vec{u} (скорости нейтральной компоненты) наиболее часто с учетом вязкости используются при условиях (3) и (4) уравнения Навье–Стокса [10]:

$$\begin{cases} \rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \nabla \vec{u} \right) = -\nabla p + \rho \nu \Delta \vec{u} + \rho \vec{g} + q \vec{E} + \frac{(\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \nabla (\vec{E}^2)}{2}; \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0. \end{cases} \quad (9)$$

В (9) p, ν – соответственно давление и кинематическая вязкость нейтральной компоненты среды, близкие при условиях (3) и (4) к соответствующим характеристикам самой среды; t – время; \vec{g} – ускорение свободного падения.

Выражение для объемной плотности сил электрического поля в (9) в случае постоянной ϵ_r выписывается в соответствии с [11]. Для несжимаемых сред второе уравнение в (9), являющееся следствием закона сохранения массы, упрощается, потому что для таких сред выполняется условие постоянства плотности $\rho = \rho_0$ в случае изотермических режимов. Кроме того, в настоящей работе ввиду малости концентрации, возможно, имеющих неочищенных примесей n_p (по сравнению с концентрацией нейтральных молекул среды-носителя) соответствующие дифференциальные уравнения в частных производных, используемые, например, в [12], для определения ее пространственно-временных распределений не исследуются. Такие дифференциальные уравнения с соответствующими начальными и граничными условиями можно качественно исследовать или количественно решать после решения отщепленных от них электрогидродинамических уравнений для плотности, скорости, давления и температуры среды-носителя, плотностей заряженных компонент и потенциала электрического поля. При этом можно отметить, что для широкого класса дисперсионных сред распределение концентрации примесей удовлетворяет известному уравнению конвективной диффузии. В ряде работ, например в [12], для определения n_p выписывается уравнение такой диффузии в приближении Фика, используемом здесь для ионных компонент. Вне диффузионных слоев у границ рассматриваемых сред будем использовать постоянное во времени и в пространстве частное решение такого уравнения, считая, что величина концентрации примесей до наложения сильного электрического поля или нагрева среды выравнивается со временем их диффузией и влияет на проводимость в соответствии с (1). Причем в диссоциативном случае могут быть как среды с самодиссоциацией [3], так и с диссоциацией примесей (типа слабых электролитов), рассматриваемых, например в [9]. При этом слабоэлектролитический изотермический случай с диссоциацией только примесных молекул теоретически исследуется аналогично случаю диссоциации (ионизации) нейтральных молекул среды-носителя (а именно в функциональных зависимостях (2) концентрационные аргументы нейтралов среды-носителя и примесей следует поменять местами, как и в последующих выписываемых здесь

формулах). Неизотермический случай зарядообразования в настоящей работе рассматривается только при линейной зависимости скорости ионизации (диссоциации) нейтральных молекул среды-носителя от их концентрации.

Уравнения неразрывности для заряженных компонент с учетом (8) и диффузионного закона Фика выписываются следующим образом [13]:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + \text{div}[n_{\pm}(\vec{u} \pm b_{\pm}\vec{E}) - \frac{k_B T b_{\pm}}{Ze_0} \nabla n_{\pm}] = K_{D,I}(n_p, T, |\vec{E}|)n_a - K_r n_+ n_- \quad (10)$$

При выводе этих уравнений в векторной форме, например в [13], используются правила дифференцирования поля вектора, меняющегося по времени в движущемся объеме сплошной среды (вопрос о корректности приближения сплошной среды со слабой степенью ионизации (диссоциации) для ее заряженных компонент здесь не рассматривается). В изотермических условиях, а также при условии малости концентрации примесей (4) и постоянной плотности $\rho = \rho_0$ система уравнений (10) вместе с уравнениями (6) и (9) становится математически замкнутой. При условиях $\vec{E} = 0$, $T = T_0$ величину $K_{D,I}$ можно определить по σ_0 , где σ_0 – проводимость при этих условиях. А именно из равенства $W_{D,I} = W_r$ в отсутствие нагрева и сильного приложенного электрического поля (вне пограничных слоев у границ рассматриваемой области, где может играть роль диффузия):

$$C_I = \frac{\sigma_0^2 \exp\left[\frac{u_e - u_i(0)}{k_B T_0}\right]}{Z \varepsilon_r \varepsilon_0 e_0 (b_+ + b_-) \rho_0}, \quad C_D = \frac{\sigma_0^2 \exp\left[\frac{u_i(0)}{k_B T_0}\right]}{Z \varepsilon_r \varepsilon_0 e_0 (b_+ + b_-) \rho_0}, \quad u_{a,i} = u_{a,i}(|\vec{E}|)$$

$$K_{D,I}(n_p, T_0, 0) = \frac{\sigma_0^2 n_a}{Z \varepsilon_r \varepsilon_0 e_0 (b_+ + b_-) \rho_0} \quad (11)$$

При получении (11) использованы уравнения (5), известные в физико-химической литературе как уравнения Аррениусовского типа, а также соотношение Ланжевена–Онзагера (7А). Кроме того, Онзагер в [9] обосновал эффект влияния сильного электрического поля на константу диссоциации K_D для «рыхлых» ионных пар и показал, что такое поле не влияет на коэффициент их рекомбинации. Влияние электрического поля на величину K_D можно описать* при условии влияния \vec{E} только на u_i (модель Френкеля-Пламли [3, 14] для случая ионной проводимости). При этом как в модели Онзагера [9], так и в используемой здесь модели Френкеля для ионизации [14] или Пламли для диссоциации [3] применяются классическая статистика и кинетика Аррениуса - Больцмана - Гиббса [15]. В теории Онзагера [9] переход к макроскопическим величинам осуществляется после получения решения уравнения типа уравнения Больцмана [8, 15] для функции распределения ансамбля образующихся при диссоциации свободных зарядов в приложенном электрическом поле, а не после решения достаточно простого уравнения (1).

Для замыкания математически дифференциальных уравнений (9)–(11) в случае нагрева или частичного горения рассматриваемых сред следует записывать дифференциальное уравнение притока тепла и алгебраическое уравнение состояния:

$$\rho = \rho(p, T) \quad (12)$$

* Снижение потенциала ионизации ΔU_i электрическим полем по [14] определяется простой формулой:

$$\Delta U_i = \int_{r_M}^{\infty} \frac{e_0^2 dr}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r^2}. \text{ Здесь } r_M \text{ – максимум потенциального барьера при кулоновском притяжении ядер и}$$

электронов в поле. При этом $\frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_M^2} = e_0 |\vec{E}|$ (изменение работы выхода по [18] и энергии ионной связи молекулы u_a с зарядом частиц $|e| = Ze_0$ по [3] рассчитывается аналогично). При учете работы электрического поля величину такого снижения согласно [3, 14, 18] следует удвоить. Нами дополнительно предполагается, что на сродство к электрону сильное электрическое поле не влияет, как и по [9], на коэффициент рекомбинации.

Для идеального и совершенного газа функция (12) записывается в виде [13]

$$p = \rho k_B T / m_a, \quad (13A)$$

а для несжимаемой в изотермических условиях жидкости (в приближении Буссинеска) – в виде [12]

$$\rho = \rho_0 [1 - \gamma(T - T_0)]. \quad (13B)$$

Уравнение притока тепла с учетом джоулева нагрева для температуры T записывается без учета энергетического вклада, обусловленного поляризацией, вязкостью и химическими реакциями, следующим образом:

$$\rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = \text{div}(\lambda(T) \nabla T) + \sigma \vec{E}^2. \quad (14)$$

В уравнении (13B) удельный коэффициент теплового расширения считается постоянным. В уравнении (14) теплоемкость при постоянном удельном объеме для идеального газа и несжимаемой жидкости тоже является величиной постоянной. Теплопроводность же предполагается, например, в случае идеального газа с уравнением состояния (13A), зависящей от температуры линейно. Для несжимаемых в изотермических условиях сред с уравнением состояния (13B) ее можно считать слабо зависящей от T . Уравнения термогазодинамики без учета термоионизации (термодиссоциации) рассматриваемых сред и образования объемного заряда обычно всеми авторами записываются традиционно, как и уравнения Максвелла для макроскопического электрического поля. Уравнения термоэлектродинамики типа (10) разными авторами в учебно-научной литературе записываются по-разному. Так, вместо уравнений с диффузией (10) можно и для ионных концентраций n_{\pm} выписывать уравнения сохранения импульса типа (9) в виде

$$\rho_{\pm} \vec{a}_{\pm} = -\nabla p_{\pm} + \vec{f}_{\pm}. \quad (15)$$

В (15) ρ_{\pm} – плотности, \vec{a}_{\pm} – кинематические ускорения физически бесконечно малых объемов заряженных компонент смеси, а p и \vec{f}_{\pm} – давления и объемные плотности внешних сил, действующих на эти объемы. Причем при анализе математических зависимостей плотностей результирующих внешних сил могут по свойствам ионов учитываться или не учитываться силы, обусловленные их вязкостью. В приближении Фика [15–18] вязкость для заряженных компонент в отличие от нейтральной компоненты при условии (3) не учитывается, но следует учитывать их образование, например по [2, 19]. Выписываемые макроскопические уравнения (15) могут быть получены не только описываемыми, например в [10, 13], методами механики сплошных сред, но и из микроскопических при определении соответствующих моментов от кинетического уравнения Больцмана для функций распределения микрочастиц [8, 15]. При выводе выражений для плотностей сил \vec{f}_{\pm} может быть также учтено влияние на эти силы столкновений между заряженными и нейтральными компонентами, которое нередко исследуется в физике неидеальной, частично ионизованной плазмы [20]. Так, в [21] макроскопические уравнения импульсов для заряженных компонент выписаны в виде

$$\begin{cases} \rho_{\pm} \vec{a}_{\pm} = -\nabla p_{\pm} + n_{\pm} Z e_0 \vec{E} + \alpha_{\pm} n_{\pm} (\vec{u} - \vec{u}_{\pm}), \\ p_{\pm} = n_{\pm} k_B T. \end{cases} \quad (16)$$

В (16) α_{\pm} – константы, получаемые по характеристикам столкновений заряженных компонент с нейтральными молекулами. Кроме того, уравнения состояния для ионных компонент в (16) выписаны в приближении (13A) идеального ионного газа. При переходе к неидеальному ионному газу эти уравнения с учетом столкновений заряженных компонент и между собой могут стать более сложными. Чаще вместо (16) используются уравнения для импульсов или их потоков, либо в приближении Фика, либо по Эйлеру (без учета вязкости) вместе с соответствующими массовыми уравнениями неразрывности, выписанными выше. Уравнения (16) для ионных компонент частично близки и к той, и к другой модели. Так, в (16) есть все члены, что и в импульсном уравнении, с внешними силами (кроме сил вязкого трения). Именно такое приближение называется уравнениями Эйлера для невязкого газа. В отличие от уравнений Эйлера или (с учетом вязкости) Навье-Стокса, уравнения (16) со-

держат член, в котором учитываются столкновения незаряженных и заряженных компонент, с пропорциональным относительным скоростям количественным эффектом. Для решения задач о характеристиках нагреваемых до температур низкотемпературной плазмы газодинамических струй в [21] предполагается локальное термодинамическое равновесие в них.

При этом $\vec{a}_{\pm} = 0$, и из (16) получаются диффузионные уравнения Фика (8). В [21] эти уравнения, являющиеся в общем случае математически незамкнутыми, решались в случае

$$|\vec{u}_{\pm}| \ll |\vec{u}|. \quad (17)$$

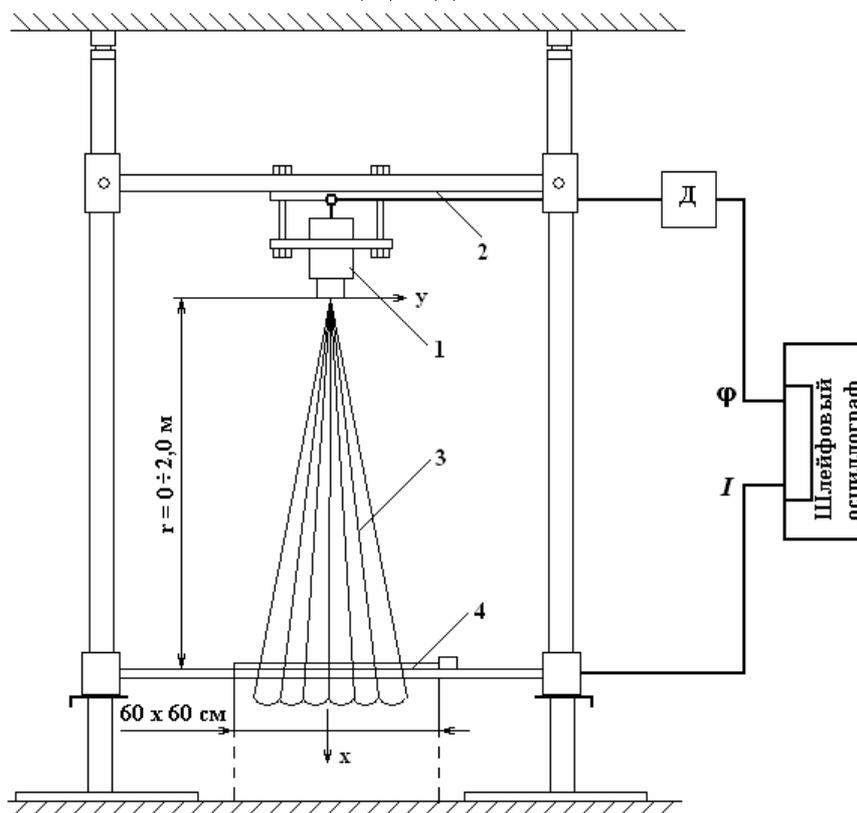


Рис. 2. Схема эксперимента [21] по определению распределения потенциала в термоионизированных струях: 1 – термодиффузор, 2 – фиксатор, 3 – струя, 4 – электрод для определения потенциала

В задачах о распределении потенциала электрического поля, образующегося в нагреваемых турбулентных газодинамических струях (рис. 2), допущение (17) оправдано. При этом замыканием уравнений (16) являются только уравнения Максвелла (5). В предположении квазинейтральности, более характерном для плазменных с $T > 1000$ К сред [20, 21], уравнения (16), видимо, можно решать без использования уравнений Максвелла (5). Таким методом эти уравнения решались в [21]. В общем же случае уравнений (5) и (16) даже при известных распределениях u , T недостаточно для получения математически замкнутых уравнений термоионизации (термодиссоциации), из-за чего их следует дополнять уравнениями типа неразрывности (10). В [22] именно таким образом уточнялись теоретические решения для электрического потенциала вдоль осей термоионизированных затопленных и не обтекающих сплошные твердые стенки струй, опубликованные в [21].

Вместе с тем при получении решений [21] учитывался вклад диффузии и дрейфа зарядов в электрическом поле, а в [22] только вклад за счет гидродинамического переноса образующегося объемного заряда в нагретой струе, но без предположения плазменной квазинейтральности. Обобщение и уточнение результатов доклада [22] будут описаны далее в настоящей работе. При этом теоретическая модель [21] вряд ли применима к задачам расчета характеристик термоионизации (термодиссоциации), проводимости и течений в области сильных электрических полей, в частности к [23]. В то же время описываемая здесь теоретическая модель для расчета теплофизических и электротехнических характеристик слабоионизованных (слабодиссоциирующих) теплоносителей, применяемых в энергетических устройствах, может быть использована и для случаев сильных приложенных электрических полей (рис. 1). При этом, в отличие от нашей предыдущей статьи [24], в настоящей работе рассматривается другая постановка задачи при постоянном в рассматриваемой пространственной об-

ласти $p = p_0$. А именно задача о влиянии давления слабопроводящей (слабоионизованной) среды на вольт-амперные характеристики в сильном приложенном неоднородном электрическом поле (в [24] задача решалась только применительно к результатам экспериментов [23], в которых для изменения давления p_0 использовался специальный вакуумный насос и исследовалось влияние величины этого давления на Таунсендовское напряжение зажигания короны (наблюдаемой) U_k , фиксировавшиеся экспериментально). Описываемая здесь более сложная, чем в [24], постановка задачи вызвана возможностью применения решений ее для расчета энергии, потребляемой электрофильтрами в зависимости от давления окружающей среды, и среды, подвергающейся очистке в этих устройствах (давно применяемых в промышленности) p_0 . Для этой цели используем, как и в наших предыдущих работах, укороченную (упрощенную) систему уравнений (5)–(10) без учета диффузии. Кроме того, не будем учитывать влияние струй электрического ветра как гидродинамического (газодинамического) переноса образующегося объемного заряда на потенциал ϕ . С учетом различия подвижностей b_{\pm} эта система отличается* от аналогичной, выписанной, например, в [1], дополнительным слагаемым:

$$\begin{cases} q = -\varepsilon_r \varepsilon \bar{E} \nabla \sigma / \sigma & (-\bar{E} \nabla \sigma / \sigma = \text{div}(\bar{E})); \\ \varepsilon_r \varepsilon b_+ b_- \bar{E} \nabla q = \sigma_0^2 \frac{\Psi(|\bar{E}|, T)}{\Psi(0, T_0)} - \sigma^2 + (b_+ - b_-) q \sigma; \\ \bar{E} = -\nabla \phi. \end{cases} \quad (18)$$

При получении (18), помимо соотношения Ланжевена (7А), использовано также уравнение (11). Без учета ударной ионизации свободными электронами в сильном электрическом поле, более характерной для разреженных газов, явный вид функции добавочной ионизации (диссоциации) $\Psi(|\bar{E}|, T)$ может быть выписан по Френкелю [14] или аналогично, только при диссоциации, по [3], а также по Онзагеру [9].

Условия пренебрежения диффузионными и конвективными составляющими плотностей токов выведены в [2] и являются частью условий близости ионизации (диссоциации) и рекомбинации. При этом система электродинамических макроскопических уравнений (18) вместе с уравнениями Максвелла (5) отщепляется от гидродинамических уравнений [10, 13] Навье-Стокса и может решаться независимо. Для получения условия химического или ионизационного (диссоциативного) равновесия (за границей диффузионного погранслоя и в гидростатическом приближении) перейдем в (18) к безразмерным переменным:

$$\begin{aligned} E_* &= U/L, \quad \sigma_* = \sigma_0, \quad b_* = (b_+ + b_-)/2, \quad n_* = \sigma_*/(2b_* Z e_0); \\ \tilde{\phi} &= \phi/L, \quad \tilde{T} = T/T_*, \quad \tilde{\sigma} = \sigma/\sigma_*, \quad \tilde{b}_{\pm} = b_{\pm}/b_*, \quad \tilde{q} = q/(n_* Z e_0). \end{aligned}$$

При таком обезразмеривании L – характерный размер изменения переменных, U – приложенное электрическое напряжение, σ_* – проводимость самонейтрализующегося фона типа проводимости квазинейтральной плазмы [20] или электролита [17], обусловленная диссоциацией (ионизацией) жидкости (плотного газа), T_* – характерная температура. Тогда система уравнений (5) и (18) выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \tilde{q} = -\delta \tilde{E} \tilde{\nabla} \tilde{\sigma} / \tilde{\sigma}, & \delta = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 b_* E_*}{\sigma_* L}; \\ \frac{\delta^2}{4} \tilde{b}_+ \tilde{b}_- \tilde{E} \tilde{\nabla} \tilde{q} = \frac{\tilde{\Psi}(|\tilde{E}|, \tilde{T})}{\Psi(0, T_0)} - \tilde{\sigma}^2 + (\tilde{b}_+ - \tilde{b}_-) \tilde{q} \tilde{\sigma}; \\ \tilde{E} = -\tilde{\nabla} \tilde{\phi}. \end{cases} \quad (19)$$

* В задачах [22] о потенциале нагретых до плазменных температур струй подвижности могли быть и равными, и неравными по величине. При квазинейтральности из (19) следует, что их отличие влияет слабо на величины искомых характеристик. Влияние потока на распределение ϕ в электрофильтрах несущественно, а в нагретых струях является доминирующим для случаев невысоких ϕ в образующейся плазме.

В (19) дифференцирование производится по безразмерной координате (характерный размер L), $\tilde{\Psi}(\tilde{E}, \tilde{T}) = \Psi(E_*, \tilde{E}, T_*, \tilde{T})$.

В нулевом приближении по δ ($\delta \ll 1$) проводимость является известной функцией напряженности электрического поля, которое в этом же приближении не является Лапласовским. Образующийся в первом приближении по δ объемный заряд влияет на суммарную величину \vec{E} . Его плотность q в этом приближении определяется из уравнений, получаемых из (19). В размерных переменных:

$$\begin{cases} q = -\varepsilon_r \varepsilon \vec{E} \nabla \sigma / \sigma; \\ \sigma = \sigma_0 \frac{\Psi^{1/2}(|\vec{E}|, T)}{\Psi^{1/2}(0, T_0)}; \\ \vec{E} = -\nabla \varphi. \end{cases} \quad (20)$$

Аналогично можно получить дополнительные условия диссоциативного (ионизационного) равновесия в случае движущихся сред. Для игольчатого высоковольтного электрода, близкого к точечному, ввиду его малых размеров достаточно искать решения (20), зависящие только от одной пространственной координаты r , не учитывая их изменений по широте и длине. Различие величин b_{\pm} в данной задаче (в отличие от задач [21]) здесь дает вклад в члены квадратичного порядка малости по δ . В случаях, когда при $T = \text{const}$ проводимость в слабых полях σ_0 обусловлена только примесями, безразмерный критерий подобия исследуемых явлений δ с ростом величины E увеличивается и в сильных полях становится достаточно большим. При условии $\delta \gg 1$, когда образование вне погранслоев объемного заряда обусловлено не только $\nabla \sigma$, но и эмиссией (инжекцией) из катода, решения (19) можно искать в виде

$$\sigma = b_- q. \quad (21)$$

Последнее неравенство может выполняться и при увеличении подвижности среды (в частности, подвижность увеличивается при фазовом переходе от жидкости к разреженному газу, при котором усложняются как общая модель (в ней становится целесообразным учет образования электронов), так и вид Ψ например, из-за, возникающей ударной ионизации молекул такими свободными электронами, ускоряющимися сильными электрическими полями). Также это верно в отсутствие роста σ с ростом модуля напряженности поля. Решения типа (21) можно применять ввиду пренебрежения диффузией только вне погранслоевой окрестности высоковольтного электрода. Такую униполярную заряженную зону в теории коронного разряда принято называть внешней зоной разряда [7]. При положительно заряженном (тоже иногда оптически коронирующем) электроде вместо (21) для такой зоны следует использовать класс решений

$$\sigma = b_+ q. \quad (22)$$

Оно соответствует также случаю $\delta \gg 1$. Тогда ток на границе как в случае (21), так и в случае (22), обусловлен лишь носителями одного знака.

Для эмиссионных граничных условий по плотности тока

$$(j_- = j(r_0)) = b_- q E \quad (23)$$

на игольчатом высоковольтном катоде и $j_+ = j(d) = 0$ на аноде) одномерное решение такой системы получено, в частности, в [24]. При этом

$$E^2(r) = \frac{C}{r^4} + \frac{I}{b \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 b_- r}. \quad (24)$$

В (24) I – сила тока, протекающего через систему электроды-слабопроводящая среда, который в настоящей работе, как и приложенное к электродам высокое напряжение, рассматривается только постоянным по времени (течения в переменном электрическом поле описаны, например, в [6]). Константа интегрирования уравнений униполярной проводимости C в (24) определяется по работе выхода $e_0 \chi$ с учетом влияния электрического поля на работу выхода [18]:

$$I = 4\pi r^2 j, \quad \tilde{I} = \frac{I}{4\pi r_0^{1/2} A_T T_w^2}, \quad \chi = \frac{e_0}{8\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 r_a};$$

$$C = r_0^4 \left\{ \frac{16(k_B T)^4 (\pi \varepsilon_r \varepsilon_0)^2}{e_0^6} \left(\frac{e_0 \chi}{k_B T} - \frac{u_e}{k_B T_w} + \ln \tilde{I} \right) - \frac{\tilde{I}}{6\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 b_-} \right\}. \quad (25)$$

Такое граничное условие доминирования термоэмиссии (по отношению к другим ионизационным или инжекционным поверхностным процессам) с последующим прилипанием электронов к молекулам для определения C целесообразно использовать у нагретого хотя бы до температур низкотемпературной плазмы катода. Его можно использовать и для исследования процессов в окрестности пламени, помещенном в сильное электрическое поле [18], но при сохранении состава среды в такой окрестности (только в области частичного горения). Решение (24) с константой интегрирования C , определяемой из эмпирических граничных условий при комнатных температурах, отмечалось в большом числе публикаций, где рассматривались только среды с униполярной проводимостью, а также только электродинамические задачи без учета гидродинамики.

В рассматриваемом случае определения C по (25) A_T является универсальной по Ричардсону-Дешману константой термоэмиссии, определяемой квантово-механическими методами; T_w – температура катода до наложения поля; r – характерный радиус электрода с приэлектродным диффузионным пограничным слоем. В настоящей работе считается, что электрический ток, протекающий по цепи типа той, что изображена на рис. 1, слабо меняет температуру нагретого катода, в окрестности которого наряду с электрической конвекцией может возникать и термогравитационная. Ранее расчеты напряжения типа «зажигания короны» и других искомым величин проводились по формулам, содержащим варьируемую в разумных пределах константу r_0 . При разработке методики расчета искомым характеристик в данной работе получены формулы, не содержащие этой константы. При этом учтено, что межэлектродное расстояние удовлетворяет условию $d \gg r_0$. Используя это условие, можно получить для сред выражение для приложенного напряжения, которое является интегралом от E , определяемым по (24):

$$U \approx \sqrt{\frac{2Id}{3\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 b_-}}. \quad (26)$$

Обоснование правомерности применения этой формулы для холодного катода описано в нашей предыдущей работе [24]. В случае нагретого до плазменных температур катода достаточное условие для применения формулы (26) выведено при выполнении настоящей работы в виде неравенства $\frac{C}{r^3} \ll 1$. Это неравенство получено нами из (24), (25) и второй теоремы о среднем для определенного интеграла Римана. Для идеальных газов с уравнением состояния (13А) формулу (26) можно использовать при анализе влияния давления на предпробойные вольт-амперные характеристики. При этом квадратичная зависимость тока от напряжения по (26) количественно подтверждается (рис. 3) результатами экспериментов [23], при проведении которых «корона» у высоковольтного острия в воздухе наблюдалась, что бывает далеко не всегда в рассматриваемых жидкостях и плотных газах. Именно для построения теоретической кривой рис. 3 по (26) использовались уравнение состояния (13А), а также наряду с (7А) еще одно соотношение Ланжевена о постоянстве произведения плотности и подвижности. Квадратичная вольт-амперная характеристика получается и при обработке предпробойных экспериментов с диэлектрическими слабопроводящими жидкостями [6]. Она может быть подтверждена теоретически и в условиях равновесной, объемной изотермической диссоциации (ионизации) в случае $\Psi(|\vec{E}|, T_0) / \Psi(0, T_0) = \Psi_0(|\vec{E}|)$, определяемой по Френкелю [14] или по [3] с кратным Z элементарным зарядом:

$$\beta(T) = \frac{(Ze_0)^2}{(\pi \varepsilon_r \varepsilon_0)^2 k_B T};$$

$$\beta(T_0) = \beta_0;$$

$$\Psi_0(|\vec{E}|) = \exp(\beta_0 |\vec{E}|^2). \quad (27)$$

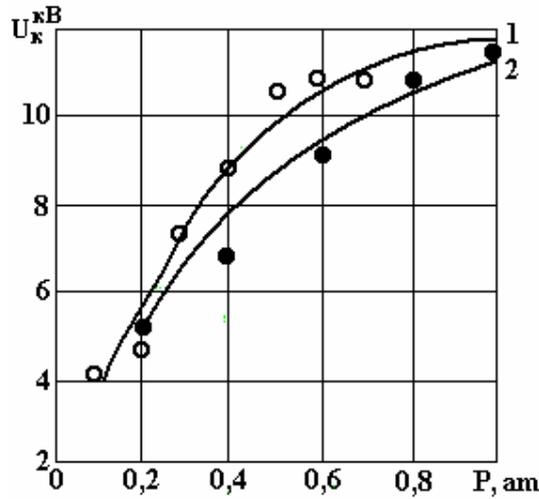


Рис. 3. Сопоставление теоретической зависимости напряжения “коронного” разряда от давления окружающей среды по (26) с результатами измерений [23]: 1 – результаты экспериментов [23]; 2 – теоретическая кривая, соответствующая уравнению (26) и условиям опытов [23]

В этом случае для поля в окрестности высоковольтного сферического или полусферического электрода малого (по сравнению с межэлектродным расстоянием) радиуса (см. рис. 1) в предыдущих работах, например в [16], получено аналитическое решение уравнений (20): $E_0 = |\vec{E}(r_0)|$;

$$|\vec{E}| \exp(\beta_0 |\vec{E}|^2) = \frac{I}{4\pi\sigma_0 r^2};$$

$$\varphi_w = \varphi(r_0'); \quad (28)$$

$$|\varphi_w| = U = \left| \int_{r_0}^{\infty} E dr \right| = \frac{1}{2} \left(\frac{I}{\pi\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8}{\beta_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 E_0^2}{4}\right) \right] - E_0^2 \exp\left(-\frac{\beta_0 E_0^2}{4}\right) \right).$$

Из (28) видно, что отличие модуля напряженности самосогласованного электрического поля от величины приложенного мало только при условии

$$\beta_0 E_0^2 \ll 1, \quad (29)$$

то есть для неразвитых по [6] течений от высоковольтных электродов. С ростом I или U вольт-амперная характеристика (29) становится нелинейной, а при величине

$$\beta_0 E_0^2 \gg 1 \quad (30)$$

из (29) соответствующим предельным переходом получается

$$U = \frac{4}{\beta_0} \left(\frac{I}{\pi\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

При этом влияние r_0 на вольт-амперную характеристику мало, как и в режимах униполярной сильно неравновесной ионизации (диссоциации), для которых это следует из (29).

Сохранение квадратичной вольт-амперной характеристики в условиях влияния гидродинамического переноса заряда при электрическом ветре жидких слабопроводящих сред на его пространственное распределение экспериментально показано в [6] не только для униполярно заряженных жидкостей. При этом по [6] такая же эмпирическая зависимость от U наиболее характерна и для скоростей развитых течений. Для неразвитых течений эмпирический показатель степени по [6] в зависимостях осевой скорости струй (см. рис. 1) от напряжения больше. Ниже это будет показано и теоретически.

Для таких течений $u(x, 0) \propto u^{\varkappa}$, $\varkappa = 3$ по [6]. Теоретически уменьшение такого показателя степени при увеличении U и переходе при этом от неразвитых течений электрического ветра к развитым может быть получено в условиях равновесной ионизации (диссоциации), для которых вольт-амперная характеристика определяется формулами типа (29), (31). В [16] в этих условиях использовалась аналогия (в случае активных высоковольтных игольчатых и сферических электродов (см. рис. 1), близких к точечным) электрического ветра и гидродинамической осесимметричной, истекающей из сопла в пространство, заполненное той же средой, и не обтекающей стенки или другие твердые тела типа цилиндров, эллипсоидов, конусов после истечения струи. Использовать такую аналогию впервые предложил Остроумов [7], но в случаях, когда струя является дополнительным источником массы такая аналогия, как указано в [6], неприменима. Она может быть применима для структуры течения (например, для бесконечно тонких струй Ландау [10]) со слабым влиянием малой по сравнению с массой среды дополнительной массы, вносимой струей; но, с другой стороны, не являющаяся источником массы струя электрического ветра может сопоставляться с бесконечно тонкими струями с точечным источником импульса [10] только тогда, когда плотность кулоновских сил резко убывает с расстоянием от близкого к точечному активного высоковольтного электрода. Тогда вычисление векторной константы импульса струи P по [10], при вычислении скоростей которой характеристики источника массы предполагаются близкими к нулю, сводится к вычислению интеграла

$$\vec{p} = \int_V q\vec{E}dV = \vec{F}_e, \quad (32A)$$

где V – объем полупространства в направлении от игольчатого или полусферического высоковольтного электрода (см. рис. 1). Математическое доказательство равенства (32A) приведено в предыдущих индивидуальных работах автора настоящей статьи, хотя само утверждение высказывалось и в публикациях других авторов, например в [12]. Так как в сферических координатах

$$dV \propto r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\zeta,$$

то такой интеграл сходится в случае

$$|q\vec{E}| < \frac{F}{r^{3+\varkappa}}, \quad (32B)$$

где $\varkappa > 0$, F – постоянная мажоранта; r – расстояние до центра активного электрода, близкого при его малых размерах по топологии к точечному (сферическому малых размеров), или радиальная координата. Равновесные решения (29) условию (32) удовлетворяют, а сильно неравновесные (23) – нет. Поэтому в [25], где рассматривались униполярно заряженные струи в сильном неоднородном электрическом поле (см. рис. 1), структура полученных решений оказалась более сложной, чем в [2], где использовались решения Ландау-Шлихтинга [11, 12] и импульс P был вычислен по решениям (29). Отметим, что в магнитной гидродинамике, например в [12], тоже широко используется описанная выше аналогия, но аналогичного (32) критерия точечности Амперовой силы, вызывающей магнитогидродинамические струи, не получено. В предельном случае (30A) для неразвитых течений получается по

[16] $u \sim U^{\frac{5}{2}}$, что согласуется с результатами опытов Гиббинса [19]. В предельном случае (30B) при $r = \sqrt{x^2 + y^2} \gg r_0$ (см. рис. 1) для струи Шлихтинга [12] формулы получаются следующими:

$$P = 2\pi\rho_0 \int_0^\infty u_x^2 y dy = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 U^2}{8}; \quad (33A)$$

$$u_x = \frac{3p}{8\pi\rho_0 x(1 + \xi^2/4)}, u_y = \frac{\sqrt{3p}(\xi - \xi^3/4)}{2\sqrt{\pi\nu\rho_0} x(1 + \xi^2/4)}, \xi = \frac{\sqrt{3p}}{2\sqrt{2\pi\rho_0\nu} x}. \quad (33B)$$

При этом квадратичная зависимость по U или линейная по I получается из (32A) для осевой скорости развитых струй. Кроме того, формулы (33) подтверждают наблюдаемую в опытах слабую зависимость величин скоростей предпробойных течений от радиуса кривизны тонкого высоковольтного электрода. А независимость по (33) величин скоростей таких течений от Z свидетельствует о возможности применения этих формул для расчета скоростей без дополнительного определения этой исходной константы расчетным или опытным методом по составу молекул среды (ее диэлектрическая проницаемость считается нами исходной справочной константой, как подвижность и низковольтная проводимость). Для предпробойных струй с плоской симметрией (плоских струй от высоко-

вольтных лезвиеобразных электродов) ранее [2] тоже использовались соответствующие формулы Шлихтинга.

Отметим, что для струй Шлихтинга структура (33В) сохраняется и для турбулентных режимов с заменой кинематической вязкости на кажущуюся турбулентную вязкость. Тогда импульс P газодинамических (плазменных) струй реактивных двигателей (см. рис. 2) в соответствии с (32А) равен их тяге. При этом и для нагретых сред нередко можно использовать уравнение состояния (13В). В частности, в случае бесконечно тонких (слабо расширяющихся) струй таких сред. Оценки, проведенные при выполнении данной работы для условий опытов [21], показывают, что плотностью гравитационной силы в уравнении импульсов (9) можно пренебречь по сравнению с инерциальным членом в этом уравнении. Формулы для определения установившегося распределения абсолютной температуры T при постоянной теплопроводности в таких струях с учетом (33В) (что описано, например, в монографиях Лойцянского, в которых рассмотрены и затопленные струи, обтекающие стенки) можно получить из (14). Для осевого распределения электрического потенциала из (6) при близких к (17) условиях вдоль оси таких струй и выполнении соотношений

$$|\sigma \vec{E}| \ll |q \vec{u}|, q = q(x), \vec{j} = q \vec{u}, I = \int_s q \vec{u} d\vec{S} = 2\pi q \int_0^\infty u_x y dy \quad (33С)$$

получаем одномерное уравнение Пуассона, используя также закон сохранения заряда в интегральной форме:

$$\begin{aligned} \int_s \vec{u} d\vec{S} &= J = 0,04 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} x; \\ qJ &= I = S_c A_r \exp\left(\frac{U_e - e_0 \chi}{k_B T_c}\right); \\ S_c &= \pi(R_c + r_c)l_c, \Delta\varphi = -\frac{I}{0,404 \epsilon_r \epsilon_0 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} x}. \end{aligned} \quad (34)$$

Для этого уравнения граничные условия можно выписать в стандартном виде:

$$\begin{aligned} \varphi(S_c) &= \varphi(0) = 0, \varphi(d_m) = \varphi_0; \\ -h_c &\leq x \leq d_m, h_c = \sqrt{l_c^2 - (R_c - r_c)^2}. \end{aligned} \quad (35)$$

В (35) r_c, R_c, l_c – характерные размеры сопла струи, d – максимальное расстояние между диффузором и сеточным электродом (см. рис. 2), на котором может быть измерена величина электрического потенциала в струе. Вопрос о замене эмпирического граничного условия на расстоянии d от сопла более строгим (из теоретических соображений) нами пока не решен. Вместе с тем полный электрический ток в данной работе в отличие от ряда предыдущих публикаций определялся не эмпирически, а по известной формуле Ричардсона-Дешмана для плотности тока (из металлического сопла). Причем в отличие от [26, 27] здесь использовалась ее модификация (34). Это позволяет получать итоговые формулы для расчетов пространственного распределения искомого потенциала с учетом влияния энергии сродства к электрону молекул движущейся нагретой среды на пространственное распределение образующегося в ней электрического поля. Ранее такое влияние не рассматривалось в наших статьях. При токе I , определяемом по (33), решение (34) с граничными условиями (35) пространственного распределения потенциала получается в одномерном приближении следующим (расход J в (34) выписан по формуле Шлихтинга в случае сильной (турбулентной) струи, вывод которой приведен, например, в [28]):

$$\varphi(x) = \frac{\varphi_0 x}{d_m} - \frac{I_x \ln(x/d_m)}{0,404 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} \epsilon_r \epsilon_0}. \quad (36)$$

В отличие от полученных ранее решений выписываемых макроскопических уравнений (16), полученных в [21], распределение (36) позволяет рассчитать наблюдаемый в опытах [21] максимум в пространственном распределении потенциала. При этом близкое к измеренному экстремальное зна-

чение по (36) получается на расстоянии $\frac{d_m}{\exp(1 - \frac{1}{\tilde{I}})}$ от источника, тоже близком к эмпирическому

[21], где

$$\tilde{I} = \frac{I d_m}{0,404 \varphi_0 \varepsilon_r \varepsilon_0 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}}} . \quad (37)$$

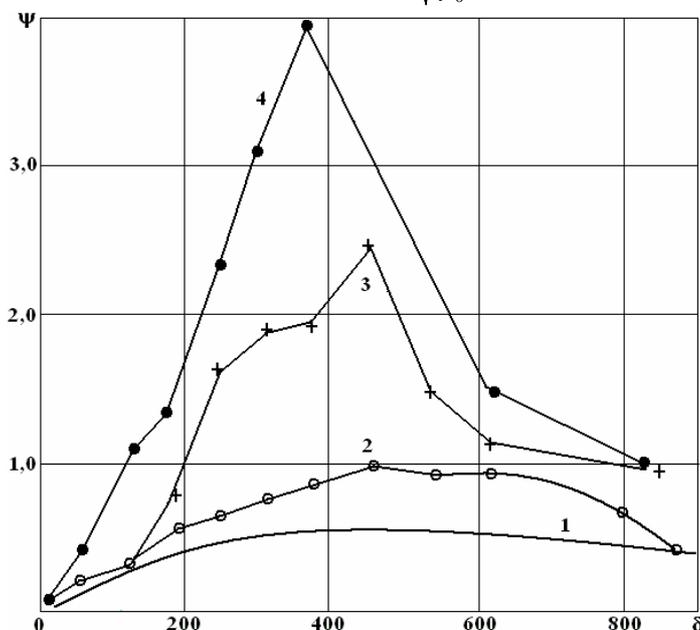


Рис. 4. Распределение потенциала электрического поля в струе (вдоль оси) $\delta = x/d_m$, $\tilde{\Phi} = \Phi/\Phi_m$: 1 – теоретическое решение [36]; 2 – эксперимент с сеточным электродом; 3 – эксперимент с металлическим электродом; 4 – эксперимент с жидким электродом (вода)

Отметим, что в экспериментах [21] вносимая струей масса слабо влияла на массу вовлекаемой ею в движение струи ввиду малости объема сопла по сравнению с объемом рассматриваемой среды (см. рис. 2). Поэтому теоретические решения уравнений движения вязких сред [10, 12], полученные аналитически, как указано в [28], в приближении бесконечно тонкой струи, применяются в настоящей работе для описания как электроконвективных, так и термоионизованных струй. График пространственного распределения (36) с расчетом I по предложенной нами модификации формулы Ричардсона-Дешмана (34) представлен на рис. 4 в виде теоретической кривой 1, рассчитанной для условий опытов [21] с сеточным электродом. Температура струи у сопла равнялась 2370 К (для обеспечения такой величины T использовалось нитроглицериновое баллистное топливо), а ее скорость истечения из него – 1380 м/сек, что свидетельствует о правомерности использования формул для турбулентной струи при расчетах искомого потенциала. Критический радиус усеченного конуса сопла составлял 2,2 мм, образующая такого конуса – 75 мм, а высота сопла – 50 мм. Тяга струи равнялась 230 Н, а максимальное расстояние от сопла, на котором была измерена величина электрического потенциала вдоль оси струи, – 2 м. Так как диэлектрическая проницаемость воздуха при комнатной температуре равняется 1,1, то есть близка r_1 , то такой она предполагалась и в нагретой воздушной струе. Работа выхода электронов из стального сопла по справочной литературе выбиралась равной 4,36 эВ, а энергия сродства молекул кислорода в воздухе к электрону – 1,8 эВ. Отметим, что простой сравнительный анализ величин работ выхода, потенциалов ионизации и энергий сродства к электрону описан, например, в [20] (в диссоциативном случае аналогами тока эмиссии и работы выхода из поверхности электрода являются, например, по [17] ток обмена и электрохимический потенциал у электродной поверхности). Но для слабодиссоциирующих сред анализ токов обмена и электрохимических потенциалов проведен значительно менее полно, чем в [17] и других монографиях по электрохимии для случая сильных электролитов. При проведении расчетов распределений электрических потенциалов в нагретых струях по формулам (36) и сопоставлении их результатов с экспериментальными нами улучшено согласие таких расчетных результатов с результатами опытов [21] по сравнению

с сопоставлением результатов расчетов, опубликованных в предыдущих публикациях, с результатами этих опытов, например в [26, 27] (при проведении расчетов [26, 27] не учитывалось влияние энергии сродства молекул кислорода воздушной струи к электронам, эмитирующим из металлического сопла, на искомое распределение электрического потенциала в ней). В этой работе, как и в предыдущих публикациях, теоретически анализировались только опыты с сеткой (см. рис. 2, 4). Для анализа опытов со сплошным металлическим и жидким электродами требуется решать двумерные и трехмерные электродинамические задачи. Практическое применение описанных теоретических результатов, видимо, вполне осуществимо как в установках, уже давно действующих в промышленности (таких как электрофильтры или электродегидраторы нефти), а также в авиационной технике (реактивные двигатели), так и при разработке конструкций новых электрогидродинамических устройств, например таких, как электрогидродинамические насосы [29] или генераторы [30]. В устройствах первого типа использование расчетов объемных зарядов, электрических полей и вольт-амперных характеристик по предлагаемым здесь методикам, как синтезу методик [31] и [32], могут привести к уточнению величин потребляемой электрической мощности и энергии. Кроме того, эти методики можно использовать для диагностики предотвращения электрических пробоев в таких изделиях.

Для внедряемых в промышленность электрогидродинамических насосов и генераторов при их конструировании расчеты генерируемых ими напоров, расходов и мощностей можно проводить, используя предлагаемые здесь аналитические формулы для определения электрических полей, давлений и скоростей течений, обусловленных полями тонких высоковольтных электродов. Описание одной из конструкций электрогидродинамического насоса с таким использованием и методикой расчета его напора и расхода изложено, например, в нашей работе [29], где показана целесообразность применения высоковольтных лезвиеобразных электродов, а не игольчатых, как в [30]. Аналогично для случая термоионизованных течений в [27] показана целесообразность применения плоских струй как электрогидродинамических генераторов при сопоставлении максимумов расчетных потенциалов в таких и осесимметричных струях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Апфельбаум М.С., Янтовский Е.И.* Объемный заряд и пондеромоторные силы в покоящемся слабопроводящем жидком диэлектрике со сферическим и плоскими электродами // *Электрохимия*. 1984. Том 20. Выпуск 7. С. 872–878.
2. *Янтовский Е.И., Апфельбаум М.С.* О насосном действии тонкого высоковольтного электрода в слабопроводящей диэлектрической жидкости // *Журнал технической физики*. 1980. Т. 50. Вып. 7. С. 1511–1520.
3. *Plumley H.J.* Conduction of electricity by dielectric liquids at high field strength // *Physical review*. 1941. Volume 50. 2. P. 200–207.
4. *Петриченко Н.А.* Термические явления, сопровождающие электрический ветер в жидкостях // *Электронная обработка материалов*. 1973. № 6. С. 44–45.
5. *Любимов Г.А.* Об условии пробоя приэлектродного слоя в потоке ионизованного газа // *Журнал прикладной математики и технической физики*. 1973. 3. С. 16–23.
6. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
7. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
8. *Гогосов В.В., Полянский В.А., Семенова И.П., Якубенко А.А.* Уравнения электрогидродинамики и коэффициенты переноса в сильном электрическом поле // *Механика жидкости и газа*. 1959. 2. С. 31–45.
9. *Onsager L.* Deviation from Ohms law in weak electrolytes // *Journal of chemical physics*. Volume 2, 9. P. 599–615.
10. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. М., 1954.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М., 1957.
12. *Бояревич В.В., Фрейберг Я.Ж., Шилова Е.И., Щербинин Э.Е.* Электровихревые течения. Рига, 1985.
13. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М., 1994. Том 1.
14. *Френкель Я.И.* К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1938. Вып. 12. С. 1293–1301.
15. *Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А.* Курс теоретической физики. М., 1971. Т. 2.
16. *Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M.* One model of conduction and electric field distributions in a liquid insulator // *Journal of electrodynamics*. 2001. Volume 50. P. 131–142.

17. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975.
18. *Лаутон Дж., Вайнберг Ф.* Электрические аспекты горения. М., 1976.
19. *Gibbins J.C. and Mackey A.M.* Charge convection in electrically stressed low-conductivity liquids. Part 3: Sharp electrodes // *Journal of electrostatics*. 1981. Volume 11. P. 119–134.
20. *Храпак А.Г., Фортвов В.Е., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. М., 2004.
21. *Усачев В.К., Ставров Ю.П., Тамбовцев В.И.* Электрокинетическое явление в струе ионизованных продуктов сгорания // Тезисы докладов научно-практического семинара по электрофизике горения. Караганда, 1985. С. 66–67.
22. *Apfelbaum M.S.* The space electric field distribution in thermoionization strong jets // The 3-rd workshop on magneto-plasma aerodynamics in aerospace applications. Moscow, 2001. P. 317–318.
23. *Усачев В.К.* Исследование характеристик коронного разряда с острия в условиях понижения давления // Сборник “Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий” Челябинск, Челябинский политехнический институт. 1981. С. 127–129.
24. *Апфельбаум М.С.* Уравнения ионизации при коронном разряде слабопроводящих газов // *Электронная обработка материалов*. 1996. № 4–6. С. 38–44.
25. *Жакин А.И.* Об электроконвективных струях в жидких диэлектриках // *Механика жидкости и газа*. 1964. С. 13–19.
26. *Апфельбаум М.С.* Пространственное распределение электрического поля в термоионизованных струях // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 1. С. 50–53.
27. *Apfelbaum M.S.* The space electric field distribution in the thermoionization jets // *Proceeding of fifteenth international conference on MHD energy conversion and sixth international work-shop on magneto-plasma aerodynamics*, Moscow, 2005. Volume 1. P. 196–197.
28. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М., 1978.
29. *Апфельбаум М.С.* Об одной методике расчета характеристик электрогидродинамических течений и насосов // *Электронная обработка материалов*. 1990. № 6. С. 39–42.
30. *Бортников Ю.С., Рубашов И.Б.* Электрогазодинамические эффекты и их применение // *Магнитная гидродинамика*. 1975. 1. С. 23–34.
31. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
32. *Тиходеев Н.Н.* Дифференциальное уравнение униполярной короны и его интегрирование в простейших случаях // *Журнал технической физики*. 1955. Т. 24. Вып. 8. С. 1449–1457.

Поступила 11.10.06

Summary

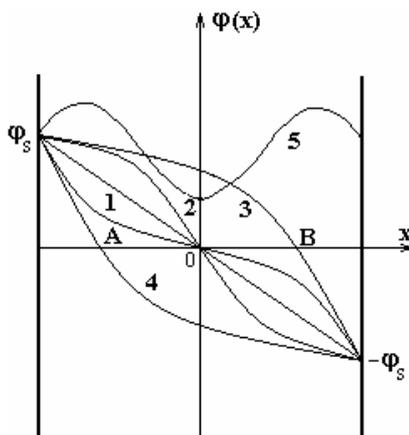
The analytical method for calculation of the space electric distribution at the stationary weakly ionized jets is described. The electric wind and thermal ionization jet are considered. The calculations of the field distributions are compared with experiments. The results may be used for the electrification diagnostics.

О БИПОЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В СЛАБОПРОВОДЯЩЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
**Государственный аграрный университет Молдовы,
ул. Мирчеишь, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

1. Состояние вопроса. Процессы возникновения пространственных зарядов в жидких слабопроводящих диэлектриках при наличии электростатических полей по-прежнему привлекают внимание исследователей в области электрофизики и электрогидродинамики (ЭГД) жидкостей, о чем можно судить и по материалам различных международных форумов и конференций по этой тематике (см., например, [1]).

И это очевидно, поскольку не до конца раскрыты вопросы зарядообразования, представляющие основной тормоз на пути более адекватного развития указанных научных направлений. И если известные типы объемного распределения электростатического потенциала между обкладками плоскопараллельного конденсатора (см. рисунок), заполненного исследуемой жидкостью, как-то: гетерозарядное распределение (кривая 1), гомозарядное (кривая 2), монополярные (кривые 3, 4) – считались эталонными, то за последние одно-два десятилетия установлена тонкая структура (толщиной в десятые доли миллиметра) [2, 3] приэлектродных электрически заряженных слоев жидкости, значительно скорректировавшая классические распределения (кривые 1–4). Выяснилось, что при малых (начальных) напряжениях на измерительной ячейке распределение $\Phi(x)$ соответствует гетерораспределению (кривая 1), далее, по мере повышения разности потенциалов между электродами, выше некоторой критической $U \geq U_{кр}$ непосредственно прилегающий к поверхности электрода подслой начинает приобретать одноименный с электродом заряд (гомозаряд), его плотность, переходя через нулевое значение ($\rho = 0$), становится, как и первоначально, противоположного знака. На распределении напряженности поля $E(x)$ в приэлектродных слоях появляются экстремумы (горбы) (кривая 5), означающие биполярные структуры объемного заряда в приэлектродных пограничных слоях. Обнаружение биполярных структур имеет принципиальное значение, поскольку по-новому заставляет смотреть на трактовку и описание многих вторичных электрогидродинамических явлений. Тем не менее сам факт существования этих структур иногда подвергается сомнению: якобы зондовая методика, при помощи которой были обнаружены биполярные распределения поля, на таких близких к поверхности электрода расстояниях неприменима.



Распределения потенциала в плоскопараллельном конденсаторе

Однако дальнейшие исследования, в том числе и теоретические [4], подтвердили достоверность полученных результатов. Самими авторами [2, 3] появление гомозарядов на поверхности электрода после достижения критической напряженности поля ($E > E_{KP}$) объясняется вполне логично, а именно: процессы инжекции зарядов с электрода преобладают над миграционным приходом зарядов из жидкости к электроду [3]. Нами выдвинута также гипотеза [5] о том, что по мере гетерозарядки жидкости в приэлектродном слое напряженность поля растет до величины, достаточной для электрического “микроробоя” жидкости на поверхности, что вызывает резкое понижение начальной (“пробивной”) напряженности. Таким образом, образуется слой повышенной электрической проводимости и пониженной напряженности. По физической сути объяснения одинаковы, однако основная задача состоит в создании математической модели рассматриваемого явления. В [5] предпринята попытка создания такой модели на основе гипотезы микроробоя, которая, однако, еще далека до завершенности. В данной работе преследуется цель – выяснить принципиальную возможность существования биполярных структур в рамках классических уравнений Нернста–Планка и Максвелла. Если такая возможность подтвердится, то следующим этапом исследований явится решение задачи в окончательном виде.

2. Общая система уравнений. Основное уравнение и критерии подобия. Поскольку биполярные структуры экспериментально обнаруживаются при введении в исследуемую жидкость примесей, то система многокомпонентная и парциальные плотности токов выражаются в виде сумм:

$$\begin{cases} j_+ = E \cdot \sum_{i=1}^m k_{+i} \rho_{+i} - \sum_{i=1}^m D_{+i} \rho'_{+i}, \\ j_- = E \cdot \sum_{i=1}^n k_{-i} \rho_{-i} + \sum_{i=1}^n D_{-i} \rho_{-i}, \end{cases} \quad (1)$$

где m, n – числа компонент соответственно. Введя усредненные коэффициенты подвижностей $\bar{k}_{\pm} \equiv \bar{k}_{\pm}$ и диффузии $\bar{D}_{\pm} \equiv D_{\pm}$

$$\begin{aligned} K_+ &\equiv \left(\sum_{i=1}^m k_{+i} \rho_{+i} \right) / \rho_+; k_- \equiv \left(\sum_{i=1}^n k_{-i} \rho_{-i} \right) / \rho_-; \\ D_+ &\equiv \left(\sum_{i=1}^m D_{+i} \rho_{+i} \right) / \rho_+; D_- \equiv \left(\sum_{i=1}^n D_{-i} \rho_{-i} \right) / \rho_-; \\ \rho_+ &\equiv \sum_{i=1}^m \rho_{+i}; \rho_- \equiv \sum_{i=1}^n \rho_{-i}; k_{\pm i}, D_{\pm i} = const, \end{aligned} \quad (2)$$

получим случай двухкомпонентной системы:

$$j_{\pm} = k_{\pm} \rho_{\pm} E \mp D_{\pm} \rho'_{\pm}, \quad (3)$$

где “штрих” означает производную по x . Следует заметить, что усреднения (2), строго говоря, не приводят к постоянным по объему коэффициентам k_{\pm}, D_{\pm} ввиду зависимостей $\rho_{\pm}(x)$, однако ввиду дробнолинейного характера зависимостей k_{\pm}, D_{\pm} от $\rho_{\pm i}(x) > 0$ последние являются слабыми функциями координат, поэтому примем их постоянными. Более того, примем также $k_+ = k_- \equiv k$ и $D_+ = D_- \equiv D$; асимметрию учтем в неравенстве скоростей химических реакций на электродах, что влечет неравенство $j_+ \neq j_-$ (см. ниже).

Единственное существенное допущение, которое примем, – это выполнение законов сохранения плотностей парциальных токов: $\text{div } \vec{j}_{\pm} = j'_{\pm} = 0 \Rightarrow j_+, j_- = \text{const}$. Однако и это предположение не кажется обременительным, так как апробировано в электрохимии [6], где концентрации носителей зарядов гораздо выше, чем в случае жидких диэлектриков.

С учетом сказанного путем сложения и вычитания уравнений (3) получим замкнутую относительно E, ρ, σ, φ систему дифференциальных уравнений с соответствующими начальными условиями:

$$\begin{aligned}\rho' &= \frac{\sigma}{D} E - \frac{j}{D}; & \rho(x)|_{x=l} &= \rho_0, \\ E' &= \frac{\rho}{\varepsilon}; & E(x)|_{x=l} &= E_0, \\ \sigma' &= \frac{k^2}{D} \rho E - \frac{k \cdot \delta}{D}; & \sigma(x)|_{x=l} &= \sigma_0, \\ \varphi' &= -E; & \varphi(x)|_{x=0} &= U; \quad \varphi(x)|_{x=l} = 0,\end{aligned}\tag{4}$$

где плотность объемного заряда ρ , удельная электропроводность σ , сумма j и разность δ плотностей тока представлены формулами

$$\rho = \rho_+ - \rho_-; \sigma = k(\rho_+ + \rho_-); j = j_+ + j_-; \delta \equiv j_+ - j_-, \tag{5}$$

причем $\sigma > 0; j \geq 0; \rho \geq 0, \delta \geq 0$ или $\rho < 0, \delta < 0$. Начало координат совмещено с левой обкладкой конденсатора. Правая заземлена. Расстояние между обкладками конденсатора l .

Подставив второе уравнение системы (4) в третье, после интегрирования получим

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\varepsilon k^2}{2D} (E^2 - E_0^2) + \frac{k \cdot \delta}{D} (l - x). \tag{6}$$

В этой зависимости σ_0 есть функция от напряженности поля E_0 , однако σ имеет смысл и без поля (низковольтная проводимость), которая обозначена σ_* . Тогда, полагая в (6) $\sigma = \sigma_*, E = 0, \delta = 0 (j_{\pm} = 0)$, находим

$$\sigma_0 = \sigma_* + \frac{\varepsilon k^2 E_0^2}{2D} \Rightarrow \sigma = \sigma_* + \frac{\varepsilon k^2}{2D} E^2 + \frac{k \cdot \delta}{D} (l - x). \tag{7}$$

Подстановка (7) в первое уравнение (4) приводит к основному уравнению процесса зарядообразования:

$$\rho' = \varepsilon E'' = \frac{\varepsilon k^2}{2D^2} \cdot E^3 + \frac{1}{D} \left(\sigma_* + \frac{k\delta}{D} (l - x) \right) E - \frac{j}{D}. \tag{8}$$

Это уравнение Пенлеве [7], приводим его к безразмерному виду. Введя безразмерную напряженность поля $E = E_0 \eta(\xi)$ и координату $x = l\xi$, получим

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 (1 + \pi_2 (1 - \xi)) \eta - \pi_3, \tag{9}$$

где введены обозначения для безразмерных комплексов подобия:

$$\pi_0 \equiv \left(\frac{l k E_0}{\sqrt{2D}} \right)^2; \pi_1 \equiv \frac{l^2}{\tau_* D}; \pi_2 \equiv \frac{l k \delta}{\sigma_* D}; \pi_3 \equiv \frac{j l^3}{\varepsilon D E_0}, \tag{10}$$

причем $\tau_* \equiv \varepsilon / \sigma_*$ – время электрической релаксации. Следует заметить, что, если в последнее уравнение системы (4) ввести $\varphi = U\chi, \chi$ – безразмерный потенциал, получим

$$\chi'(\xi) = -\pi_4 \cdot \eta, \quad \pi_4 \equiv \frac{E_0 l}{U}, \quad (11)$$

то есть появился еще один комплекс подобия π_4 , содержащий напряжение U .

Условиями однозначности решения уравнения (9) являются начальные условия:

$$\eta(1) = \eta_0 = 1; \eta'(1) = \eta'_0 = 0, \quad (12)$$

где начальная (при $x=l$) плотность зарядов ρ_0 принята равной нулю, что имеет место, по крайней мере, в условиях симметричного распределения поля (см. рисунок, кривая I).

Учитывая (9), (12), заключаем, что решения любой задачи рассматриваемого процесса есть функция помимо независимой переменной ξ еще четырех параметров подобия (10):

$$\eta = \eta(\xi, \pi_0, \pi_1, \pi_2, \pi_3). \quad (13)$$

Отсюда следует, что в разных процессах (задачах) при одних и тех же значениях параметров π_i ($\pi'_i = \pi''_i$) решения идентичны, поэтому комплексы π_i суть критерии подобия рассматриваемых процессов. Кроме того, заметим, что введение этих критериев свело зависимость напряженности поля от восьми размерных параметров $j, E_0, \varepsilon, K, \sigma_*, D, \delta, l$ к четырем, как того требует π -теорема. На основе критериев подобия становятся яснее планирование эксперимента, а также использование научных результатов в практических целях.

3. О биполярных структурах. Рассмотрим основное уравнение по выяснению принципиальной возможности наличия решений, отражающих указанные структуры, исходя из их характерных особенностей, а именно корней уравнений $\rho(x) \sim E'(x) = 0$ и $\rho'(x) \sim E''(x) = 0$. Рассмотрим порознь отдельные частные случаи.

3.1. Стадия начальной поляризации при полном отсутствии тока в цепи ($\pi_2 = 0; \pi_3 = 0$).

Уравнение (9) принимает вид

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 \eta. \quad (14)$$

Поскольку $\eta > 0$, то и $\eta'' > 0$, то есть распределение всюду вогнуто, что отвечает гетерозарядному распределению поля, согласно общей физической концепции, о которой речь шла выше. О том, что никаких биполярных структур в этом случае быть не может, говорит и распределение кривой 5 (см. рисунок). В этом случае возможно точное решение уравнения (14) через эллиптический интеграл 1-го рода $F(\phi, k)$; решения $\eta(\xi)$ будут приведены в следующей части работы.

3.2. Стадия токопрохождения в симметричных условиях ($\pi_2 = 0(j_+ = j_-), \pi_3 \neq 0$).

Уравнение (9) примет вид

$$\eta'' = \pi_0 \cdot \eta^3 + \pi_1 \eta - \pi_3. \quad (15)$$

Правая часть (15) имеет один-единственный положительный корень, делящий график $\eta(\xi)$ на выпуклую $\eta''(\xi) < 0$ и вогнутую $\eta''(\xi) > 0$ части. Точка $\eta''(\xi) \sim \rho'(x) = 0$ есть точка экстремума плотности заряда. Одно из необходимых условий наличия искомой структуры выполняется, поэтому можно продолжить ее поиск. Для этого из (15) найдем производную η' (безразмерную плотность заряда):

$$\eta'' = \frac{d\eta'}{d\xi} = \frac{d\eta'}{d\eta} \cdot \frac{d\eta}{d\xi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\eta'^2}{d\eta} = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 \eta - \pi_3.$$

Интегрируя это уравнение с учетом начальных условий (12), получаем

$$\eta'^2 = \frac{\pi_0}{2} \left[(\eta^2 + a^2)(\eta + 1) - \frac{4\pi_3}{\pi_0} \right] (\eta - 1), \quad a^2 = 1 + \frac{2\pi_1}{\pi_0}. \quad (16)$$

Правая часть, помимо уже известного по начальным условиям корня $\eta = 1$, явно имеет еще один положительный корень, который также будет делить область задания функции на положительную ($\rho > 0$) и отрицательную ($\rho < 0$).

Таким образом, существование корня (правда, по напряженности) $\eta' \sim \rho = 0$ дает основание полагать, что биполярные структуры допустимы даже в симметричном варианте.

3.3. Общий случай ($\pi_2 \neq 0; \pi_3 \neq 0$).

Это наиболее интересный случай, так как возможностей вариантов знаков у второй производной η'' гораздо больше, чем в предыдущих случаях, либо этот знак явно зависит и от координаты ξ , причем знак коэффициента η в (9) при $\pi_2 < 0$ будет определяться значением координаты ξ . Более того, имеются перспективы существования не только максимумов напряженности у электродов, но и минимумов. Точное решение задачи приводит к трансцендентным функциям Пенлеве [7], однако здесь мы ограничимся приведением приближенного решения, полученного простым разложением в ряд Тейлора:

$$\eta(\xi) = 1 + \frac{1}{2}A(1-\xi)^2 + \frac{1}{6}B(1-\xi)^3 + \frac{1}{24}C \cdot (1-\xi)^4, \quad (17)$$

где

$$A \equiv \pi_0 + \pi_1 - \pi_3; B \equiv \pi_1 \cdot \pi_2; C \equiv (3\pi_0 + \pi_1)(\pi_0 + \pi_1 - \pi_3). \quad (18)$$

У всех коэффициентов зависимости (17) возможны любые знакосочетания, поэтому эта зависимость, с уверенностью можно сказать, будет по крайней мере качественно описывать наблюдаемые на практике структуры объемных зарядов.

Количественный анализ рассматриваемых в данной работе закономерностей будет осуществлен на следующем этапе исследований. Кстати, заметим, что точное решение рассматриваемой задачи в конечном виде также возможно. Оно выражается через эллиптические интегралы и также будет приведено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей // Сб. докладов VIII международной научной конференции 26-28 июня 2006 г. Физический факультет СПбГУ, С.Петербург.
2. Рычков Ю.М., Стишков Ю.К. Напряженность электрического поля и объемный заряд в технических жидких диэлектриках // Коллоидный журнал. 1978. № 6.
3. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Ленинградский госуниверситет, 1989.
4. Анфельбаум М.С., Полянский В.А. Об образовании объемного заряда в слабопроводящих средах // Магнитная гидродинамика. 1982. № 1.
5. Гросу Ф.П., Болога М.К. Особенности электризации слабопроводящей диэлектрической жидкости во внешнем электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 37–45.
6. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979.
7. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971.

Поступила 18.09.06

Summary

General system of equations of electrostatic field in the weakly conducting dielectric liquid in the interelectrode gap of a plane-parallel capacitor is formulated. Main equation for distribution of electric fields intensity is obtained and similarity criteria for the processes of current conducting and charge formation are found. On the basis of the analysis of signs of the first and second derivatives of electric field intensity the conditions of arising some or other field distribution are established. In particular, it is shown that in the conditions of "pure" polarization (current is zero) bipolar structures are impossible. On the contrary, their appearance is connected with the passing of enough strong current. Ways of the main equation solving are developed. Approximate solution for the general case of the problem setup is given.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ТРАНСПОРТ АТОМОВ ВОДОРОДА В СТАЛИ

*ФГОУ ВПО Ярославская государственная сельскохозяйственная академия,
Гутаевское шоссе, 58, г. Ярославль, 150042, Ярославская область, Россия*

Современная теория механизма диффузионного переноса металлоида внедрения в сталь не раскрывает пути перехода атомов внедрения из внешней среды в кристаллическую решетку железа, прочность которой на 2–3 порядка превышает прочность стали. Причина этого в том, что существующие модели этого процесса не в полной мере учитывают строение реальных металлов, состоящих из отдельных кристаллов, отличающихся друг от друга своими размерами и по-разному ориентированных в пространстве. Каждый кристалл в свою очередь включает фрагменты, состоящие из блоков. В результате в металле появляются межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные пространства, объемы которых на 4–8 порядков меньше объемов окружающих их кристаллов. Границы между отдельными зернами (кристаллами) в металле — большеугловые, достигающие десятков градусов, а между субзернами (фрагментами и блоками) — малоугловые, составляющие менее одного углового градуса. Так как входные сечения в микрообъемы соизмеримы с параметрами кристаллической решетки, в межкристаллитных, межблочных и межфрагментарных полостях сохраняется глубокий вакуум.

Автором предложена физическая модель проникновения водорода в сталь [1], согласно которой из-за наличия градиентов концентраций и давлений газовой фазы у поверхности металла и в межкристаллитных объемах атомы водорода буквально заколачиваются атмосферным давлением в межэлементные пространства структуры металла. Атомы водорода под действием внешнего давления устремляются в межэлементные полости, где сохраняется глубокий вакуум, до достижения одинаковой концентрации газовой фазы во всех доступных объемах и соударяются со стенками межэлементных пространств. Соотношение между силой F , действующей на любое из соударяющихся тел, и импульсом этого тела определяется вторым законом Ньютона:

$$F = m(dV/dt), \quad (1)$$

где dV — изменение скорости атома массой m за время dt .

Усилия $F_{СТ}$, воспринимаемые стенками полостей, определяются только условиями нагружения и составляют

$$F_{СТ} = F / [2\sin(\alpha/2)]. \quad (2)$$

Так как все границы между субзернами малоугловые, то при всех значениях угла $\alpha \rightarrow 0$ $\sin\alpha \approx \alpha$ и для любых нормальных значений наружного давления P , усилия, воздействующие на стенки полостей $F_{СТ}$, достигают значительных величин, а давления, испытываемые стенками $P_{СТ}$, могут превысить предел прочности σ_B любых металлов (рис. 1):

$$P_{СТ} = (P_N / \alpha) \geq \sigma_B. \quad (3)$$

При увеличении объемов полостей в результате воздействия внешних растягивающих нагрузок атомы водорода у вершин микрообъемов несколько продвинулись вперед и в микрообъемы проникнут новые порции атомов водорода. При снятии технологической нагрузки с конструкции межблочные пространства в соответствии с законом Гука уменьшатся в своих размерах, давления на стенки полостей возрастут. Многократные циклические, знакопеременные нагрузки приводят к на-

водороживанию металла и разрушению конструкций. Сумма слабых взаимодействий и условия нагружения, наложенные на знакопеременные внешние нагрузки, облегчают проникновение водорода в сталь. Предложенный механизм транспорта водорода в сталь справедлив для других газов и углерода.

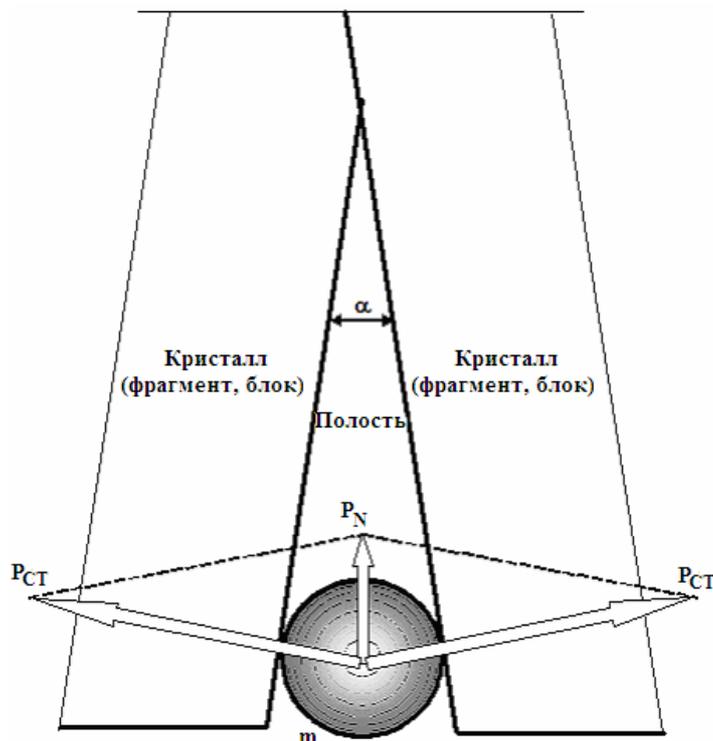


Рис. 1. Механизм проникновения атома внедрения массы m в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные объемы (полости) стали

Согласно современной модели диффузионного процесса для одномерного переноса потока частиц [2] атомы внедрения перемещаются в металле под действием градиентов концентрации $\partial c/\partial x$, описывающего собственно диффузионный процесс или массоперенос, протекающий в соответствии с первым законом Фика, а также градиентов потенциала $\partial\phi/\partial x$ (электроперенос) и температуры $\partial T/\partial x$ (теплоперенос или энергоперенос). Но существующая модель не участвует в транспорте металлоида внедрения из внешней среды в металл градиента давления $\partial P/\partial x$, описывающего барический перенос (перенос импульса), не учитывается и возможность удаления водорода из стали под воздействием электромагнитных полей.

Автором предложена уточненная математическая модель [3] транспорта атома внедрения в металл и далее в кристаллическую решетку, учитывающая градиент давления, а также возможность эвакуации водорода из стали при воздействии на нее внешнего переменного магнитного поля:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} + A \frac{\partial P}{\partial x} + B \frac{\partial T}{\partial x} + C \frac{\partial \phi}{\partial x} + C \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \cdot \partial t} \right) \cdot S \cdot M, \quad (4)$$

где $\partial m/\partial t$ – количество вещества ∂m , прошедшее через площадку S за время ∂t (массоперенос); $\partial^2 \Phi/(\partial x \partial t)$ – скорость изменения градиента магнитного потока внешнего электромагнитного облучения (член уравнения, описывающий перенос атомов металлоидов внедрения под действием внешнего электромагнитного поля при высокочастотном нагреве металла – электромагнитный перенос, учитывающий возможность эвакуации водорода из стали); $A = c \cdot \mathcal{V}/(R \cdot T)$; $B = c \cdot Q^*/(R T^2)$; $C = c \cdot F \cdot Z^*/(R \cdot T)$ – интегральные коэффициенты; D ; M ; R ; F ; Z^* ; Q^* ; \mathcal{V} ; c – коэффициент диффузии; вес грамм-атома диффундирующего вещества; универсальная газовая постоянная; постоянная Фарадея; эффективный «заряд» – безразмерная величина, показывающая степень «ионизации» металлоида в металле; удельная энергия теплопереноса; удельный объем межкристаллитных, межфрагментарных и межблочных пространств на 1 моль атомов внедрения; концентрация атомов внедрения в металле.

Последний член уравнения (4) показывает, что транспорт водорода в металле осуществляется под действием изменяющегося во времени градиента магнитного потока и объясняет механизм эвакуации водорода из стали сильными внешними электромагнитными полями.

Современная теория для переходных металлов связывает эффективный «заряд» Z^* атома внедрения с «дырочной» электропроводностью металла, а теплоту переноса Q^* – с термоэлектродвижущей силой. Между тем при переносе зарядов «дырками» перемещения атомов в кристаллической решетке не происходит – массоперенос отсутствует. Перемещение «дырки» осуществляется за счет нарушения «нейтральности» соседнего атома при заполнении валентной связи путем перехода валентного электрона от атома со всеми заполненными связями к атому, у которого одна из связей остается вакантной [4], – перенос заряда (дырки) не связан с переносом материального носителя положительного заряда – «ионизированного» атома примеси. Опыты, опровергающие гипотезу «дырочной» проводимости и подтверждающие массоперенос атома внедрения под действием внешнего электрического поля, по «электролизу» углерода в армо-железе были проведены в 1948 г. [5], а водорода в стали – в 1928 г. [6].

Следует отметить, что гипотеза, связывающая теплоту переноса Q^* с термо-ЭДС, не дает теоретического объяснения этой интерпретации, не рассматривает и не раскрывает механизма перемещения атома внедрения под действием возмущающего фактора.

Автором предложена физическая модель, объясняющая механизм теплопереноса [7], согласно которой силы, заставляющие перемещаться водород в стали в направлении к источнику теплового излучения – энергии, связаны с волновой природой электромагнитных колебаний.

При нагревании железа внешним источником тепла электромагнитные колебания попадают на поверхность металла и проникают в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные пространства, представляющие собой в общем случае тонкий клин, утопленный острием в металл. Электромагнитное поле (ЭМП), кроме частоты ν , характеризуется двумя векторами напряженности – электрического E и магнитного H , расположенными по нормали друг к другу, изменяющимися по синусоидальному закону и перемещающимися в пространстве по радиусам от точечного излучателя энергии (ТИЭ). Порядок следования векторов определяется правилом правого винта. Так как стенки микрообъемов выполнены из ферромагнитного материала – железа, которое даже при температурах выше точки Кюри имеет свойства парамагнетиков и, будучи магнитомягким, обладает остаточным магнетизмом, то между стенками микрополостей всегда имеется постоянное магнитное поле, характеризующееся значением вектора магнитной индукции $B_{\text{ФМ}}$. Линии напряженности внешнего магнитного поля в микрообъемах (и магнитной индукции) нормальны к стенкам микрополостей. Магнитная составляющая электромагнитного потока модулирует постоянное магнитное поле зазора переменной составляющей, в результате чего в зазоре между стенками микрообъема появляется постоянное пульсирующее магнитное поле, ориентированное по нормали к стенкам. Это приводит к «поляризации» магнитной составляющей электромагнитного поля, магнитная индукция которого в направлении нормали к стенкам значительно больше индукции магнитного поля, имеющего другую ориентацию в пространстве. В результате из симметричной синусоидальной магнитная компонента напряженности магнитного поля H электромагнитного поля в объеме ферромагнитного материала превращается в пульсирующий однополярный магнитный поток, характеризующийся величиной магнитной индукции B_{Σ} .

Металлоид внедрения - водород находится в межкристаллитных, межблочных и межфрагментарных полостях в псевдожидком атомарном состоянии и связан с железом слабыми абсорбционными (Ван-дер-Ваальсовыми) силами, энергия связи которых $\Delta G_{\text{АБС}}$ ориентировочно составляет от 3 до 7 кДж/моль, в то время как энергия связи между атомами в молекуле на 1–1,5 порядка выше.

Так как энергия электромагнитного поля $U_{\text{ЭМП}}$ определяется его частотой ν и постоянной Планка h :

$$U_{\text{ЭМП}} = h \cdot \nu, \quad (5)$$

то электрическая компонента внешнего электромагнитного поля E при увеличении его частоты (при увеличении температуры излучателя) увеличивается и обрывает слабые абсорбционные связи водорода с атомами железа стенок полостей и сила Кулона $F_{\text{К}}$ перемещает «ионизированные, положительно заряженные атомы» водорода с эффективным действующим «зарядом» $q \cdot Z^*$ вдоль линий напряженности электрической компоненты E внешнего электромагнитного поля:

$$F_{\text{К}} = E \cdot q \cdot Z^*. \quad (6)$$

При продвижении заряженной зарядом $q \cdot Z^*$ частицы массой m поперек силовых линий B магнитного поля сила Лоренца F_L перемещает частицу, движущуюся со скоростью V под действием силы Кулона (6), в направлении источника – излучателя тепловой энергии (рис. 2):

$$F_L = V \cdot B \cdot q \cdot Z^* . \quad (7)$$

При изменении полярности электрической компоненты сила Лоренца будет значительно меньше, так как меньше величина магнитной индукции $B_{\Sigma i}$. Поэтому водород проникает в теплый металл из холодной окружающей среды, но, чтобы покинуть сталь, ему необходимо разорвать абсорбционные связи, для чего требуется сообщить нагревом некоторое количество энергии, после чего водород уходит из стали в направлении источника теплового излучения. Вместе с тем в сильных магнитных полях коэффициент пульсации суммарного магнитного потока становится очень малым, и силы Лоренца при смене полярности вектора напряженности электрического поля E становятся примерно одинаковыми в обоих направлениях, и водород не уходит из сильно намагниченной стали.

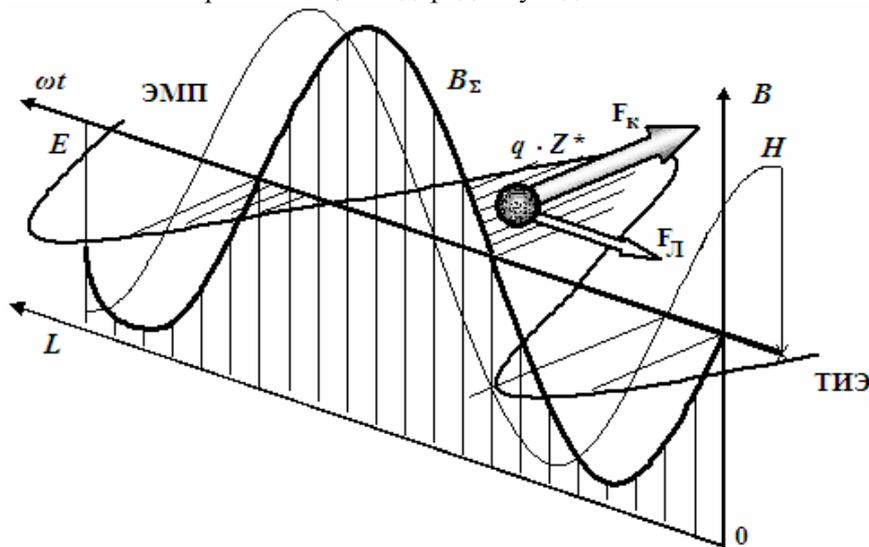


Рис. 2. Электромагнитный перенос

Предложенная модель механизма теплопереноса объясняет открытый в 1989 г. Е.И. Деминым эффект перемещения масс в направлении источника излучения энергии. При воздействии фотонов на вещество в результате внешнего фотоэффекта они выбивают электроны из вещества, и микроскопические частицы приобретают положительный заряд, в результате чего (при нахождении в слабом постоянном магнитном поле) перемещаются в направлении источника излучения энергии. Механизм электромагнитного переноса аналогичен описанному процессу теплопереноса.

Значительное влияние на наводороживание металла подземных трубопроводов оказывают тиристорные катодные станции. Так как амплитуда защитного импульса $U_{зи}$ импульсных тиристорных защитных катодных станций более чем на порядок превышает защитный потенциал U_3 подземного стального сооружения, катодная защита при подаче защитных импульсов работает всегда в режиме перезащиты, что приводит к разложению электролита – грунтовой воды с выделением атомарного водорода [1, 8], проникающего в металл.

Водород, попавший в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные пространства, создает огромное давление на стенки пустот, и сам со стороны стенок испытывает точно такое же воздействие, находящееся в микрополостях под давлением выше атмосферного, хотя у вершин этих объемов и сохраняется глубокий вакуум. Поэтому на поверхности стальной трубы функционирует концентрационный гальванический элемент, основной токообразующей реакцией которого на анодных участках – окисление, а на катодных – восстановление водорода. Расходным материалом анода служит и железо наводороженной стенки трубы, так как электродвижущая сила концентрационного гальванического элемента дифференциальной наводороженности [9] сдвигает равновесие реакции вправо:



При функционировании концентрационного водородного вторичного элемента расход водорода все время восполняется за счет постоянно действующей импульсной катодной защиты. ЭДС любой гальванической пары независимо от концентрации c реагирующих одновалентных компонентов определяется уравнением Нернста:

$$E_{\text{эдс}} = \Phi_{\text{э}} + 0,0592 \{ \Delta p\text{H} + [\lg (c_2 / c_1)] \} . \quad (9)$$

Отношение концентраций в уравнении (9) можно заменить отношением давлений или отношением парциальных давлений.

Зная значение электродного потенциала $\Phi_{\text{э}}$ металла поверхности трубы, находящейся в электролите (в грунтовых водах), и значение водородного показателя рН среды (прикатодного слоя электролита), можно определить концентрацию водорода в стали [10], что достигается путем измерения косвенных параметров – отклонения электродного потенциала металла трубопровода от значений, определяемых диаграммой Пурбе, откуда по уравнению Нернста можно вычислить давление водорода в металле.

Водород в стали находится в атомарном состоянии, а не в виде протона, так как наводороженные поверхности служат источниками электронов (разрушаемыми анодами) при функционировании концентрационного гальванического элемента дифференциальной наводороженности [9]. В противном случае наводороженные протонами поверхности металла служили бы катодами (положительными электродами). Но от водородного растрескивания под напряжением разрушаются всегда только трубы с очень низким (более отрицательным) поляризационным потенциалом.

Выводы

1. Предложена физическая модель проникновения водорода в сталь, учитывающая реальное строение металла.
2. Разработана физическая модель теплопереноса и электромагнитного переноса металлоида атома внедрения в стали.
3. Уточнена математическая модель диффузионных процессов в стали.
4. Предложен способ идентификации наводороженных участков подземных газопроводов.
5. Показано влияние тиристорных катодных станций на интенсификацию образования атомарного водорода и наводороживание металла трубы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов П.С. Механизм проникновения водорода в стенку стальной трубы // Надежность и диагностика газопроводных конструкций. М.: ВНИИГАЗ, 1996. С. 164–173.
2. Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. С. 126–141.
3. Орлов П.С. Математическая модель динамических процессов энергосберегающих технологий восстановления деталей сельскохозяйственной техники методом цементации стали // Энергообеспечение и энергоснабжение в сельском хозяйстве. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2003. С. 304–309.
4. Гранитов Г.И. Физика полупроводников и полупроводниковые приборы. М.: Советское радио, 1977. С. 10–12.
5. Лебедев Т.А., Гутерман В.М. «Электролиз» аустенита // Коррозия, защита от коррозии и электролиз. М.: Машгиз, 1948. С. 156–167.
6. Vardenher P., Tanheiser G. Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforschung. 1928. b. 10, s. 323. 6, 7.
7. Орлов П.С. Физическая модель механизма теплопереноса металлоида внедрения // Матеріали першої Міжнародної науково-практичної конференції «Науковий потенціал світу «2004» 1-15 листопада 2004 року // Технічні науки. Т. 61. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2004. С. 58–61.
8. Орлов П.С. Бесконтактная диагностика мест возможных стресс-коррозионных разрушений подземных магистральных газопроводов с пленочной гидроизоляцией // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М., изд.: АН о Земле, 2003. С. 43–45.
9. Петров Л.Н., Калинин А.Ю., Магденко А.Н., Осадчук И.П. Элемент дифференциальной наводороженности // Защита металлов. 1990. № 2. С. 296–299.
10. Патент РФ № 2222000. МПК G 01 N 17/00. Способ определения стойкости металла подземных трубопроводов к стресс-коррозии // Орлов П.С., Голдобина Л.А., Гусев В.П., Мокшанцев Г.Ф., Шкрабак В.В., Шкрабак В.С., Шкрабак Р.В. Опубл. 20.01.2004. Бюлл. № 2.

Поступила 30.10.06

Summary

The article specifics the model of diffusion processes, shows the influence of protective cathode stations on the hydrogen saturation of the metal and suggests a new method to define hydrogen saturated sections in underground steel gas supply systems.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕРНОГО И ЗЕМНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА НА ФИЛЬТРАЦИЮ ВОДЫ

Ровенский государственный гуманитарный университет,

ул. Остафова, 31, г. Ровно, UA –33000, Украина

**Европейский университет финансов, информационных систем,
менеджмента и бизнеса,*

ул. Киевская, 64Б, г. Ровно, UA -33028, Украина

В [1–6] показано, что наложение неоднородных электрических полей (НЭП) на отдельные капиллярные трубки (КТ) и макропористые тела, в которых капиллярное давление намного меньше гидростатического ($2\sigma_{12}\cos\theta/r_0 \ll \rho_1 g l \sin\alpha$), существенно влияет как на длину столбиков, так и на скорость впитывания (фильтрации) воды. Менее заметно это явление в микрокапиллярах и макропористых телах, где выполняется противоположное соотношение давлений ($2\sigma_{12}\cos\theta/r_0 \gg \rho_1 g l \sin\alpha$).

С явлением фильтрации – просачивания воды в грунтах и трещиноватых породах – сталкиваемся постоянно: в научных исследованиях, в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Это процессы орошения и осушения земли, гидрогеология, гидромеханика, искусственное восполнение водных ресурсов земли, сброс сточных вод, обтекание гидротехнических и электротехнических сооружений, протекание влаги через земляные дамбы и плотины, различные электрофизические и электрохимические явления в почвах и многое другое. Законы движения грунтовых вод могут распространяться на движение через другие пористые среды. Поэтому к области фильтрации примыкают сушка и увлажнение древесины и тканей, гидроизоляция, перемещение соков в растениях, нефтедобыча, извлечение соков из плодов и взвешенных частиц из растворов, очистка сточных вод и т.п. [7].

В многообразии элементов природы грунтовая вода и почва (грунт) занимают важнейшее место по значимости для всего человечества, его жизненных функций и поэтому являются первостепенными для существования жизни на Земле.

Из всех форм связи воды (адсорбированная на внешней и внутренней поверхностях частиц, влага микрокапилляров, которые составляют гигроскопическую влагу) и состояний типа канатной, пленочной и стыковой влаги, находящейся в макрокапиллярах между частицами грунта, нас будут интересовать только указанные состояния, поскольку при отсутствии НЭП эта вода движется в основном под действием силы тяжести через КТ (молекулярные силы при движении играют ничтожную роль) [8]. Интенсивность фильтрации определяется наличием самых крупных макропор. Водяные пары перемещаются путем диффузии. В присутствии градиента температуры возникают дополнительные, так называемые термоградиентные потоки, которые при незначительных колебаниях точной температуры грунта имеют второстепенное значение.

Громадная роль грунтовой воды для человечества аргументирует желание знать направление и разумно управлять процессами протекания жидкости в грунтах, а для этого необходимо глубокое знание закономерностей и законов фильтрации воды, особенно в присутствии многочисленных и разнообразных электрических полей.

Как отмечено в [9], главная преграда в использовании значительного постоянного заряда атмосферы состоит в том, что заряд в атмосфере рассеян с малой плотностью по всему околоземному пространству. Лишь в предгрозовом состоянии атмосферы или при грозах происходит концентрация зарядов в сравнительно небольшом по объему пространстве (грозовые тучи). Тогда возникают мощные НЭП, которые могут существенно влиять на фильтрационные свойства грунта.

Действительно [10], в канале лидера, который прокладывает путь молнии, вследствие стекания отрицательного заряда из тучи, последний заполняет его, как и канал любого стримера, неравномерно. Наибольшее количество заряда сосредоточено в головке лидера. По мере продвижения ли-

дера под влиянием создаваемого им НЭП в земле также происходит перемещение положительных гидратированных ионов. Они сосредоточиваются как можно ближе к головке канала лидера. Если грунт однородный, эти заряды концентрируются непосредственно под каналом лидера. Если же грунт неоднородный и основная его часть владеет большим удельным сопротивлением, то объемные заряды сосредоточиваются в участках с повышенной влажностью, а следовательно, и проводимостью (грунтовые воды). Вокруг них в земле возникают мощные НЭП, которые способны существенным образом влиять на влагоперенос в грунте. Когда лидер достигает земли, начинается обратный разряд. На головке этого разряда, который обеспечивается перетеканием в канал положительных гидратированных зарядов из грунта, есть область повышенной напряженности электрического поля, под влиянием которой плотность зарядов плазмы увеличивается на порядки. При этом происходит значительная перестройка НЭП в грунте в направлении усиления его напряженности в каждой точке. После молнии наблюдается продолжительная релаксация этого поля, которая сопровождается новой перестройкой полей влагосодержаний в грунте. В широких порах грунта при действии всех указанных факторов молнии возникает конвективное движение влаги в виде пара или жидкости.

Все же основной характеристикой молнии является ток, который преимущественно проходит по путям повышенной влажности [9]. Он возникает во внутренних частях объекта благодаря его увлажнению. За счет нагревания и испарения влаги током молнии внутри пористого тела резко увеличивается давление, которое и приводит к его разрушению. Даже через несколько суток можно наблюдать, что от места зарождения молнии на значительные расстояния радиально расходятся лучи обожженной травы, свидетельствующие, что ток молнии расстилался в макрокапиллярах супеси, по которым подтягивались положительные гидратированные ионы, а с ними и вода. Эти направления оказались гораздо более влажными, хотя именно в них происходило бурное испарение влаги по сравнению с соседними участками, а в эпицентре молнии (канале диаметром около 1 см) наблюдались выгорание грунта и агрегирование частиц песка в результате оплавления. Это и понятно, поскольку для линейной молнии разность потенциалов между тучей и землей может достигать 10^9 В. Средняя сила разрядного тока составляет примерно 10^3 А, а средний заряд, переносимый молнией, – 20 Кл. Выделяющаяся в канале молнии энергия равна 10^9 – 10^{10} Дж. Во время импульса ($\approx 10^{-3}$ с) канал молнии нагревается до $2 \cdot 10^4$ К. В течение промежутка между импульсами ($\approx 10^{-2}$ с) он остывает до 10^3 с. Весь разряд молнии длится около 0,1 с.

Впрочем (и это важно подчеркнуть), отсутствие молний еще не означает, что зарядов нет [10]. И в грозовых тучах, и в различных видах облаков, в частности в слоистых и слоисто-дождевых, накапливаются электрические заряды. Просто в грозовой туче этих зарядов намного больше, чем, например, в слоистом облаке. Заметим, что уже в чистой атмосфере, где вообще нет никаких облаков, имеются свободные электрические заряды. Все воздушное пространство над земной поверхностью пронизывают электрические токи, текущие сверху вниз – от «небес», а точнее, от ионосферы, которая заряжена положительно, а земная поверхность – отрицательно. При этом разность потенциалов между ними достигает $4 \cdot 10^5$ В. Полный отрицательный заряд Земли (как и положительный заряд ионосферы) составляет около 10^5 Кл. С высотой напряженность E поля атмосферы уменьшается. Наибольшее значение напряженности поля принимает вблизи земной поверхности; в условиях чистой атмосферы она равна 100 В/м. Следовательно, атмосферное электрическое поле неоднородное и направлено вертикально вниз. Поэтому оно должно влиять на массоперенос в растениях, поскольку они являются коллоидными капиллярно-пористыми телами, в капиллярах и осмотических ячейках которых от корней движется водный живительный раствор. Последний должен влиять на интенсивность роста и плодоношение растений.

Земля при ионосферном токе не теряет своего заряда потому, что существуют и обратные токи зарядки в местах нарушенной погоды, когда положительные заряды переносятся с молниями и осадками с земной поверхности к отрицательно заряженной нижней части тучи, после чего они переходят в ее верхнюю часть, а затем в ионосферу. И, таким образом, сохраняются как положительный заряд ионосферы, так и отрицательный Земли. Заметим, что во время грозы напряженность поля вблизи поверхности превышает 10^4 В/м. Причем оно направлено не вниз, как при ясной погоде, а вверх. Это означает, что в данном месте земной поверхности сосредоточен большой положительный заряд. Вокруг заряженных мест в земле и между ними возникают мощные НЭП и токи, которые влияют на перенос влаги при фильтрации. Даже при отсутствии грозы существующие облака индуцируют в грунте сравнительно мощные положительные заряды. При поверхностной напряженности около 500 В/м с заостренных предметов – кончиков деревьев, труб, мачт и даже травы в атмосферу стекают коронные разряды. При этом градиент напряженности ∇E направлен от почвы к верхушкам растений, способствуя всасыванию дополнительного количества влаги.

В [9] указывается, что капиллярная влага может иметь для некоторых видов щелочных вод выпуклые мениски и обуславливать отрицательную высоту капиллярного поднятия h_k – капиллярное опускание. Кроме того, поднятие капиллярной влаги происходит благодаря энергии гидратации ионов и адсорбционных центров на межфазной поверхности твердой и жидкой фаз.

На фильтрационные свойства грунта в значительной мере могут влиять мощные НЭП, которые формируются за счет образования свободных зарядов при механоэлектрических преобразованиях до и после землетрясения [9, 11]. Разрушение тела представляет собой разрывание электрических связей, появление свободных электрических зарядов, сигналов и тока. На самых ранних стадиях механического действия на твердые породы в тектоническом эпицентре развиваются механоэлектрические преобразования и появляется мощное сосредоточение свободных зарядов, то есть возникает сильный источник НЭП. Перед тектоническими явлениями, например сильным землетрясением и во время его, на поверхности земли часто наблюдаются электрические явления. За десятки или менее минут перед первым ударом напряженность E электрического поля в атмосфере повышается на сотни и тысячи вольт на метр. При этом атмосферное электрическое поле повышается настолько, что возникают ионизация и свечение воздуха. За несколько суток до первого толчка сильного землетрясения в земной коре возникают высокие НЭП, электрические токи, уменьшается сопротивление участка земной коры (в том числе и за счет влагопереноса под действием НЭП и тока) и изменяется геомагнитное поле в районе эпицентра.

Согласно [9] главные запасы энергии находятся в космосе в виде гравитационной энергии, которая поступает на Землю волнами гравитации. За счет этого увеличивается масса Земли. Увеличение массы и объема нашей планеты сопровождаются возникновением тектонических сдвигов и, естественно, механоэлектрическими преобразованиями, которые существенно влияют на перераспределение влаги в литосфере, а следовательно, и в грунте. В недрах земли концентрация электрической энергии значительно выше, чем в атмосфере. В горных породах напряженность электрического поля может достигать $3 \cdot 10^7$ В/м [9, 11].

Землетрясения на нашей планете происходят практически непрерывно: каждый час их насчитывается порядка десяти. В среднем один раз в год отличаются землетрясения с катастрофическими последствиями.

Вследствие землетрясений возникают сейсмические волны двух типов – продольные P и поперечные S . Кроме этого, от эпицентра землетрясения в земной поверхности распространяются волны типа L . При этом выделяется сейсмическая энергия, в том числе в виде энергии электрических полей [12].

Таким образом, земная кора за счет землетрясений пронизана как постоянными, так и переменными электрическими полями высоких напряженностей, которые, несомненно, должны влиять на явление фильтрации грунтовых вод.

Любое промышленное производство служит источником разного рода техногенных загрязнений. Большую часть физических загрязнений составляют постоянные и переменные электромагнитные поля разных частот, вплоть до рентгеновских. Огромные потоки электрической энергии, учитывая колоссальные масштабы ее производства, стекают в землю через многомиллионные заземления электроэнергетического оборудования, радио- и электроаппаратуры и зануления линий высоковольтных передач. В земле, преимущественно в грунте, рассеяны разнообразные типы блуждающих НЭП и токов. Все они влияют на массо- и теплоперенос в грунте, реконструируя поля температур и влагодержаний, а следовательно, изменяя скорость и направление процессов миграции воды, перенос тепла с горячей водой, испарение воды и конденсации пара [13–17]. Поэтому возрастает необходимость в исследовании электрофизических механизмов этих явлений, пока они не переросли в экологическую катастрофу [18]. При электрофизическом воздействии изменяются практически все физические свойства воды [19, 20], как и связанной воды [17, 21], которая находится в сильном электрическом поле поверхности пор грунта.

Для большинства реально существующих грунтов (песка, глины, торфа, скалистых трещиноватых пород и т. п.) выполняется закон Дарси:

$$v = -\kappa \frac{dh}{dl}, \quad (1)$$

где v – скорость фильтрации; κ – коэффициент фильтрации; h – величина пьезометрического напора или просто напора; l – расстояние, отсчитываемое вдоль линии тока. При этом в любой момент времени и в произвольной точке (x, y, z)

$$h = \frac{p}{\rho_1 g} + z, \quad (2)$$

где p – гидростатическое давление, ρ_1 – плотность воды, g – ускорение силы тяжести, z – геометрическая высота.

Учитывая, что на жидкость, заполняющую пористую среду, действует объемная сила тяжести ρg , направленная вертикально вниз, и при наличии объемной электрической силы f_e , которая направлена вертикально вверх, выражение (2) переписывается в виде

$$h_a = \frac{p}{\rho_1 g - f_e} + z. \quad (3)$$

При этом

$$\begin{aligned} \vec{f}_e = & \sigma_a^{\dot{a}} \nabla E - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \nabla \varepsilon_1 + 0,5 \varepsilon_0 \nabla \left[E^2 \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \rho_1^{\dot{a}}} \right)_{\dot{0}} \rho_1^{\dot{a}} \right] + \frac{0,5 \varepsilon_0 (\varepsilon_2 E_2^2 - \varepsilon_1 E_1^2)}{h_s} + \rho_e E + \\ & + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 z_i}{\Phi_0 h_e} \int \left(\frac{t}{\sigma_a^{\dot{a}}} \right)^2 \left(\frac{t dr}{\sigma_a^{\dot{a}}} \right) \pm \frac{\Delta \delta}{\delta_a^{\dot{a}}} + \frac{\sigma_{12}^{\dot{a} 2}}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 h_s} + \frac{q^2 \cos^4 \theta_e}{16 \pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 r_0^4 h_s} + \\ & + \frac{0,5 \varepsilon_0 \varepsilon_1}{\delta_a^{\dot{a} 3}} \cdot \frac{l_a U^2}{\left(r_0 - \chi - \frac{\chi}{a'} \right) \ln \left(r_0 / \left(r_0 - \chi - \frac{\chi}{a'} \right) \right)^2} - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} \right)_{\rho_1} \nabla \Delta, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\sigma_e^{\dot{a}}$ – плотность связанных зарядов мениска; ε_0 – электрическая постоянная; ε_1 – диэлектрическая проницаемость жидкости; ε_2 – диэлектрическая проницаемость паровоздушной среды; h_s – толщина приповерхностного слоя жидкости, который насыщен ионами коронного или искрового разряда; ρ_e – объемная плотность заряда жидкости; z_i – валентность ионов; $\Phi_0 = \kappa T / e$ – специфический потенциал, e – заряд электрона; t – плотность электрического тока; r_0 – радиус КТ; dr – прирост радиуса при движении от оси КТ; σ_e – удельная электропроводность жидкости; Δp – дополнительное давление к атмосферному со стороны коронного ветра или плазмы искрового разряда в КТ; $\delta_e^{\dot{a}}$ – расстояние между источником НЭП и мениском; q – заряд вершины столбика воды; χ – толщина двойного электрического слоя, a' – постоянная, зависящая от свойств жидкости и поверхности стенки КТ; $l_e = h_e / \sin \alpha$ – длина столбика воды в КТ, который наклонен под углом α к горизонту при воздействии НЭП; h_e – высота столбика воды в вертикальном положении КТ.

Выражение для f_e состоит из ряда слагаемых, которые описывают силовое влияние НЭП как на объем жидкости, так и на ее поверхностные слои в КТ [13, 22–25, 26–32], а именно: 1) силы втягивания столбика воды, как макродиполя, в область максимальной напряженности E поля [13]; 2) силы, действующей на единицу объема незаряженной жидкости в изотермических условиях при взаимодействии НЭП с поляризационными зарядами, которая обуславливает движение диэлектрической жидкости против направления $\nabla \varepsilon$ (в область меньших значений ε (газ)) [23]; 3) стрикционной силы, влияющей на равнодействующую, если данное тело (жидкость) окружено другим диэлектриком [23]; 4) поверхностной силы, действующей со стороны поля на границу раздела фаз и направленной в область с меньшим значением ε ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$) и большей величиной E ($E_2 > E_1$), то есть на границе жидкость–паровоздушная среда силы НЭП действуют на связанные заряды в направлении, противоположном силам поверхностного натяжения воды или водного раствора σ_{12} , что при определенных условиях приводит к деформации мениска, возникновению капиллярных волн, разрушению границы вода–воздух, диспергированию жидкости и перестройке двухфазного (с пузырьками) течения [24]; 5) объемной пондеромоторной силы, которая действует на заряженную жидкость [22, 26]; 6) силы, связанной с неоднородным специфическим распределением σ_e и E при прохождении постоянного электрического тока [27]; 7) сил, которые изменяют ускорение жидкости за счет давления на мениск коронного разряда или плазмы искрового разряда [25, 28]; 8) электрической силы, возникающей при насыщении мениска ионами одного знака [29]; она совпадает с направлением силы Лапласа (возникает действие, ана-

логичное (4)); 9) силы влияния НЭП, благодаря которой происходит изменение условий разрушения ее вершины [30]; 10) силы, сжимающей жидкость в направлении к оси КТ, когда ее стенки и жидкость заряжены одноименными зарядами [22, 31], что приводит к выдавливанию воды с КТ; 11) электротермогидродинамической силы, возникающей благодаря существованию градиента температуры ∇T и направленной противоположно [32, с. 95], что ускоряет движение жидкости к холодному концу КТ.

Из (3) следует, что пондеромоторные силы НЭП, несомненно, должны влиять на скорость фильтрации, а следовательно, и на величину потока воды при воздействии НЭП

$$j_a^a = \rho_1^a v_a, \quad (5)$$

где v_e – скорость фильтрационного потока в НЭП, плотность воды в НЭП.

С учетом сложности выражения (4) и возможной его неадекватности нахождение величины фильтрационного потока в НЭП, вероятно, далекая перспектива, тем не менее работа должна проводиться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнович И.Н., Панченко М.С., Панасюк А. Л., Чураев Н.В. Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно-пористыми телами // Электронная обработка материалов. 1982. № 4. С. 62–66.
2. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Карнович И.Н. Эффекты воздействия и последствия электрических полей на поднятие воды в макрокапиллярах // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 54–67.
3. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Карнович И.Н. Влияние электрических полей на перемещение воды в капиллярных трубках // Электронная обработка материалов. 2003. № 4. С. 27–36.
4. Полищук Н. В., Панченко И. М., Панченко М. С., Карнович И. М. Влияние электрического поля на скорость перемещения воды в широком капилляре, расположенном под малым углом к горизонту // Электронная обработка материалов. 2003. № 6. С. 25–33.
5. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С. Влияние влагопереноса на теплоперенос под воздействием неоднородного электрического поля в конических капиллярах // Инженерно-физический журнал. 2004. Т. 77. № 4. С. 121–127.
6. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Мосиевич А.С. Интенсификация влаго- и теплопереноса при капиллярном впитывании воды макропористой средой при совместном действии неоднородных температурного, электрического и гравитационного полей / ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси». Тезисы докладов и сообщений. V Минский международный форум по тепло- и массообмену. 24–28 мая 2004 г. Т. 2. С. 240–241.
7. Ляшко И.И., Сергиенко И.В., Мистецкий Г.Е., Скопецкий В.В. Вопросы автоматизации решения задач фильтрации на ЭВМ. Киев: Наукова думка, 1977. 288 с.
8. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1954. 296 с.
9. Воробьев А.А. Электричество земной коры – новый источник энергии // Электронная обработка материалов. 1980. № 3. С. 40–46.
10. Техника высоких напряжений / Под общей ред. Д. В. Разевига. М.: Энергия, 1976. 488 с.
11. Кобранова В.Н. Физические свойства горных пород / Под ред. д-ра геолого-минер. наук, проф. В. Н. Дахнова. М.: Гос. научн.-техн. изд-во неф. и горно-топлив. лит., 1962. 481 с.
12. Браун Д., Массет А. Недоступная Земля / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 262 с.
13. Сильные электрические поля в технологических процессах: Электронно-ионная технология. Сб. статей. Вып. 3 / Под ред. акад. В. И. Попкова. М.: Энергия, 1979. 184 с.
14. Бут А.И. Основы электронной технологии строительных материалов. М.: Изд. лит. по строительству, 1968. 166 с.
15. Бернацкий А. Ф., Целебровский Ю. В., Чунчин В. А. Электрические свойства бетона / Под ред. доктора техн. наук, проф. Ю. Н.Верещагина // М.: Энергия, 1980. 280 с.
16. Новиков М. И., Федоров А. М. Влагостойкость радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1981. 80 с.

17. *Нерпин С.В., Чудновский А.Ф.* Физика почвы. М.: Наука, 1967. 481 с.
18. *Білявський Г.О., Падун М.М., Фурдуї Р.С.* Основи загальної екології. К.: Либідь, 1995. 368 с.
19. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды / Пер. с англ. А. К. Шемелина; Под ред. чл.-кор. АН СССР Богородского. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 270 с.
20. *Усатенко С.Т.* Об электрофизическом воздействии на водородосодержащие жидкости // Электронная обработка материалов. 1980. № 3. С. 46–50.
21. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
22. *Денисов А.А., Нагорный В.С.* Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики. Л.: Машиностроение, 1979. 288 с.
23. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1976. 504 с.
24. Теплообмен при кипении и конденсации в электрическом поле / Болога М.К., Смирнов Г.Ф., Дидковский А.Б., Климов С.М.; Под ред. док. техн. наук Л.Л. Васильева. Кишинев: Штиинца, 1987. 223 с.
25. *Капцов Н.А.* Коронный разряд. М.; Л.: Гостехиздат, 1947. 288 с.
26. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
27. *Остроумов Г.А.* Распределение механических сил в неподвижном электролите при произвольной конфигурации электродов // Электронная обработка материалов. 1975. № 2. С. 37–40.
28. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. 320 с.
29. *Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А.* Теоретические аспекты воздействия электрического поля на растворимость // Электронная обработка материалов. 2004. № 1. С. 42–45.
30. *Коекин В.К.* Воздействие электрического поля на струю жидкости // Электронная обработка материалов. 1990. № 4. С. 43–45.
31. *Григоров А.И., Ширяева С.О., Егорова Е.В.* О некоторых особенностях нелинейного резонансного взаимодействия мод заряженной струи // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 42–49.
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 615 с.

Поступила 05.09.06

Summary

About an opportunity of influence of an atmospheric and terrestrial electricity on a filtration of water.

А.И. Васильев, Л.М. Василяк, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцев*,
М.Е. Кузьменко, В.Я. Печеркин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА ПАРАМЕТРЫ КВАРЦЕВЫХ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ЛАМП НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ С ОКСИДНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

ЗАО НПО "ЛИТ"

ул. Краснобогатырская, 44, корп.1, г. Москва, 107076, Россия

**Московский физико-технический институт,*

Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, 141700, Россия

Наличие защитного слоя из оксидов редкоземельных металлов на внутренней поверхности кварцевых колб увеличивает время работы ламп с дуговым разрядом низкого давления в инертных газах и замедляет снижение интенсивности ультрафиолетового излучения амальгамных ламп низкого давления.

Лампы с дуговым разрядом низкого давления широко применяются для генерации ультрафиолетового (УФ) и видимого излучений. Полезное время работы таких ламп составляет от нескольких сотен часов для спектральных ламп до нескольких тысяч часов для ксеноновых и ртутных ламп [1, 2]. В процессе работы интенсивность их излучения уменьшается. Например, для ртутных стеклянных бактерицидных ламп низкого давления величина интенсивности ультрафиолетового излучения может уменьшиться до 50% от начальной величины примерно после 3500 часов работы [2]. Известно, что в бактерицидных лампах низкого давления изготовленных из увиолевого стекла, ионы ртути, которые присутствуют в разрядной плазме низкого давления, взаимодействуют с внутренней поверхностью и проникают в глубь стекла [3]. Это возможно, так как увиолевое стекло содержит до 15 весовых процентов Na_2O . Ионы натрия обладают достаточной подвижностью, чтобы обеспечить проникновение ионов ртути с поверхности в объем стекла [3]. Это приводит к уменьшению атомов ртути в разряде и к потемнению стекла. Последнее приводит к уменьшению интенсивности УФ излучения, что сокращает полезный срок работы ламп. Наличие защитного слоя на внутренней поверхности ртутных бактерицидных ламп из увиолевого стекла препятствует проникновению ионов ртути в глубь стекла, уменьшает скорость последнего и значительно увеличивает полезное время их работы до 10000–12000 часов [4]. При обеззараживании воды УФ излучением, например, требуются мощные высокоэффективные бактерицидные лампы с длительным временем работы и малым спадом интенсивности. Для изготовления таких ламп используют кварц, так как он имеет более высокую температуру плавления и является более стойким материалом, чем стекло из-за отсутствия ионов щелочноземельных металлов, позволяющих ионам ртути проникать в объем кварца. Интенсивность УФ излучения кварцевых ламп уменьшается на 50% примерно через 6500 часов работы [5].

Цель работы – исследование влияния защитного слоя на внутренней поверхности кварца на параметры дугового разряда низкого давления в смеси инертных газов и интенсивность УФ излучения мощных амальгамных ламп низкого давления.

Исследовались лампы с внутренним диаметром кварцевой трубки 16,6 мм с оксидными триспиральными электродами. Все лампы при изготовлении проходили полный цикл стандартной технологической обработки, включая высокотемпературную обработку в вакууме, и заполнялись смесью спектрально чистых инертных газов (неон и аргон). Питание ламп осуществлялось переменным стабилизированным током $1,85 \pm 0,1$ А с частотой 45 ± 3 кГц от электронных пускорегулирующих аппаратов (ЭПРА).

При уменьшении давления инертного газа длительность горения разряда уменьшается от нескольких тысяч часов при давлениях 5–10 Торр до нескольких сотен часов при 1 Торр и до 1 час при давлении 0,3 Торр. Экспериментально установлено, что это время мало зависит от изменения длины

разрядной трубки в несколько раз. Мы предположили, что длительность горения определяется взаимодействием плазмы со стенкой кварца, а не с оксидными электродами ламп. Для подтверждения этого предположения была изготовлена кварцевая лампа с длиной разрядного промежутка 450 мм. После технологической обработки лампа была оставлена на откачном посту и наполнена смесью газов аргон-неон до давления 0,3 Торр, а ее объем был отделен от объема вакуумной системы поста специальным краном. В лампе зажигался разряд и контролировалось падение напряжения при постоянной величине разрядного тока. После самопроизвольного погасания разряда смесь газов заменялась на новую того же состава и давления. После включения ЭПРА разряд зажигался и стабильно горел. Время горения разряда было практически равно времени горения разряда в первом случае. Данную процедуру повторили еще раз. Зависимость напряжения на лампе от времени горения приведена на рис. 1. Таким образом, мы установили, что процесс погасания разряда лампы при низких давлениях инертного газа определяется изменением не свойств оксидных электродов ламп, а состава наполняющего газа кварцевой лампы при горении разряда.

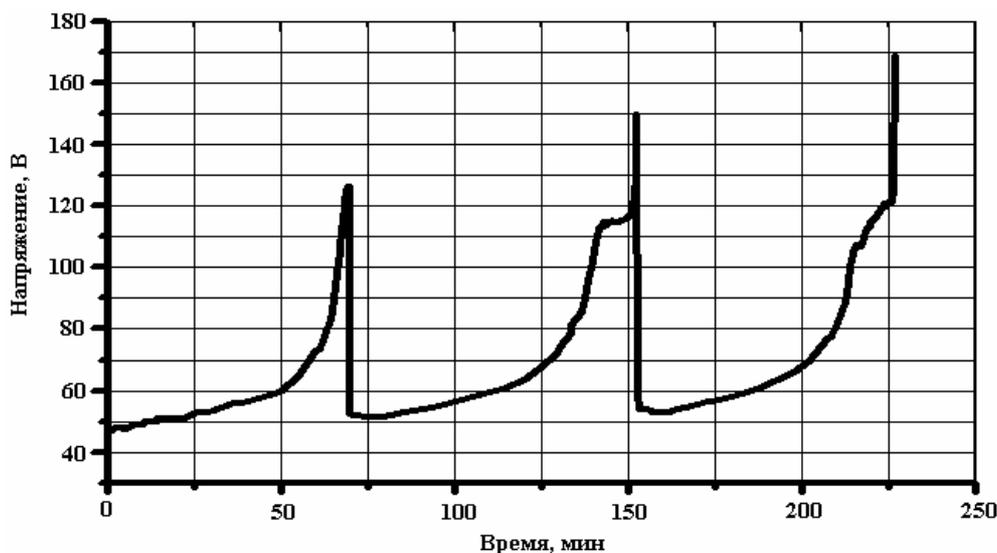


Рис. 1. Изменение напряжения от времени после смены газа

Для того чтобы полностью убедиться, что изменение состава наполняющего газа обусловлено влиянием кварцевой стенки, а не продуктов выделения оксидных электродов, мы провели следующий эксперимент. Изготовлены две полностью идентичные лампы, которые после заполнения инертными газами были отпаяны от вакуумной системы откачного поста. В одной лампе зажигался разряд от ЭПРА и измерялось падение напряжения. В другой лампе зажигался высокочастотный (ВЧ) безэлектродный емкостной разряд. При этом оксидные электроды находились вне зоны ВЧ разряда для того, чтобы исключить их влияние на разрядную плазму. Через определенное время ВЧ емкостной разряд гасился и на короткое время, примерно на 1 минуту, зажигался разряд от ЭПРА и измерялось напряжение на лампе. Разряд выключали и в лампе опять зажигали ВЧ емкостной разряд. Данная процедура выполнялась до тех пор, пока удавалось зажечь разряд от ЭПРА. Полученные результаты приведены на рис. 2. Как видно на рисунке, рост напряжения на обеих лампах происходит практически одинаково. Следовательно, процесс изменения падения напряжения на лампе при низких давлениях инертного газа определяется изменением состава наполняющего газа при горении разряда, вызванного взаимодействием разрядной плазмы с кварцевой стенкой, а не с оксидными электродами ламп.

Для исследования влияния защитного слоя на длительность горения были изготовлены четыре группы кварцевых ламп, по три лампы в каждой группе, длина разрядного промежутка составляла 450 мм, давление смеси аргон-неон – 0,3 Торр. Лампы первой группы были контрольными, а на внутреннюю поверхность кварцевых трубок лампы второй, третьей и четвертой групп был нанесен защитный слой из оксида редкоземельного металла, покрывающий 50, 75 и 100% площади внутренней поверхности лампы соответственно. На рис. 3 приведены усредненные зависимости напряжения на лампе с разрядом в инертных газах от времени для всех четырех групп ламп. Эти кривые имеют два ярко выраженных участка, отличающихся наклоном. После включения лампы напряжение медленно увеличивается до некоторого критического значения, после чего происходит его быстрый рост, который заканчивается самопроизвольным погасанием лампы, поскольку рабочее напряжение на электронном источнике питания ограничено. Повторное зажигание дугового разряда в лампе невозможно. Дли-

тельность первого участка минимальна для ламп без защитного слоя и максимальна для ламп, полностью покрытых защитным слоем. Переход от первого участка ко второму для всех ламп происходит при напряжении, примерно равном 70 В, что соответствует напряженности (1,2–1,3 В/см) электрического поля в положительном столбе разряда. Для проверки предположения, что увеличение напряжения происходит в положительном столбе, была исследована лампа длиной разрядного промежутка 1440 мм без защитного слоя. Для нее также наблюдались два характерных участка кривой напряжения, переход от первого участка ко второму тоже происходил при напряженности поля, составлявшей примерно 1,25 В/см, а длительности первого участка были равны для ламп с различной длиной разрядного промежутка. Полученные результаты позволяют также подтвердить, что на первом участке медленный рост напряжения ламп определяется влиянием внутренней стенки кварца, контактирующей с разрядной плазмой, на свойства плазмы. Наличие защитного слоя из оксидов редкоземельных металлов на внутренней поверхности кварцевой колбы лампы уменьшает взаимодействие разрядной плазмой с кварцем и увеличивает время работы ламп с разрядом в инертных газах при давлении 0,3 Торр почти на порядок по сравнению с лампами без защитного слоя.

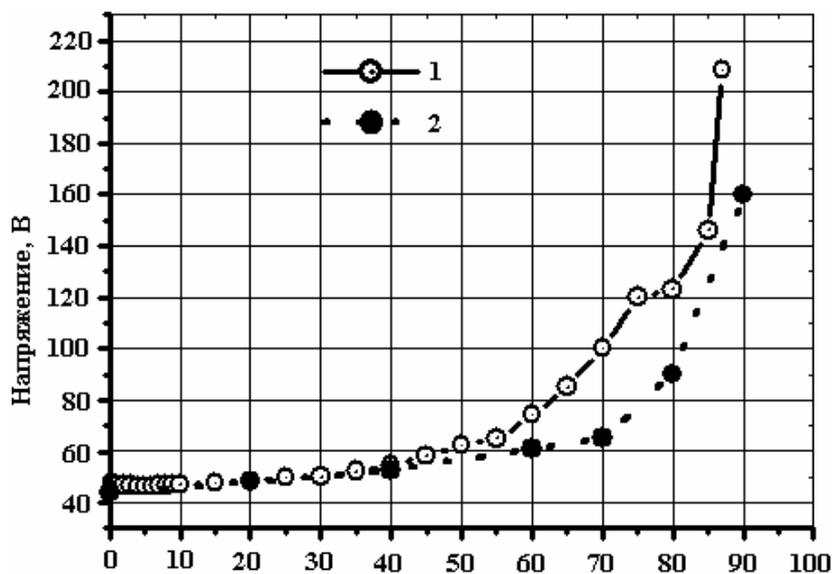


Рис. 2. Зависимость напряжения горения на лампе с постоянно горящим разрядом от ЭПРА (1) и с ВЧ разрядом (2)

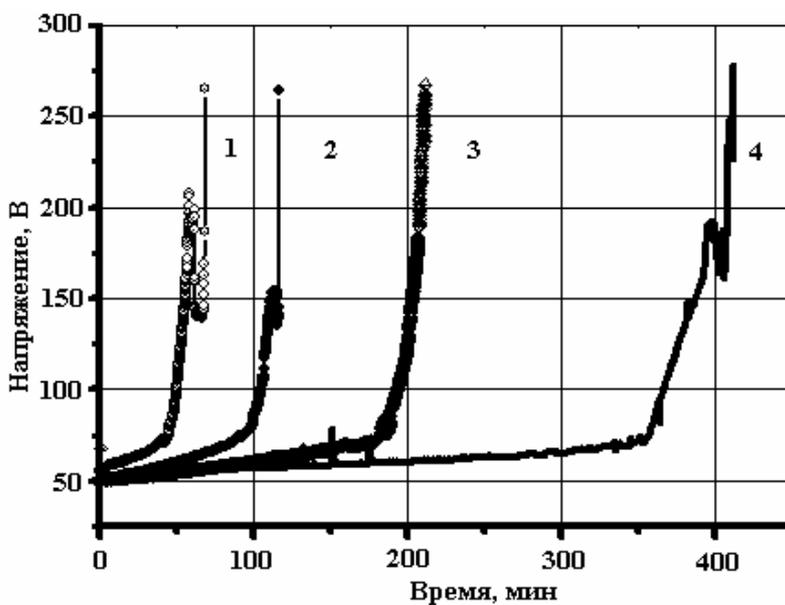


Рис. 3. Зависимости напряжения от времени работы ламп с различной площадью (в %) защитного слоя на внутренней поверхности трубки: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100

Для исследования влияния качества защитного слоя на длительность горения ламп нами были изготовлены четыре группы ламп со следующими параметрами: длина разрядного промежутка составляла 450 мм, давление смеси аргон-неон – 0,3 Торр. Лампы первой группы были контрольными, а на внутреннюю поверхность кварцевых трубок ламп второй, третьей и четвертой групп наносились защитные слои из оксида редкоземельного металла. Количество защитных слоев у ламп второй группы один, третьей – два и четвертой – три. На рис. 4 приведены зависимости напряжения на лампах от времени горения. При увеличении количества слоев защитного покрытия время горения ламп увеличивается. Если лампа без защитного слоя горит примерно один час, то лампа с тремя слоями защитного покрытия горит около 1000 часов, что на три порядка больше.

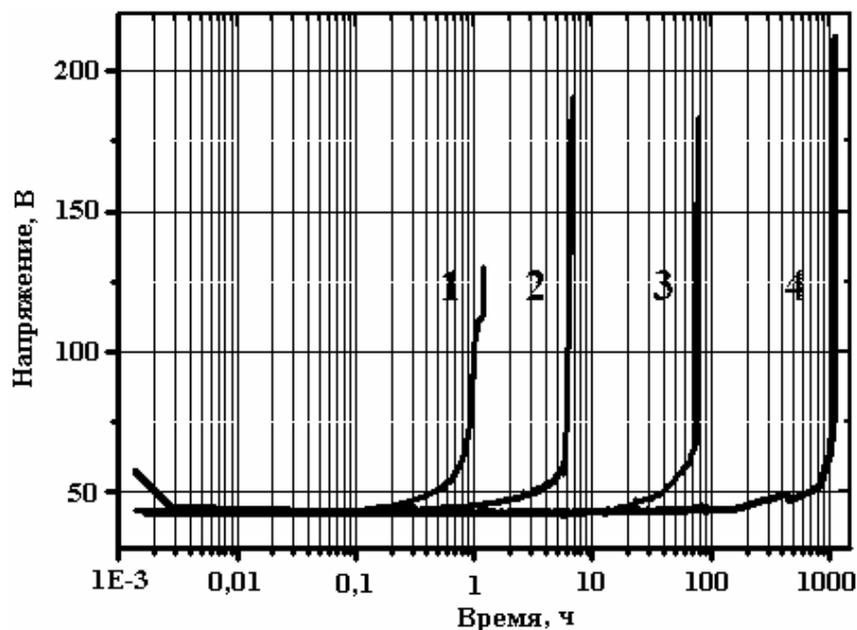


Рис. 4. Зависимость напряжения на лампах от времени горения при различной толщине защитного слоя: 1 – без слоя, 2 – 1 слой, 3 – 2 слоя, 4 – 3 слоя

Для исследования влияния защитного слоя на интенсивность УФ излучения ламп с разрядом в парах ртути при длительном горении были изготовлены шесть образцов кварцевых амальгамных ламп с длиной разрядного промежутка 1440 мм. На внутреннюю поверхность кварцевых трубок трех ламп наносился защитный слой из оксида редкоземельного металла, прозрачный для УФ излучения бактерицидного диапазона, а три лампы были без слоя. Обе группы ламп наполняли одной и той же смесью инертных газов до давления 2,0 Торр, источником паров ртути служила амальгама индия, позволяющая получить максимальную мощность УФ излучения при электрической мощности лампы 240 Вт. При работе амальгамных ламп измерялись напряжение на лампе, интенсивность УФ излучения на длине волны 253,7 нм и коэффициент пропускания кварцевых стенок колбы лампы на длине волны 253,7 нм. Точность измерений напряжения составляла 0,5%, относительная погрешность измерений мощности УФ излучения не превышала 2,5%, коэффициента пропускания – не более 3,5%.

На рис. 5 приведены усредненные по всем лампам из каждой группы зависимости интенсивности и коэффициента пропускания УФ излучения от времени работы ламп с защитным слоем и без него. Величина интенсивности УФ излучения в точке, соответствующей 100 часам работы лампы, взята за 100% в соответствии с общепринятым способом оценки снижения интенсивности УФ излучения люминесцентных и бактерицидных ламп низкого давления [1]. При измерении коэффициента пропускания УФ излучения за 100% была взята величина коэффициента пропускания воздуха. На рис. 5 видно, что интенсивность УФ излучения ламп с защитным слоем через 10000 часов горения составляет 80% от начальной, а для ламп без защитного слоя – менее 40%. Следует отметить, что кривые зависимости УФ излучения от времени хорошо коррелируют с кривыми зависимости коэффициента пропускания для ламп как с защитным слоем, так и без него. Величина напряжения на всех лампах практически не изменяется в процессе их работы. Следовательно, можно предположить, что при работе амальгамных ламп с защитным покрытием параметры разряда и плазмы не изменяются, а спад УФ излучения определяется уменьшением его пропускания стенкой лампы.

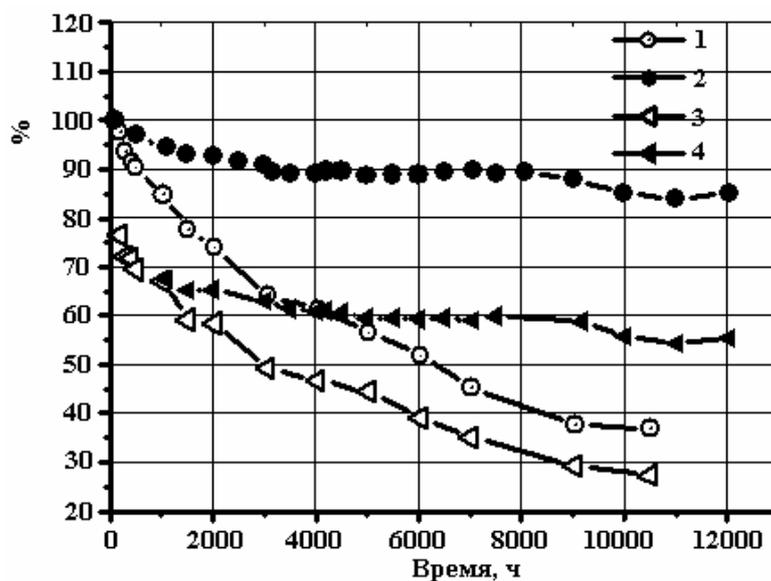


Рис. 5. Зависимости интенсивности УФ излучения (1,2) и коэффициента пропускания кварцевого стекла (3,4) от времени работы амальгамной лампы. 1, 3 – без защитного слоя, 2, 4 – с защитным слоем

Выводы

1. При отсутствии защитного слоя процесс погасания разряда низкого давления $P=0,3$ Торр в кварцевых лампах обусловлен изменением состава газового наполнения лампы.
2. Изменение состава газового наполнения определяется взаимодействием разрядной плазмы с поверхностью кварца.
3. Наличие защитного слоя из оксидов редкоземельных металлов на внутренней поверхности кварцевых ламп с дуговым разрядом в инертных газах увеличивает время работы ламп при низком давлении газа и, следовательно, снижает степень взаимодействия разрядной плазмы с кварцем.
4. Увеличение количества защитных слоев из оксидов редкоземельных металлов на внутренней поверхности кварцевых ламп с дуговым разрядом в инертных газах увеличивает время горения разряда на несколько порядков.
5. Защитный слой значительно замедляет спад интенсивности УФ излучения при работе амальгамных ламп низкого давления.
6. Снижение интенсивности УФ излучения обусловлено уменьшением коэффициента пропускания УФ излучения кварцевой колбой при работе амальгамных ламп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. М.: Энергоатомиздат. 1991. 720 с.
2. Справочная книга по светотехнике / Под. ред. Ю.Б. Айзенберга. М.: Энергоатомиздат, 1995. 526 с.
3. Hildenbrand V.D., Denissen C.J.M., Geerdings L.M. and others. Interactions of thin oxide films with a low-pressure mercury discharge // Thin solid films. 2000. 371. P. 295–302.
4. UK Patent Application GB 2124019 A.
5. Васильев А.И., Костюченко С.В., Печеркин В.Я. и др. Влияние степени термообработки оксидных электродов на начальный спад бактерицидного излучения мощных амальгамных кварцевых ламп низкого давления // Известия РАН. Серия физическая. 2003. Т. 67. N 9. С. 1310–1313.

Поступила 09.10.06

Summary

A low pressure amalgam lamps are widely used for water air and surface disinfection. Application of amalgam instead of pure mercury is allowed to design a powerful ultraviolet lamp with high efficiency and to improve ecological security of disinfection equipment. The purpose of this paper is the investigation of influence of oxide electrodes and quartz inside surface on the lamp burning time and ultraviolet intensity reduction of low pressure lamps. We are showed the burning time of the arc discharge at the low pressure of the noble gases is defined by interaction of discharge plasma with inner quartz surface. A rare-earth metal oxide protective layer on the inner quartz surface is the way to increase the lamp burning time and to prevent of ultraviolet intensity reduction of low pressure amalgam lamps.

Н.И. Ботошан, М.К. Болога, С.Е. Берзой

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОПЛАЗМОЛИЗОМ

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

Введение

Ранее [1] выполнено моделирование коэффициента теплопроводности биологической среды с целью оптимизации термообработки при выпаривании влаги с учетом предварительного электроплазмолиза сырья. Отмечена особая роль жидкой фракции при тепловой обработке и выведены формулы скорости испарения и эффекта интенсификации в предположении подвода тепла с плоскопараллельных поверхностей нагрева. Аналогичные исследования тепловых полей цилиндрической и сферической симметрий представляют интерес в аспекте аналитического описания тепловых процессов сушки, жарки и варки биологического сырья, поскольку они часто реализуются для биологических продуктов, близких к этим геометрическим формам. Аппроксимация формы позволяет выявлять параметры и устанавливать зависимости эффекта интенсификации и скорости испарения продукта. Уяснение корреляции между геометрическими размерами продукта и режимом подвода тепла представляет также интерес в плане обеспечения энергосберегающих технологий и режимов.

В биологических средах теплопроводность осложняется эндотермическим эффектом поглощения теплоты в объеме сырья. Наличие стоков теплоты постоянной мощности потребления характерно для стационарных стадий обработки биологического сырья. Нестационарная теплопроводность проявляется при переходах между стадиями стационарности нагрева и по длительности составляет менее 10% процесса тепловой обработки. Объемный нагрев происходит до тех пор, пока температурное поле внутри сырья не стабилизируется на уровне заданного этапа стационарности обработки. Отличительная особенность варки, жарки и сушки продукта определенной формы состоит в выравнивании температурного поля в соответствии с температурой поверхности нагрева при сохранении формы аналитической зависимости от координаты.

Термическую обработку можно формально разделить на отдельные процессы, в которых тепловое поле отличается только граничными условиями нагрева и тепловыми характеристиками среды. Ниже проведен анализ термической обработки для различных процессов: сушки с поверхности продукта, конвективной сушки горячим воздухом, выпаривания влаги в объеме сырья, варки, выпаривания влаги в объеме при нагреве сырья в масле, жарки. Аналитическое описание каждой стадии термической обработки позволяет выделить основные характеристики, с помощью которых можно управлять процессом и осуществлять оптимизацию по затратам и эффективности с учетом электроплазмолиза.

Исследование решений уравнения теплопроводности в стационарном режиме проведено на одномерных задачах для плоскопараллельных ломтиков цилиндрической и сферической форм сырья. Параметром формы служит одна размерная величина. Параметрами режима являются температура нагрева и критическая температура фазового перехода жидкость–пар; характеристиками биологической среды – коэффициенты удельной теплопроводности и удельной теплоемкости в случае сушки, а также характеристики капилляров и уровня электроплазмолиза среды. В случае конвективной сушки параметрами процесса выступают температура, плотность и скорость циркуляции воздуха.

Роль электроплазмолиза в тепловой обработке растительных сред. Удельные характеристики процессов переноса заряда электричества, тепла и массы в растительных средах зависят от от-

ношения долей содержания жидкой фракции во внутриклеточных вакуолях и в межклеточном пространстве [2]. Состояние плазмоллиза определяется условием перехода всей внутриклеточной жидкости в свободное состояние для переноса, когда клеточная структура среды полностью разрушена. Заметим, что аналитические модели описания удельных кинетических характеристик среды имеют одинаковую зависимость от параметров среды – содержания сухих веществ z и доли свободной жидкой фракции x . Доля внутриклеточной жидкости определяется из условия полноты $y(x, z) = 1 - x - z$. Таким образом, соответствующий относительный удельный кинетический коэффициент растительной среды представляется аналитическим выражением

$$\frac{\sigma(x, z)}{\sigma_L} = \frac{\gamma(1-x) + xz(1-\gamma)}{\gamma(1-x) + z(1-\gamma)},$$

где σ_L – удельный кинетический коэффициент жидкой фракции; $\gamma = \sigma_s / \sigma_L$, где σ_s – удельный кинетический коэффициент сухих веществ среды; под символом $\sigma(x, z)$ подразумевают один из удельных кинетических коэффициентов переноса среды: σ – электропроводности, λ – теплопроводности, D – удельной диффузии. Отметим, что электроплазмоллиз также приводит к модификации коэффициента диэлектрической проницаемости ϵ и времени $\tau_M = \epsilon / \sigma$, определяющей релаксацию свободного заряда в среде.

Преобразования растительной среды в результате электроплазмоллиза сводятся к переходу внутриклеточной доли жидкой фракции в состояние свободной внутритканевой жидкости – раствор сухих веществ. Таким образом, электроплазмоллиз растительной среды, в которой первоначально доля внеклеточной жидкости составляла x_0 , преобразовывает все кинетические характеристики процессов переноса на величину, определенную разностью

$$\frac{\sigma(1-z, z) - \sigma(x_0, z)}{\sigma_L} = \frac{z(1-\gamma)^2(1-x_0-z)}{\gamma(1-x_0) + z(1-\gamma)} \geq 0.$$

Моделирование этой разности для переноса тепла в растительных средах основывается на составном коэффициенте теплопроводности, определяемом удельными характеристиками теплопроводности жидкой фракции λ_L и сухих веществ среды λ_s . Коэффициент удельной теплопроводности жидкой фракции практически одинаков для внутриклеточной и внеклеточной составляющих $\lambda_L = 0,58 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Коэффициенты удельной теплопроводности сухих веществ овощей примерно в пять раз меньше λ_L и соответственно равны [3]: для картофеля – $(0,02-0,13) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, моркови – $0,12$, свеклы – $(0,13-0,36)$ и для помидоров – $(0,15-0,19) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Коэффициенты удельной теплопроводности сухих веществ фруктов и овощей, высушенных сублимацией до уровня поро, в сотни раз меньше удельной теплопроводности воды. Например, коэффициенты теплопроводности сред с содержанием влаги 5% равны: виноградное поро – $(0,029-0,038) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; вишневое – $(0,030-0,034)$; яблочное – $(0,035-0,037)$; фруктовая смесь – $(0,026-0,034)$; картофельное поро – $(0,021-0,023) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Эти обстоятельства составляют основу эффективного применения электроплазмоллиза перед тепловой обработкой продуктов растениеводства. Предельный эффект интенсификации тепловой обработки достигается, когда параметр γ стремится к нулю:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\sigma(1-z, z) - \sigma(x_0, z)}{\sigma_L} \approx 1 - x_0 - z.$$

Фазовое равновесие при испарении с открытой поверхностью. Аналитическое описание процесса сушки обосновывается условием равновесия молекул воды в различных фазах на границе их раздела. В термодинамическом процессе испарения число частиц N вещества представляет собой независимую переменную, поэтому к экстенсивным (аддитивным) термодинамическим функциям энтальпии, внутренней, свободной и Гиббса энергий добавляют член, пропорциональный числу частиц. Минимуму энергии Гиббса $G(P, T, N)$ соответствует равенство химического потенциала $\mu_s(P, T) = G/N$ обеих фаз – жидкой и газообразной (s – индекс фазы). Двухфазная система жидкость–газ обладает только одной степенью свободы, поэтому равновесное состояние на (P, T) диаграмме будет изображаться кривой сосуществования двух агрегатных состояний воды.

Определяемый в переменных P и T химический потенциал служит для описания равновесного состояния и вывода кривой равновесия $P_S = P(T)$, точки которой показывают, при каких значениях P и T вода может существовать одновременно в двух агрегатных состояниях – жидкости и пара.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса определяет для равновесия между фазами зависимость теплоты испарения от температуры, изменение объема при фазовом переходе и производную давления по температуре $Q = T\Delta V \frac{dP_S}{dT}$. Экспериментальные точки [4] этой кривой в различных интервалах по температуре ложатся на параболы, представленных аналитическими формулами и рис. 1–3.

$$P_S = (1,17t^2 - 14,67t + 62,28)10^{-4} \text{ еА/м}^2, 0 \leq t \leq 100^\circ \text{C},$$

$$P_S = (1,44t^2 - 282,69t + 14938,2)10^{-3} \text{ еА/м}^2, 100 \leq t \leq 200^\circ \text{C},$$

$$P_S = (6,2t^2 - 2357,99t + 239286,66)10^{-3} \text{ еА/м}^2, 200 \leq t \leq 374^\circ \text{C}.$$

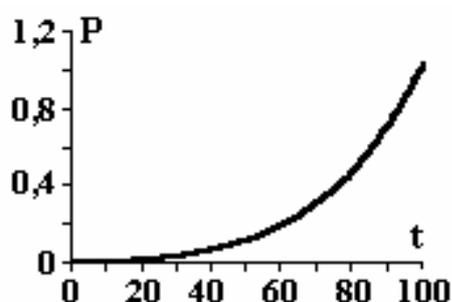


Рис. 1

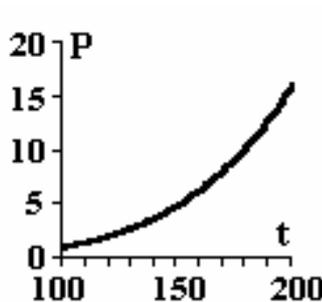


Рис. 2

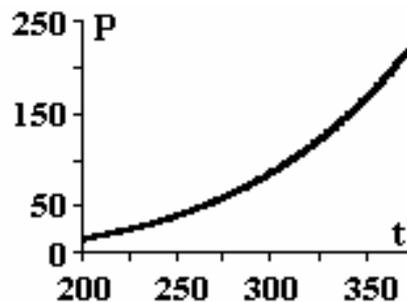


Рис. 3

Здесь t – температура по шкале Цельсия. Интервальная интерполяция кривой равновесия выполняется с точностью отклонения, не превышающего 1%, притом интервалы по температуре могут быть любыми, не превышающими 200 градусов ширины.

Таким образом, вследствие испарения жидкости при заданной температуре парциальное давление пара может возрасти только до предела, определенного давлением насыщенного пара согласно кривой равновесия $P_S = P(T)$. Присутствие паров воды в воздухе определяется влажностью (отношением массы водяного пара к объему). Унос паров воды из объема создает условия для поверхностного испарения, которое зависит от свойств жидкости и структуры поверхности. Для растительных сред особенно важны структура капиллярности поверхности и вязкость жидкости, зависящие явно от уровня электроплазмолиза.

В отличие от испарения с открытой поверхности свободной жидкости сушка характеризуется своеобразным парообразованием с поверхности сырья. Для сушки биологического продукта плоской формы толщиной d скорость распространения теплового потока внутри сырья a определяется его теплопроводностью $\lambda(x, z)$, разностью температур поверхности нагрева T_0 и центральной части ломтика T_c и выражается формулой [1]:

$$a = \frac{8\lambda(T_0 - T_c)}{q\rho d^2},$$

где q – удельная теплота испарения, ρ – плотность сырья.

При переходе жидкости в пар молекулы воды преодолевают силы молекулярного сцепления в жидкости. Работа выхода, а также преодоление внешнего давления уже образовавшегося пара совершаются за счет кинетической энергии теплового движения молекул. Поэтому для протекания процесса испарения при постоянной температуре необходимо подвести определенное количество теплоты, иначе жидкость будет охлаждаться.

Срезы и поверхности биологических сред представляют собой пористые структуры, пронизанные большим числом капилляров. Массоперенос в такой среде зависит от уровня электроплазмолиза через коэффициент удельной диффузии $D(x, z)$. Следовательно, чем больше поверхность сушики, тем эффективнее испарение с учетом огромного числа капилляров для переноса жидкости к по-

верхности. При сушке давление пара у входа в капиллярах пористого вещества приравнивается к давлению жидкости в капилляре:

$$P_g - \frac{\rho_b v^2}{2} = P_l + \frac{2\sigma_N \cos \alpha_N}{r},$$

где P_g и P_l – давления в газовой и жидкой фазах, ρ_b – плотность воздуха, v – скорость конвективного потока, σ_N – поверхностное натяжение жидкости, r – радиус капилляра, α_N – краевой угол смачивания на границе вода–капилляр.

Согласно эффекту Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса у поверхности образца биологического сырья, подверженного сушке, разность температур пара в капилляре и на поверхности образца в жидкости при термическом равновесии составляет:

$$T_g - T_l = \left(\frac{2\alpha}{RT_l} - \beta \right) \frac{P_g - P_l}{C_p} = \frac{0,424}{C_p} \left(\frac{2\sigma_N \cos \alpha_N}{r} + \frac{\rho_b v^2}{2} \right),$$

где C_p – удельная теплоемкость жидкости при постоянном давлении. Постоянные Ван-дер-Ваальса для водяного пара соответственно равны: $\alpha = 5,65 \text{ ат}^* \text{м}^6 / \text{кмоль}^2$, $\beta = 0,031 \text{ м}^3 / \text{кмоль}$ и $R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$. Расчет проведен для комнатной температуры.

Фактически в каждом капилляре поверхности сырья происходит испарение, определенное подводом жидкости к поверхности силами поверхностного натяжения и конвективным всасыванием. В случае конвективной сушки горячим воздухом также следует учитывать разность температур, определенную внешней температурой нагрева жидкости с поверхности сырья, заменяя $T_0 - T_c = (T_g - T_l) + (T_l - T_c)$, где T_l – температура жидкой фазы у поверхности сырья.

Стоки тепловой энергии при обработке биологического сырья. Предположив, что коэффициент теплопроводности после электроплазмолиза $\lambda(x, z)$, изучение процесса нагрева можно разделить на этапы стационарности, когда температурное поле нагрева среды зависит от параметра q_v / λ , определяющего градиент температуры в установившемся режиме нагрева на единицу длины нагреваемой области. Характеристиками этапов стационарности процесса являются различные стоки тепла q_v , описываемые физическим параметром каждого этапа нагрева в отдельности: нагрев, варка, выпаривание и жарка биологических сред. Здесь рассмотрены случаи описания процесса нагрева путем решения одномерного уравнения теплопроводности с граничными условиями для простейших геометрических форм среды – плоской, цилиндрической или шаровой. Такой подход позволяет изящно оптимизировать исследуемый процесс по режиму нагрева и геометрическому, размерному параметру нагреваемой среды. С другой стороны, этапное описание температурного поля позволяет рассматривать классические процессы термообработки: сушки, варки и жарки биологических сред определенных геометрических форм. Наиболее интересными являются формы ломтика плоскопараллельного среза, цилиндра, полого цилиндра и шара. На различных этапах теплового процесса обработки температурные поля для этих геометрических форм обладают единой зависимостью от размерного параметра. Отличие заключено только в параметре описания стоков q_v / λ , который содержит характерные тепловые характеристики этапа, уровня электроплазмолиза и скорости процессов.

Стадии процесса термообработки биологического сырья в стационарном режиме, определенные стоками тепла и температурой, разделяют процесс на этапы по аналитическому виду описания параметра поглощения тепла. Например, на стадии нагрева сырья величина q_v определяет поглощаемую средой плотности ρ_m и теплоемкости C_m тепловую энергию $q_v = -C_m \rho_m b_m (T_c - T_m)$, где T_c – температура кипения воды, T_m – начальная температура среды. Параметр b_m определяет среднюю скорость нагрева среды, измеряемую в единицах обратного времени s^{-1} . На стадии объемного испарения влаги $q_v = -q \rho a$, где a – величина, определяющая скорость испарения влаги в объеме сырья [1].

Стадия нагрева сырья после выпаривания влаги определяется модифицированным стоком $q_v = -C_n \rho_n b_n (T_0 - T_c)$, где ρ_n и C_n – плотность и теплоемкость обезвоженного сырья. Величина b_n определяет скорость нагрева на стадии обезвоживания сырья.

При жарке сырья следует определить и стадию нагрева, когда происходит термическое преобразование характеристик биологической среды (коагуляция, свертывание): $q_v = -q_k \rho_k a_k$, где q_k, ρ_k и a_k – величины, аналогичные стадии испарения влаги, относящиеся к термическому преобразованию белковой массы сырья.

Таким образом, изучение процесса термической обработки биологического сырья допускает аналитическую, стадийную интерпретацию, позволяющую вывести критерии эффективности теплового процесса и оптимизировать процесс по уровню минимальных потерь тепла. При этом имеет общий характер зависимости температурного поля от координаты, присущий всем стадиям стационарности.

Температурное поле цилиндра. Уравнение теплопроводности для цилиндра с постоянным, изотропным коэффициентом теплопроводности имеет вид

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{dT}{r dr} + \frac{q_v}{\lambda} = 0,$$

где q_v – объемная плотность тепловой энергии, поглощаемая стоками при испарении в объеме влагонесущей среды: $q_v = -q \rho a$, где ρ – плотность жидкости, a – скорость изменения долевого состава жидкой фракции среды. Предполагая q_v / λ постоянной в объеме цилиндра (однородная среда), запишем решение для температурного поля $T(r)$ и потока тепла $\Phi(r)$ в виде

$$T(r) = -\frac{q_v r^2}{4\lambda} + C_1 \ln r + C_2, \quad \Phi(r) = -\lambda \left(-\frac{q_v r}{2\lambda} + \frac{C_1}{r} \right).$$

Температурное поле и тепловой поток одинаковы по величине на изотермических поверхностях цилиндрической формы (зависимость от одной координаты r). Тепловой поток равен нулю на поверхности $r = r_s$, если константа C_1 определена соотношением $C_1 = \frac{q_v r_s^2}{2\lambda}$. Температура поверхности нулевого потока $\Phi(r_s) = 0$ определяется формулой

$$T_s = -\frac{q_v r_s^2}{4\lambda} + \frac{q_v r_s^2}{2\lambda} \ln r_s + C_2.$$

Следовательно, температурное поле цилиндра можно выразить уравнением

$$T(r) = T_s - \frac{q_v}{4\lambda} (r^2 - r_s^2) + \frac{q_v r_s^2}{2\lambda} \ln \frac{r}{r_s}.$$

Температура на поверхности цилиндра равна температуре нагрева T_0 , поэтому

$$T_0 - T_s = -\frac{q_v r_0^2}{4\lambda} (1 - \gamma^2 + \gamma^2 \ln \gamma^2), \quad \text{где } \gamma = \frac{r_s}{r_0}.$$

Добьемся, чтобы изотермическая поверхность нулевого потока $\Phi(r_s) = 0$ совпала с осью симметрии цилиндра $r_s = 0$. Тогда температура на оси цилиндра определится соотношением

$T_s = T_0 + \frac{q_v r_0^2}{4\lambda}$, а температурное поле цилиндра для оптимального режима нагрева примет вид

$$T(r) = T_0 + \frac{q_v}{4\lambda} (r_0^2 - r^2).$$

Идеальное согласование температуры нагрева T_0 сырья цилиндрического вида с размерной характеристикой радиуса цилиндра r_0 будет только в том случае, если температура на оси цилиндра

будет равна нулю. Таким образом, между температурой нагрева и размером цилиндрической формы сырья при сушке, жарке или нагреве в стационарном режиме существует согласование $T_0 = qv r_0^2 / 4\lambda$. Другими словами, режим испарения влаги внутри объема цилиндрической формы определен основным параметром режима нагрева T_0 , размером цилиндра r_0 и тепловыми характеристиками сырья ρ , $\lambda(x, z)$ и q : $a = 4\lambda T_0 / \rho q$.

Если рассматривать случай, когда поток тепла на поверхности $r = r_s$ предполагается отличным от нуля ($\Phi(r_s) = \Phi_s$), тогда $C_1 = qv r_s^2 / 2\lambda - r_s \Phi_s$. Аналогично можно ввести температуру изотермической поверхности $T_s = -\frac{qv r_s^2}{4\lambda} + \frac{qv r_s^2}{2\lambda} \ln r_s - r_s \Phi_s \ln r_s + C_2$, и тогда для температурного поля цилиндра получаем выражение

$$T(r) = T_s - \frac{qv}{4\lambda} (r^2 - r_s^2) + \left(\frac{qv r_s^2}{2\lambda} - r_s \Phi_s \right) \ln \frac{r}{r_s}.$$

Температура на поверхности нагрева, согласно этой формуле, зависит от параметров произвольной точки поверхности $r = r_s$ и потока на ней:

$$T_0 = T_s - \frac{qv r_0^2}{4\lambda} (1 - \gamma^2) - \left(\frac{qv \gamma r_0^2}{2\lambda} - r_0 \Phi_s \right) \gamma \ln \gamma.$$

В пределе, когда произвольная поверхность $r = r_s$ совпадает с осью цилиндра, температура на оси зависит только от температуры нагрева и радиуса цилиндра через характеристики стоков поглощения тепла и коэффициент теплопроводности среды и выражается соотношением $T_s = T_0 + qv r_0^2 / 4\lambda$. Характерно, что в этой формуле не содержится зависимость от значения потока тепла на оси.

В отсутствие стоков тепла ($qv = 0$), например при жарке сырья в масле, когда внутренняя влага уже испарилась, температура поверхности ($r = r_s$) приравнивается к температуре нагрева T_0 . Требование, чтобы поверхность r_s совпала с центром цилиндра, приводит к известному выражению для температурного поля цилиндра.

Отдельный интерес представляет нагрев цилиндрических трубок, чему соответствует варка трубчатых макарон или жарка и выпечка булочных изделий в форме полого цилиндра. В этом случае очевидное требование $T_s = T_0$ приводит к соотношению для потока

$$\Phi_s = \frac{qv r_s}{2\lambda} - \frac{qv (r_0^2 - r_s^2)}{4\lambda r_s \ln (r_0 / r_s)}.$$

Температурное поле полого цилиндра определяется соотношением

$$T(r) = T_0 - \frac{qv}{4\lambda} (r^2 - r_s^2) + \frac{qv}{4\lambda} (r_0^2 - r_s^2) \ln \frac{r}{r_s} / \ln \frac{r_0}{r_s}.$$

Температура принимает минимальное значение на изотермической поверхности:

$$r = r_m = \sqrt{\frac{r_0^2 - r_s^2}{\ln \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^2}} = r_s \sqrt{\frac{\gamma^2 - 1}{\ln \gamma^2}}, \text{ где } \gamma = \frac{r_0}{r_s}, \text{ равно } T_m = T_0 - \frac{qv}{4\lambda} \left(r_m^2 - r_s^2 - r_m^2 \ln \left(\frac{r_m}{r_s} \right)^2 \right).$$

Температурное поле биологического сырья сферической формы. Температурное поле и тепловой поток в сырье сферической формы определяются решением стационарного уравнения Фурье со сферической симметрией на различных этапах нагрева. Уравнение теплопроводности для изотропного шара, среда которого удовлетворяет условию однородности тепловых коэффициентов теплопроводности и удельной теплоты источников, имеет вид

$$\frac{d^2(RT)}{RdR^2} + \frac{q_v}{\lambda} = 0.$$

Уравнение температурного поля $T(R)$ и теплового потока $\Phi(R)$ определяется формулами

$$T(R) = -\frac{q_v R^2}{6\lambda} + C_1 + \frac{C_2}{R}, \quad \Phi(R) = \lambda \left(\frac{q_v R}{3\lambda} + \frac{C_2}{R^2} \right).$$

Изотермическая поверхность нулевого потока $\Phi(R_s) = 0$ определяется выбором константы интегрирования $C_2 = -\frac{q_v R_s^3}{3\lambda}$.

В результате формула температурного поля шара принимает вид

$$T(R) = -\frac{q_v R^2}{6\lambda} + C_1 - \frac{q_v R_s^3}{3\lambda R}.$$

Температура поверхности нулевого потока позволяет определить первую константу интегрирования:

$$T_s = -\frac{q_v R_s^2}{2\lambda} + C_1.$$

Температурное поле шара можно выразить формулой

$$T(R) = T_s + \frac{q_v R_s^2}{2\lambda} - \frac{q_v R^2}{6\lambda} - \frac{q_v R_s^3}{3\lambda R}.$$

Температура на поверхности сферы взаимосвязана с температурой изотермической поверхности нулевого потока соотношением

$$T_0 = T_s + \frac{q_v}{6\lambda R_0} (3R_s^2 R_0 - R_0^3 - 2R_s^3).$$

Температурное поле зависит от координат изоповерхностей нагрева и нулевого потока следующим образом:

$$T(R) = T_0 + \frac{q_v R_0^2}{6\lambda} \left(1 - \frac{R^2}{R_0^2} \right) - \frac{q_v R_s^3}{3\lambda R} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right).$$

Когда процесс тепловой обработки проводится для образца сферической формы, тогда обеспечение оптимального режима требует выполнения условия $T(R_{\min}) = 0$, которое приводит к необходимости соблюдения критериев нагрева при сушке:

$$T_0 = -\frac{q_v R_0^2}{6\lambda} \quad \text{— для сырья без косточки и}$$

$$T_0 = \frac{q_v R_0^2}{6\lambda} \left(-1 + 3 \frac{R_s^2}{R_0^2} - 2 \frac{R_s^2}{R_0^2} \right) - \text{для сырья с косточкой радиусом } R_s.$$

Температура нагрева для сушки равна нулю, если $R_s = R_0$, что соответствует отсутствию массы для нагрева. Поэтому интенсификация нагрева и понижение температурного градиента зависят от толщины слоя, подверженного тепловой обработке $\delta = R_0 - R_s$. Согласование температуры нагрева T_0 с толщиной слоя δ является принципиально важным для получения высококачественных продуктов при сушке. В самом распространенном случае сушки, когда испарение происходит в полном объеме, следует учитывать свойства капилляров биологического сырья.

Таким образом, изучение процессов тепловой обработки биологических сред, основанное на стационарном решении уравнения теплопроводности со стоками тепла, позволяет оптимизировать этапы нагрева и вывести критерии, связывающие режим нагрева с размерными параметрами геометрии формы сырья [1]. Фактически эволюция этапов тепловой обработки должна описываться сложными изменениями во времени как теплового поля и потока тепла, так и внутренними стоками тепла. Поэтапное дробление процесса термообработки позволяет судить об установившихся параметрах нагрева на этапах обработки и вывести полезные критерии. Например, в случае варки биологического сырья температура нагрева всегда ниже 100°C , что указывает на ее пониженное значение внутри сырья по сравнению с температурой кипения.

Основным аспектом управления тепловой обработкой растительного сырья является моделирование коэффициента переноса тепла $\lambda(x, z)$ электроплазмолизом. Моделированию кинетических характеристик процессов переноса электроплазмолизом клеток сырья посвящена статья [2]. Смоделированные коэффициенты электропроводности $\sigma(x, z)$, теплопроводности $\lambda(x, z)$, удельной диффузии $D(x, z)$ биологических сред позволяют оценить длительность этапов термообработки, интенсификация которых предопределяет экономию тепловой энергии и повышение качества готового продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е. Интенсификация теплообмена в биологической среде электроплазмолизом // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 68–75.
2. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е. Модель описания электроплазмолиза двухкомпонентного биологического сырья // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 64–68.
3. Гинзбург А.С., Громов М.А., Красовская Г.И. Теплофизические характеристики пищевых продуктов. Справочник. М.: Пищевая промышленность, 1980. 288 с.
4. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

Поступила 10.10.06

Summary

Intensification and optimization of heat treating (drying, cooking, evaporation, and frying) of vegetal raw materials by simulation of specific heat conductance coefficient and dividing the process of treatment into steady phases are considered. Three main models of one dimensional equation of heat conduction in the presence of drainages of heat energy, depending on time, are investigated. Optimization for heat loss level is carried out. Relationships between mode of heating, geometrical parameters and the level of electroplasmolysis of biological raw material are found. To simplify analysis we consider the simplest geometrical forms of raw materials (plate, cylinder, and ball). This approach makes it possible to optimize stages of the process for mode of heating, geometrical, dimensional parameter and level of electroplasmolysis of treated medium.

А.П. Малюшевская, П.П. Малюшевский

НОВЫЙ СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ, ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИЕЙ

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

Ранее нами была описана электроразрядная нелинейная, объемная кавитация [1, 2], сильно зависящая (при идентичных параметрах разрядного контура) от геометрии разрядного объема, взаиморасположения днища, стенок разрядного реактора и свободной поверхности жидкости в нем; жесткости конструкции реактора, величины внешнего статического давления в его жидкости. Кавитация в таких электроразрядных реакторах возбуждается при отражении первичных волн давления (подводный электрический разряд – по существу электрический взрыв) от свободной поверхности жидкости в реакторе и его стенок, ограничивающих жидкость со всех сторон. Как правило, условный радиус подобных реакторов составляют 2–3 радиуса послеразрядной полости разрядов с технологическими параметрами.

Конечно, электроразрядная кавитация используется в основном для обработки малоразмерных объектов, и, на первый взгляд, малые размеры электроразрядного реактора не играют решающей роли. Но это так только при порционной или непрерывной обработке малых объемов материалов. Когда же необходимо обрабатывать значительные объемы материалов в больших количествах воды (рабочей жидкости), то все ограничивающие разрядную зону отражающие поверхности приходится располагать на значительных расстояниях (5–10 и больше радиусов послеразрядной полости). Их эффективность становится ничтожной.

Следовательно, необходимо и актуально искать пути обеспечения возможности возбуждения эффективной электроразрядной кавитации в больших открытых объемах рабочей жидкости, например в технологических ваннах конвейерных установок для обработки волокнистых материалов и т.п.

Один из самых доступных путей достижения такой цели – использование сходящихся волн давления, генерируемых в области подводного электроразряда [3, 4].

Простая схема взаимодействия подводных волн давления представлена на рис. 1.

После достижения сходящимися волнами давления положения, обозначенного цифрой 3, за точками пересечения фронтов возникают условия, благоприятные для возбуждения кавитации. Они появляются вследствие того, что при электровзрыве за волной давления (сжатия) непременно следуют волны разрежения (растяжения), которые и вызывают разрывы сплошности жидкости. Эти области кавитации существуют короткое время, но роль их велика – они активируют околоразрядное пространство, оставляя в нем множество зародышей кавитации.

Тем временем, как известно [5, 6], канал разряда превращается в послеразрядную парогазовую полость, которая растет, расширяется и при уменьшении в ней давления до величины внешнего давления начинает захлопываться (коллапсировать). Естественно, при движении стенок этой полости вовнутрь в среде возникают растягивающие напряжения, благоприятные для кавитации.

На рис. 2 представлена тенеграмма процесса взаимодействия трех волн давления-разряднения. Хорошо видны темные области кавитации за точками пересечения фронтов. По мере угасания кавитации эти области просветляются, поскольку основная масса кавитационных пузырьков в поле давления коллапсирует, оставляя мельчайшие зародыши кавитации. Именно на этих зародышах кавитации при захлопывании послеразрядной полости должны возникать кавитационные разрывы сплошности жидкости.

Ранее мы наблюдали [5] подобное явление в несколько иной ситуации. Оно возникало при взаимодействии сходящихся плоских ударных волн на сравнительно большом расстоянии от места возбуждения электрического взрыва.

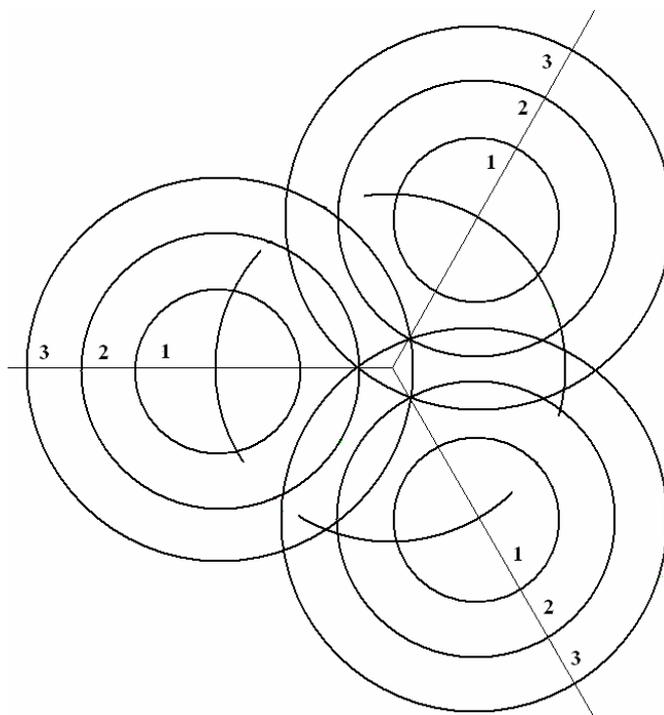


Рис. 1. Схема взаимодействия в 3-ударной конфигурации («тришоки») сходящихся электроразрядных ударных волн. 1, 2 и 3 – положение ударных волн в различные моменты времени

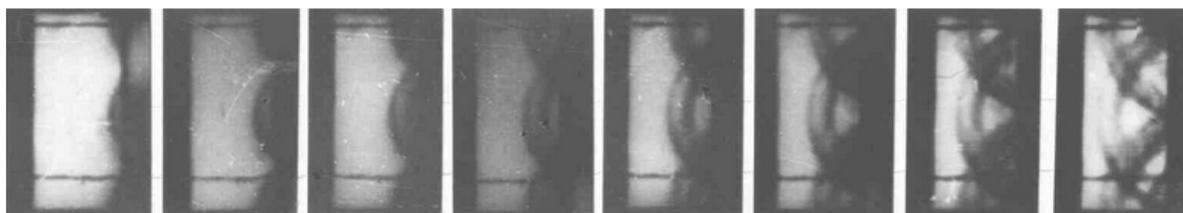


Рис. 2. Тенеграмма процесса взаимодействия трех волн давления-разряджения

На рис. 3 приведена кинограмма процесса возбуждения мощной кавитации в реакторе большого объема как результат взаимодействия двух плоских ударных волн, полученных с помощью плазменных ускорителей в воде (торцы ускорителей видны внизу кадра в каждом углу). Здесь основной особенностью экспериментов являлась возможность управляемого получения сходящихся ударных волн в строго заданной области разрядной камеры, куда они направлялись из двух ускорителей при энергии в импульсе на каждом ускорителе 6–12 кДж. Такой прием позволял получать относительно равномерную кавитационную область вдали от границ с твердой поверхностью и в относительной изоляции от послеразрядных парогазовых полостей (без прямого примыкания), что дало возможность изучать электроразрядную кавитацию в чистом виде.

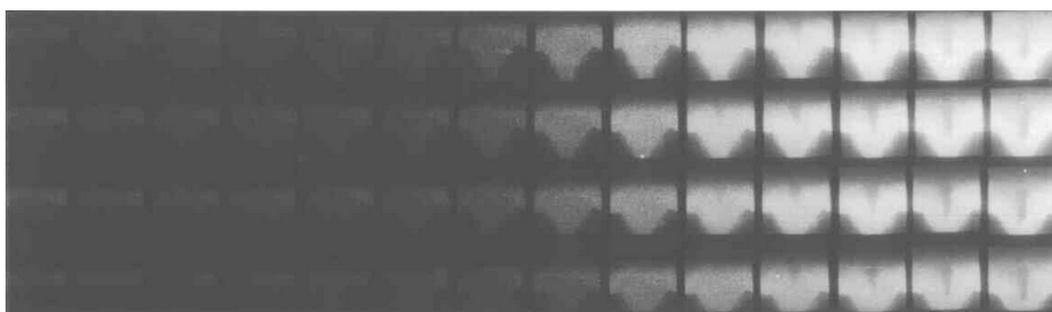


Рис. 3. Кинограмма процесса возбуждения мощной кавитации в реакторе большого объема

Примерно через 55 мкс после подачи синхронных токовых импульсов на плазменные ускорители в толще жидкости (область с центром, расположенным примерно в точке пересечения осей ускорителей) возникает локальная кавитационная область (см. рис. 3) и быстро, менее чем за 10 мкс, принимает клиновидную форму с характерными размерами: шириной основания 4–6 см, длиной 4–6 см и изменяющейся высотой 6–1 см. Эта первичная, стабильная кавитационная область в виде туманообразного облака с большой плотностью (до $5 \cdot 10^6$ 1/см³) очень мелких ($r \leq 3$ мкм) кавитационных пузырьков возбуждается сходящимися ударными волнами (генерируемыми плазменными ускорителями), за фронтом которых следуют волны разрежения.

Детальное рассмотрение локальной кавитационной области позволило установить, что она совершает быстрое перемещение в пространстве с изменением его направления перемещения. Скорость перемещения головной части этой первичной кавитационной области составляет от 0,5 до 1,5 км/с, а продолжительность таких пульсаций после возникновения туманообразной структуры – 150–200 мкс. Эти характеристики заметно зависят от величины угла схождения ударных волн, а также от пульсаций послеразрядных парогазовых полостей и соответственно от волн сжатия в плазменных ускорителях.

На всем протяжении времени этих пульсаций первичной кавитационной области в подповерхностном пространстве возникает и сравнительно плавно утолщается кавитационный слой, возбужденный отраженными в противофазе от поверхности первичными ударными волнами плазменных ускорителей. Начиная с 12 кадра (около 50 мкс после возникновения локальной, клинообразной кавитационной области) становится заметной кавитация и в нижней части разрядной камеры, но пульсирующая синхронно пульсациям первичной кавитационной области.

Через 220–250 мкс и в рассматриваемую область возвращается отраженная от свободной поверхности ударная волна в виде волны разрежения, и за следующие 50–70 мкс объемная кавитация охватывает всю регистрируемую толщу жидкости (см. рис. 3), а затем весь объем разрядной камеры. При этом размер кавитационных пузырьков значительно увеличивается (до 0,1–1,0 мм) по сравнению с размерами кавитационных пузырьков в локальной кавитационной области.

Как видим, сходящиеся плоские ударные волны являются эффективным средством возбуждения кавитации в разрядной камере. Но экономичность этого способа нельзя назвать высокой – слишком дорогостояща система подводных плазменных ускорителей и высоки дополнительные энергозатраты. Очевидна целесообразность отыскания других вариантов управления подводными электрическими разрядами с обеспечением максимальной кавитации в свободном объеме при каждом разрядном импульсе. Конечно, следует сохранить и использовать феноменальные возможности подводных сходящихся-расходящихся волн давления как генераторов кавитационных процессов.

Экспериментальные исследования

Нами выполнены исследования процессов генерирования кавитационной области в свободном объеме жидкости при взаимодействии двух послеразрядных полостей. Последние, исходя из принятой гипотезы, создавались параллельно осуществляемыми разрядами. Были выбраны следующие параметры разрядных контуров: рабочее напряжение $U_0 = 25$ кВ, электрическая емкость $C = 1$ мкФ, длина разрядного промежутка $l_p = 10$ мм, разрядный промежуток предварительно замыкался медной проволочкой диаметром $d = 5$ мкм, расстояние между электродами $A = 100$ мм.

Электроды ($d_s = 3$ мм) изготавливались из титановой проволоки и, помимо основного назначения, выполняли роль индикатора возникновения пониженного давления (появления растягивающих напряжений в воде), отклоняясь в сторону области такого давления.

Для оценки влияния на кавитационную область изменения рабочего напряжения его уменьшали в 1,4 раза, то есть до $U_1 = 17,8$ кВ (при постоянной величине энергии в импульсе).

Все стадии генезиса параллельных электрических разрядов в воде регистрировались высокоскоростной фотоустановкой ВФУ-1 в режиме «лупа времени». Все представленные здесь фоторегистрограммы имеют интервал времени между кадрами $t_i = 1,28$ мс.

На рис. 4 приведены фоторегистрограммы зарождения и развития кавитационной области в воде, порожденной двумя взаимодействующими параллельными разрядами. Рис. 4,а соответствует разрядам, произведенным строго синхронно ($\Delta t = 0$), рис. 4,б – разрядам, начало одного из которых задержано на очень короткий промежуток времени ($\Delta t = 2$ мкс).

На первой фоторегистрограмме (см. рис. 4,а) показано, что обе послеразрядные полости развиваются симметрично и в стадии активного роста мало влияют друг на друга. Их формы не меняются, остаются правильными, поле давлений в пространстве между электродами остается симметричным (электроды остаются параллельными) вплоть до достижения парогазовыми полостями макси-

мальных своих размеров (кадры 1–7). Но как только начинается схлопывание (коллапс) послеразрядных полостей, в воде между параллельными электродами возникает зона пониженного давления, электроды отклоняются к центру межэлектродного пространства (кадр 8), и фактически строго между электродами возникает и развивается кавитационная область (кадры 8–14). Индекс кавитации в ней весьма велик ($K \approx 0,7$).

На второй фоторегистрограмме (см. рис. 4,б) показано, что даже небольшая несинхронность параллельных разрядов вызывает очевидную несимметричность развития кавитационной области, хотя ее объем, а также индекс кавитации мало изменяются. Электроды как индикаторы понижения давления четко фиксируют (кадры 8–11) наличие зоны пониженного давления в пространстве между ними. Однако зона пониженного давления существует заметно меньшее время (3,84 мс против 8,96 мс при строгой синхронности).

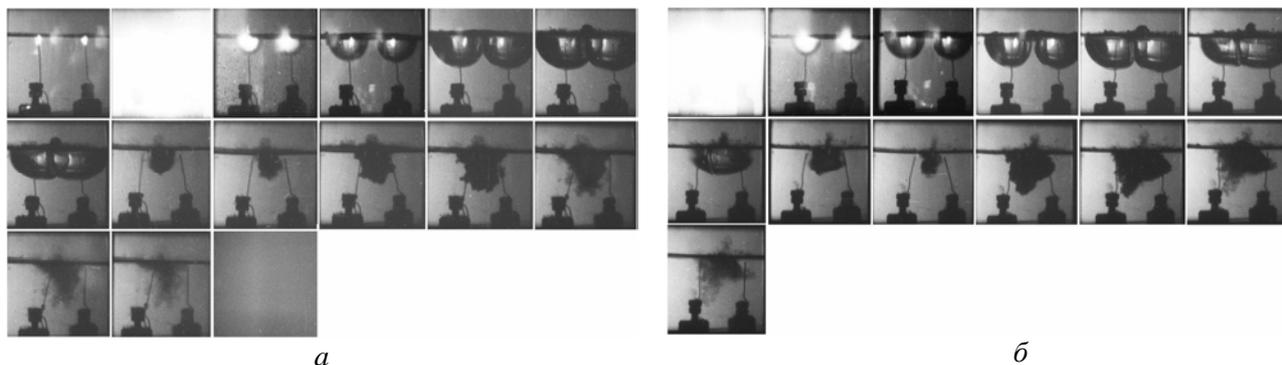


Рис. 4. Зарождение и развитие кавитационной области между тонкими стержневыми электродами при параллельных электрических разрядах: а – строго синхронных ($\Delta t = 0$); б – с небольшой задержкой начала одного из разрядов ($\Delta t = 2$ мкс)

На рис. 5 приведены фоторегистрограммы зарождения и развития кавитационной области в воде, порожденной двумя взаимодействующими параллельными разрядами при существенно измененных условиях. Рис. 5,а соответствует разрядам, начало одного из которых задержано на значительный промежуток времени ($\Delta t = 8$ мкс), рис. 5,б – разрядам с $U_1 = 17,8$ кВ, произведенным строго синхронно ($\Delta t = 0$).

При значительной несинхронности начальных стадий разряда (см. рис. 5,а) резкое различие в размерах послеразрядных полостей (кадры 1–7) приводит к несимметричному захлопыванию их, малому понижению давления в пространстве между электродами и соответственно к несимметричной по форме кавитационной области (кадры 8–14) со значительно меньшей плотностью кавитационных пузырьков ($K \approx 0,2$), к тому же быстро распадающейся (кадры 11–14).

При понижении рабочего напряжения до $U_1 = 17,8$ кВ даже при строгой синхронности воспроизводства разрядов (кадры 1–10) уменьшается величина растягивающих напряжений в пространстве между электродами, уменьшаются объем кавитационной области и интенсивность кавитации (индекс кавитации $K \approx 0,4$).

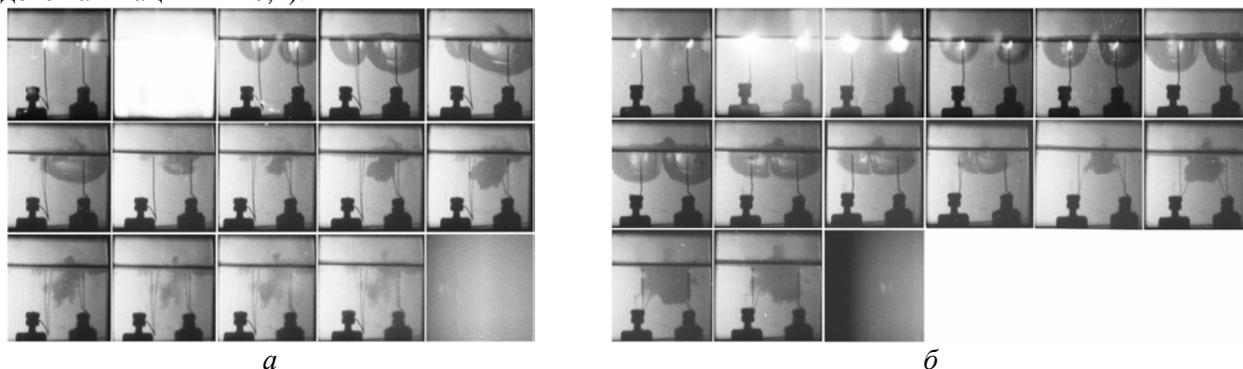


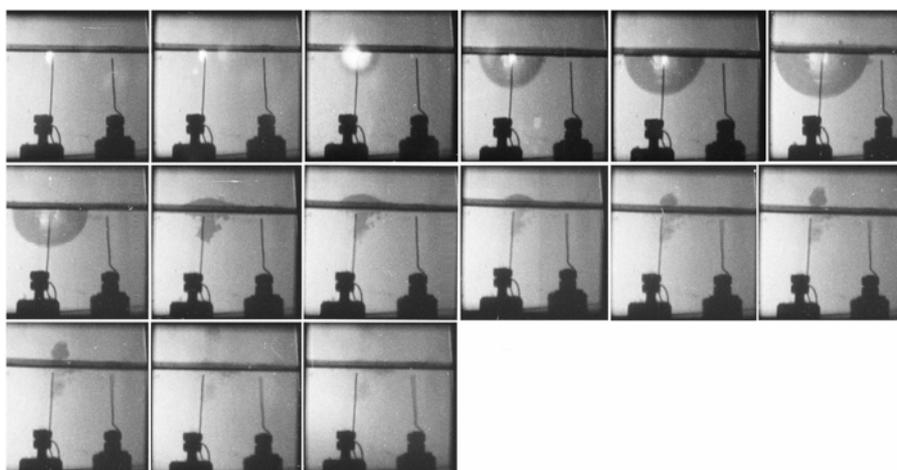
Рис. 5. Элементы управления кавитационной областью при параллельных электрических разрядах: а – со значительной задержкой пуска одного из разрядов ($\Delta t = 8$ мкс); б – строго синхронных ($\Delta t = 0$) при рабочем напряжении $U_1 = 17,8$ кВ (кадры 11–14)

На рис. 6 приведены фоторегистрограммы зарождения и развития кавитационной области в воде, порожденной одиночными разрядами при существенно измененных условиях. Рис. 6,а соответст-

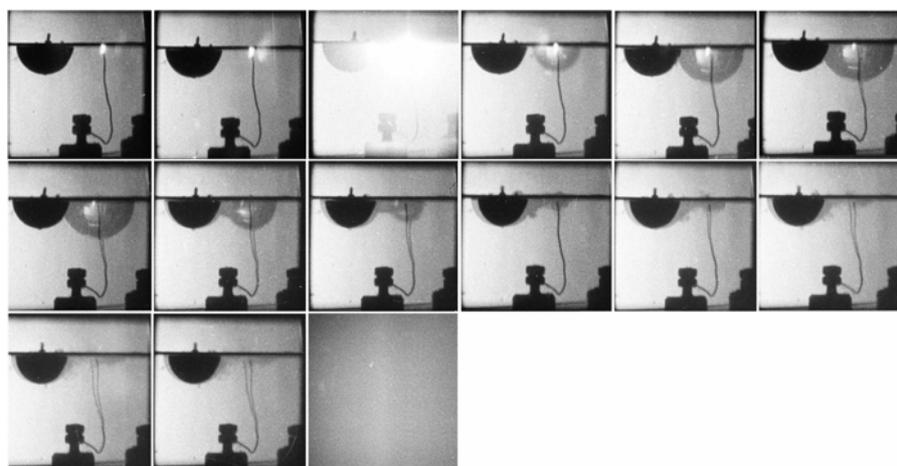
вует разряду в параллельных электродных системах, но когда второй разряд отсутствует, рис. 6,б – разряду в параллельных электродных системах, но когда второй разряд отсутствует, но в его зоне установлена твердая, полая полусфера, имеющая размеры соответствующей послеразрядной полости.

Как видно из приведенной фоторегистрограммы (см. рис. 6,а), даже хорошо развивающийся подводный одиночный разряд (в такой же параллельной электродной системе, как и рассмотренные выше) не приводит к возбуждению заметной кавитационной области. Возникает лишь небольшая кавитация у оконечности электрода после захлопывания послеразрядной полусферы (кадры 8–13). В этой кавитационной области индекс кавитации $K \approx 0,05$.

В случае наличия вблизи одиночного подводного разряда полой, твердой полусферы с размерами, равными усредненному размеру послеразрядной полости параллельного разряда, кавитационная картина существенно отличается от кавитации свободного одиночного разряда. Как только послеразрядная полость, достигнув максимальных размеров, начинает коллапсировать (кадр 8), в нее устремляется окружающая жидкость со скоростью, достаточной для возбуждения кавитации в прилегающих к полусфере слоях жидкости. Часть этого потока жидкости притекает в зону захлопнувшейся послеразрядной полости-полусферы (кадры 9–12), образуя также малую кавитационную область с центром в разрядном промежутке.



а



б

Рис. 6. Минимизация кавитационной области между тонкими стержневыми электродами при одиночных разрядах: а – с параллельными стержнями; б – с установкой твердой, полой полусферы в мнимом центре генерирования второй послеразрядной полости

Одновременно некоторое количество кавитационных пузырьков образуется и в слоях воды, создающих присоединенный слой при всей поверхности твердой полусферы (кадры 8–14).

Следует отметить, что при достаточно быстром расширении послеразрядной полости расходящиеся потоки жидкости не вызывают кавитации у твердой полусферы (кадры 4–7). Это свя-

зано с тем, что в этих потоках жидкость находится в сжатом состоянии, в ней отсутствуют растягивающие напряжения.

В целом же кавитирующий объем жидкости при одиночном разряде и наличии полусферы-имитатора сравним с объемом кавитации, возникающей при свободном линейном разряде, хотя форма и геометрия такой кавитационной области более применимы в практических целях.

Выводы

Приведенные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в свободном объеме только параллельные подводные электрические разряды являются генераторами мощных кавитационных областей.

Интенсивность кавитации в таких кавитационных областях сильно зависит от синхронности инициирования параллельных разрядов и их послеразрядных парогазовых полостей, а также от величины рабочего напряжения в разрядных контурах. Таким образом, описанный вид электроразрядной кавитации является управляемым.

Совершенно такие же энергетически, но одиночные электрические разряды не приводят к возникновению мощных кавитационных областей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И.* Электровзрывная нелинейная, объемная кавитация в технологических реакторах. Часть 1. (Электроразрядное генерирование газовой фазы–зародышей кавитации) // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 1. С. 46–53.
2. *Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И.* Электровзрывная нелинейная, объемная кавитация в технологических реакторах. Часть 2. (Анализ структуры кавитационных областей) // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 2. С. 40–46.
3. *Малюшевский П.П., Горовенко Г.Г., Петюр Л.Г.* Совмещение подводного электрического взрыва и собственного гидроакустического излучателя. Ч. 1. (Исследование физической эффективности генерирования импульсного акустического поля) // *Электронная обработка материалов.* 2003. № 2. С. 68–75.
4. *Малюшевский П.П., Петюр Л.Г., Катаев Н.М.* Некоторые аномальные характеристики акустического импульса, излучаемого из области взаимодействия трех сходящихся ударных волн // *Электронная обработка материалов.* 1996. № 2–3. С. 40–42.
5. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наук. думка, 1983. 272 с.
6. *Вовченко А.И.* Особенности пространственно-временной эволюции парогазовых полостей, генерируемых подводным искровым разрядом /А.И. Вовченко, В.В. Кучеренко, В.В. Шамко // *Журн. прикладной механ. и техн. физ.* 1978. С. 58–64.

Поступила 18.09.06

Summary

The experimental results of cavitation researchers in a liquid during underwater synchronous parallel discharges are represented. It's shown, that only synchronous discharges produce wide cavitation territories in free liquid and cavitation's parameters can be controled by working strain diversify.

M. M. Susan^{*}, P. G. Dumitras^{**}, V. G. Ilescu^{***}

EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE ULTRASONIC SOFTENING IN COLD-ROLLED STEEL STRIPS

^{*} "Gh. Asachi" Technical University,

Bd. D. Mangeron 63, 700050, Iasi, Romania

^{**} Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of the Republic Moldova,
5 Academy str., Chisinau, MD-2028, the Republic of Moldova

^{***} S.C. Cablero S.A., Iasi, Romania

1. Introduction

Ultrasound of high energy produces two major effects in metals, which influence their mechanical and structural properties: an ultrasonic softening and ultrasonic hardening. The ultrasonic softening may be observed during the ultrasonic activation, and it appears due to reducing the external static strains needed for plastic deformation. The ultrasonic hardening may be considered as a residual effect after the ultrasonic activation [1, 2]. This effect occurs due to the growth of external static strains needed for plastic deformation of metals. Effects that appear at the ultrasonic activation in metals were studied previously.

B. Langenecker and other researchers consider the ultrasonic softening and ultrasonic hardening in metals as "volume effects" because they take place in the metal volume under the action of ultrasonic waves. In Langenecker's theory these processes occur due to ultrasound that produces in metals components of tangential strain large enough to move dislocations from their positions blocked by obstacles and forward them through the crystal.

It is considered that the ultrasonic action leads to hardening in soft crystals up to a certain saturation value after that the hardened crystals become now softer.

The success of the softening technology for treatment of metal products in hardened state depends on the ultrasound intensity or the amount of energy induced in the metal. The ultrasonic energy has to be high enough to produce modifications in the adjacent structure. Therefore, ultrasound of high energy should be used. While propagating through a metal, ultrasound leads to interaction with the crystal lattice and lattice defects. This supposes the different absorption of vibrational amplitude of ultrasonic waves.

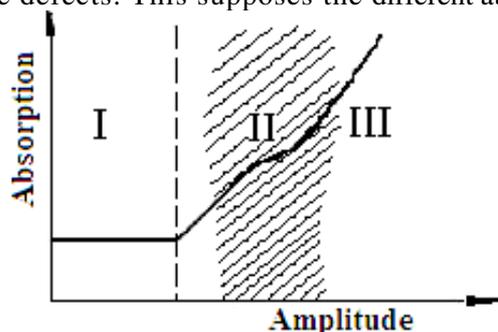


Fig. 1. Ultrasound absorption in metals

At very small amplitudes (Fig. 1, region I) there is no irreversible deformation in the medium, through which ultrasound propagates, but only some minor losses due to the absorption of ultrasonic waves occur.

This happens in the case of passive actions: determining different physical properties, flaw detection, etc. For small amplitudes (region II) a softening process takes place, then in the case of large amplitudes a hardening process occurs, when the linear dependence is observed of the absorption vs. the length of the region activated by ultrasound [3].

The purpose of the work is to assess the possibility to obtain the effect of ultrasonic softening in cold-rolled (hardened) metal strips through laboratory experiment. The hardened steel strips were subjected to the ultrasonic action in the rolling process. Four rolls were used in the rolling process simulation.

The obtained results have been estimated by the comparative study of test bars sampled from a steel strip hardened and worked with ultrasound using the tensile strength test according to STAS SR.EN 10002-1/1995.

2. Investigation Method and Experimental Results

For testing cold-rolled strips were used hardened according to OL 60-STAS 500/2 (St6/GOST 380) – 88, with cross-sectional dimensions of 31.5 mm x 1.0 mm and the following values of mechanical

parameters: metal flow limit $R_{p0.2} = 996$ MPa, tensile strength $R_m = 1090$ MPa and elongation $A_{80} = 1.80$ %. The rolling of metallic strip with ultrasonic activation was performed according the scheme (Fig. 2).

Vibrations of the working upper roll are produced that activate the segment-roll 2 using a PMS 15A-18 transducer, whose active part consists of the pack of nickel plates fed with high-frequency current from a UZ G2-4M ultrasound generator. We obtain the different values of vibrational amplitude (10, 15 and 20 μm) by the variation of magnetization current in the oscillatory system.

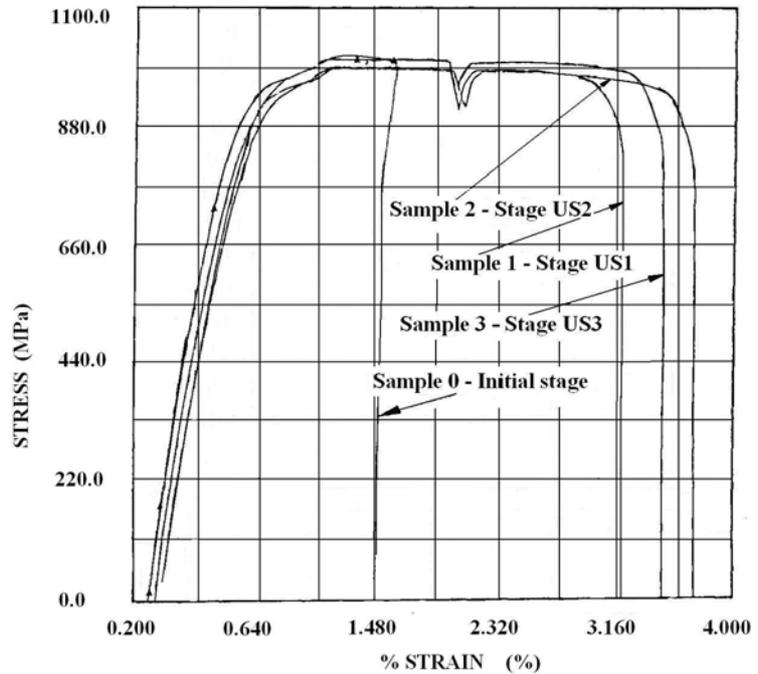
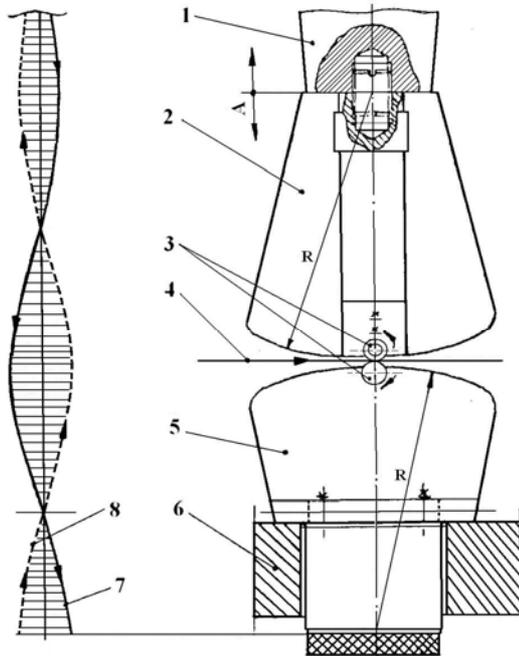


Fig. 2. Scheme of the metal strip rolling with ultrasonic activation. 1 – transducer PMS 15A-18; 2, 5 – segments of backing-up rolls; 3 – workings rolls; 4 – metal strip; 6 – fastening element; 7 – forward wave; 8 – backward wave
Fig. 3. Stress - strain diagram

The dimensioning of the oscillatory system is characterized in the " $n\lambda/2$ " scale, when the resonant frequency is 18 000 Hz. The rolling rate of the metal strip (v_r) is 5 m/min. For the given testing conditions, the strip cross section reduces by 10% at the activation of the upper roll transversely to the rolling direction.

The vibrational amplitude can be controlled using a special device, which includes "a microphone with electret" (with capacitor functions) as activating element [4].

Rolling with ultrasonic activation was performed for three different values of the vibrational amplitude of the upper working roll: US₁, $A = 10$ μm ; US₂, $A = 15$ μm and US₃, $A = 20$ μm .

The assessment of obtained results is made through the comparative study of test bars sampled from the hardened and treated with ultrasound strips for three values of the vibrational amplitude using the tensile strength test according to STAS 1002-1/1995.

The tensile strength test was carried out in a special computer-aided MTS 810-24 installation, accuracy class 0.5, with the extension rate of the test bars 20 MPa/s. To determine the elongation A_{80} a digital MTS 810-24 extensometer was used, accuracy class B1. For the test bars sampled from cold-rolled strips, initial stage "0", it was found out that breaking is achieved at very small extensions that proves their hardened state.

In the ultrasonic activation process for three aforementioned working conditions US₁, US₂ and US₃ the ultrasonic softening effect has been studied as a function of vibrational amplitude (Fig. 3). A great ultrasonic softening has been obtained for $A = 5$ μm ; the effect is less for $A = 10$ μm , but for $A = 20$ μm the extension is much smaller than for $A = 15$ μm , though the vibrational amplitude increases. This gives evidence that for the working condition US₃ the vibrational amplitude is too large for the speed of motion of the metal strip, which is 5 m/min. That is, besides the softening effects the ultrasonic hardening process also occurs.

It was found out that the rolling rate has to grow proportionally to the vibrational amplitude. That is why, in the authors' opinion, it is possible to perform the rolling with ultrasonic activation with much greater rates than the conventional processing. In this case, there is the dependence between the vibrational rate (v_v) and the rolling rate of the metal strip (v_r).

The ratio (v_r/v_v) may be used as an optimization criterion for the given rolling process. The variation of mechanical characteristics $\Delta R_{p0.2}$, ΔR_m and ΔA_{80} can be determined according the relationship (an example for ΔR_m is given): $\Delta R_m = [(R_{m0} - R_{mUS1,2,3})/R_{m0}] \cdot 100\%$. Experimental results are summarized in Table 1.

Table 1

No	Test bar symbol	Technological characteristics		Mechanical characteristics						Obsv.
		V_r [m/min]	A [μ m]	$R_{p0.2}$ [MPa]	$\Delta R_{p0.2}$ [%]	R_m [MPa]	ΔR_m [%]	A_{80} [%]	ΔA_{80} [%]	
1.	0	5	-	996	-	1090	-	1.28	-	Hardened stage
2.	US ₁	5	10	910	8.63	990	9.17	2.20	41.81	Softening process
2.	US ₂	5	15	899	9.73	987	9.44	3.20	60.0	Greater softening
4.	US ₃	5	20	926	7.02	1006	7.70	2.40	46.6	Ultrasonic softening and hardening

3. Conclusions

Laboratory experiments have shown the possibility to obtain the ultrasonic softening effect in previously hardened cold-rolled steel strips. The process passes under the influence of ultrasonic energy through the stages: hardening, softening and, possibly, a new hardening depending on the amount of the energy induced in the metal and on the vibrational amplitude of the deformation tool. The rolling of metal strips with ultrasonic activation is promising to increase the deformation degree and the rolling rate in comparison with the conventional rolling, that provides much greater productivity.

For the potential application of this method in a large scale it is necessary to continue experiments through the development of basic and applied research.

REFERENCES

1. *Dragan Ov. et al.*, Ultrasound of high energy [in Romanian]. Editura Academiei, Bucuresti, 1983.
2. *Susan M. et al.*, Special plastic working [in Romanian]. Editura "Gh. Asachi", Iasi, 2000.
3. *Kralik G., Weiss B.*, Uber die Ultraschallverfestigung von Kubisch flachenzentrierten Metallen and Legirungen. Zeitschrift fur Metall-Kunde, 58, (7), 1967, pp. 471–475.
4. *Susan M.* Research Concerning Steel Ball Bearing Wire Drawing in an Ultrasonic Field [in Romanian]. PhD Thesis, Asachi Technical University, Iasi, 1996.

Received 01.06.06

Summary

The possibility has been shown to obtain the effect of ultrasonic softening through laboratory experiments in hardened cold-rolled steel strips. The rolling of metal strips using ultrasonic activation is promising for increasing the deformation degree in comparison with the conventional rolling as well as for growth of the rolling rate, which supposes greater productivities.

A.A. Алиев

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ДОБАВОК ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, Az 1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение. Одна из причин пробоя высоковольтной изоляции – развитие электрических разрядов в местах газовых включений внутри ее [1]. Второй важной причиной является возникновение и развитие в участках с резкой неоднородностью поля каналов частичного пробоя при длительном воздействии электрического поля, то есть дендритов или триинга, приводящих к постепенной потере массы (эрозии) материала, а также к локальному уменьшению его толщины и в конечном счете к полному пробояю.

Поэтому для повышения срока службы полимерной высоковольтной изоляции нужен материал, обладающий монолитной структурой (с минимальным количеством газовых включений и неоднородностей), а также стойкостью к действию электрических разрядов.

В последнее время все больший интерес исследователей привлекают полимерные смеси. Получаемые материалы обладают комплексом новых свойств, которых нет у исходных полимеров [2].

Много работ посвящено исследованию смесей полипропилен-полиэтилен (ПП-ПЭ) с целью повышения ударной прочности полипропилена (ПП), снижения его температуры, хрупкости и т.д., но практически отсутствуют сведения об изучении смеси ПП-ПЭ как полимерной изоляции.

Свойства полимерных смесей, компоненты которых не вступают в химическое взаимодействие друг с другом, существенно зависят от их структуры, которая в свою очередь определяется концентрационным соотношением между компонентами: с увеличением содержания одного компонента в матрице другого структура смеси последовательно проходит ряд стадий: раствор, область межфазного растворения, дисперсная микрогетерогенная структура, коагуляционная сетка, инверсионная структура [3, 4].

Можно предположить, что механизм разрушения полимерных смесей под действием внешних факторов также будет существенно зависеть от концентрационного соотношения между компонентами.

Экспериментальная часть. Цель работы – исследование электрического старения пленок смесей полипропилен-полиэтилен в области малых концентраций (до 5–10 вес. %) одного из компонентов. Смесей ПП с ПЭ готовили из неингибированных изотактических порошков ПП (средневесовой молекулярный вес $\bar{M}_w = 2,86 \cdot 10^5$, среднечисловой молекулярный вес $\bar{M}_n = 6,23 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,6$, степень кристалличности $\chi = 64$) и ПЭ ($\bar{M}_w = 4,15 \cdot 10^4$, $\bar{M}_n = 2,71 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,53$, $\chi = 49$) на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэкструдер с тремя регулируемые температурными зонами (140, 160, 190°C). Изотропные пленки получали прессованием экструдата в течение 30 минут при 200°C и давлении 200 атм на подложке из полиимидной пленки. Толщина пленок составляла 100–120 мкм. Пленки закаляли в воде при 30°C сразу после прессования.

Воздействие электрических разрядов осуществляли в несимметричной испытательной ячейке, состоящей из плоского металлического электрода, на который помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора величиной 1,5 мм и стеклянной пластины той же толщины: высокое электрическое напряжение $U = 9$ кВ промышленной частоты прикладывали к металлизированному покрытию на внешней поверхности стеклянной пластины.

Образцы до и после воздействия электрических разрядов взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью до 0,01 мг. Окисление прослеживали по полосе карбонильных ($C = O$) групп при 1720 cm^{-1} с помощью УК-спектрофотометра. Электрическую прочность $E_{пр}$ определяли на токе промышленной частоты как среднearифметическое значение из результатов 10 независимых измерений отношения $U_{пр}/h$, где $U_{пр}$ – пробивное напряжение, повышаемое со скоростью 1 кВ/с, h – средняя толщина вокруг места пробоя. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и емкость пленок ϵ измеряли с помощью моста Р-589.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены результаты испытаний полимерных композиций ПЭ-ПП, из которой видно, что добавки ПП (в количестве 0–5%) в ПЭ вызывают незначительные изменения электрических характеристик последующих композиций.

Таблица 1. Характеристики полимерных композиций ПЭ-ПП

Характеристика	Образец				
	ПЭ	ПЭ+0,5%ПП	ПЭ+1%ПП	ПЭ+2%ПП	ПЭ+5%ПП
$E_{пр}$, кВ/мм	118	116	120	118	116
$\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$	7	6	5	4	5
ϵ	2,2	2,4	2,8	2,9	2,7
$\lg \rho_v$ (Ом·м)	14,5	13,8	14,6	14,3	14,2

Полиэтилен и полипропилен являются несовместимыми полимерами. ПЭ кристаллизуется в более стабильную орторомбическую решетку, тогда как ПП – в моноклинную форму. Однако оба компонента оказывают обоюдное влияние на процесс кристаллизации и формирования низкомолекулярной структуры [5, 6].

Введение малых (1–2 вес.%) концентраций ПП в ПЭ повышает стойкость ПЭ к эрозии и окислению, вызванному действием электрических разрядов (рис. 1 и табл. 2).

Известно, что ПП является менее устойчивым к воздействию электрических разрядов, чем ПЭ,

что объясняется наличием третичных атомов углерода в его макромолекулах. Действительно, за 20 часов электрического старения в наших условиях у индивидуального ПП убыль массы составила около 20 мг, а у индивидуального ПЭ – лишь 8. Казалось, что введение ПЭ и ПП должно было повысить его стойкость к действию электрических разрядов и наоборот, однако в области малых добавок этого не наблюдается. Экстремальный характер потери массы и окисления в области 0,5–1 вес. % ПЭ в ПП и в 1–2% можно объяснить представлением о межфазном слое.

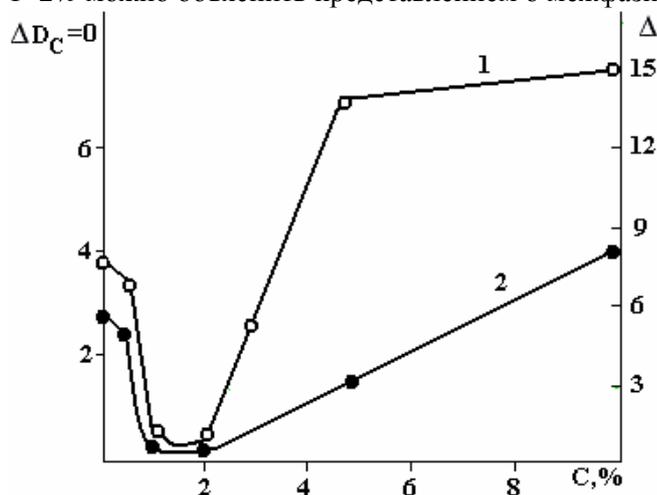


Рис. 1. Потеря массы Δm (1) и степень окисления (2) образцов ПЭ в зависимости от содержания ПП. $U_{стар}=9$ кВ, $t_{стар}=20$ час

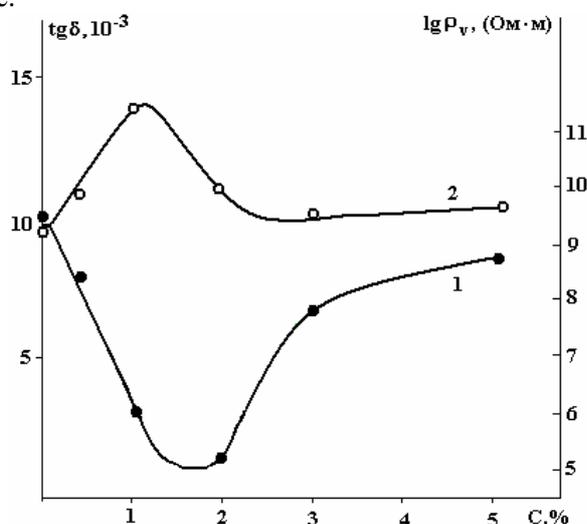


Рис. 2. Изменения тангенса диэлектрических потерь $tg\delta$ (1) и удельного сопротивления $lg\rho_v$ (2) образцов ПЭ в зависимости от содержания ПП

Таблица 2. Характеристики полимерных композиций после электрического старения

Характеристика	Образец				
	ПЭ	ПЭ+0,5%ПП	ПЭ+1%ПП	ПЭ+2%ПП	ПЭ+5%ПП
$E_{пр}$, кВ/мм	43,0	38,0	60,0	64,0	32,0
$tg\delta \cdot 10^{-4}$	95,0	80,0	26,0	32,0	78,0
ϵ	3,2	3,8	4,7	4,8	4,2
$lg\rho_v$ (Ом·м)	9,3	9,5	11,6	10,6	9,4
Δm , мг	7,5	6,6	0,9	0,9	14,8
$\Delta D_c=0$	3,8	3,6	0,03	0,02	1,5

Согласно [7, 8] экстремальный характер изменения свойств полимерных смесей в области очень малых добавок одного из компонентов (модификатора) объясняется расслоением полимерного раствора при определенном содержании модификатора, его выделением в дисперсную фазу и образованием межфазного слоя со специфическими свойствами. При этом модификатор может образовывать армирующий каркас или заполнять структурные дефекты полимерной матрицы, то есть обеспечивать ее более мелкую и однофазную структуру или же, наоборот, разрыхлять структуру матрицы и повышать ее дефектность.

Таким образом, при введении малых добавок ПП в ПЭ происходит уменьшение свободного объема, межфазный слой становится более плотным и стойкость к электрическому старению максимальна (табл. 2).

Об этом свидетельствует резкое увеличение удельного объемного сопротивления пленок полиэтилена при добавлении к ним 1–2% объемных (весовых) частей полипропилена, а также уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПЭ с добавками ПП (рис. 2, кривые 1 и 2).

В момент межфазного расслоения образуется большое количество частиц модификатора малых размеров и величина межфазного слоя максимальна. С дальнейшим увеличением содержания модификатора размеры частиц возрастают, а их концентрация снижается и межфазный слой уменьшается. Действительно, в нашем случае после концентраций ПП 1 вес.% в ПЭ наблюдаются резкое снижение окисления и потеря массы под действием частичных разрядов, а также возрастание электрической прочности (рис. 3) [9].

Проведенные эксперименты еще раз подтверждают высказанное ранее предположение о том, что для всех смесей полимеров в двух-, трех- и многокомпонентных системах, совместимых или несовместимых, существует доля модификатора (от 0–10 вес.%), при наличии которой в полимерных

системах будет происходить резкое, лавинообразное изменение структуры и электрофизических свойств как в сторону улучшения, так и ухудшения исходных параметров из состава системы [10, 11].

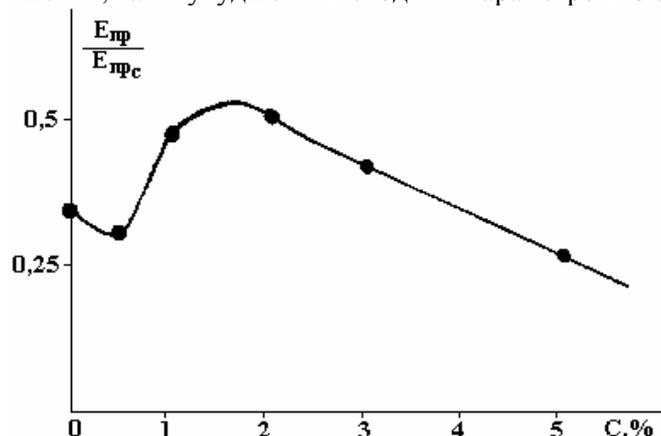


Рис. 3. Зависимость электрической прочности $E_{гр}$ образцов ПЭ с различным содержанием ПП. $U_{стар} = 9$ кВ, $t_{стар} = 10$ час

Следует отметить, что изучение полимерных смесей, а также многокомпонентных полимерных композитов имеет важное научное и практическое значение и позволяет получать новые полимерные материалы, обладающие ценными свойствами без создания дорогостоящих технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров М. А., Малин В. П. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку: Азернешр, 1987. 208 с.
2. Попов А.А., Гусак А.В., Гладиллин М.П., Заиков Г.Е. Смесевые композиции полипропилена и полиэтилена высокой прочности. Свойства изотропных образцов // Высокомолекул. соед. 1986. А 28, № 5. С. 1083–1088.
3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984, 344 с.
4. Кулезнев В.И. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
5. Алиев А.А. Влияние состава смеси полеолефинов ПП-ПЭ на структуру и электрические свойства полимерных композиций // Bilqi. 2003. № 3. С. 9–14.
6. Керимов М.К., Алиев А.А. Полимерные смеси и композиты // Докл. НАН Азербайджана. 2003. Т. 59. № 3–4. С. 55–67.
7. Липатов Ю.С., Лебедев Е.В. Коллоидно-химические особенности полимер-полимерных систем // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем // Республ. межвед. сб. Киев: Наукова думка, 1982. № 14. С. 3–13.
8. Кулезнев В. Н., Клыкова В. Д. и др. Поведение бинарных смесей полимеров в области фазового разделения // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Республ. межвед. сб. Киев: Наукова думка, 1982. № 4. С. 14–20.
9. Алиев А.А., Багиров М.А., Малин В.П., Попов А.А., Гусейнова Н.Д. Электроизоляционная композиция. Авторское свидетельство № 1515203, А1, от 15.10.1989.
10. Алиев А.А. Межфазные явления в смесях полимеров // Bilgi. 2004. № 3. С. 9–21.
11. Алиев А.А. Электреты на основе полимеров, смесей полимеров и композитов // Bilgi. 2005. № 2. С. 15–29.

Поступила 21.06.06

Summary

The influence of 0-10% concentration of PP contained in PE on electric deterioration stability is investigated. It is shown, that introduction of small concentration of PP into PE (1–2 weights %) increases stability versus erosion and oxidation caused by electric charge action and leads to electric durability of PE. There is a hypothesis advanced, that for all mixtures of polymers in two – and three component systems, compatible and uncompatible, there is some fraction of modifier (for one of polymers up to 10%), at which, sharp, avalanche – like changing of structure and electrophysical properties will take place. These changes can be directed both improvement, and to deterioration of properties of initial parameters of polymers of composition.

Table 1

No	Test bar symbol	Technological characteristics		Mechanical characteristics						Obsv.
		V_r [m/min]	A [μ m]	$R_{p0.2}$ [MPa]	$\Delta R_{p0.2}$ [%]	R_m [MPa]	ΔR_m [%]	A_{80} [%]	ΔA_{80} [%]	
1.	0	5	-	996	-	1090	-	1.28	-	Hardened stage
2.	US ₁	5	10	910	8.63	990	9.17	2.20	41.81	Softening process
2.	US ₂	5	15	899	9.73	987	9.44	3.20	60.0	Greater softening
4.	US ₃	5	20	926	7.02	1006	7.70	2.40	46.6	Ultrasonic softening and hardening

3. Conclusions

Laboratory experiments have shown the possibility to obtain the ultrasonic softening effect in previously hardened cold-rolled steel strips. The process passes under the influence of ultrasonic energy through the stages: hardening, softening and, possibly, a new hardening depending on the amount of the energy induced in the metal and on the vibrational amplitude of the deformation tool. The rolling of metal strips with ultrasonic activation is promising to increase the deformation degree and the rolling rate in comparison with the conventional rolling, that provides much greater productivity.

For the potential application of this method in a large scale it is necessary to continue experiments through the development of basic and applied research.

REFERENCES

1. *Dragan Ov. et al.*, Ultrasound of high energy [in Romanian]. Editura Academiei, Bucuresti, 1983.
2. *Susan M. et al.*, Special plastic working [in Romanian]. Editura "Gh. Asachi", Iasi, 2000.
3. *Kralik G., Weiss B.*, Uber die Ultraschallverfestigung von Kubisch flachenzentrierten Metallen and Legierungen. Zeitschrift fur Metall-Kunde, 58, (7), 1967, pp. 471–475.
4. *Susan M.* Research Concerning Steel Ball Bearing Wire Drawing in an Ultrasonic Field [in Romanian]. PhD Thesis, Asachi Technical University, Iasi, 1996.

Received 01.06.06

Summary

The possibility has been shown to obtain the effect of ultrasonic softening through laboratory experiments in hardened cold-rolled steel strips. The rolling of metal strips using ultrasonic activation is promising for increasing the deformation degree in comparison with the conventional rolling as well as for growth of the rolling rate, which supposes greater productivities.

A.A. Алиев

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ДОБАВОК ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, Az 1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение. Одна из причин пробоя высоковольтной изоляции – развитие электрических разрядов в местах газовых включений внутри ее [1]. Второй важной причиной является возникновение и развитие в участках с резкой неоднородностью поля каналов частичного пробоя при длительном воздействии электрического поля, то есть дендритов или триинга, приводящих к постепенной потере массы (эрозии) материала, а также к локальному уменьшению его толщины и в конечном счете к полному пробояю.

Поэтому для повышения срока службы полимерной высоковольтной изоляции нужен материал, обладающий монолитной структурой (с минимальным количеством газовых включений и неоднородностей), а также стойкостью к действию электрических разрядов.

В последнее время все больший интерес исследователей привлекают полимерные смеси. Получаемые материалы обладают комплексом новых свойств, которых нет у исходных полимеров [2].

Много работ посвящено исследованию смесей полипропилен-полиэтилен (ПП-ПЭ) с целью повышения ударной прочности полипропилена (ПП), снижения его температуры, хрупкости и т.д., но практически отсутствуют сведения об изучении смеси ПП-ПЭ как полимерной изоляции.

Свойства полимерных смесей, компоненты которых не вступают в химическое взаимодействие друг с другом, существенно зависят от их структуры, которая в свою очередь определяется концентрационным соотношением между компонентами: с увеличением содержания одного компонента в матрице другого структура смеси последовательно проходит ряд стадий: раствор, область межфазного растворения, дисперсная микрогетерогенная структура, коагуляционная сетка, инверсионная структура [3, 4].

Можно предположить, что механизм разрушения полимерных смесей под действием внешних факторов также будет существенно зависеть от концентрационного соотношения между компонентами.

Экспериментальная часть. Цель работы – исследование электрического старения пленок смесей полипропилен-полиэтилен в области малых концентраций (до 5–10 вес. %) одного из компонентов. Смесей ПП с ПЭ готовили из неингибированных изотактических порошков ПП (средневесовой молекулярный вес $\bar{M}_w = 2,86 \cdot 10^5$, среднечисловой молекулярный вес $\bar{M}_n = 6,23 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,6$, степень кристалличности $\chi = 64$) и ПЭ ($\bar{M}_w = 4,15 \cdot 10^4$, $\bar{M}_n = 2,71 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,53$, $\chi = 49$) на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэкструдер с тремя регулируемые температурными зонами (140, 160, 190°C). Изотропные пленки получали прессованием экструдата в течение 30 минут при 200°C и давлении 200 атм на подложке из полиимидной пленки. Толщина пленок составляла 100–120 мкм. Пленки закаляли в воде при 30°C сразу после прессования.

Воздействие электрических разрядов осуществляли в несимметричной испытательной ячейке, состоящей из плоского металлического электрода, на который помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора величиной 1,5 мм и стеклянной пластины той же толщины: высокое электрическое напряжение $U = 9$ кВ промышленной частоты прикладывали к металлизированному покрытию на внешней поверхности стеклянной пластины.

Образцы до и после воздействия электрических разрядов взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью до 0,01 мг. Окисление прослеживали по полосе карбонильных ($C = O$) групп при 1720 см^{-1} с помощью УК-спектрофотометра. Электрическую прочность $E_{пр}$ определяли на токе промышленной частоты как среднearифметическое значение из результатов 10 независимых измерений отношения $U_{пр}/h$, где $U_{пр}$ – пробивное напряжение, повышаемое со скоростью 1 кВ/с, h – средняя толщина вокруг места пробоя. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и емкость пленок ϵ измеряли с помощью моста Р-589.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены результаты испытаний полимерных композиций ПЭ-ПП, из которой видно, что добавки ПП (в количестве 0–5%) в ПЭ вызывают незначительные изменения электрических характеристик последующих композиций.

Таблица 1. Характеристики полимерных композиций ПЭ-ПП

Характеристика	Образец				
	ПЭ	ПЭ+0,5%ПП	ПЭ+1%ПП	ПЭ+2%ПП	ПЭ+5%ПП
$E_{пр}$, кВ/мм	118	116	120	118	116
$\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$	7	6	5	4	5
ϵ	2,2	2,4	2,8	2,9	2,7
$\lg \rho_v$ (Ом·м)	14,5	13,8	14,6	14,3	14,2

Полиэтилен и полипропилен являются несовместимыми полимерами. ПЭ кристаллизуется в более стабильную орторомбическую решетку, тогда как ПП – в моноклинную форму. Однако оба компонента оказывают обоюдное влияние на процесс кристаллизации и формирования низкомолекулярной структуры [5, 6].

Введение малых (1–2 вес.%) концентраций ПП в ПЭ повышает стойкость ПЭ к эрозии и окислению, вызванному действием электрических разрядов (рис. 1 и табл. 2).

Известно, что ПП является менее устойчивым к воздействию электрических разрядов, чем ПЭ,

что объясняется наличием третичных атомов углерода в его макромолекулах. Действительно, за 20 часов электрического старения в наших условиях у индивидуального ПП убыль массы составила около 20 мг, а у индивидуального ПЭ – лишь 8. Казалось, что введение ПЭ и ПП должно было повысить его стойкость к действию электрических разрядов и наоборот, однако в области малых добавок этого не наблюдается. Экстремальный характер потери массы и окисления в области 0,5–1 вес. % ПЭ в ПП и в 1–2% можно объяснить представлением о межфазном слое.

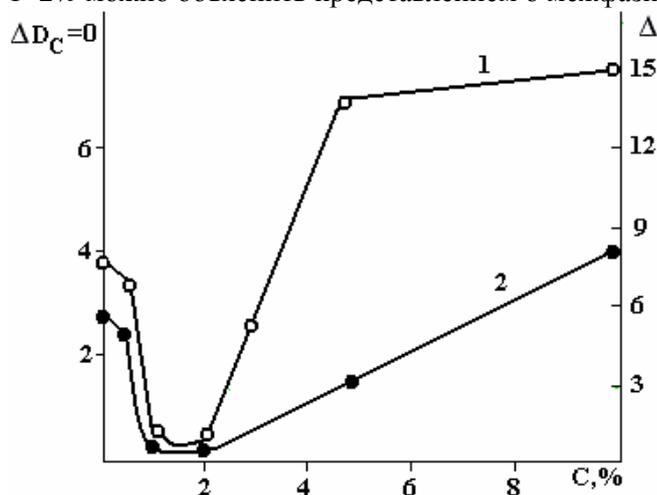


Рис. 1. Потеря массы Δm (1) и степень окисления (2) образцов ПЭ в зависимости от содержания ПП. $U_{стар}=9$ кВ, $t_{стар}=20$ час

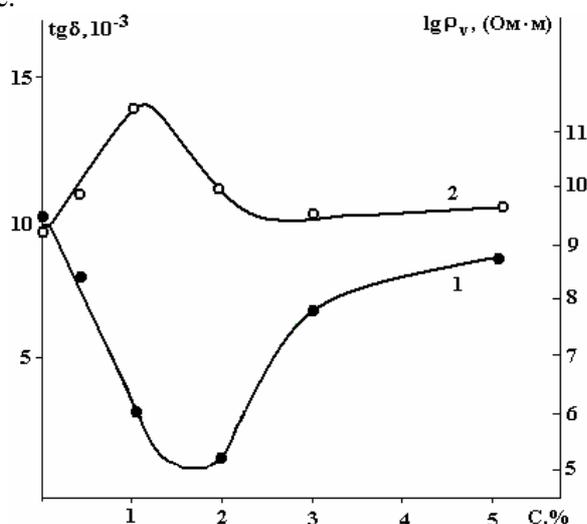


Рис. 2. Изменения тангенса диэлектрических потерь $tg\delta$ (1) и удельного сопротивления $lg\rho_v$ (2) образцов ПЭ в зависимости от содержания ПП

Таблица 2. Характеристики полимерных композиций после электрического старения

Характеристика	Образец				
	ПЭ	ПЭ+0,5%ПП	ПЭ+1%ПП	ПЭ+2%ПП	ПЭ+5%ПП
$E_{пр}$, кВ/мм	43,0	38,0	60,0	64,0	32,0
$tg\delta \cdot 10^{-4}$	95,0	80,0	26,0	32,0	78,0
ϵ	3,2	3,8	4,7	4,8	4,2
$lg\rho_v$ (Ом·м)	9,3	9,5	11,6	10,6	9,4
Δm , мг	7,5	6,6	0,9	0,9	14,8
$\Delta D_c=0$	3,8	3,6	0,03	0,02	1,5

Согласно [7, 8] экстремальный характер изменения свойств полимерных смесей в области очень малых добавок одного из компонентов (модификатора) объясняется расслоением полимерного раствора при определенном содержании модификатора, его выделением в дисперсную фазу и образованием межфазного слоя со специфическими свойствами. При этом модификатор может образовывать армирующий каркас или заполнять структурные дефекты полимерной матрицы, то есть обеспечивать ее более мелкую и однофазную структуру или же, наоборот, разрыхлять структуру матрицы и повышать ее дефектность.

Таким образом, при введении малых добавок ПП в ПЭ происходит уменьшение свободного объема, межфазный слой становится более плотным и стойкость к электрическому старению максимальна (табл. 2).

Об этом свидетельствует резкое увеличение удельного объемного сопротивления пленок полиэтилена при добавлении к ним 1–2% объемных (весовых) частей полипропилена, а также уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПЭ с добавками ПП (рис. 2, кривые 1 и 2).

В момент межфазного расслоения образуется большое количество частиц модификатора малых размеров и величина межфазного слоя максимальна. С дальнейшим увеличением содержания модификатора размеры частиц возрастают, а их концентрация снижается и межфазный слой уменьшается. Действительно, в нашем случае после концентраций ПП 1 вес.% в ПЭ наблюдаются резкое снижение окисления и потеря массы под действием частичных разрядов, а также возрастание электрической прочности (рис. 3) [9].

Проведенные эксперименты еще раз подтверждают высказанное ранее предположение о том, что для всех смесей полимеров в двух-, трех- и многокомпонентных системах, совместимых или несовместимых, существует доля модификатора (от 0–10 вес.%), при наличии которой в полимерных

системах будет происходить резкое, лавинообразное изменение структуры и электрофизических свойств как в сторону улучшения, так и ухудшения исходных параметров из состава системы [10, 11].

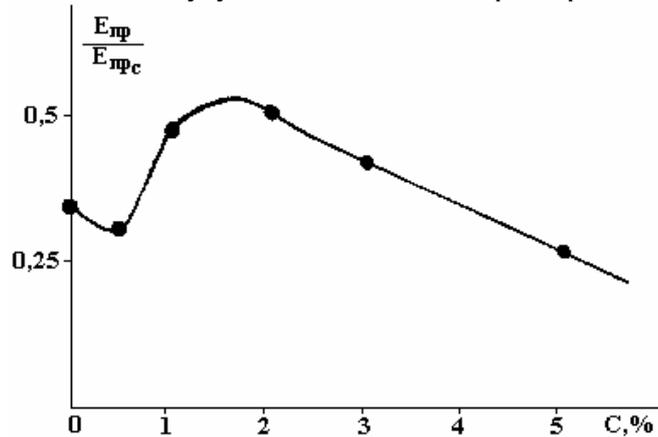


Рис. 3. Зависимость электрической прочности $E_{гр}$ образцов ПЭ с различным содержанием ПП. $U_{стар} = 9 \text{ кВ}$, $t_{стар} = 10 \text{ час}$

Следует отметить, что изучение полимерных смесей, а также многокомпонентных полимерных композитов имеет важное научное и практическое значение и позволяет получать новые полимерные материалы, обладающие ценными свойствами без создания дорогостоящих технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров М. А., Малин В. П. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку: Азернешр, 1987. 208 с.
2. Попов А.А., Гусак А.В., Гладиллин М.П., Заиков Г.Е. Смесеые композиции полипропилена и полиэтилена высокой прочности. Свойства изотропных образцов // Высокомолекул. соед. 1986. А 28, № 5. С. 1083–1088.
3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984, 344 с.
4. Кулезнев В.И. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
5. Алиев А.А. Влияние состава смеси полеолефинов ПП-ПЭ на структуру и электрические свойства полимерных композиций // Bilqi. 2003. № 3. С. 9–14.
6. Керимов М.К., Алиев А.А. Полимерные смеси и композиты // Докл. НАН Азербайджана. 2003. Т. 59. № 3–4. С. 55–67.
7. Липатов Ю.С., Лебедев Е.В. Коллоидно-химические особенности полимер-полимерных систем // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем // Республ. межвед. сб. Киев: Наукова думка, 1982. № 14. С. 3–13.
8. Кулезнев В. Н., Клыкова В. Д. и др. Поведение бинарных смесей полимеров в области фазового разделения // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Республ. межвед. сб. Киев: Наукова думка, 1982. № 4. С. 14–20.
9. Алиев А.А., Багиров М.А., Малин В.П., Попов А.А., Гусейнова Н.Д. Электроизоляционная композиция. Авторское свидетельство № 1515203, А1, от 15.10.1989.
10. Алиев А.А. Межфазные явления в смесях полимеров // Bilgi. 2004. № 3. С. 9–21.
11. Алиев А.А. Электреты на основе полимеров, смесей полимеров и композитов // Bilgi. 2005. № 2. С. 15–29.

Поступила 21.06.06

Summary

The influence of 0-10% concentration of PP contained in PE on electric deterioration stability is investigated. It is shown, that introduction of small concentration of PP into PE (1–2 weights %) increases stability versus erosion and oxidation caused by electric charge action and leads to electric durability of PE. There is a hypothesis advanced, that for all mixtures of polymers in two – and three component systems, compatible and uncompatible, there is some fraction of modifier (for one of polymers up to 10%), at which, sharp, avalanche – like changing of structure and electrophysical properties will take place. These changes can be directed both improvement, and to deterioration of properties of initial parameters of polymers of composition.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК CoSi_2/Si (100) И АНАЛИЗ ИХ МОРФОЛОГИИ И СТЕХИОМЕТРИИ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ, ТВЕРДОФАЗНОЙ И РЕАКТИВНОЙ ЭПИТАКСИИ

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

Проблема формирования тонких эпитаксиальных слоев металла на полупроводниках с высоким совершенством структуры в настоящее время привлекает пристальное внимание исследователей. Существует весьма ограниченный набор комбинаций «металл–полупроводник», который позволяет реализовать эпитаксиальный рост металлической пленки на полупроводниковой подложке.

Изучение эпитаксиальных структур CoSi_2/Si и NiSi_2/Si имеет большое значение для понимания электрофизических процессов, происходящих на границе раздела металл–полупроводник, так как данные структуры являются единственными, для которых теоретические выражения для высоты барьера Шоттки могут быть получены непосредственно из расчетов, основанных на расположении атомов в реальной структуре [1].

Перспективы практического применения эпитаксиальных силицидов в микроэлектронике связаны прежде всего с созданием кремниевого СВЧ-транзистора с проникаемой базой, формированием барьеров Шоттки, омических контактов и межсоединений ИС. Весьма привлекательной является также возможность создания фотодиода с барьером Шоттки на основе структуры CoSi_2/Si .

Актуальность работы связана с существованием ряда нерешенных вопросов как с точки зрения технологии эпитаксиального роста, так и с точки зрения понимания физики роста и влияния структуры на физические свойства пленок силицидов, применение которых открывает новые возможности для создания приборных структур с уникальными техническими характеристиками.

Дальнейшее развитие микроэлектроники требует новые неординарные материалы, обеспечивающие увеличение степени интеграции микросхем и развитие функциональной электроники. В этом плане более перспективными материалами являются силициды.

Основная цель данной работы – выявление механизмов образования силицидных структур при МЛЭ, ТФЭ, РЭ и получение пленок, а также морфологии и стехиометрии. В статье приводятся результаты исследования эпитаксиальных структур CoSi_2/Si (100), сформированных методами МЛЭ, ТФЭ и РЭ. Слои силицида кобальта выращивались на подложках типа КЭФ-4,5, КДБ-7,5 и КДБ-12. Рост пленок производился в сверхвысоковакуумной установке МЛЭ. Перед эпитаксиальным ростом поверхность подложек подвергалась химической отмывке и специальной очистке в вакууме. Подробное описание установки МЛЭ и методов очистки содержится в работе [2]. Толщина осажденного кобальта во всех случаях составляла 100 Å, при этом образовывалась пленка CoSi_2 толщиной около 380 Å. Исследовались процессы одностадийного и двухстадийного роста. При двухстадийном росте увеличение пленки проходило в два этапа с разными режимами роста.

В настоящее время предложены различные методы вакуумной эпитаксии силицидов на кремнии. Среди них можно выделить: молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ) – одновременное осаждение металла и кремния из двух молекулярных пучков на нагретую подложку кремния; твердофазную эпитаксию (ТФЭ) – осаждение металла на очищенную поверхность кремния и последующий нагрев до температур образования силицида; реактивную эпитаксию (РЭ) – осаждение металла на нагретую подложку кремния.

Анализ пленок, выращенных различными методами, показывает, что морфология и стехиометрия пленок критическим образом зависят от условий роста.

С точки зрения морфологии пленок CoSi_2/Si можно выделить три основных типа:

- 1) сплошные пленки CoSi_2 ;
- 2) пленки с микроскопическими отверстиями;

3) островковые пленки.

По различию в стехиометрии CoSi_2 выделяют две фазы [3]:

1) CoSi_2 , обогащенный кремнием ($\text{CoSi}_2\text{-S}$);

2) CoSi_2 , обогащенный кобальтом ($\text{CoSi}_2\text{-C}$).

Установление связи между морфологией, стехиометрией и условиями роста структур CoSi_2/Si имеет большое значение при создании на основе данных эпитаксиальных слоев приборных структур. В большинстве случаев ставится задача получения максимально однородных слоев, однако в ряде применений представляет интерес формирование пленок с отверстиями субмикронных размеров с управляемыми морфологическими характеристиками. В работе [4] предлагается способ изготовления транзистора с проницаемой базой, в котором роль отверстий в металлической базе играют естественные субмикронные отверстия в пленке CoSi_2 . Предлагается выражение, связывающее коэффициент передачи тока α транзистора с коэффициентом покрытия θ в системе CoSi_2/Si :

$$\alpha = \frac{\xi}{\gamma + \xi}, \quad (1)$$

где

$$\gamma = \frac{1 - \theta}{\theta},$$

$$\varepsilon = kT / e\Delta_0 [\exp(e\Delta_0 / kT) - 1].$$

Здесь Δ_0 – изменение величины барьера Шоттки в центре отверстия ($\Delta_0 = f(x)$; x – средний диаметр отверстий). Таким образом, изменяя условия роста пленки CoSi_2 , можно регулировать величины x и θ и, следовательно, управлять коэффициентом передачи тока α .

Стехиометрия пленок CoSi_2 влияет на электрофизические свойства, в частности на высоту барьера Шоттки и удельное сопротивление.

Структура поверхности в процессе роста контролировалась методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ). Выращенные образцы анализировались методом Оже – электронной спектроскопии (ОЭС). Поверхностное сопротивление R_s измерялось 4-зондовым методом. Из Оже-профиля образца определялись отношения интенсивностей Оже-сигналов кобальта и кремния в пленке CoSi_2 , а также кремния в CoSi_2 и кремния подложки. Оже-профили образцов приведены на рис. 1, режимы роста силицида и результаты анализа – в таблице.

Режимы роста, результаты ОЭС-анализа стехиометрии и морфологии поверхностного сопротивления пленок CoSi_2/Si (100)

№ обр.	Тип подложки	$h_{\text{CoSi}_2}, \text{ \AA}$	Тип эпитаксии	$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{отж}}, \text{ мин}$	Скор. осажд., \AA / с	$I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$	$I_{\text{Si}}/I_{\text{Si П}}$	θ	$R_s, \text{ мКОм}\cdot\text{см}$
1	КДБ-7,5	105 105	РЭ РЭ	633 660	– –	2 2	0,52	0,93	0,43	18
2	КДБ-7,5	210	ТФЭ	575	5	2	0,47	0,88	0,87	25
3	КЭФ-4,5	210	ТФЭ	610	7	2	0,54	0,87	0,83	25
4	КЭФ-4,5	105 105	РЭ РЭ	580 562	– –	2 2	0,89	0,78	0,95	8
5	КДБ-12	210	ТФЭ	630	7	2	0,65	0,94	0,29	23

Обозначения: h_{CoSi_2} – толщина слоя кобальта, осажденного на подложки; T_s – температура подложки при эпитаксии; $t_{\text{отж}}$ – время отжига структуры при ТФЭ.

С учетом данных Оже-спектроскопии была сделана попытка оценить коэффициент покрытия подложки пленкой силицида кобальта. Получено выражение, связывающее с интенсивностями Оже-сигналов кремния и кобальта:

$$\theta = 3(1 - I_{\text{Si}} / I_{\text{Si П}}) I_{\text{Si}} / I_{\text{Co}}, \quad (2)$$

где I_{Co} – интенсивность Оже-сигнала кобальта в CoSi_2 (765 эВ); I_{Si} – интенсивность Оже-сигнала кремния в CoSi_2 (91 эВ); $I_{\text{Si П}}$ – интенсивность Оже-сигнала кремния в подложке (91 эВ).

Значения отношений интенсивностей I_{Co}/I_{Si} и I_{Si}/I_{sin} , а также величина θ , рассчитанная по формуле (2), приведены в таблице.

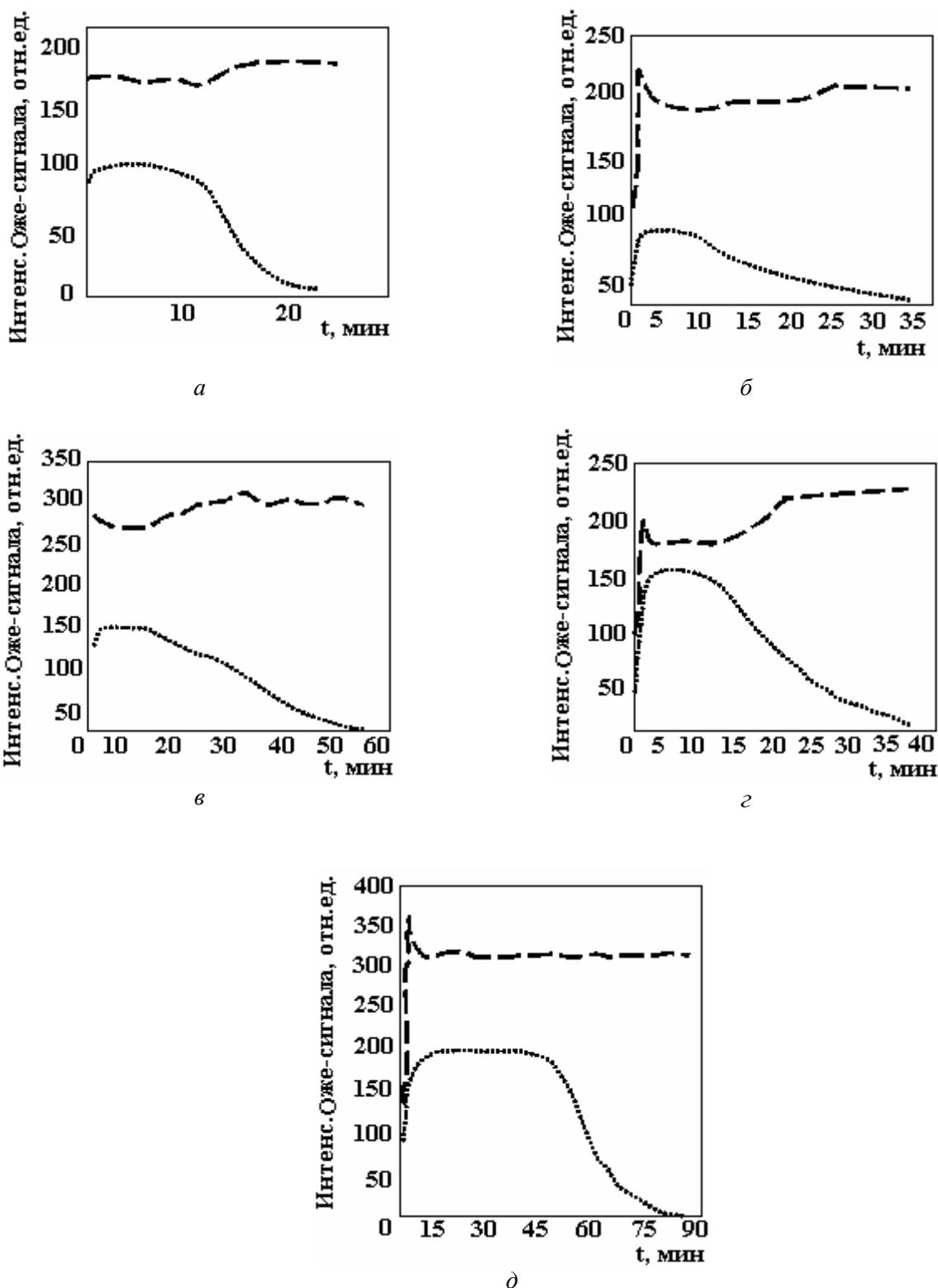


Рис. 1. Режим роста и Оже-профили образцов $CoSi_2/Si$ (номера образцов 1–5 в табл. соответствуют Оже-профилям на рис. 1)

Следует отметить, что формула (2) была получена на основании весьма грубых приближений, в частности, при изменении стехиометрии не нарушается объемная (и поверхностная) плотность атомов (то есть при нарушении стехиометрии происходит замещение атомов одного сорта другими в

узлах кристаллической решетки, возможность наличия атомов в междоузлиях не учитывается). Так, в случае образцов *a* и *d* формула дает явно заниженные значения коэффициента покрытия. С другой стороны, более низкое значение у образца *d* подтверждается данными ДБЭ. На дифракционной картине наряду с рефлексами от монокристаллической поверхности CoSi_2 наблюдались рефлексы, соответствующие реконструированной поверхности $\text{Si}(100) 2 \times 1$, что свидетельствует о значительной площади кремниевой подложки, не закрытой пленкой силицида. Таким образом, формула (2) позволяет на качественном уровне анализировать коэффициенты покрытия, получающиеся при разных режимах роста.

Оже-профили (рис. 1) свидетельствуют о формировании при определенных условиях роста тонкого слоя чистого кремния на поверхности силицида кобальта. Данный эффект может быть обусловлен либо диффузией атомов кобальта в направлении от поверхности в глубину образца, либо диффузией атомов кремния из подложки к поверхности [5]. Более вероятным представляется первый механизм. В любом случае формирование слоя кремния на поверхности силицида энергетически выгодно, так как свободная поверхностная энергия Si меньше таковой CoSi_2 . Образование слоя чистого кремния на CoSi_2 может являться полезным эффектом в случае изготовления транзистора с металлической базой, где необходимо выращивать эпитаксиальный слой кремния сверху структуры CoSi_2/Si . Установлено, что в этом случае наличие тонкого буферного слоя кремния на поверхности CoSi_2 улучшает кристаллическое совершенство эпитаксиальной пленки кремния. Как видно из профилей на рис. 1, слой приповерхностного кремния образуется только при определенных условиях роста. Таким образом, имеется возможность управлять данным процессом.

Измерения поверхностного сопротивления показали, что сопротивление пленок CoSi_2 , выращенных при $T > 600^\circ\text{C}$ (образец 4), приводит к уменьшению сопротивления в три раза. Данные ОЭС свидетельствуют, что при данных условиях образуется CoSi_2 , обогащенный кобальтом – $\text{CoSi}_2\text{-C}$. На преимущественное образование $\text{CoSi}_2\text{-C}$ при пониженных температурах реакции указывалось также в работе [3]. Аномально низкое значение удельного сопротивления CoSi_2 (образец 4) указывает на то, что электрические свойства фазы $\text{CoSi}_2\text{-C}$ значительно отличаются от свойств CoSi_2 и $\text{CoSi}_2\text{-S}$.

Классические диаграммы состояния системы Co-Si рассмотрены в справочнике Хансена [6]. Диаграмма структурного состояния тонкопленочных систем $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$, сформированных методами МЛЭ, ТФЭ и РЭ, приведены на рис. 2 и 3.

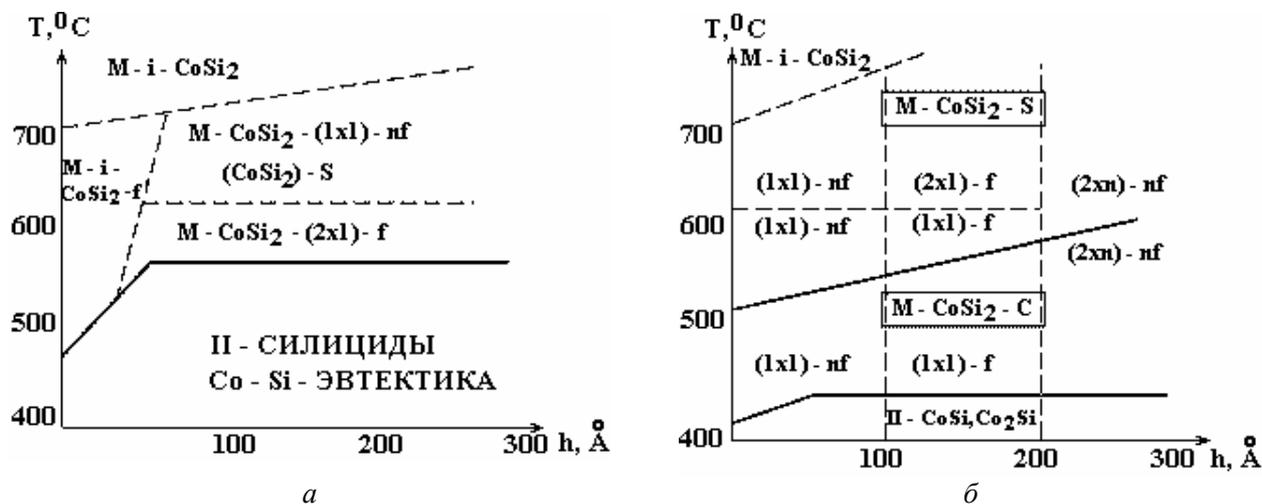


Рис. 2. Диаграммы структурного состояния МЛЭ (а) и ТФЭ (б) $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$

Идентификация структуры производилась по данным ДБЭ. Согласно этим диаграммам, интерметаллические соединения CoSi_2 , CoSi образуются при температурах выше 1000°C . В то же время эпитаксиальный рост пленок CoSi_2/Si происходит при сравнительно низких температурах: $T_s = 400\text{--}600^\circ\text{C}$.

Расхождение результатов по эпитаксии CoSi_2/Si с классическими фазовыми диаграммами объясняется следующими причинами: 1) малая толщина пленок Co и CoSi_2 при эпитаксии; 2) особо чистые условия роста; формирование чистой поверхности Si , СВВ-процессы; отсутствуют промежуточные слои на реагирующих поверхностях, что уменьшает энергию активации процесса силицидообразования; 3) монокристаллический характер кремниевой подложки.

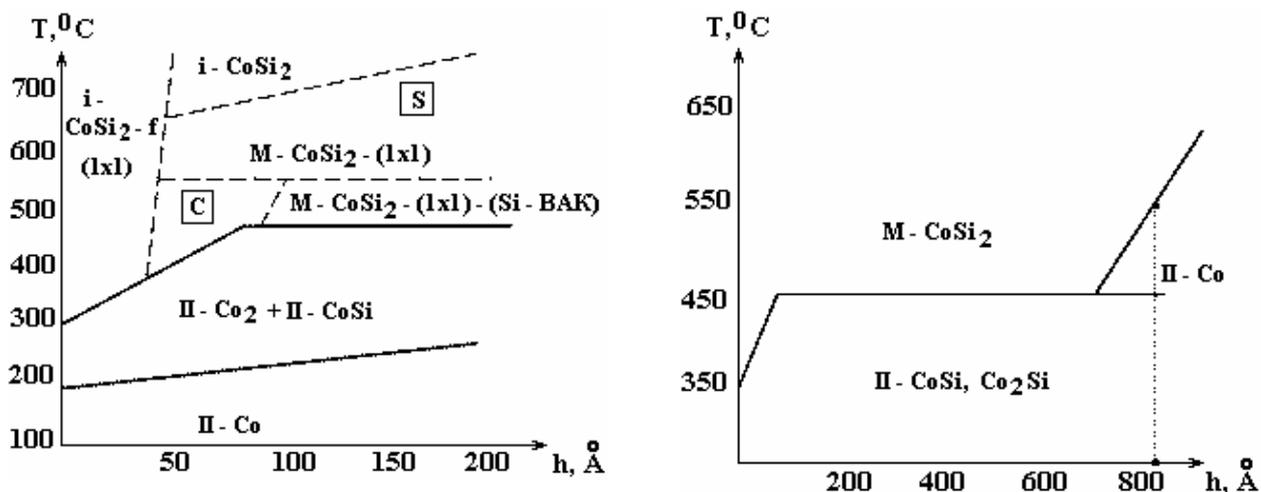


Рис. 3. Диаграммы структурного состояния РЭ-пленки CoSi_2/Si (100)

Результаты проведенных исследований указывают на сильную зависимость морфологических и электрофизических свойств структуры CoSi_2/Si от условий роста. Понимание закономерностей формирования силицида кобальта позволяет оптимизировать технологические процессы изготовления конкретных приборных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tung R.t., Schreg F.* Epitaxial CoSi_2/Si (111) interfaces // *Appl. Surf. Sci.* 1989. V. 41/42. P. 223–229.
2. *Эгамбердиев Б.Э.* Электронно-спектроскопические исследования физических свойств эпитаксиальных комбинаций и ионно-имплантированных слоев в кремнии. Автореф. док. физ.-мат. наук. Ташкент, 2003.
3. *Handerbache L. et al.* Identification of three distinct CoSi_2 (111) (1x1) surface structure // *Appl. Surf. Sci.* 1989. V. 41/42. P. 257–261.
4. *Tung R.T. et al.* Control of a natural permeable CoSi_2 , base transistor // *Appl. Phys. Let.*, 1986. 48. N 10. P. 635–637.
5. *d'Heurle F.M., Thomas O.* Comment on Evidence for Si diffusion through epitaxial NiSi_2 grown on Si (111) // *Appl. Phys. Let.* 1989. 52. N 26. P. 2269–2272.
6. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962.

Поступила 29.07.06

Summary

The presented results of the study of the processes of the shaping superthin film CoSi_2 on surfaces Si (100) by methods MLE, TFE and RE. The Explored regularities of the initial stage of the growing of the film CoSi_2 . It is offered stekhiometry of film CoSi_2 by method Oje – electronic spectroscopy. The results of investigation point to strong dependency morphological and electro-physical properties of structures CoSi_2/Si (100) from conditions of the growing. The measurements of the surface resistance factors that resistance film CoSi_2 grown under $T > 6000\text{c}$, little are changed for miscellaneous mode growing.

ИНФОРМАЦИЯ

5-я международная конференция
**“ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА
И ВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ”
(ВОМ-2007)**

Донецк, 21-25 мая 2007 г.

Организаторы:

**МЕЖДУНАРОДНАЯ АССОЦИАЦИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ НАУЧНЫЙ И КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ**
по перспективам перехода к водородной экономике
ПОСТОЯННО ДЕЙСТВУЮЩИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ
по водородной обработке материалов

*

ОРГАНИЗАЦИЯ ИНДУСТРИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ ООН
МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР ПО ВОДОРОДНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ
UNIDO-ICNET

*

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

*

Генеральное направление ВОМ-конференций – водородная экономика и материалы: эффективность и безопасность современных водородоемких производств и проблемы перехода к водородной цивилизации будущего.

Конкретные задачи ВОМ-конференций – организовывать широкий обмен информацией и личное общение представителей водородного сообщества стран СНГ и мирового водородного движения, что инициирует новое видение

- проблем перехода к водородной экономике и долгосрочных задач выявления бифуркационных точек на пути к водородной цивилизации,
- задач и путей решения современных производственных проблем, связанных с водородной деградацией материалов, обостряющихся в связи с истечением сроков проектной службы конструкций, коммуникаций и аппаратов многих водородоемких и водородоопасных производств в странах СНГ,
- перспективных задач ближайшего будущего в области физики, химии и физической химии систем водород–конденсированное вещество, в области водородной, термической и пластической обработок конструкционных и функциональных материалов для обеспечения безопасности и эффективности их использования в промышленности, на транспорте и в быту в период коммерциализации водородной экономики.

Узнать больше о ВОМ-конференциях Вы можете, посетив в Интернете портал “Hydrogen Community”, его адрес:

<http://donntu.edu.ua/hydrogen-community/>

или в специальных выпусках международного журнала “The International Journal of Hydrogen Energy” (1997, Vol.22, No. 2/3; 1999, Vol.24, No. 9; 2002, Vol.27, No. 7-8; 2006, Vol.31, No.2).

Адрес для переписки:

Гольцов Виктор Алексеевич

Котельва Раиса Васильевна

председатель оргкомитета ВОМ-2007

главный ученый секретарь оргкомитета

ДонНТУ, ул.Артема,58, г.Донецк, Украина, 83000

E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

VII международная научная школа-семинар
“Импульсные процессы в механике сплошных сред”.
XIII Международная научная школа-семинар
“Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”

В третьей декаде августа 2007 года Институтом импульсных процессов и технологий НАН Украины совместно с другими институтами Украины и России будут проведены VII международная научная школа-семинар “Импульсные процессы в механике сплошных сред” и XIII международная научная школа-семинар “Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”. Школы-семинары состоятся на базе одного из пансионатов, расположенных на берегу Черного моря (пос.Коблево Николаевской области).

Научные направления школ-семинаров

VII школа-семинар:

1. Физические и математические модели сплошных и многофазных сред.
2. Нестационарные волновые процессы в сплошных и многофазных средах.
3. Взаимодействие гидродинамических возмущений с пространственными деформируемыми телами.
4. Физико-механические свойства и структура среды, подверженной импульсному гидродинамическому воздействию.
5. Импульсные источники и технологии.

XIII школа-семинар:

1. Физика электрических и оптических разрядов в конденсированных средах.
2. Физика электрического взрыва проводников.
3. Физические свойства плотной неидеальной низкотемпературной плазмы.
4. Физические свойства конденсированной среды, подверженной воздействию импульсных электромагнитных полей.
5. Диагностика воздействия интенсивных потоков энергии на вещество.
6. Перспективные источники и средства генерации высоких плотностей энергии.

Приглашаем всех заинтересованных ученых и специалистов принять участие в работе указанных мероприятий и выступить с докладами.

Тезисы докладов объемом до 3 страниц, оформленные в соответствии с требованиями оргкомитета, принимаются до 15 апреля 2007 г. Стоимость опубликования тезисов одного доклада - эквивалент 10 долларов США на день перечисления. Материалы школ-семинаров будут опубликованы к их началу. Рабочий язык школ-семинаров – русский.

С более подробной информацией о школах-семинарах, в том числе о требованиях к оформлению и подаче тезисов докладов, банковских реквизитах можно ознакомиться на веб-сайте ИИПТ НАН Украины www.iipt.com.ua .

Адрес оргкомитета:

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины
просп.Октябрьский, 43а
г.Николаев, Украина, 54018
тел.(0512) 22-41-19; (0512) 49-62-09; (0512) 49-62-26
e-mail: iipt@iipt.com.ua

Рабочий оргкомитет