Влияние выработки электролита на характеристики анодного электролитно-плазменного азотирования титанового сплава ВТ22

А. А. Смирнов, *С. А. Кусманов, И. А. Кусманова, П. Н. Белкин

Костромской государственный университет,
*ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, *e-mail: sakusmanov@yandex.ru*

Рассмотрено изменение насыщающей способности водного электролита, содержащего хлорид аммония и аммиак, в процессе азотирования двухфазного титанового сплава ВТ22. Изменение состава электролита связано с испарением воды, аммиака, продуктов разложения хлорида аммония и эмиссией ионов из кипящего раствора в оболочку под действием электрического поля. Установлено, что толщина слоя повышенной твердости (до 460 HV), достигающая 20 мкм при обработке в свежем электролите, уменьшается на 40% при использовании раствора, эксплуатируемого в течение 5 часов. Показана возможность повышения долговечности электролита возвращением в него паров и газов из оболочки. Применение электролизера с возможностью возвращения отходящих при обработке паров и газов в электролит позволяет сохранять его насыщающую способность в течение 5 часов эксплуатации с образованием примерно такого же слоя, что и в свежем электролите. Обнаружено увеличение удельной электропроводности раствора и парогазовой оболочки по мере выработки электролита за счет преимущественной убыли диэлектрических компонентов.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, азотирование, титановый сплав, выработка электролита.

УДК 621.785.53

ВВЕДЕНИЕ

Традиционное азотирование широко применяется для повышения износостойкости и выносливости сталей и титановых сплавов благодаря повышению твердости поверхностного слоя. Электролитно-плазменное азотирование (ЭПА) дает возможность существенно снизить продолжительность технологического цикла за счет интенсификации процесса и совместить насыщение с закалкой без повторного нагрева. Большинство электролитов разработано для катодного азотирования сталей. К ним относятся раствор ацетата калия в формамиде [1], а также водные растворы карбоната аммония [2], карбамида [3], карбамида с добавкой гидроксида калия [4] или карбоната натрия [5]. Анодное азотирование может быть выполнено в растворах хлорида аммония с аммиаком или нитратом аммония [6]. В указанных примерах ЭПА получены упрочненные слои толщиной до 0,55 мм с микротвердостью до 1000 HV, которые обеспечивают повышение износостойкости различных сталей [7].

Меньшее число публикаций относится к ЭПА титановых сплавов. Установлено, что анодная обработка технического титана в аммиачном электролите (850°С, 5 мин) приводит к образованию наружного оксидного слоя (TiO_2 – рутил) толщиной до 20 мкм и твердого раствора азота в титане с повышением микротвердости до 220 HV [8]. Согласно данным спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов, концентрация азота достигает 15 ат.% после азотирования при 780°С в течение 5 мин [9]. Кроме того, анодное ЭПА сплава ВТ1-0 способствует снижению коэффициента трения более чем в 4,5 раза и интенсивности изнашивания на два порядка [10]. Достоинством анодного ЭПА титана является отсутствие хрупкой нитридной пленки, тормозящей диффузию азота и ухудшающей трибологическое поведение материала.

Имеются также положительные результаты анодного ЭПА двухфазного титанового сплава ВТ22. Насыщение азотом в аммиачном электролите при 800°С в течение 5 мин приводит к повышению твердости до 520 HV и снижению поверхностной шероховатости в 4 раза благодаря анодному растворению титана [11]. Коэффициент трения азотированных образцов может быть снижен в 4,4 раза в условиях скольжения со смазкой, а интенсивность изнашивания – на 3–4 порядка.

Данная статья посвящена продолжению исследований анодного ЭПА сплава ВТ22, в частности, анализу выработки аммиачного электролита в процессе его эксплуатации. Динамика изменения состава аммиачного электролита изучалась только при азотировании сталей. Для условий неконтролируемой гидродинамики установлено, что концентрация аммиака снижа-

© Смирнов А.А., Кусманов С.А., Кусманова И.А., Белкин П.Н., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 1–6.

лась на два порядка при прохождении заряда 110 А·ч/л [12]. Применительно к стабильным условиям продольного обтекания образцов 10% раствором хлорида аммония (здесь и далее указаны массовые проценты) показано, что концентрация ионов аммония снижается более чем в 2 раза в течение одного часа [13]. Концентрация ионов хлора убывает гораздо медленнее, чем ионов аммония, и практически независимо от природы углеродсодержащего компонента рабочего электролита. Признаков выделения молекулярного хлора на аноде не наблюдается. Предполагается, что хлор совершает замкнутый цикл электрохимических превращений.

Спецификой анодного ЭПА является одновременное протекание высокотемпературного окисления, анодного растворения и диффузионного насыщения на поверхности металлического образца. Для титана характерно заметно меньшее окисление в парогазовой оболочке, поэтому убыль массы образца примерно соответствует содержанию растворенного титана в электролите [14]. Обработка легированного сплава может изменить состав электролита в процессе его эксплуатации и повлиять на характеристики азотирования. Поэтому цель данной работы – изучение динамики изменения состава аммиачного электролита, его электропроводности, вольт-амперной характеристики, а также структурных параметров получаемых азотированных слоев.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 15 мм из титанового сплава ВТ22 (4–5,5% Mo, 4–5,5% V, 4,4–5,9% Al, 0,5–1,5% Fe, 0,5–2% Cr) обрабатывались в цилиндрическом электролизере с внутренним диаметром 100 мм и высотой 210 мм в условиях симметричного продольного обтекания образца электролитом, подаваемым через патрубок в дне электролизера (рис. 1). В качестве электролита использовался водный раствор аммиака с концентрацией 5% и хлорида аммония с концентрацией 10% общим объемом 4 л. В верхней части электролизера электролит переливался через край в поддон и оттуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,6 л/мин. Расход электролита измерялся ротаметром РМФ-0.16 ЖУЗ с точностью 2,5%. Температура раствора измерялась термопарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной 30±2°С. Образцы подключались к положительному полюсу источника питания постоянного тока, а электролизер – к отрицательному.

После подачи напряжения образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялись встраиваемыми вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов измерялась термопарой MY-K2 с мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур 400–1000°С). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности.

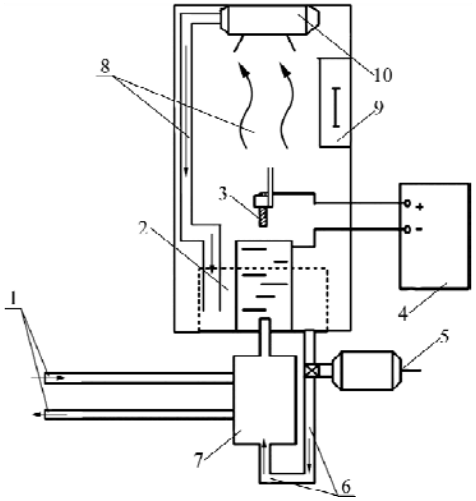


Рис. 1. Схема установки для анодной электролитно-плазменной обработки: *1* – водопроводная вода; *2* – электролизер; *3* – деталь-анод; *4* – блок питания; *5* – насос; *6* – электролит; *7* – теплообменник; *8* – цикл отходящих газов; *9* – окно герметичной рабочей камеры; *10* – насос с газопроводом.

Для определения влияния работоспособности электролита проводилась непрерывная обработка титановых образцов при постоянной температуре 850°С с отводом отходящих газов из рабочей камеры в атмосферу (открытая система) или их принудительным возвращением в раствор электролита с помощью насоса *10* на рис. 1 с целью восстановления насыщающей способности последнего (закрытая система) [15]. Продолжительность обработки каждого образца составляла 5 мин. После каждых 60 мин работы электролита отбирали 20 мл его пробы и добавляли свежеприготовленный электролит исходного состава. Во время обработки каждого 12-го образца проводился отбор отходящего газа для изучения состава. Продолжительность эксплуатации электролита составляла 5 часов, что приблизительно соответствует работе в течение одной смены с учетом замены деталей, подготовки установки к работе, промывки гидродинамической системы и др.

Структура поверхностного слоя после азотирования исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i после полирования и травления образцов в течение 1 мин в 5% растворе фтороводородной кислоты в глицерине. Микротвердость образцов после обработки измерялась на твердомере ПМТ-3М с нагрузкой 50 г.

Химический анализ проб электролита в процессе его эксплуатации на содержание ионов аммония и хлора осуществлялся методом ионометрии на анализаторе жидкости pH-метр-иономере «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов. Измерение электропроводности растворов производилось с помощью кондуктометра АНИОН-4100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана структура модифицированного титанового образца, включая наружный оксидный слой, содержащий рутил, по данным рентгеновского анализа [11]. Окисление титана при температуре 850°С протекает следующим образом:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 . \quad (1)$$

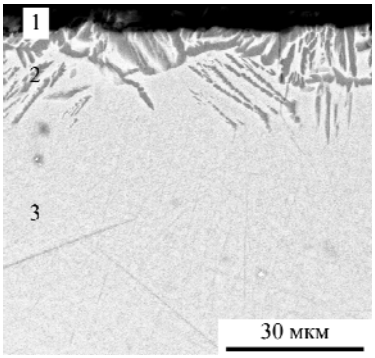


Рис. 2. Структура поверхностного слоя титанового сплава ВТ22 после обработки при 850°С в течение 5 мин: *1* – оксидный слой; *2* – модифицированный слой; *3* – исходная структура.

В то же время электрохимическая природа процесса не исключает следующую реакцию:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- . \quad (2)$$

При температуре 850°С в результате диффузионного насыщения азотом и закалки в электролите структура поверхностного слоя изменяется, что соответствует неполному мартенситному превращению с выделением избыточной α-фазы.

В процессе продолжительной эксплуатации электролита происходит изменение его состава, вызванное, с одной стороны, насыщением продуктами анодного растворения и, с другой стороны, удалением исходных компонентов электролита из раствора, что ранее было выявлено при анодной электролитно-плазменной обработке стали [16]. При обработке в растворе аммиака и хлорида аммония удаление компонентов электролита происходит испарением молекул аммиака непосредственно из парогазовой оболочки, а также с поверхности электролита. Хлорид-ионы, являясь переносчиками заряда в анодном процессе, мигрируют с поверхности электролита в парогазовую оболочку, где могут участвовать в электрохимических реакциях [17]:

$$Cl^- + 3H_2O \rightarrow ClO_3^- + 6H^+ + 6e, \quad (3)$$

$$2ClO_3^- \rightarrow 3O_2 + 2Cl^-, \quad (4)$$

а также эвакуироваться в атмосферу в форме хлороводорода, рекомбинируя с молекулами аммиака:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl. \quad (5)$$

Как и следовало ожидать, при азотировании в открытой камере аммиак испаряется гораздо сильнее, особенно в течение первого часа эксплуатации электролита, после чего его концентрация убывает медленно (рис. 3). Можно предположить, что содержание аммиака в растворе частично восстанавливается протеканием обратной реакции гидролиза. Возвращение испаряющегося аммиака при использовании закрытой камеры увеличивает насыщающую способность электролита, хотя и не обеспечивает сохранение исходного состава. Концентрация аммиака в электролите при использовании закрытой камеры также монотонно убывает, но оказывается в 1,6–2,6 раза выше, чем при безвозвратном испарении аммиака в атмосферу.

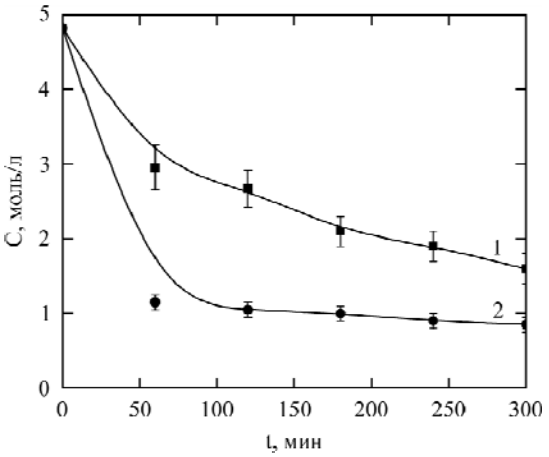


Рис. 3. Влияние продолжительности азотирования на концентрацию ионов аммония в растворе электролита в закрытой (*1*) и открытой (*2*) системах.

Аналогичная зависимость наблюдается для изменения концентрации хлорид-ионов (рис. 4). Более высокая концентрация этих ионов при использовании закрытой камеры указывает на возвращение из парогазовой оболочки не только аммиака, но и рекомбинированного хлорида аммония с его последующим растворением в электролите. Обе кривые имеют тенденцию к насыщению, подтверждающую возможность замкнутого цикла электрохимических превращений хлора.

Изменение концентрации компонентов электролита отражается на электропроводности раствора, а следовательно, на значении тока и величине подаваемого напряжения, необходимого для поддержания постоянной температуры обработки 850°С. Обнаружено, что электропро-

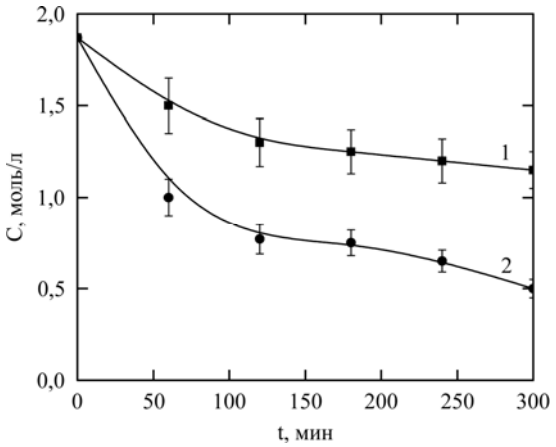


Рис. 4. Влияние продолжительности азотирования на концентрацию хлорид-ионов в растворе электролита в закрытой (*1*) и открытой (*2*) системах.

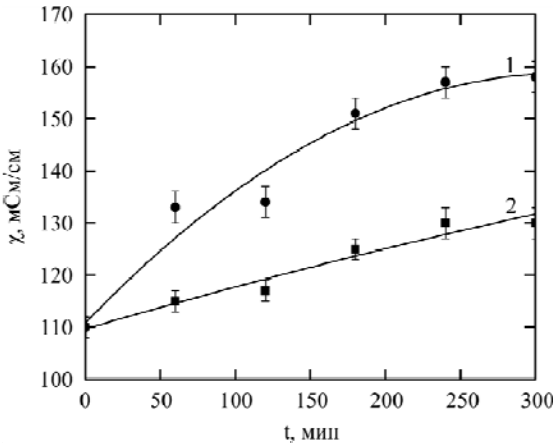


Рис. 5. Влияние продолжительности азотирования на электропроводность раствора электролита в открытой (*1*) и закрытой (*2*) системах.

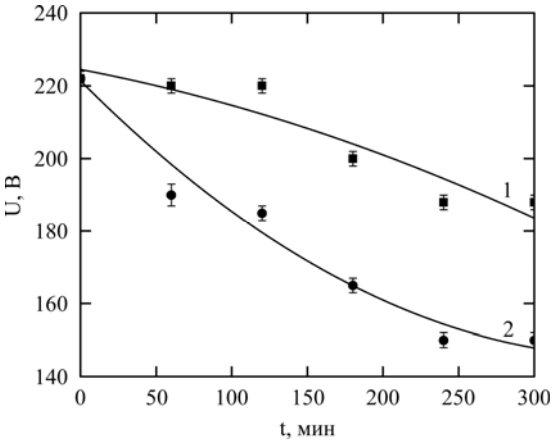


Рис. 6. Влияние продолжительности азотирования на напряжение, необходимое для нагрева образца до 850°С, в закрытой (*1*) и открытой (*2*) системах.

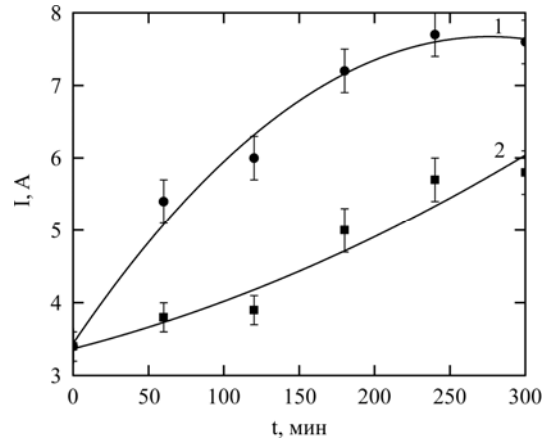


Рис. 7. Влияние продолжительности азотирования на ток в открытой (*1*) и закрытой (*2*) системах.

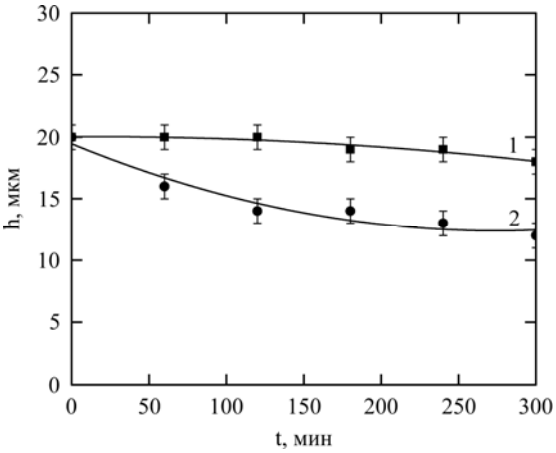


Рис. 8. Влияние продолжительности азотирования на толщину модифицированного слоя в закрытой (*1*) и открытой (*2*) системах.

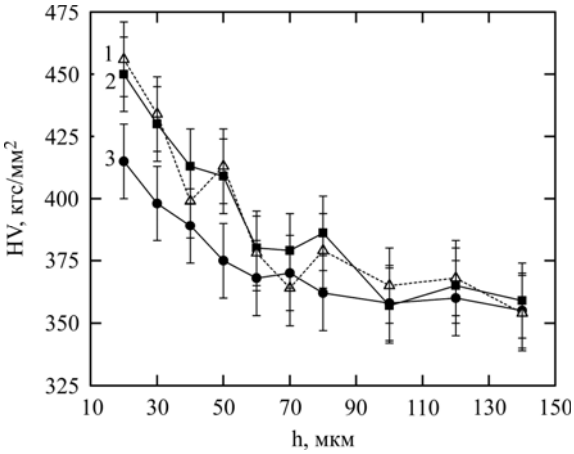


Рис. 9. Распределение микротвердости в модифицированном слое после азотирования в свежем электролите (*1*) и после обработки в электролите, отработавшем 5 часов в закрытой (*2*) и открытой (*3*) камерах.

водность раствора в обоих вариантах обработки увеличивается. Этот факт показывает, что ионы электролита уходят из раствора медленнее, чем вода и аммиак в процессе его эксплуатации. Очевидно, что при свободном испарении компонентов электролита в атмосферу его электропроводность выше, чем при возвращении паров и газов из оболочки (рис. 5). Монотонный рост электропроводности при использовании закрытой камеры показывает, что при данной методике полная регенерация электролита не достигается.

Наблюдаемое снижение напряжения, требуемого для достижения заданной температуры (рис. 6), и рост тока в системе (рис. 7) по мере выработки электролита объясняются повышением удельной электропроводности парогазовой оболочки. Известно, что перенос заряда через

оболочку обеспечивают анионы электролита, доля которых среди диэлектриков (паров воды и аммиака) определяет проводимость среды. Следовательно, рост электропроводности оболочки в процессе азотирования связан с уменьшением концентрации легко испаряющихся паров воды и аммиака. Поэтому возвращение в электролизер паров и газов будет тормозить процесс их убыли, что объясняет более высокое напряжение для достижения температуры 850°С и меньшую силу тока по сравнению с азотированием в открытой камере.

Результаты металлографического анализа азотированных образцов показали, что применяемый состав обладает довольно высокой долговечностью. Эксплуатация электролита в открытой камере на протяжении 5 часов приводит к уменьшению толщины упрочненного слоя на 40% (рис. 8). Возвращение в электролит паров и газов из оболочки позволяет снизить уменьшение толщины слоя до 2–3 мкм, что соответствует погрешности измерения. Аналогичный результат показывает распределение микротвердости в слое (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ выработки электролита, содержащего 5% аммиака и 10% хлорида аммония, показал, что структура азотированного слоя двухфазного титанового сплава ВТ22 остается неизменной в процессе испытаний длительностью 5 часов. Толщина слоя повышенной твердости до 460 HV достигает 20 мкм после азотирования в свежем электролите при 850°С за 5 мин, что превышает твердость сердцевины почти на 30% и способствует повышению износостойкости сплава, как было установлено ранее. Изменение состава электролита в процессе его эксплуатации связано с удалением исходных компонентов раствора вследствие гидролиза хлорида аммония и испарения его продуктов (аммиака и хлороводорода) в парогазовую оболочку. Соответственно испаряется в оболочку и аммиак, непосредственно содержавшийся в электролите. Кроме того, имеет место эмиссия ионов электролита (преимущественно, анионов) из кипящего раствора под действием электрического поля, которая обеспечивает электрическую проводимость парогазовой оболочки. Насыщение электролита продуктами анодного растворения титанового сплава в данной работе не рассматривалось, так как предполагается, что этот процесс не влияет на насыщающую способность электролита при азотировании. Молекулы аммиака, являющиеся источниками азота, частично адсорбируются на поверхности титанового сплава с последующим отщеплением активного атомарного азота, способного диффундировать в сплав. Остальная часть аммиака испаряется в атмосферу. Хлорид-ионы электролита, эмитированные в оболочку, участвуют в электрохимической реакции с образованием хлорат-ионов, которые разлагаются на хлорид-ионы и кислород. Эвакуируемый в атмосферу хлороводород рекомбинирует с молекулами аммиака, образуя хлорид аммония вне оболочки, где температура среды ниже точки его возгонки, например на стенках рабочей камеры. Понижение насыщающей способность электролита вследствие изменения его состава приводит к уменьшению толщины упрочненного слоя на 40% после эксплуатации в течение 5 часов в электролизере с открытой камерой.

Показана возможность повышения долговечности электролита путем отбора паров и газов из оболочки и их возвращения в электролит. Применение электролизера с закрытой камерой и насосом для подачи в электролит паров и газов позволяет получить примерно такой же упрочненный слой на поверхности титанового сплава ВТ22 после эксплуатации электролита в течение 5 часов.

Установлено, что изменение химического состава электролита сопровождается повышением удельной электропроводности не только раствора, но и парогазовой оболочки, а также ростом тока при неизменном напряжении или снижением напряжения, требуемого для достижения заданной температуры азотирования. Эти закономерности объясняются более высокой летучестью диэлектрических компонентов оболочки (паров воды и аммиака) по сравнению с анионами электролита, которые обеспечивают перенос заряда через оболочку и влияют на ее удельную электропроводность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kiyoshi I., Hideo K. *Solution for Electrolytic Thermal Treatment.* Japan Pat. 44–1049 (12A34, 12A31, 12A32), issued 18.01.1979.
2. Roy A. Aqueous Electrolyte Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel (MT thesis). Indian Institute of Technology, Kanpur, DC, 2006.
3. Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. *Surf Coat Technol.* 2005, **200**(5–6), 1745–1750.
4. Kong J.H., Okumiya M., Tsunekawa Y., Takeda T. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **232**, 275–282.
5. Skakov M., Rakhadilov B., Scheffner M., Karipbaeva G. et al. *Appl Mech Mater*. 2013, **379**, 161–166.
6. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 1989, (5), 12–17.

7. Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. *Surf Coat Technol*. 2016, **307**, 1194–1218.

8. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Грачева Л.А. и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015, (1), 106–112.

9. Белкин П.Н., Борисов А.М., Востриков В.Г., Дьяков И.Г. и др. *Физика и химия обработки материалов.* 2006, (1), 59–61.

10. Белкин П.Н., Борисов А.М., Кусманов С.А. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2016, (5), 54–74.

11. Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Silkin S.A., Parfenyuk V.I. et al. *Surf Coat Technol.* 2016, (**307**), 1291–1296.

12. Дураджи В.Н., Полотебнова Н.А., Товарков А.К. *ЭОМ*. 1981, (4), 40–42.

13. Дьяков И.Г., Наумов А.Р. *ЭОМ*. 2006, (6), 4–9.

14. Белкин П.Н. *ЭОМ*. 2010, (6), 29–41.

15. Белкин П.Н., Кусманов С.А., Смирнов А.А. *Устройство электролитного нагрева металлических изделий*. РФ пат. 164083, 2016. Бюл. № 23. 2 с.

16. Kusmanov S.A., Parkaeva Yu.V., Frolov I.S., Naumov A.R., Belkin P.N. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(3), 213–219.

17. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Наумов А.Р. *Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.* 2013, **19**(5), 12–16.

Поступила 16.03.16

Summary

Changing the saturation capability of an aqueous electrolyte containing ammonium chloride and ammonia during nitriding VT22 titanium alloy is considered. Changes of the electrolyte composition are due to evaporation of water, ammonia, decomposition products of ammonium chloride and emission of ions from the boiling solution into the vapour-gas envelope by an electric field. It is found that the thickness of the layer of high hardness (460 HV), reaching 20 μm at processing in a fresh electrolyte, decreased by 40% when using a solution operated for 5 hours. The possibility to improve the durability of the electrolyte by returning gases and vapors from the shell to it is shown. Using an electrolyzer with the possibility of returning the exhaust vapors and gases at processing into the electrolyte allows saving its ability to saturating during 5 hours of operation to form a layer of about the same as that formed in a fresh electrolyte. The increase in conductivity of the solution and vapour-gas envelope as electrolyte is developing due to the preferential loss of dielectric components is found.

Keywords: plasma electrolysis, nitriding, titanium alloy, electrolyte depletion.

О возможности применения модели Кана–Хилларда к описанию процесса электроосаждения наноструктур

С. А. Баранов[a,b,c]

[a]*Институт прикладной физики АН Молдовы,*
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, e-mail: baranov@phys.asm.md
[b]*Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,*
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, e-mail: sabaranov07@mail.ru
[c]*Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal,*
C.P. 6079, succ. Centre-ville, Montréal H3C 3A7, (Québec) Canada

Исследована возможность применения теории Кана–Хилларда при описании процесса электроосаждения наноструктур. Найдено соответствие между микроскопическими параметрами, входящими в расчетные формулы, и экспериментальными кинетическими коэффициентами. Полученные теоретические результаты могут объяснять выбор параметров электрохимического осаждения.

Ключевые слова: электрохимия, нуклеация наночастиц, фазовые переходы.

УДК 538:539:541.124/128:548.9

ВВЕДЕНИЕ

В недавних исследованиях (см., например, [1]) по электрохимическому сосаждению сплавов, содержащих Co и W, было показано, что при формировании гальванических покрытий, состоящих из наноструктур, определяющую роль в процессах получения их элементов (наночастиц – НЧ) играет нуклеация или зародышеобразование. Отметим сразу, что, хотя кинетический процесс зародышеобразования всегда достаточно сложен (см. например, [2, 3]), само изучение тенденции формирования подобных структур из НЧ в первую очередь может зависеть от правильной модели расчета термодинамических функций.

Цель данной работы – обсуждение возможности оценки размеров НЧ из нахождения функциональной связи термодинамических параметров, что, на наш взгляд, представляет первостепенный интерес в разработке теории процессов, в частности в электрохимии, связанных с нанонуклеацией. Под нанонуклеацией в широком смысле можно понимать как процесс электроосаждения НЧ, так и травление нанодотов (нанооотверстий).

Приведем поясняющие оценки из [1], позволяющие, в частности, судить и об актуальности данного теоретического исследования. В [1] для объяснения получения нанокристаллических покрытий из интерметаллида по составу близкому к Co_3W, применяется модель, используемая в теории Кана, Хилларда и Хиллерта (КХХ) [4–10]. Согласно этой модели, размеры выделяемых нанообразований (НЧ, или флуктуаций концентрации, которые соответствуют размерам НЧ) оцениваются по формуле, которая получена в теории КХХ и имеет вид (обозначения взяты из [1]):

$$\lambda \approx 4\pi\left(\left|K / Gxx\right|\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где λ – «длина волны», соответствующая размерам НЧ и оцениваемая как ~ $(6\div10)\cdot10^{-9}$м. С размером величины λ связаны макроскопические свойства покрытия, например такие, как его микротвердость (в известной трактовке соотношений типа Холла – Петча).

Параметр K можно обозначать как градиент энергии композиционного терма (ниже поясним подробнее), определяемый величиной ~ $(10^{-8} \div 10^{-10})$Дж/м; а G_{xx} – удельная энергия, связанная с изменением химического потенциала при выделении фазы НЧ. Согласно [1], данная величина имеет сильную зависимость от отношения концентраций Co к W в покрытии. Эта удельная энергия может изменяться в широких пределах, например ~ $(1 \div 10)\cdot10^9$ Дж/м^3. Согласно [1], изменение размера НЧ может быть связано, например, с изменением параметра G_{xx}, который для объяснения экспериментальных данных должен существенно изменяться. Последнее утверждение является одним из выводов [1].

Далее в [1] показано, что при определенной концентрации W в осажденном слое размеры НЧ резко уменьшаются, что должно соответствовать формуле (1). При этом величина G_{xx} должна изменяться не меньше, чем на порядок.

Следует подробнее остановиться на оценках параметров, входящих в формулу (1). Так, например, для оценки K можно использовать следующие соображения: феноменологический

© Баранов С.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 7–20.

параметр удельной поверхностной энергии σ_{in}, имеющий порядок

$$\sigma_{in} \sim (0{,}1 \div 1)\ \text{Дж/м}^2, \qquad (2)$$

должен умножаться на эффективный размер толщины пленки поверхностного слоя Δ_{in}, для которого можно принять оценку:

$$\Delta_{in} \sim (0{,}1 \div 1) \cdot 10^{-7}\ \text{м}. \qquad (3)$$

Таким образом, для оценки величины K предлагается следующая зависимость:

$$K \sim \Delta_{in} \sigma_{in}. \qquad (4)$$

Как следует из работы [1], для дальнейших оценок принимается $K \sim 10^{-8}$ Дж/м. Если при этом $G_{xx} \sim 10^{10}$ Дж/м^3, то размер НЧ (величина λ, согласно (1)) лежит в пределах нанометров, что соответствует экспериментальным данным.

Применяемая в [1] теория в то же время аналогична теории микромагнетизма [11–13], в которой доменная стенка (ДС) с размерами δ (параметр, аналогичный λ) определяется в теории Блоха–Ландау–Лифшица–Деринга (БЛЛД) как:

$$\delta_{LL} \approx \left(\alpha / A_a\right)^{1/2}, \qquad (5)$$

где $\alpha \sim 10^{-11}$ Дж/м – энергия обменного взаимодействия (то есть величина, которая на порядки меньше K из (1)), а A_a – энергия анизотропии, которая также меньше, чем соответствующая ей величина G_{xx}. В кристаллических магнитожестких материалах энергия анизотропии может иметь порядок $\sim 10^5$ Дж/м^3, а в магнитомягких и аморфных – ~ 1 Дж/м^3. Несложно оценить порядок размера ДС, что на несколько порядков больше размеров λ (то есть НЧ) и соответствует микронной шкале размеров. За исключением величины (масштаба) численных значений, обе теории оперируют по крайней мере одинаковыми расчетными формулами и, следовательно, одинаковыми математическими моделями.

Таким образом, задачей данного исследования в широком понимании применительно и к следующим работам этого цикла является построение достаточно простых математических моделей для описания явлений нуклеации, причем параметры, входящие в окончательные формулы, должны быть экспериментально доступными. Одним из главных требований к представленной ниже теории будет возможность получить аналитические выражения для размера равновесной наночастицы, что является важным условием для практического прогнозирования свойств покрытий при электроосаждении. Это позволит найти и расширить области применения теорий, а также получить новые результаты.

Для достижения данной цели предлагается такая последовательность представления материала.

1. Определение взаимосвязи более ранних теорий нуклеации с предлагаемой в [1] теорией КХХ [4–10].

2. Рассмотрение примера варианта теории, близкой к теории КХХ, но с учетом случая, когда форма НЧ приближается к цилиндрической.

3. Изучение возможности распространения упрощенного варианта теории, аналогичной теории КХХ, на проблему фазовых переходов в случае, когда формы получаемых НЧ не цилиндрические.

В качестве главного итога работы предполагается определить место каждой из теоретических моделей в задаче изучения электрохимической НЧ, которые возникают в процессе формировании гальванических покрытий, аналогичных случаю, рассмотренному в [1].

В первой части работы будут рассмотрены старые варианты теорий нуклеации в идеологии, предложенной Дж. В. Гиббсом.

Главный упор делается на обобщении результатов этих теорий, причем получены, на наш взгляд, некоторые новые выводы. Главный их смысл: указать связь предыдущих теорий с теорией фазовых переходов Л. Д. Ландау (развитой далее в теорию Гинзбурга – Ландау – Абрикосова (ГЛА)).

В дальнейшем (в следующих статьях) планируется привести результаты оригинальных исследований автора, которые в основном опираются на киральные модели, применяемые в современной статистической физике, теории микромагнетизма и теории элементарных частиц. Это позволит рассмотреть, в частности, только двухмерные модели. Для изучения моделей больших размерностей будет предложен упрощенный вариант теории.

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ

Приведем краткую схему развития теории нуклеации, как она представляется в контексте данной статьи, в следующей упрощенной таблице (не претендующей на полное освещение данной темы).

Это далеко не полная (по цитированию) и достаточно упрощенная схема развития теории нуклеации. Но ряд наиболее интересных (с точки зрения автора) идей теории нуклеации отражен в перечне литературных ссылок. В данном случае они ни в коей мере не представляют собой полную библиографию, а указывают на тенденцию

1. Термодинамическая теория нуклеации (ТТН)	Теория Дж.В. Гиббса, [14] . Теории М. Фольмера, А. Вебера, Т. Эрдей – Груза, Р. Беккера и В. Деринга [15–18] . Теория Я.И. Френкеля [19].
2. Феноменологическая теория фазовых переходов.	Теория Л.Д. Ландау [11, 20, 21]. Теория Гинзбурга – Ландау (ГЛ): теория Гинзбурга – Ландау – Абрикосова (ГЛА).
3. Кинетические методы расчета времени нуклеации.	Методы А.Н. Колмогорова (В. Джонсона, Р. Мела) и методы Я.Б. Зельдовича [22–26]; методы И.М. Лифшица, В.В. Слезова и С. Вагнера [27].
4. Теория спинодального распада применительно к теории нуклеации.	Теория Дж. В. Кана, Д. Дж. Е. Хилларда, М. Хиллерта [4–9]; и развитие теории А.Г. Хачатуряном [10].
5. Статистическая теория нуклеации в случае классической (континуальной) нелинейной двухмерной модели. (Сигма модели Гейзенберга.)	Инстантонная теория, развитая А.А. Белавиным и А.М. Поляковым [28] (а также Г. Ву [29]) и примененная С.А. Барановым и др. [30–33] для нуклеации и теории микромагнетизма.
6. Направления и другие варианты теории нуклеации.	Ф.Ф. Абрагам; К. Биндер; Дж.Д. Гунтон; Дж.С. Лангер; С.Р. Мартин; О. Пенроуз; Т.Л. Хилл; Р. Каишев; Д. Кащиев и др. [34–49].

развития теории (и только с точки зрения автора). По ходу изложения статьи будут ссылки и на другие современные направления теории нуклеации.

Но если провести более грубую классификацию, то все теоретические работы можно было бы разбить на две основные части.

1. Термодинамическая теория, изучающая стадию создания критического равновесного размера зародыша наночастицы (по нашей классификации это в основном пункты 1, 2, 4, 5 и частично 6).

2. Кинетическая теория роста новой фазы после создания критического размера (по нашей классификации это 1, 3 и частично 6).

Данная работа предполагает изучение лишь первой части: процессов создания частиц критического размера.

Основной результат кинетических теорий заключается в том, что после создания критического размера зародыша рост его замедляется (с разной скоростью в разных теориях). Обычно за это время создаются другие критические зародыши. Поэтому для рассматриваемого здесь электрохимического осаждения представляют интерес именно энергетические соотношения, возникающие при описании первого этапа процесса нуклеации. Процессы коалесценции и все варианты кинетики поглощения более мелких зародышей более крупными рассматривать не будем. Считаем, что в рассматриваемой экспериментальной ситуации [1] все определяется в области Δr (рис. 1), где создается НЧ.

Развитие квазипериодической концентрационной неустойчивости, как показал Хачатурян [10], может, конечно, подавляться. (Данное утверждение позже подтверждено и расчетами Биндера [36, 37].)

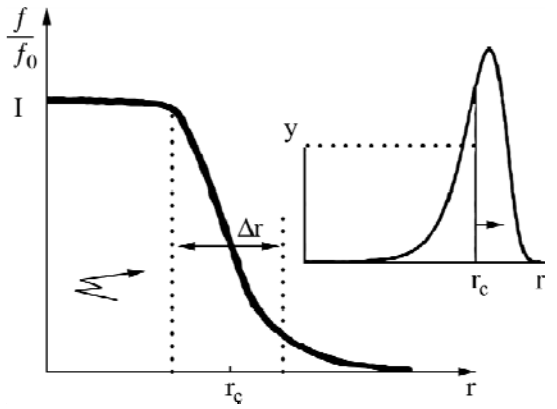


Рис. 1. Качественный вид относительных изменений функции распределения (приведенных к равновесной функции распределения) в зависимости от размера НЧ, где r_c – наиболее вероятные значения радиуса НЧ (соответствующие величине λ из (1) [1–3]).
На вставке в правом верхнем углу представлена схема изменения радиусов созданных наночастиц в зависимости от количества всех НЧ (по оси y) в пространстве их радиуса r (с максимумом вблизи r_c). Частицы, не достигшие размеров r_c либо его достигают, либо *аннигилируют*. Частицы, большие, чем r_c, не представляют интереса, так как в избытке появляются частицы с размерами r_c .

В настоящей работе не будем акцентировать внимание на вопросах доказательства возможности квазипериодичности выделений НЧ, хотя они имеют часто принципиальное значение. Рассмотрим зависимость размеров НЧ от термодинамических параметров (вопросы квазипериодичности необходимо рассмотреть отдельно, так как они требуют развития более сложных моделей).

Формирование нанокристаллических структур часто определяется кинетикой нуклеации, в которую термодинамика процесса нуклеации входит только как элементарный фрагмент. Но для процесса нуклеации, который назовем далее стационарным, можно упростить рассмотрение. В этом случае, если могут быть созданы наиве-

роятные размеры НЧ, определяемые из простых термодинамических соотношений, кинетику нуклеации можно рассмотреть как цепную последовательность процессов. Сначала флуктуационно образуется зародыш НЧ. Этот зародыш обычно и вырастает до равновесных размеров r_c. Перевалив через так называемый равновесный энергетический барьер, он может продолжить рост (который описывается цепочкой Марковских процессов или упрощенно уравнением Френкеля–Зельдовича [2, 3, 22–24]), но этот рост будет замедленным по скорости. Для описания кинетики в простейшем случае может быть использовано и уравнение типа Эйнштейна–Фоккера–Планка [23].

Как известно, в электрохимии часто имеет место так называемый процесс стационарной нуклеации [1–3]. Модельно он заканчивается на этапе создания НЧ с размерами $r \sim r_c$. Размеры НЧ и их связь с энергетическими параметрами можно получить, основываясь на квазиравновесной термодинамике. Далее все сводится к следующим полукачественным рассуждениям [19], согласно которым безразмерная скорость стационарного потока образования наиболее вероятных зародышей определится как:

$$J \sim \exp\left\{-\Delta E_c / kT\right\}, \qquad (6)$$

где ΔE_c – энергия активации образования равновесного зародыша. Данная энергия активации определена по размерности величиной [Дж], отнесенной к одной элементарной частице (или степени свободы). Тогда безразмерный параметр

$$G = \Delta E_c / kT \qquad (7)$$

называется числом Гиббса и характеризует, в частности, скорость процесса равновесной нуклеации.

В формуле (6) опущен предэкспоненциальный множитель, содержащий и так называемый множитель Зельдовича, и комбинацию других констант [2, 3, 14–19, 22, 23], а также возможную энтропийную часть. Все предэкспоненциальные кинетические коэффициенты, несомненно, важны, и их расчету посвящено немало исследований. Но при анализе экспериментальной ситуации всегда можно и должно выделить именно данную экспоненциальную часть процесса, связанную с важной физической величиной – энергией активации.

В представленной работе решение задачи будет сводиться к вычислению величины изменения свободной энергии, необходимой для образования НЧ, которая фактически (с точностью до констант) соответствует энергии активации и фигурирует в (6) и (7). Дело в том, что представленное определение энергии активации не однозначно. Поэтому в дальнейшем часто вместо энергии активации ΔE_c мы будем говорить об изменении свободной энергии системы $\Delta G_c(N)$ (которая будет связана с определенной физической моделью), необходимой для образования НЧ размера r_c, заданной в абстрактном многомерном (то есть в 2, 3…N-мерном) пространстве.

Таким образом, обозначен круг рассматриваемых вопросов, в которые входят и оценка наиболее вероятного радиуса НЧ – r_c, и оценка энергии активации ΔE_c (или изменение свободной энергии системы $\Delta G_c(N)$ в зависимости от термодинамических параметров, определяемых или вычисляемых для данной конкретной системы). Рассмотрение начнем с традиционной теории Гиббса. Покажем, что она не противоречит теории КХХ и, следовательно, теории ГЛА.

РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В РАМКАХ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ГИББСА

Исторически классический подход к проблеме нуклеации принадлежит в равной мере ряду исследователей, живших порой в разное время и исследовавших разные термодинамические и кинетические процессы. Несомненно, что основополагающие идеи были заложены Гиббсом (см., например, [14]). Затем Фольмер, Беккер, Деринг, Френкель в разной степени развили эти идеи [15–19]. Можно было бы продолжить список ученых, связанных с классической теорией нуклеации, поэтому обозначим эту теорию как классическую теорию нуклеации (КТН). Ниже обобщим КТН на абстрактное многомерное пространство, считая его топологической проекцией при учете координационных сфер, следующих за первой. Одновременно покажем, что КТН и теория КХХ по крайней мере не противоречат друг другу на предельно простых примерах. Напомним, что в случае трехмерного пространства при образовании сферического зародыша радиуса r_N (так называемая капельная модель, которая ниже и будет рассмотрена) изменение свободной энергии Гиббса G_N (N =3) состоит из разности двух энергий: положительной поверхностной G_{3P} и отрицательной (понижающей потенциальный барьер для образования НЧ) объемной G_{3V} [14–19]:

$$G_3 = G_{3P} - G_{3V} = 4\pi r^2 \gamma_3 - \left(4/3\right)\pi r^3 \mu_3, \qquad (8)$$

где γ_3 – поверхностная энергия, определяемая поверхностным натяжением, которое обычно изменяется в пределах ~ (0,1÷1) Дж/м^2. Величина μ_3 – «выигрыш» в разности химпотенциала, возникающий при нуклеации (измеряется в Дж/м^3).

Приравнивая производную от G_3 (по переменной r) к нулю, найдем величину r_{3c}:

$$r_{3c} = k_3\gamma_3 / \mu_3, \qquad (9)$$

где для нашего случая $k_{N=3} = 2$.

Подстановка r_{3c} из (9) в (8) позволяет вычислить зависимость энергии активации от γ_3 и μ_3 [14–19]:

$$\Delta G_3 = (16\pi / 3)\left(\gamma_3^3 / \mu_3^2\right). \qquad (10)$$

Именно приведенная здесь величина и играет роль энергетического барьера (см. рис. 2) в КТН. Заметим, что ΔG_3 определяется как одна треть от поверхностной энергии G_{P3} [2, 3, 14–19]:

$$\Delta G_3 = G_{3P} / 3, \qquad (11)$$

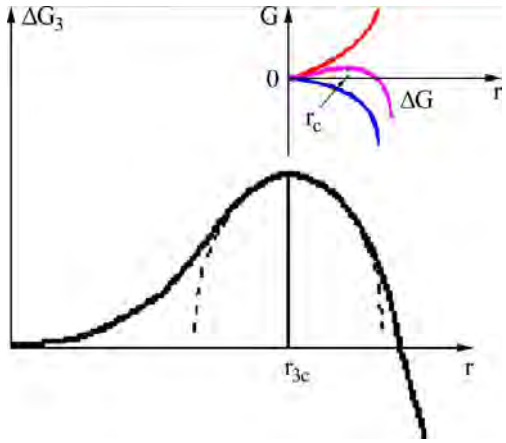


Рис. 2. Схематический вид энергетического барьера в области образования наночастицы для трехмерной теории. В случае двухмерной теории данная схема также справедлива. Пунктиром обозначена квадратичная зависимость для барьера ΔG_2 (которая точна для гомогенной двухмерной нуклеации [3]). На вставке в правом верхнем углу в схематическом виде представлены поверхностная (возрастающая) и объемная (убывающая) энергии, приводящие к созданию данного энергетического барьера ΔG (указанная схема верна для любой размерности пространства).

Таким образом, в КТН достаточно знать величину поверхностной энергии G_P и определить, какая ее часть создает ΔG (ниже покажем, что в многомерной модели КТН это сводится к множителю, который связан с размерностью геометрии модели). Если НЧ образуется не в виде шара, а в виде ограненного кристалла, это можно учесть в рамках капельной модели, введя известные множители Θ в (10) или (11) (см., например, [3]). Также рассматривается трехмерная нуклеация на подложке, когда объем и поверхность наночастицы начинают зависеть от единого параметра – краевого угла смачивания. В этом случае в (11) достаточно ввести множитель Φ (см., например, [3]). Доказано [3, 41–45], что комбинация данных сомножителей позволяет учесть все подобные случаи нуклеации (ниже уточним и другие случаи).

Рассмотрим для примера и двухмерный случай, когда поверхностная энергия задана на окружности (она определяется уже величиной γ_2 с размерностью Дж/м), а «выигрыш» химпотенциала μ_2 с размерностью Дж/м^2. Получить данные величины из величин, используемых в случае трехмерной нуклеации, позволяет, например, формальное умножение на эффективную толщину образуемой пленки. Отметим также, что случай двухмерной нуклеации часто происходит как гетерогенная нуклеация на поверхности [3, 41–47], что обязывает вводить коррекцию, в частности в энергию поверхностного натяжения. Но не будем усложнять обозначения (подробнее см., например, [3, 41–47]), и тогда для двухмерной свободной энергии G_2 получим, аналогично предыдущему, следующие формулы:

$$G_2 = 2\pi r\gamma_2 - \pi r^2\mu_2;$$

$$r_{2c} = k_2\gamma_2 / \mu_2, \text{ где } k_2 = 1; \text{ и}$$

$$\Delta G_2 = G_{2P} / 2 = \pi\left(\gamma_2^2 / \mu_2\right). \qquad (12)$$

Обобщенный результат можно получить, введя понятие многомерной системы. Для этого по аналогии можно привести соответствующие формулы (см. ниже) и определить феноменологические параметры, а именно γ_n – удельная поверхностная энергия (связанная также с поверхностным натяжением) и удельное изменение внутренней энергии μ_n. Данные величины необходимо доопределить в связи с изменением размерности пространства. Не вдаваясь в подробности, приведем результат, а именно: как зависит r_{nc} и ΔG_n от введенной нами размерности пространства. Радиус наночастицы (когда многомерная энергия Гиббса имеет экстремум) определяется как:

$$r_{nc} = (n-1)(\gamma_n / \mu_n), \qquad (13)$$

$$k_n = (n-1),$$

а энергетический барьер –

$$\Delta G_n = G_{nP} / n, \qquad (14)$$

где G_{nP} по физическому смыслу определяется как поверхностная энергия и

$$G_{nP} \sim (\gamma_n)^n / (\mu_n)^{n-1}.$$

Спинодальный распад, как известно [22], является почти безактивационным процессом, что указывает на убывание ΔG_n.

Из полученных формул следует и важный предельный случай. Так при единичной размерности пространства система не может разбиться на конечное число отрезков, соответствующих

новым фазам. Дробление на новые фазы в одномерном случае происходит до бесконечности [22], что соответствует:

$$r_{1c} = 0,$$

так как $k_1 = 0$.

Для выпуклых поверхностей (в капельной модели) можно получить (из общего принципа КТН) обобщенное соотношение для фактора $k(i)$ (здесь пренебрегается функциональной зависимостью γ от координаты r):

$$k(i) \sim \frac{S'(r)r}{V'(r)},$$

что позволяет оценить энергетический барьер ΔG, если известна поверхностная энергия и введенная величина $k(i)$:

$$\Delta G_i \sim G_P / \left[k(i)+1\right].$$

Конкретно для электрохимии можно предположить следующий результат, заключающийся в том, что степень зависимости в ΔG_n от приращения химического потенциала может отличаться от результатов, следующих из формул (8)–(12). Данные величины могут быть, согласно, например [3, 16, 17, 41, 42], соответствующим образом пропорциональны величине катодного перенапряжения η_k. Тогда (в зависимости от размерности системы) может наблюдаться зависимость:

$$\Delta G_n \sim 1/\left(\mu_n\right)^{n-1} \sim 1/\left(\eta_k\right)^{n-1}, \qquad (15)$$

что экспериментально было исследовано для $n = 2, 3$, согласно формулам (8)–(12) (см., например, [3, 17, 41]).

Из (13), (14) вытекют также и другие общие выводы. Так, если ближнее взаимодействие распространяется на следующие за первой координационные сферы, то радиус НЧ стремится к бесконечности, а энергетический барьер, необходимый для создания наночастицы, – к нулю. Эти выводы подтверждают правильность идей, заложенных в основу КТН.

Так как ΔG (см. (14)) определяется поверхностной энергией G_P и величиной геометрического фактора (например, k_i, а также Θ и Φ), то нахождение энергии активации сводится (в рамках теории КТН) к изучению поверхностного натяжения [43–46]. В этой связи приведем пояснение, как получить формальное соответствие между формулами (1)–(5), которые выводятся в теории КХХ (или БЛЛД), и, например, с формулой (9) (или (12)) из КТН. Для этого рассмотрим случай достаточно малых НЧ, когда должна проявляться зависимость поверхностного натяжения от размеров НЧ. (Некоторые подобные зависимости рассмотрены, например, в [43–47], и поэтому подробно эту зависимость анализировать не будем.) Сделаем самое простое предположение об изменении поверхностного натяжения при уменьшении радиуса НЧ, а именно:

$$\gamma_{eff} \approx \gamma / r_{rel}, \qquad (16)$$

где $r_{rel} = r_c / \Delta_{in} > 1$ – введенный безразмерный параметр, а Δ_{in} – размер толщины поверхностного слоя (см. (3)) (если $r_{rel} < 1$ – КТН не применима, но, как отметим далее, сопрягается с теорией КХХ). Тогда формула, аналогичная (8), (12) (без учета фактора размерности пространства k_n), запишется в следующем виде:

$$r_c \approx \gamma_{eff} / \mu \approx \Delta_{in}\gamma / r_c\mu, \qquad (17)$$

откуда следует переход к формулам вида (1)–(5) из теории КХХ:

$$r_c^{(KXX)} \approx \left(\Delta_{in}\gamma / \mu\right)^{1/2}, \qquad (18)$$

что выполняется, как несложно доказать, если:

$$K \to \Delta_{in}\sigma_{in} \equiv \Delta_{in}\gamma; \ \mu \to G_{KXX}. \qquad (19)$$

Таким образом, существует формальное соответствие между теорией КХХ и КТН. Предложенное рассмотрение неточно, так как необходимо учитывать также и производную от γ_{eff} при нахождении минимума свободной энергии Гиббса G. Один из вариантов теории рассмотрен в [45]. Для нахождения зависимости поверхностного натяжения от размера частицы было использовано уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа. Получен результат для равновесного размера НЧ в виде:

$$r_c \sim r_c^{KTH}\left(1 + F\left(\delta_T / r_c^{KTH}\right)\right).$$

Объяснить физический смысл данной формулы можно следующим образом. Если частица превышает Δ_{in}, то ее размер соответствует результату КТН. Если частица меньше Δ_{in}, тогда r_c соответствует некоторому параметру δ_T. В [45] показано, что F – аналитическая функция, из которой, разлагая в ряд, можно выделить величину δ_T, соответствующую так называемой длине Толмена. Сравнение с результатом КХХ позволяет нам определить физический смысл данной длины. Эта длина δ_T хорошо соответствует размеру λ или δ_{LL}. Ниже рассмотрим более подробно теории, изначально не использующие выделение поверхностного слоя в НЧ, а в выводах будет решен важный для нас вопрос о соответствии энергии активации в теории КХХ и КТН.

ТЕОРИЯ ЛАНДАУ (ГИНЗБУРГА – ЛАНДАУ–АБРИКОСОВА) И ТЕОРИЯ КАНА – ХИЛЛАРДА – ХИЛЛЕРТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НАНОНУКЛЕАЦИИ

Рассмотрим вначале ранний вариант теории Ландау (ТЛ) [20, 21], а затем получим формулы (1)–(5). Первый постулат теории заключен в предположении о возможности разложения сво-

бодной энергии в ряд по некоторой величине, названной параметром порядка. Предполагаемый параметр (с привлечением теории симметрии) должен характеризовать фазовый переход. Как уже отмечалось в [30–32], вариант КТН можно рассматривать как упрощенный вариант ТЛ, где в качестве параметра порядка фигурирует величина:

$$\eta_{TTN}^2 = \left(r - r_c\right)^2 / \left(r_c\right)^2. \qquad (20)$$

Естественно, можно выбирать и другой параметр порядка (см., например, [10, 20–24, 47–49]), но важно показать, что КТН и ТЛ могут быть сведены друг к другу. В соответствии со сказанным выше, из результата предыдущего раздела, применительно к двухмерным зародышам для приращения свободной энергии несложно получить (подробнее см. в [3]):

$$\Delta G_2 = 2\pi r_{c_2}\gamma_2 - \pi r_{c_2}\gamma_2\left(r - r_{c_2}\right)^2 / \left(r_{c_2}\right)^2. \quad (21а)$$

Для трехмерных зародышей также получается аналогичное разложение вблизи r_c, но до членов порядка η_L^3 (подробнее см., например, в [3]), которое обычно упрощают:

$$\Delta G_3 \sim A_c\left(r_{c_3}\right)^2 - A_{1c}\left(r - r_{c_3}\right)^2 / \left(r_{c_3}\right)^2, \quad (21б)$$

где $A_c = \left(4\pi/3\right)\gamma_3\left(r_{c_3}\right)^2$, $A_{1c} = 4\pi\gamma_3\left(r_{c_3}\right)^2$.

(Еще раз подчеркнем, что в общем виде для трехмерного случая будет и член со степенью $\left(r - r_{c_3}\right)^3 / \left(r_{c_3}\right)^3$.) Как уже отмечалось, для двумерных зародышей формула (21а) – точная, если не учитывать усложнения гетерогенной нуклеации. Отметим, что разложение можно проводить и по другим параметрам, а также просто постулировать термодинамическую функцию.

Следующий (второй) постулат ТЛ позволяет провести учет зависимости термодинамической энергии от термодинамических функций (температуры, давления и др.), предлагая сводить эту зависимость к зависимостям от них коэффициентов разложения при параметре порядка [20, 21]. Необходимо также дополнить взаимодействие с внешним полем еще линейным членом по параметру порядка.

Обратимся сначала подробнее к простейшему, более раннему варианту ТЛ (представленному в [20, 21]). Объединим базовые представления об изменении симметрии термодинамической системы при фазовом переходе, хотя симметрия – качественная характеристика, но введенный параметр порядка η_L позволяет обосновать вид разложения термодинамического потенциала по нему в ряд:

$$\Phi\left(E, p, T, \eta_L\right) = \Phi_0 + E\eta_L + A_0\eta_L^2 + B_0\eta_L^3, \qquad (22)$$

где коэффициенты разложения, как уже отмечалось, зависят от термодинамических функций. Равенство нулю некоторых коэффициентов разложения вытекает, в частности, из симметрии фазы, получаемой при фазовом переходе. Отмечено также, что линейный член, соответствующий $E\ \eta_L$ в такой записи, связан с взаимодействием с внешним полем, которое далее для наших целей рассматривать не будем. Было показано [20, 21, 48], что ТЛ для функционала вида (22) является феноменологической теорией, позволяющей описывать фазовые переходы, используя коэффициенты разложения из эксперимента или из модельных расчетов. В нашем случае число членов разложения, как несложно заметить, соответствует размерности пространства n, введенного ранее (так, для двухмерного пространства достаточно разложения до η_L^2, как следует из (21а), для трехмерного – до η_L^3 и т.д.). Для описания спинодального распада, исходя из данной логики, необходимо разложение до достаточно высоких степеней η_L^n (будет показано, что этого можно избежать при усложнении модели).

В первом варианте теории [20, 21] принималось, в частности, следующее соотношение для коэффициента при квадратичном члене η_L^2:

$$A_0 \sim \left(T - T_c\right)/T_c,$$

где T_c – температура фазового перехода (что для нашего случая несущественно). Дополнительно это обосновывалось еще и тем, что вблизи температуры фазового перехода T_c соответственное слагаемое может стать сколь угодно малым. Симметрия системы использовалась и в том, что можно обосновать равенство нулю некоторых коэффициентов разложения в области, близкой к точке фазового перехода.

Известно [48], что первый вариант теории [20, 21] плохо работает именно в области нуклеации (область $\Delta\vec{r}$ на рис. 1 и 2), если флуктуации плотности в системе слишком велики. Так и в области спинодали (в области фазового перехода) флуктуации параметра порядка η_L могут быть макроскопическими, что необходимо учитывать в дальнейшем развитии теории [47–49]. Учет же более высоких степеней $(\eta_L)^N$ эквивалентен рассмотрению многомерной модели в КТН.

Теория КХХ фактически основывается уже на улучшенном варианте теории [20, 21], так называемой теории Гинзбурга-Ландау (ГЛ). Рассматривая дальнейшие обобщения теории ГЛ, используем блочный гамильтониан с удельной плотностью энергии вида [48]:

$$H\left(\Sigma\right) = \alpha\left(\nabla\Sigma\right)^2 + A_1\Sigma^2 + C_1\Sigma^4 + .., \qquad (23)$$

где параметр порядка Σ – обобщенный спинор (линейный член, характеризующий взаимодействие с внешним полем, для простоты опущен). Здесь и далее будем называть предложенную модель – моделью Гинзбурга, Ландау и Абрикосова (ГЛА). Существенно, что в этом гамильтониане имеется макроскопическая связь между блоками: а именно член типа $\alpha(\nabla\Sigma)^2$ в самом простейшем виде [47–55]. В дальнейшем будем говорить о «кинетической энергии» в теории ГЛА.

Проиллюстрируем получение формулы (1), используя частный случай гамильтониана (23). Для простоты ограничимся двумя членами разложения и введем в дальнейшем удобный параметр (определяющий, как увидим далее, обратную величину наиболее вероятного значения радиуса НЧ):

$$a^2 = A_1 / \alpha. \qquad (24)$$

В дальнейшем будем считать также, что предложенное разложение проведено в рамках Гейзенберговской модели (то есть простейшей спиновой системы). Перейдем далее к обобщенным переменным (углам, характеризующим координаты спина), для которых несложно получить уравнение [28–33] из условия экстремума действия (с гамильтонианом (23)), то есть уравнение Лагранжа-Эйлера. Это уравнение можно привести к виду:

$$\begin{gathered}\theta''(\rho)+\left((L-1)/\rho\right)\theta'(\rho)- \\ -F\left[(a,\rho),\cos\{\theta(\rho)\},\sin\{\theta(\rho)\}\right]=0,\end{gathered} \qquad (25)$$

где L – размерность пространства спиноров (или число компонент параметра порядка), а обозначенный полином $F\left[(a,\rho),\cos\{\theta(\rho)\},\sin\{\theta(\rho)\}\right]$ является аналитической функцией, которую определим далее для каждого конкретного случая. Уравнение (25) получается из наиболее общих принципов. В нем угол θ представляется как координатный угол [48], например в трехмерном пространстве.

Уравнение (25) для двухмерного пространства будет подробно рассмотрено в другой работе. Ниже ограничимся одномерным пространством, то есть случаем, когда L = 1 (см. (25)), который, как увидим, и соответствует теории КХХ. Тогда получается уравнение, аналогичное уравнению для магнитного спина (одномерный случай), приведенному, например, в [11, 53–56]:

$$\theta''(\rho)=(a/2)\sin\{2\theta(\rho)\}. \qquad (26)$$

Если интегрировать (26) для граничных условий, означающих переворот спинового состояния, то в зависимости от их конкретизации можно получить решения, как в [11]:

$$\cos\{\theta(\rho)\}=-th\{a\rho)\}. \qquad (27а)$$

Однако в зависимости от выбора функции $F\left[(a,\rho),\cos\{\theta(\rho)\},\sin\{\theta(\rho)\}\right]$ этот результат может быть представлен, например, как в [13] или [50–56], в виде:

$$\sin\{\theta(\rho)\}=th\{a\rho)\} \qquad (27б)$$

(что для нашей задачи не имеет никакого принципиального значения).

Чтобы упростить окончательное выражение при нахождении частного решения, граничные условия выбирались, как в [11], то есть предполагалось, что в пределе

$$\rho\to\infty(\rho\to-\infty),$$

начальные значения функций определяются как:

$$\theta(\rho)=0, \text{ и } \theta'(\rho)=0.$$

Выбор таких граничных условий в задаче нуклеации не принципиален. (Отметим, что более общий случай с другими граничными условиями рассмотрен, например, в [53, 55], качественный вид решения представлен на рис. 3).

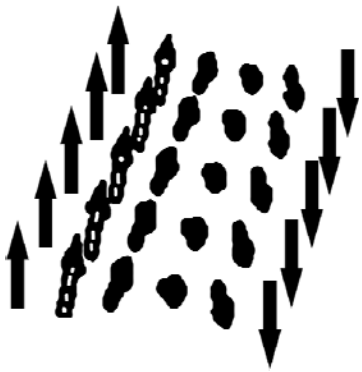


Рис. 3. Качественный вид решения в виде доменной стенки в представлении, для наглядности, энергетических векторов.

Представленная модель называется моделью маятника с одной степенью свободы (ММ1). Для нашей цели и линеаризованная, и нелинейная модели дают одинаковый результат для размера доменной стенки и (как увидим ниже) энергии активации. Но в нелинейной модели, как уже отмечалось ранее, можно показать, что развитие квазипериодической концентрационной неустойчивости [10, 36, 37] может подавляться.

Таким образом, устойчиво следует самый важный для нашей задачи параметр, а именно: размер доменной стенки (см. предыдущие формулы (1), (5), (18), (27а)), который определяет и размер зародыша нуклеации:

$$\delta_{LL}=1/a=(\alpha/A)^{1/2}, \qquad (28)$$

и, конечно же, полное соответствие величине, полученной в (1).

Отметим, что для (26) часто общее решение представляется и в виде [55]:

$$\theta(\rho) = 2\mathrm{arctg}\left\{\exp\left[a(\rho-\rho_0)\right]\right\}.$$

что не изменяет основного результата в виде (28). В математической теории нелинейных уравнений представленная модель очень удобна, так как это пример интегрируемого нелинейного уравнения. Удивительно, что для наших целей линеаризованная и нелинейная ММ1 дают одинаковые физические (как известно и фундаментальные) результаты. Забегая вперед, отметим, что это очень важно как для величины размера зародыша нуклеации, так и (рассмотрим ниже) для энергетического барьера.

Ввиду важности полученного физического результата обсудим и его физический смысл для процесса нуклеации, согласно [10] (что представляет методический интерес). Так как нуклеация – метастабильный процесс, то описывается он, например, как состояние условного экстремума на гиперповерхности свободной энергии в многомерном пространстве. Естественно, система может выйти из данного метастабильного состояния и перейти в состояние другого минимума, преодолев перевал на гиперповерхности свободной энергии, отделяющий эти минимумы (вероятны и обратные процессы). Эти «перевалы» и определяют вероятности метастабильных процессов. Из соображений статистической термодинамики квазиравновесных процессов вероятность этого процесса определится:

$$W \sim \exp\{-Q/kT\}, \qquad (29)$$

где Q – экстремальное значение термодинамического потенциала активации в области перевала, в который входит как энергия активации элементарного акта, так и затраты энергии, связанные с изменением конфигурации состояния. Все затраты определяются значением свободной энергии системы F в окрестности точки перевала, которые, по сути дела, и определяют термодинамический потенциал активации. За переменную, по которой производим разложение свободной энергии (в методе Ландау), примем концентрацию c. Тогда, согласно [10], получим разложение термодинамического потенциала по переменной c и скорости изменения c от пространственной координаты (рассматриваем одномерный случай):

$$\Phi = \alpha(c')^2 + A_1 c^2. \qquad (30)$$

Из условия экстремума (аналогично предыдущему) получаем уравнения Эйлера:

$$c'' = (A_1/\alpha)c, \qquad (31)$$

которое можно получить из (26) (разлагая $\sin\{2\theta(\rho)\}$, потому что линейная модель и ММ1 дают одинаковый результат).

Из решения (31), естественно, вытекают как формулы (1), (5), (18), так и полученная выше формула (28). В [52] данный случай назван системой со скалярным параметром порядка. Как видно, эта система имеет такое же решение, как и одномерная спиновая система типа (26) с параметром порядка, определяемым величиной $L = 1$.

Формулы (1), (5), (18), (28) можно получить и более простым способом [51]. Если принять следующий (не аналитический, имеющий простой полюс при $\eta_L = 0$) вид разложения некоторого модельного функционала энергии (обоснование такого разложения см. в приложениях 1, 2):

$$\Phi = 1/2\left(\alpha/\eta_L + A_1\eta_L\right), \qquad (32)$$

то, найдя экстремум, получим значение для параметра порядка:

$$\eta_L = \left(\alpha/A_1\right)^{1/2}. \qquad (33)$$

В заключение обсудим важный вопрос об энергетическом барьере, который получается в рассмотренной выше модели КХХ или в ЛГА. Для этого вычисления используем решение (26), вставим его в соответственный гамильтониан и вычислим искомую энергию по формуле:

$$\Delta E_{LL} = 1/2\int_{-\infty}^{\infty}\left[\alpha\theta'^2 + A_1\sin^2\{\theta\}\right]d\rho = \left(\alpha A_1\right)^{1/2}. \qquad (34)$$

В то же время эквивалентными рассуждениями для данного энергетического барьера можно ввести понятие энергии доменной стенки, которая рассчитывается, например, следующим образом (подробнее см., например, в [13, 50, 51]):

$$\Delta E_{LL} = \alpha/2\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\sqrt{A_1\cos^2\theta}\,d\theta = \left(\alpha A_1\right)^{1/2}. \qquad (35)$$

В представленной в самом начале статьи теории КХХ энергетический барьер также будет определяться из (34) и (35). Отметим, что аналогичную (34) и (35) формулу можно получить из (32), используя решение (33). Поэтому приведем эту формулу еще раз в принятых выше обозначениях и будем ее использовать в виде:

$$\Delta E_{KXX} \sim \left(\alpha A_1\right)^{1/2}. \qquad (36)$$

Здесь энергетический барьер – среднее геометрическое от двух конкурирующих энергий. Формулы типа (35) будут получены в некоторых других моделях, в частности для двухмерной теории, что подтверждает ее важность в теории нуклеации.

В теории микромагнетизма модели, приводящие к (35) (а также к (28)), обобщены и усложнены (см., например, [50, 55, 56]). Для одной

координационной переменной (в нашей терминологии: в одномерном случае) все эти усложнения позволяют проинтегрировать получаемые при этом дифференциальные уравнения. Последние не приводят к существенному для нашей задачи принципиальному изменению результатов. Хотя для многих частных приложений (и задачи нуклеации) они могут быть полезны.

Так, например, если в качестве анизотропии рассматривать электростатическое взаимодействие с плотностью энергии

$$w_e \sim \left(E^2\right), \tag{37}$$

где E – напряженность электрического поля ($E \sim \eta_k$), то при его превышении анизотропии, размеры наночастиц определятся [50, 56]:

$$\delta_e = \left(\alpha / w_e\right)^{1/2} \sim 1/\eta_k. \tag{38}$$

В связи с важностью приведенного результата ((35), а также (28)) обсудим вопрос об энергетическом барьере в КТН и теории КХХ далее при обсуждении результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ В РАМКАХ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ К ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

Авторами работы [1] было показано, что расчет размера радиуса НЧ (с учетом приведенных там оценок для конкурирующих энергетических значений K и G_{xx}) по теории КХХ соответствует экспериментальным данным. Поэтому можно предположить, что теория КХХ удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные результаты по электрохимическому соосаждению сплавов, содержащих Co и W.

Приведенные же выше исследования объясняют место КТН и ее предельный переход в теорию КХХ, который возможен даже в рамках экспериментальной ситуации электрохимического осаждения. Но, на наш взгляд, выбор предпочтительности какой-либо теории должен основываться также в большей степени на изучении кинетики процессов осаждения. Мы имеем в виду тот факт, что, на первый взгляд, оценки энергетических барьеров в этих теориях (КТН и КХХ) кажутся разными.

Согласно известным идеям Эрдей–Груза и Фольмера, скорость образования НЧ должна быть связана с разностью химического потенциала, обозначенного нами μ в КТН и A_1 в теории КХХ. Данные величины могут быть, согласно, например [17], пропорциональны величине катодного перенапряжения. Таким образом, необходимо изучать зависимости скорости кинетики осаждения НЧ от величины катодного перенапряжения η_k. Определив данные зависимости, можно было бы установить справедливость той или иной модели. Но обсуждение возможности реализации подобных экспериментов выходит за рамки данной работы.

Если вернуться к сравнению предсказаний теоретических моделей и эксперимента, то, как уже было отмечено в работе [1], достаточно показать, что расчет размера радиуса НЧ (с учетом разумных оценок величин, входящих в приведенные там формулы из теории КХХ) соответствует полученным в этих же работах экспериментальным данным. Но не будем забывать, что на основании теории ЛГА (и эквивалентной ей теории КХХ) в заключительной части данной работы показаны, проявления особенностей в зависимости от изменения химпотенциала, а следовательно, и от перенапряжения катода η_k, что должно отражаться в разных моделях.

В настоящее время, на наш взгляд, нет достоверных сведений о подобных аномальных зависимостях скорости образования зародышей от перенапряжения катода η_k. Вероятно, это из-за того, что классические опыты (см., например, [17]) связаны с оптической фиксацией (или с какой-то иной визуализацией) наночастицы. Поэтому можно считать, что наночастицы уже с большой вероятностью дифференцировали свою поверхность от своего объема, то есть дальнейший их рост протекает уже быстрее всего «по законам КТН», что и зафиксировано в классических экспериментах [17, 41].

Однако в связи с данными выводами интересно показать, что нет противоречия между формулами для энергии активации в КТН и теории КХХ (а также в одномерном случае ГЛА). Действительно, энергия активации в КТН по порядку величины может определяться некоторой энергией, необходимой для объединения частиц и соответствующей величине химпотенциала μ, помноженной (для линейного случая) на размер дефекта, который, согласно (18), оценивается:

$$r_c^{(KXX)} \approx \left(\Delta_{in}\gamma / \mu\right)^{1/2}. \tag{39}$$

В этом случае несложно получить окончательно следующую формулу:

$$\Delta G \sim \left(\Delta_{in}\gamma\mu\right)^{1/2}, \tag{40}$$

что соответствует формулам теорий КХХ и ЛГА (сравни, например, с (35)).

Как следствие современных воззрений теории фазовых переходов применительно к процессу электрохимической нуклеации, можно сделать следующее заключение. Дальнодействующее поле, возникающее как электростатическое поле поверхностного слоя, будет всегда разрушать длинноволновые флуктуации. Поэтому процесс электрохимической нуклеации хорошо описыва-

ется классическими моделями (то есть моделями, соответствующими КТН). Это утверждение будет подробно доказано в следующей работе (см. также [30–33]).

ВЫВОДЫ

В работе более широко рассматривается классическая термодинамическая теория нуклеации (ТТН), которая в случае малых размеров наночастиц, когда невозможно выделить поверхностные и объемные части наночастицы, должна быть заменена на теорию Гинзбурга-Ландау (ГЛ). Применительно к нанонуклеации теорию развили Кан, Хиллард, Хиллерт (КХХ) [4–9], а потом и Хачатурян [10]. Большой вклад в теорию внесли и другие исследователи [34–58].

Показано, что КТН и теория КХХ не противоречат друг другу и в предложенной здесь модели могут быть представлены одинаковыми по форме математическими выражениями (см. (1), (5), (18), (28), (33)) для величины r_c. Следовательно, найдены области, где КТН и КХХ (БЛЛД) теории совпадают.

На наш взгляд, получено важное методическое условие, которое сводится к *необязательности выделения поверхностной части энергии, что вполне можно заменить (обобщить) разложением в ряд свободной энергии системы по некоторым параметрам в духе теории Ландау*. Обобщение теории Ландау на случай, который мы назвали моделью Гинзбурга, Ландау и Абрикосова (ГЛА), в некотором приближении в точности эквивалентно теории КХХ.

Действительно, дальнее поле всегда присутствует при электрохимических процессах в качестве электрического слоя вблизи электрода. Оно всегда будет разрушать определенный вид флуктуаций системы, которые характеризуют любой вид фазовых переходов. Поэтому в электрохимии процесс электронуклеации обречен вести себя классическим образом, близким к описаниям КТН. Но, на наш взгляд (и это будет показано в следующих статьях), последнее утверждение «не так безоблачно» из-за некоторых ограничений, вытекающих из современной флуктуационной теории фазовых переходов.

В современной флуктуационной теории фазовых переходов существует их классификация по размерности пространства (пусть, согласно нашим прежним обозначениям в статье, – n) и числу компонент параметра порядка (согласно нашим прежним обозначениям в статье, – L). Переходы с одинаковой размерностью параметров порядка образуют один и тот же *класс универсальности*. В этот *класс универсальности* могут попасть совершенно различные по физическим свойствам фазовые переходы. Обычно нуклеацию относят к *классу универсальности*, который соответствует модели Изинга с $n = 3$, $L = 1$. Существует необходимость в рассмотрении и других моделей.

В дальнейшем теорию КХХ (БЛЛД) необходимо обобщить на случаи, когда $L = 2$ и 3 (что будет проведено в других работах). Это позволит более точно указать области применения каждой из теорий.

Эта работа поддержана проектом Академии наук Молдовы (15.817.02.05.А).

Выражаю благодарность Ю.Д. Гамбургу, А.И. Дикусару, М.П. Анисимову за ценные советы и обсуждение результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет размеров для квантовых НЧ (случай *А*) и классических НЧ (случай *Б*) можно проводить по схеме, аналогичной (32), (33), предложенной в конце данной статьи с применением обобщенных неаналитических разложений свободной энергии по параметру порядка. В дальнейшем представим данную методику подробней. Здесь же приведем важные методические примеры расчета, подтверждающего данную методику на других примерах.

А1). Продемонстрируем сначала квантовый случай, позволяющий найти, например, размер атома водорода и оценку энергии ионизации атома водорода [59, 60]. Как известно, гамильтониан уравнения Шредингера для электрона атома водорода имеет вид:

$$H = -\frac{h^2}{2m_e}\Delta_r - \frac{e^2}{r}, \qquad (П1)$$

где Δ_r – оператор Лапласа. Для решения задачи необходимо найти собственные значения данного оператора Гамильтона (и собственные функции).

Можно существенно упростить решение задачи. Для этого представим полную энергию атома в виде обобщенной суммы (аналогичной (33)), в которой члены ряда зависят от его размеров a_a. Такой ряд из физических соображений имеет следующий вид, который приведем ниже с пояснениями физического смысла каждого члена:

$$E_a = A_a / (a_a)^2 - B_a / (a_a), \qquad (П2)$$

где в случае атома водорода $A_a = h^2/2m_e$, $B_a = e^2$, h – постоянная Планка; m_e, e – масса, заряд электрона. Объясним получение приведенной формулы.

Величина $h^2/[2m_e(a_a)]$ соответствует кинетической энергии электрона. Для выведения этой формулы применим принцип неопределенности Гейзенберга и получим для импульса электрона:

$$p \sim h / a_a, \qquad (П3)$$

а далее напомним, что кинетическая энергия в классической физике определяется из выражения:

$$E_k = p^2 / (2m_e). \qquad (П4)$$

Электростатическая потенциальная энергия электрона в поле атомного ядра определяет второй член в (П2):

$$E_P = -e^2 / a_a. \qquad (П5)$$

Как видно из (П2), полная энергия состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое (кинетическая энергия) повышает энергию системы за счет квантового эффекта увеличения импульса электрона при попытке уменьшения его локализации заданным размером атома a_a.

Второе слагаемое соответствует электростатическому притяжению электрона к ядру, и оно должно понижать энергию атома при уменьшении его размеров – a_a.

Минимум E_a, из которого вычисляется величина a_a, определится из

$$\partial E_a / \partial a_a = -2A_a / (a_a)^3 + B_a / (a_a)^2 = 0. \qquad (П6)$$

Решая уравнение (П6), несложно найти

$$a_a = h^2 / (m_e e^2) = 0,528 \cdot 10^{-10} m - \qquad (П7)$$

боровский радиус атома водорода; используя его, легко получим и энергию ионизации атома водорода:

$$E_{ion} = -e^2 / \left[2(a_a)^2 \right] = -13,6\, ev. \qquad (П8)$$

А2). Рассмотрим задачу о возможности локализации квантовой частицы (обозначим линейные размеры локализации a_j) в мелкой яме с характерным масштабом λ и глубиной U_0. В этом случае кинетическая энергия электрона из принципа неопределенности может достигать величины:

$$E_k \sim h^2 / (2m_e \lambda^2). \qquad (П9)$$

Используя предыдущие формулы, запишем полную энергию локализованного электрона в яме в виде обобщенной суммы, в которой члены ряда зависят от размеров локализации электрона a_j (которые могут быть как меньше, так и больше λ):

$$E_j \sim h^2 / \left(2m_e (a_j)^2\right) - (\lambda / a_j)^L U_0, \qquad (П10)$$

где λ – размерность рассматриваемого потенциала (система, где находится электрон, которая может быть очень тонким проводом, плоскостью или трехмерным кристаллом). Таким образом, потенциальная энергия модулируется здесь безразмерным множителем $(\lambda/a_j)^L$. Ясно, что существенный вклад в локализацию даст область с размером характерного масштаба λ. Чтобы сделать эту величину безразмерной, необходимо ее соотнести с величиной локализации электрона a_j, которую мы должны найти.

Как и в первом рассмотренном случае, полная энергия состоит из двух конкурирующих слагаемых. Первое слагаемое (кинетическая энергия) повышает энергию системы за счет квантового эффекта увеличения импульса электрона при попытке уменьшения его локализации, но второе слагаемое старается локализировать электрон в размерах потенциальной ямы.

Наиболее интересен случай одномерного потенциала, когда $L = 1$ (в случае $L = 2$ необходимо решать уравнение Шредингера [60], а в случае $L = 3$ локализации в рамках данной модели нет). Исследуя энергию на экстремум (как и в (П6)), найдем очень простую и наглядную формулу:

$$a_j(L=1) \sim \lambda\left(E_k(\lambda) / U_0\right), \qquad (П11)$$

то есть, если $E_k(\lambda) > U_0$, то радиус локализации будет больше масштаба λ, и наоборот.

Для полноты приведем формулу для локализации в случае $L = 2$ [60]:

$$a_j(L=2) \sim \lambda \exp\left\{E_k(\lambda) / U_0\right\}, \qquad (П12)$$

радиус которой экспоненциально возрастает при увеличении кинетической энергии частицы.

Б) Для классического случая расчета размеров НЧ (или ДС) использовался член обменной энергии в виде формулы:

$$E_{ex} = \alpha / (a_{ex}). \qquad (П13)$$

Аналогичная аналитическая зависимость использована в (33).

Ввиду важности данной формулы приведем ее вывод подробнее, чем в [51] (далее для простоты положим константу α = 1).

Два ближайших спина в классическом гейзенберговском ферромагнетике, повернутых относительно друг друга на небольшой угол, увеличивают энергию обменного взаимодействия на величину ~ (– cos φ).

В нашем случае, если рассматривать континуальный предел решеточной гейзенберговской модели, угол между спинами при переходе от одного до второго спина, расположенного близко, можно разложить в ряд и ограничиться:

$$-\cos\varphi \approx -\left(1 - \varphi^2 / 2\right). \qquad (П14)$$

Далее нас интересует только функциональная зависимость данной энергии (заданной в (П14)) от размера НЧ (или ДС), то есть от a_{ex}. Примем во внимание только то, что приращение к энергии, которое вносит вклад при вариации энергии для двух ближайших спинов, изменяется на величину порядка

$$\left(\varphi^2 / 2\right). \qquad (П15)$$

Если расстояние между спинами в решетке b, то угловую переменную φ можно приближенно заменить по формуле:

$$\varphi^2 \approx \left(b / a_{ex}\right)^2. \qquad (П16)$$

Полное изменение направления поворота спина происходит в континуальной модели после поворота всех слоев на угол π (тогда спины поворачиваются друг к другу противоположно). Число слоев поворота оценивается следующим образом:

$$\pi\left(a_{ex} / b\right). \qquad (П17)$$

Теперь, умножая (П16) на (П17) и используя (П15), окончательно получим для обменной энергии первый член формулы (33) (а также и (П13)). В нашем случае он имеет вид:

$$E_{ex} \approx \left(b / a_{ex}\right). \qquad (П18)$$

Численный коэффициент π/2 превышает точность использованного здесь метода вывода формулы.

Приведенные рассуждения правомерны, если размеры НЧ (или ДС) много больше величины a, равной расстоянию между атомами в кристалле. Только в этом случае мы переходим к континуальному приближению, в котором быстрый поворот двух

ближайших спинов на угол ~ π заменяется медленным разворотом системы на длину a_{ex}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J.,et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
2. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **55**, 5695–5708.
3. Gamburg Yu.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer New York 2011, 375 p.
4. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1958, **28**(2), 258–267.
5. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 1121–1124.
6. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 688–699.
7. Cahn J.W. *Trans Metall Soc.* 1968, **242**, 166–170.
8. Cahn J.W., Larch´e F.C. *Acta Metall*. 1982, **30**, 51–56.
9. Hillert M. *Metall Trans A.* 1975, **6**(1), 5–19.
10. Khachaturyan A.G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983. 401 p.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел.* Собрание трудов. М.: Наука. 1969, Т. 1. С. 128–143.
12. Вонсовский С.В. *Магнетизм*. М.: Наука, 1971. 797 с.
13. Brown W.F. Ir. *Micromagnetics.* New York, London: Interscience Publishers (a division of John Wiley & Sons), 1963. 143 p.
14. Гиббс Дж.В. *Термодинамические работы*. М.: Госхимиздат, 1950. 400 с.
15. Volmer M., Weber A. *Z Phys Chem.* 1926, **119,** 277–239.
16. Erdey-Gruz T. Volmer M. *Z Phys Chem.* 1931, **157 A,** 165–170.
17. Vetter K.J. *Electrochemical Kinetics, Theoretical Aspects*. NY: Academic Press, 1967. 726. p.
18. Becker R. Döring W. *Ann. Phys.* 1935, **24**, 719–730.
19. Frenkel Ja.I. *J Chem Phys.* 1939, **7,** 200–201.
20. Landau L.D. *Phys. Zs. Sowiet.* 1937, **11**, 26–36.
21. Landau L.D. *Phys. Zs. Sowiet.* 1937, **11**, 545–553.
22. Kolmogoroff A.N. *Bulletin de akademie des sciences de URSS. Classe des sciences mathematiques et naturelles.* 1937, 355–359.
23. Zeldovich J.B. *Acta Physicochimica URSS.* 1943, **18,** 1–17.
24. Lifshits I.M., Slezov V.V. *J Phys Chem Solids.* 1961, **19,** 35–49.
25. Belavin A.A., Polyakov A.M. *JETP Lett.* 1975, **22,** 245–248.
26. Woo G. *J Math Phys.* 1977, **18,** 1264–1266.
27. Baranov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2005, **41**(4), 1–4.
28. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez. M. *Physica B.* 2006, **372,** 320–323.
29. Baranov S.A., Gamburg Yu.D., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.*2007, **43**(3), 172–175.
30. Laroze D., Baranov S.A., Vargas P., Vazquez M. *Phys Stat Sol.* C. 2007, **4**(11), 4170– 4173.
31. Baranov S.A., Dikusar A.I., Gamburg Yu.D. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(2), 98–105.
32. Baranov S. A. *Moldavian J of the Physical Sciences.* 2014, **13**(3–4), 214–221.
33. Baranov S.A. *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties and Characterization Techniques.* Switzerland: Springer, International Publishing. 2015. PP. 1057–1069.
34. Abraham F.F. *Homogeneous Nucleation Theory.* New York and London: Academic Press, 1974. 400 p.
35. Martin C.R. *Science.* 1994, **266,** 1961–1965.
36. Puri S., Binder K. *J Stat Phys.* 1994, **77**(1), 145–172.
37. Binder K. *Rep. Prog. Phys.* 1987. **50,** 783–859.
38. Gunton J.D. & Droz M. *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States.* Lecture Notes in Physics. Springer. Verlag, 1983. **183**, 390 p.
39. Penrose O. *J Stat Phys.* 1997, **89**, 305–320.
40. Hill T.L. *Nano Letters.* 2001, **1**(3), 111–112.
41. Каишев Р. *Избранные труды*. София: изд. БАН, 1980. 525 с.
42. Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000. 150 p.
43. Ролдугин В.И. *Физикохимия поверхности*. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 568 с.
44. Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В., Розенберг Б.А. *Химическая физика*, 2009, **28**(12), 72–80.
45. Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В., Розенберг Б.А. *ЖТФ*, 2009, **79**(12), 10–13.
46. Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В., *ЖТФ*, 2011, **81**(1), 10–13.
47. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М: Изд-во ин. лит. 1963, 292 с.
48. Ma Shang-keng. *Modern Theory of Critical Phenomena*. Ed. W.A.Benjamin, Massachusetts: Inc. Advanced Book Program Reading, 1976. 300 p.
49. Fleury P.A. *Science.* 1981, **211**(4478), 125–131.
50. Хуберт А. *Теория доменных стенок в упорядоченных средах*. М.: Мир, 1977. 306 с.
51. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, Cambridge University, 1963. 704 p.
52. Кацнельсон А.А., Олемской А.И. *Микроскопическая теория неоднородных структур*. М.: МГУ, 1987. 334 с.
53. Широбоков М.Я. *ЖЭТФ.* 1945, **15,** 57–68.
54. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика Т. 8. (Электродинамика сплошных сред).* М.: Наука, 1982. 620 с.

55. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. *Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны*. Киев: Наукова думка. 1983. 490 с.

56. Malozemoff A.P., Slonczewski J.C. Magnetic Domain Walls in Bubble Materials. Academic Press. New York London Toronto Sydney San Francisco 1979. 390.

57. Иванов Д.Ю. Критические явления в чистых жидкостях. Вестник СибГУТИ, 2009, **3**, 94–104.

58. Anisimov M.A. Critical Phenomena in Liquids and Crystals. Philadelphia, Gordon & Breach. 1991. 280.

59. Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M. *The Feynman Lectures on Physics*. California Institute of Technology, 1963. V. 1, 535 p.

60. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Т. 3. (Квантовая механика, нерелятивистская теория)*. М.: Наука, 1974. 752 с.

Поступила 22.02.16

Summary

A possibility of applying the Cahn-Hilliard theory in describing the process of nanostructures electrodeposition is studied. We found a correlation between the microscopic parameters included in the calculation formulas and experimental kinetic coefficients. The obtained theoretical results can explain the choice of the optimal parameters of electrochemical deposition.

Keywords: electrochemistry, nucleation of nanoparticles, phase transitions.

Нелинейные деформации и нелинейные волны на заряженных и поляризующихся плоских свободных поверхностях

А. И. Жакин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет», ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, e-mail: zhakin@mail.ru

Изложены методика расчета и основные результаты теоретических и экспериментальных исследований воздействия электрического поля на диэлектрические жидкости со свободными поверхностями в слабо нелинейном приближении. Показано, что на свободной поверхности могут образовываться как локализированные, так и периодические нелинейные деформации и волны. Изучено поведение свободных поверхностей при изменении напряженности электрического поля.

Ключевые слова: жидкий диэлектрик, поляризация, проводимость, нелинейные волны, солитон.

УДК 537.58

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение поведения плоских поверхностей струй во внешних электрических полях вызывает интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Отметим свежие обзоры [1, 2], а также многочисленные публикации по прикладным вопросам (см. [3, 4]).

Поведение диэлектрической жидкости (ДЖ) в электрических полях определяется слабой проводимостью, а также величиной и ориентацией напряженности электрического поля. Так, свободные электрические заряды скапливаются в областях с резкой неоднородностью, например на кончиках конусов Тейлора, что приводит к их неустойчивости с последующим диспергированием жидкости. Существует довольно большое количество экспериментальных наблюдений, в которых неустойчивости развиваются в длинноволновом спектре. Причем многие из них имеют важные приложения. Это касается многослойных жидкостей, одна из свободных поверхностей которых заряжена. Например, исследование эффекта «мертвой воды» [5], осложненного дополнительным воздействием высоковольтного электрического поля [6], или процессы неустойчивости в электростатических инжекторах жидкостей по формированию нанотрубок или многослойных капсул [3, 4]. Целью данной работы является изложение методики длинноволнового слабо нелинейного анализа, предложенной в его [7, 8], и иллюстрация преимуществ этого метода в решении довольно широкого класса задач, что позволяет говорить о универсальности.

2. ФОРМУЛИРОВКА КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

Рассматриваются две несмешивающиеся несжимаемые жидкости (одна из которых может быть газом), разделенные свободной поверхностью (рис. 1). Общая формулировка основной системы уравнений и граничных условий должна учитывать вязкость и проводимость жидкостей, а также физико-химические свойства поверхности раздела. Однако в длинноволновом приближении эффектами вязкости можно пренебречь, поэтому далее будем использовать модель идеальной жидкости.

Вычисления проводим для двух невязких идеальных жидких диэлектриков с диэлектрическими проницаемостями ε_i и при потенциальном течении $\vec{V}_i = \nabla\psi_i \left(i = 1, 2\right)$.

Сформулируем краевую задачу для горизонтальной поверхности в поле сил тяжести (рис. 1) в безразмерных переменных. Введем априори амплитуду отклонения поверхности a и характерный горизонтальный масштаб λ, совпадающий по порядку с длиной волны возмущений. Аналитические выражения для этих параметров определяются после вывода соответствующих уравнений. Уравнение свободной поверхности запишем в виде $z = f(t, x, y)$, коэффициент поверхностного натяжения и напряжение на электродах обозначим как α, U соответственно. Переходя к безразмерным переменным

$$\begin{gathered} x' = x/\lambda,\ \ y' = y/\lambda,\ \ z' = z/h_2, \\ t' = t/t_{\text{o}},\ \ t_{\text{o}} = \lambda/c_{\text{o}}, \\ f' = f/a,\ \ \Phi' = \Phi/U, \\ \psi' = \psi/\psi_{\text{o}},\ \psi_{\text{o}} = \lambda c_{\text{o}},\ c_{\text{o}} = \sqrt{gh_2}, \end{gathered} \tag{1}$$

получим следующую систему уравнений относительно безразмерных функций (штрихи опускаем):

$$\left(\Omega_i\right): \widehat{L}\Phi_i = \widehat{L}\psi_i = 0,\ \widehat{L} = \partial^2/\partial z^2 + \mu^2\Delta_1\ \ (i = 1, 2); \tag{2}$$

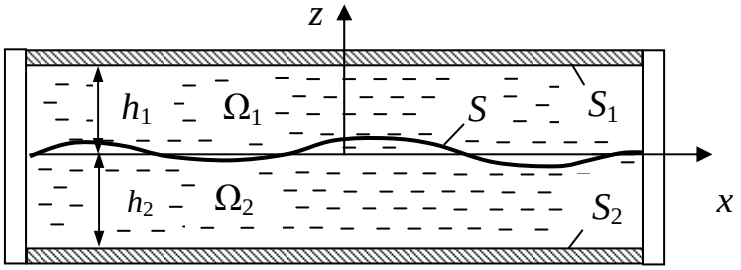


Рис. 1. Геометрия задачи: S – свободная поверхность раздела двух жидкостей; S_1, S_2 – электроды.

$$z = h: \Phi_1 = 0,\ \ \psi_{1z} = 0;\ \ z = -1:$$
$$\psi_{2z} = 0,\ \Phi_2 = 1; \tag{3}$$

$$z = \varepsilon f:\ \langle \Phi \rangle = 0,\ \langle \varepsilon E_n \rangle = 0, \tag{4}$$

$$\varepsilon f_t = \frac{1}{\mu^2}\psi_{1z} - \varepsilon \nabla_1 \psi_1 \cdot \nabla_1 f = \frac{1}{\mu^2}\psi_{2z} - \varepsilon \nabla_1 \psi_2 \cdot \nabla_1 f, \tag{5}$$

$$\begin{gathered}\langle \rho \psi_t \rangle + \frac{1}{2\mu^2}\left\langle \rho \left|\nabla \psi\right|^2 \right\rangle + \varepsilon \langle \rho \rangle f + \\ + \frac{W_1}{2}\left(\left\langle \varepsilon E_n^2 \right\rangle - \left\langle \varepsilon E_\tau^2 \right\rangle\right) + \varepsilon \mu^2 \gamma H = C(t),\end{gathered} \tag{6}$$

$$H = \mathrm{div}_1\left(\frac{\nabla_1 f}{\sqrt{1+\varepsilon^2\mu^2\left|\nabla_1 f\right|^2}}\right).$$

Здесь нижние буквенные индексы обозначают соответствующие частные производные; $C(t)$ – постоянная Лагранжа; здесь и далее Δ_1, ∇_1, div_1 – операторы Лапласа, градиент и дивергенции по переменным x, y; угловые скобки обозначают скачок соответствующих функций на S, а именно:

$$\langle \rho \psi_t \rangle = \rho \psi_{1t} - \psi_{2t},$$
$$\left\langle \rho \left|\nabla \psi^2\right| \right\rangle = \rho\left(\psi_{1z}^2 + \mu^2\left|\nabla_1 \psi_1\right|^2\right) - \psi_{2z}^2 - \mu^2\left|\nabla_1 \psi_2\right|^2,$$
$$\langle \rho \rangle = \rho - 1,$$
$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_1 - \varepsilon_2,\ \langle \Phi \rangle = \Phi_1 - \Phi_2,$$
$$\langle \varepsilon E_n \rangle = \varepsilon_1 E_{1n} - \varepsilon_2 E_{2n},\ \left\langle \varepsilon E_\tau^2 \right\rangle = \varepsilon_1 E_{1\tau}^2 - \varepsilon_2 E_{2\tau}^2.$$

Нормальная E_n и квадрат тангенциальной E_τ^2 компонент напряженностей электрического поля выражаются как:

$$E_n = -\frac{\Phi_z - \varepsilon\mu^2 \nabla_1 f \cdot \nabla_1 \Phi}{\sqrt{1+\varepsilon^2\mu^2\left|\nabla_1 f\right|^2}},$$
$$E_\tau^2 = E_{\tau x}^2 + E_{\tau y}^2 + 2E_{\tau x}E_{\tau y}(\tau_x \cdot \vec{\tau}_y). \tag{7}$$

Здесь $E_{\tau x} = -\nabla\Phi \cdot \vec{\tau}_x$, $E_{\tau н} = -\nabla\Phi \cdot \vec{\tau}_y$; $\vec{\tau}_x, \vec{\tau}_y$ – единичные касательные к S векторы вдоль осей x, y, так что

$$\nabla\Phi = \mu\frac{\partial\Phi}{\partial x}\vec{e}_x + \mu\frac{\partial\Phi}{\partial y}\vec{e}_y + \frac{\partial\Phi}{\partial z}\vec{e}_z,$$
$$\vec{\tau}_x = \frac{\vec{e}_x + \varepsilon\mu\, f_x \vec{e}_z}{\sqrt{1+\varepsilon^2\mu^2 f_x^2}},$$
$$\vec{\tau}_y = \frac{\vec{e}_y + \varepsilon\mu\, f_y \vec{e}_z}{\sqrt{1+\varepsilon^2\mu^2 f_y^2}},$$

где $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ – орты декартовой системы координат.

Безразмерные параметры выражаются как:

$$\varepsilon = \frac{a}{h_2},\ \ \mu = \frac{h_2}{\lambda},$$
$$h = \frac{h_1}{h_2},\ \rho = \frac{\rho_1}{\rho_2},\ W_1 = \frac{\varepsilon_0 U^2}{\rho_2 g h_2^3},\ \gamma = \frac{\alpha}{\rho_2 g h_2^2}. \tag{8}$$

Сделаем несколько замечаний к сформулированной краевой задаче (2)–(8).

1) С точностью до обозначений она совпадает с задачами о поведении намагничивающихся по линейному закону магнитных жидкостей в магнитных полях. Для этого необходимо сделать замены $\mu_i \to \varepsilon_i$ (i = 1, 2), $\vec{H} \to \vec{E}$, и электроды считать ферромагнетиками.

2) Формальным переходом $\varepsilon_2 \to \infty$ (или $\varepsilon_1 \to \infty$) из граничного условия $\langle \varepsilon E_n \rangle = 0$ следует $\vec{E}_2 = 0$ (или $\vec{E}_1 = 0$). Этот соответствует случаю, когда в одной из жидкостей происходит быстрая релаксация зарядов по сравнению с периодом колебаний свободной поверхности. Это приближение обычно называется приближением идеального проводника [2].

3) Условие $\varepsilon << 1$ означает малость амплитуд отклонения свободной поверхности от равновесного состояния, а условие $\mu << 1$ выражает длинноволновость возмущений. Нелинейный анализ обычно проводится в условиях слабой нелинейности $\varepsilon \sim \mu^2$, когда при сохранении членов порядка $\varepsilon \sim \mu^2$ сохраняются квадратичные члены (слабая нелинейность).

4) Краевые задачи имеют одинаковые математические структуры, позволяющие применить нижеизложенную универсальную методику (см. раздел 3).

3. МЕТОДИКА НЕЛИНЕЙНОГО АНАЛИЗА

Кратко изложим принципиальные особенности данной методики [7, 8] на примере задачи (2)–(8). Вывод основных уравнений произво-

дится методом асимптотического анализа в два этапа.

Первый этап. Решение разыскиваем в виде рядов по ε:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{j=\infty} \varepsilon^j \psi_{ij},\ \Phi_i = \sum_{j=0}^{j=\infty} \varepsilon^j \Phi_{ij},\ (i = 1, 2), \quad (9)$$

где функции ψ_{ij}, Φ_{ij} зависят не только от времени и координат, но и от параметров ε, μ обычно входящих множителями переменных t, x, y. Такой прием типичен при анализе нелинейных уравнений, содержащих малые параметры [9]. Например, введение медленного времени $\tau = \varepsilon t$ позволяет исключать секулярные члены в асимптотическом разложении, что пролонгирует решение по временной шкале до $t \sim \varepsilon^{-1}$. Подставляя эти разложения в (2)–(6), после линеаризации по ε получаем последовательность краевых задач относительно ψ_{ij}, Φ_{ij}. Далее, вводя неизвестную функцию $\Psi = \psi_{21}$ – потенциал скорости на невозмущенной поверхности раздела и используя уравнения (2), граничные условия (3), (4) и условие непрерывности скорости в (5), после решения задач первого и второго приближений по ε получим:

$$\psi_{ij} = \hat{G}_{ij}[\vec{r}, f, \Psi],\ \Phi_{ij} = \hat{H}_{ij}[\vec{r}, f], \quad (10)$$

где $\hat{G}_{ij}[\vec{r}, f, \Psi]$, $\hat{H}_{ij}[\vec{r}, f]$ – интегральные операторы, действующие на функции f, Ψ.

Подставляя (10) в оставшиеся граничные условия (5), (6), получаем с точностью до ε^2 искомую систему нелинейных интегродифференциальных уравнений в виде:

$$f_t = \hat{F}[f, \Psi],\ \Psi_t = \hat{L}[f, \Psi], \quad (11)$$

где $\hat{F}[f, \Psi]$, $\hat{L}[f, \Psi]$ – интегродифференциальные операторы.

Система уравнений (11) довольно сложная. Например, заряженная поверхность в приближении глубокой воды описывается нелинейными уравнениями с сингулярными интегральными операторами [7]. Упрощение системы (11) можно провести, используя приближение мелкой воды, когда выполняется условие:

$$\varepsilon \sim \mu^2 << 1. \quad (12)$$

Второй этап (приближение мелкой воды). При выполнении (12) интегродифференциальные операторы в (11) можно преобразовать в дифференциальные, используя формулу

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-A}^{A} k^n f^*(k) e^{-ikx} dk = (-i)^n \frac{\partial^n f}{\partial x^n},\ i = \sqrt{-1}, \quad (13)$$

где n – целое число, f^* – Фурье-преобразование функции $f = f(x)$; константа A определяется так: если функция $f(x)$ локализирована, то $A = \infty$, если периодическая, то A определяется периодом.

В двухмерном случае $f = f(\vec{r}_1)$, $\vec{r}_1 = (x, y)$ имеет место аналогичная формула:

$$\frac{1}{2\pi} \iint k^{2n} f^*(k) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} dk_x dk_y = (-1)^n \Delta_1^n f. \quad (14)$$

Здесь и в дальнейшем не указываются пределы интегрирования, $\vec{k}\cdot\vec{r}_1 = k_x x + k_y y$, $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, $\Delta_1 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ – оператор Лапласа.

Структуру нелинейных уравнений (11) в длинноволновом приближении можно определить из общих положений следующим образом. Если линеаризовать уравнения (11) по параметру ε и разыскивать решение в виде нормальных мод

$$f = f_0 e^{i\varphi},\ \Psi = \Psi_0 e^{i\varphi},\ \varphi = \omega t - \vec{k}\cdot\vec{r}_1, \quad (15)$$

то получим однородную систему двух линейных уравнений относительно постоянных амплитуд f_0, Ψ_0. Приравнивая детерминант этой системы нулю, получаем дисперсионное уравнение в виде:

$$\omega^2 = F(\mu k, W). \quad (16)$$

Здесь W – параметр неустойчивости. Из структуры уравнений (2) ясно, что параметр μ является множителем волнового числа k. При малых μ функцию $F(\mu k, W)$ можно разложить в ряд, при этом возникают два случая, когда разложение содержит нечетные степени волнового числа k и четные степени. В последнем случае разложение обычно имеет вид:

$$F(\mu k, W) = k^2\left(\zeta_0(W_* - W) + \mu^2\zeta_2 k^2\right) + O(\varepsilon, \mu^4), \quad (17)$$

где $O(\varepsilon, \mu^4)$ члены порядка ε, μ^4; W_* – критическое значение параметра неустойчивости по отношению к длинноволновым возмущениям; ζ_0, ζ_2 – константы разложения, причем $\zeta_0 > 0$.

При подстановке (17) в (16) для функции f в (15) получим уравнение:

$$f_{tt} = \Delta_1\left(\zeta_0(W_* - W) f - \mu^2\zeta_2\Delta_1 f\right) + \hat{D}[\varepsilon, \mu^4, f], \quad (18)$$

где $\hat{D}[\varepsilon, \mu^4, f]$ – нелинейный оператор, включающий члены порядка ε, μ^4.

Из (13) следует, что наличие нечетных степеней волновых чисел k в разложении (17) приводит к нелинейному дифференциальному уравнению с комплексными коэффициентами, которое можно свести к интегродифференциальному уравнению.

Таким образом, одной из основных задач приближенного нелинейного анализа со слабой (квадратичной) нелинейностью является вычисление интегродифференциальных операторов

$\widehat{F}[f,\Psi]$, $\widehat{L}[f,\Psi]$ или дифференциального оператора $\widehat{D}[\varepsilon,\mu^4,f]$, что значительно упрощает анализ нелинейных процессов на заряженных или поляризующихся поверхностях раздела двух жидкостей. Ниже рассматривается применение вышеуказанной методики к исследованию слабо нелинейных явлений на горизонтальных свободных поверхностях во внешних электрических полях.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Горизонтально расположенная поверхность интересна, прежде всего, простотой теоретических и экспериментальных исследований. На этом примере можно выяснить основные закономерности длинноволновых нелинейных эффектов, подчас совершенно неожиданных. Например, в работах [7, 8] показано, что при достаточно близком расположении верхнего электрода к свободной заряженной поверхности $h_1 \le h_*$ (для плоской поверхности $h_* = \sqrt{3}\, l_c$, $l_c = \sqrt{\alpha/(\rho_2 g)}$ – капиллярная длина) неустойчивость развивается по отношению к длинноволновым возмущениям, а устойчивые локализированные образования имеют форму лунок, а не ожидаемых бугорков, согласно направлению кулоновской поверхностной силы. Ниже рассматриваются задачи о нелинейных эффектах в двухслойных и трехслойных несмешивающихся жидкостях, разделенных соответственно одной и двумя свободными поверхностями. В первом случае жидкости являются идеальными диэлектриками, во втором – проявляется быстрая релаксация зарядов (модель идеальных проводников). Следует отметить, что в силу громоздкости вычислений необходим контроль, который будет осуществлен путем предельного перехода $\varepsilon_2 \to \infty$, чтобы получить известные результаты [7, 8].

4.1. Вывод системы нелинейных уравнений поляризующихся жидкостей

Задача (2)–(8) решается по методике, изложенной в разделе 3. В нулевом приближении для Φ_{i0} имеем:

$$\Phi_{10} = -A_1(z-h),\ \Phi_{20} = 1 - A_2(z+1), \tag{19}$$
$$A_1 = \varepsilon_2/(\varepsilon_1+\varepsilon_2 h),\ A_2 = \varepsilon_1/(\varepsilon_1+\varepsilon_2 h).$$

Для первых двух приближений получаем следующие задачи, определяющие операторы $\widehat{G}_{ij}[\vec{r},f,\Psi]$, $\widehat{H}_{ij}[\vec{r},f]$:

$$(\Omega_i): \widehat{L}\Phi_{ij} = \widehat{L}\psi_{ij} = 0; \tag{20}$$

$$z=h:\ \psi_{1jz}=0,\ \Phi_{1j}=0;$$
$$z=-1:\ \Phi_{2j}=0,\ \psi_{2iz}=0; \tag{21}$$
$$z=0:\ \Phi_{11}-\Phi_{21}=Af,$$

$$A = A_1 - A_2,\ \varepsilon_1\Phi_{11z} = \varepsilon_2\Phi_{21z}, \tag{22}$$

$$\Phi_{12}-\Phi_{22} = (\Phi_{11z}-\Phi_{21z})f,$$
$$\varepsilon_1\Phi_{12z}-\varepsilon_2\Phi_{22z} = (\varepsilon_2\Phi_{21zz}-\varepsilon_1\Phi_{11zz})f, \tag{23}$$

$$\psi_{11z} = \psi_{21z},$$
$$\psi_{12z} = H,$$
$$H = \psi_{22z} + (\psi_{21zz}-\psi_{11zz})f + \mu^2\nabla_1 f\cdot\nabla_1(\psi_{11}-\psi_{21}), \tag{24}$$

$$\psi_{21} = \Psi,\ \psi_{21} = -\psi_{1z} f. \tag{25}$$

Здесь (24) является условием непрерывности скорости на свободной поверхности в первом и втором приближениях соответственно, граничное условие $\psi_{21} = \Psi$ в (25) вводит функцию $\Psi(t, x, y)$, подлежащую определению, $i, j = 1, 2$.

Явный вид операторов $\widehat{G}_{ij}[\vec{r},f,\Psi]$, $\widehat{H}_{ij}[\vec{r},f]$ определяется следующим образом. Решения для потенциалов электрического поля находим в виде преобразования Фурье:

$$\Phi_{i1} = \frac{1}{2\pi}\iint F_i^* G_i(\kappa,z) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_1} d\kappa_x d\kappa_y,$$
$$\Phi_{i2} = \frac{f}{2\pi}\iint F_{i2}^* G_i(\kappa,z) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_1} d\kappa_x d\kappa_y. \tag{26}$$

Здесь $i = 1, 2$; функции, отмеченные звездочкой F_{i1}^*, F_{i2}^*, зависят только от времени и волнового числа. Подставляя (26) в уравнения (20) и используя граничные условия (21)–(25), получаем:

$$G_1(\kappa,z) = \frac{\mathrm{sh}[\mu\kappa(h-z)]}{\mathrm{sh}(\mu\kappa h)},$$
$$G_2(\kappa,z) = \frac{\mathrm{sh}[\mu\kappa(z+1)]}{\mathrm{sh}(\mu\kappa h)}, \tag{27}$$

$$F_i^* = \frac{\varepsilon_i A\,\mathrm{cth}(\mu k h)}{F} f^*\ (i=1,2),$$
$$f^* = \frac{1}{2\pi}\iint f\, e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_1} dxdy,$$
$$F_{12}^* = \left(H_2 + \varepsilon_2\mathrm{cth}(\mu k)H_1\right)/F,$$
$$F_{22}^* = \left(\varepsilon_1\mathrm{cth}(\mu k h)H_1 - H_2\right)/F,$$
$$H_1 = \mu k\left(\mathrm{cth}(\mu k h)F_1^* - \mathrm{cth}(\mu k)F_2^*\right),$$
$$H_2 = \mu k\left(\varepsilon_1 F_1^* + \varepsilon_2 F_2^*\right),$$
$$F = \varepsilon_1\mathrm{cth}(\mu k h) + \varepsilon_2\mathrm{cth}(\mu k).$$

Здесь f^* – Фурье-преобразование по переменным x, y функции $f(t, x, y)$.

Соотношения (26), (27) однозначно определяют интегральные операторы $\widehat{H}_{ij}[\vec{r}, f]$. Аналогичным образом находим выражения для потенциалов скоростей, определяющие операторы $\widehat{G}_{ij}[\vec{r}, f, \Psi]$:

$$\psi_{ij} = \frac{1}{2\pi}\iint F_{ij}^* D_i(\kappa, z) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_1} d\kappa_x d\kappa_y \quad (i, j = 1, 2), \quad (28)$$

$$D_1(\kappa, z) = \frac{\mathrm{ch}[\mu\kappa(z-h)]}{\mathrm{ch}(\mu\kappa h)},\ D_2(\kappa, z) = \frac{\mathrm{ch}[\mu\kappa(z+1)]}{\mathrm{ch}(\mu\kappa)},$$

$$\Psi^* = \frac{1}{2\pi}\iint \Psi\, e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_1} dxdy,$$

$$F_{21}^* = \Psi^*,\ F_{22}^* = -\left(\psi_{21z} f\right)^*,$$

$$F_{11}^* = -\Psi^* \mathrm{cth}(\mu kh)\mathrm{th}(\mu k),$$

$$F_{12}^* = -H^* \mathrm{cth}(\mu kh)/(\mu k).$$

Здесь функции F_{ij}^* зависят только от времени и волнового числа, так как ψ_{21z} и функция H в (24) берутся при $z = 0$. Разлагая по степеням ε граничные условия (5), (6), с учетом (26), (27) получаем систему двух интегродифференциальных уравнений относительно функций $f(t, x, y)$, $\Psi(t, x, y)$, которая с точностью $O(\varepsilon^2)$ имеет вид:

$$f_t = \mu^{-2}\left[\psi_{21z} + \varepsilon\left(\psi_{21zz} f + \psi_{22z}\right)\right] - \\ - \varepsilon\nabla_1 f \cdot \nabla_1 \psi_{21}; \quad (29)$$

$$\langle\psi\rangle_t + \frac{1}{2}\varepsilon\left\langle|\nabla f|^2\right\rangle + (1-\rho) f - \\ -\frac{1}{2}W_1 h^2\left[\left\langle E_n^2\right\rangle - \varepsilon\mu^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)E_{1\tau}^2\right] - \mu^2\gamma\Delta_1 f = C_1; \quad (30)$$

$$\langle\psi\rangle_t = \left[\psi_{21} + \varepsilon\left(\psi_{21z} f + \psi_{22}\right)\right]_t - \\ - \rho\left[\psi_{11} + \varepsilon\left(\psi_{11z} f + \psi_{12}\right)\right]_t,$$

$$\left\langle|\nabla f|^2\right\rangle = \mu^{-2}\psi_{21z}^2 + \left|\nabla_1\psi_{21}\right|^2 - \rho\left(\mu^{-2}\psi_{11z}^2 + \left|\nabla_1\psi_{11}\right|^2\right),$$

$$\left\langle E_n^2\right\rangle = 2\left(\varepsilon_1\Phi_{10z}\Phi_{11z} - \varepsilon_2\Phi_{20z}\Phi_{21z}\right) + \varepsilon\left\langle E_{1n}^2\right\rangle,$$

$$\left\langle E_{1n}^2\right\rangle = \varepsilon_1\left(\Phi_{11z}^2 + 2\Phi_{10z}(\Phi_{11zz} f + \Phi_{12z})\right) - \\ - \varepsilon_2\left(\Phi_{21z}^2 + 2\Phi_{20z}(\Phi_{21zz} f + \Phi_{22z})\right),$$

$$E_{1\tau}^2 = \left(\Phi_{11x} + \Phi_{10z} f_x\right)^2 + \left(\Phi_{11y} + \Phi_{10z} f_y\right)^2.$$

Формулы (29), (30) совместно с (26), (27) представляют систему нелинейных интегродифференциальных уравнений относительно функций f, Ψ. В зависимости от значений параметров h и μ эта система примечательна в нескольких отношениях. Укажем два интересных случая: при $h \to \infty$, $\mu \ll 1$ получаем верхнюю жидкость в приближении глубокой воды, а нижнюю – в приближении мелкой воды. При конечном h и $\mu \ll 1$ получаем приближение мелкой воды для обоих слоев. Очевидно, в первом случае уравнения (29), (30) являются интегродифференциальными, а во втором – дифференциальными.

Переход ко второму этапу – длинноволновому приближению $\mu \ll 1$ – заключается в разложении функций в (26), (27) по малому параметру μ и использовании формул (13), (14). Полагая $\varepsilon \sim \mu^2$, приведем окончательный результат:

$$f_t + \Delta_1\Psi + \varepsilon\,\mathrm{div}_1(f\nabla_1\Psi) + (\mu^2/3)\Delta_1^2\Psi = 0, \quad (31)$$

$$\Psi_t + c_o^2 f - \varepsilon\delta_1\psi_{12t} + \frac{\varepsilon}{2}\left(\delta_2\left|\nabla_1\Psi\right|^2 + \delta_3 f^2\right) + \\ + \mu^2\left(\delta_5\Delta_1 f - \delta_4\Delta_1\Psi_t\right) = C_1(t), \quad (32)$$

$$c_o^2 = (W_* - W)/\delta_o,\ W_* = 1 - \rho,$$

$$W = W_1 h^2\beta_1,\ \ \delta_o = 1 + \rho/h, \quad (33)$$

$$\delta_1 = \rho/\delta_o,\ \delta_2 = (1 - \rho/h^2)/\delta_o,$$

$$\delta_3 = 3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)W/[\delta_o(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h)],$$

$$\delta_4 = \rho\beta_2/\delta_o,\ \delta_5 = (W\beta_3/3 - \gamma)/\delta_o,$$

$$\beta_1 = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h)^3},\ \beta_2 = \frac{\rho(1 + h^3)}{3h},\ \beta_3 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h^3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h}.$$

Функция ψ_{12} применяется при $z = 0$ и определяется следующим уравнением:

$$\Delta_1\psi_{12} + B\,\mathrm{div}_1(f\nabla_1\Psi) = 0,\ B = (1 + h)/h^2. \quad (34)$$

Предельным переходом $\varepsilon_2 \to \infty$ можно убедиться, что (32) переходит в соответствующее уравнение, когда нижняя жидкость является идеальным проводником [2, 7], что подтверждает корректность выкладок. Таким образом, нелинейные члены в (29)–(34) определяют нелинейные операторы $\widehat{F}[f, \Psi]$, $\widehat{L}[f, \Psi]$, причем при конечном μ эти операторы являются интегродифференциальными, а при $\mu \ll 1$ – дифференциальными.

Как было указано выше, длинноволновое приближение выполняется при малых толщинах слоев h_1, h_2. Для вычисления условия применения длинноволнового приближения рассмотрим дисперсионное соотношение (16), которое в данном случае имеет вид (размерные переменные):

$$\omega^2 = \frac{\omega_0^2\kappa^2}{H(\kappa)}\left[1 - \rho + \gamma\kappa^2 - \frac{W}{G(\kappa)}\right], \quad (35)$$

$$\omega_0^2 = g/\left[h_2(1 + \rho/h\right],$$

$$H(\kappa) = \kappa\left(\mathrm{cth}\kappa + \rho\,\mathrm{cth}(\kappa h)\right)/(1 + \rho/h),$$

$$G(k) = \left(\varepsilon_1\mathrm{th}\kappa + \varepsilon_2\mathrm{th}(\kappa h)\right)\Big/\left(\kappa(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h)\right),$$

где ρ, h, γ, W определяются согласно (8), (33), $\kappa = kh_2$.

Из (35) видно, что частоты малых колебаний уменьшаются с ростом параметра электрического поля W, причем в закритической области $W > W_*$ имеет место неустойчивость. Критическое значение W_* определяется согласно

$$W_* = \min_{\kappa>0} W(\kappa),\ \ W(\kappa) = (1-\rho+\gamma\kappa^2)G(\kappa). \qquad (36)$$

В коротковолновой области $\kappa >> 1$ функция $W(\kappa)$ имеет линейную асимптотику $W(\kappa) \to \xi_1\kappa$, $\xi_1 = \gamma(\varepsilon_1+\varepsilon_2)/(\varepsilon_1+\varepsilon_2 h)$, а в длинноволновой $\kappa << 1$ выражается как $W(\kappa) = 1-\rho+\xi_2\kappa^2$, $\xi_2 = \gamma - \dfrac{(1-\rho)(\varepsilon_1+\varepsilon_2 h^3)}{3(\varepsilon_1+\varepsilon_2 h)}$. Отсюда видно, что функция $W(\kappa)$ будет положительна и монотонно возрастать при $\rho < 1$, $\xi_2 > 0$, или

$$\rho_2 > \rho_1,\ \frac{g(\rho_2-\rho_1)(\varepsilon_1 h_2^3+\varepsilon_2 h_1^3)}{3\alpha(\varepsilon_1 h_2+\varepsilon_2 h_1)} < 1, \qquad (37)$$

причем $W_* = 1 - \rho$.

Очевидно, второе условие в (37) будет всегда выполняться для достаточно тонких слоев (малых h_1, h_2). В случае заряженной поверхности, когда $\varepsilon_2 \to \infty$, из (37) следует известный результат [2, 7] $h_1 < \sqrt{3\alpha/(\rho_2-\rho_1)g}$.

В длинноволновой области $\kappa << 1$ дисперсионное соотношение (35) записывается в виде (16), (17), а именно:

$$\omega^2 = \omega_0^2\kappa^2\left(c_o^2 - \kappa^2\varsigma\right),$$

$$\varsigma = \delta_5 + c_o^2(1+\rho h)/(3\delta_o^2), \qquad (38)$$

где $c_0^2, \delta_0, \delta_5$ определяются в (33).

Из (38) видно, что малые отклонения свободной поверхности описываются уравнением вида (18), и дальнейший анализ связан с вычислением нелинейных членов в этом уравнении.

4.2. Нелинейные волны в докритической области

Система уравнений (31)–(34) определяет эволюцию нелинейных возмущений в длинноволновом приближении и, в свою очередь, может быть упрощена в двух предельных случаях. В докритической области $W < W_*$ при $W_* - W >> \varepsilon$ эта система может быть преобразована по методике [9] в уравнение типа Кортевега-де Вриза (КдВ). Приведем кратко вывод этого уравнения, попутно исправляя неточности в [9].

Задача решается в плоской постановке. Введем скорость течения на невозмущенной поверхности раздела $V = \Psi_x$. В данном случае с точностью до членов порядка ε имеем $\psi_{12xt} = -B(fV)_t = B(VV_x + c_o^2 ff_x)$, $V_{xxt} = -c_o^2 f_{xxx}$, поэтому систему уравнений (31), (32) можно записать как:

$$\vec{u}_t + A\vec{u}_x + \eta D\vec{u}_{xxx} = 0, \qquad (39)$$

$$\vec{u} = \begin{bmatrix} f \\ V \end{bmatrix},\ A = A_o + \varepsilon A_1,\ A_o = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ c_o^2 & 0 \end{bmatrix},$$

$$A_1 = \begin{bmatrix} V & f \\ \delta_{31} f & \delta_{21} V \end{bmatrix},\ D = \begin{bmatrix} 0 & 1/3 \\ \delta_{54} & 0 \end{bmatrix},$$

$$\delta_{21} = \delta_2 - B\delta_1,\ \delta_{31} = \delta_3 - c_o^2 B\delta_1,$$

$$\delta_{54} = \delta_5 + c_o^2\delta_4,\ \eta = \mu^2.$$

Решение уравнения (39) вычислим в виде асимптотических рядов:

$$\vec{u} = \vec{u}_o + \varepsilon\vec{u}_1 + \varepsilon^2\vec{u}_2 + \cdots + \eta\vec{w}_1 + \eta^2\vec{w}_2 + \cdots \qquad (40)$$

Для нулевого приближения имеем $\vec{u}_{ot} + A_o\vec{u}_{ox} = 0$. Отсюда получаем $\vec{u}_o = U(\xi)\vec{r}$, где $U(\xi)$ – произвольная функция параметра $\xi = x - \lambda t$; λ – собственное число, $\vec{r}$ – собственный вектор матрицы A_o: $A_o\vec{r} = \lambda\vec{r}$, причем $\lambda = c_o$, а транспонированный вектор-строка выражается как $\vec{r}' = (1, c_o)$.

Обычный асимптотический анализ приводит к последовательности линейных неоднородных уравнений, определяющих последующие члены в (40). При этом появляются секулярные члены, пропорциональные произведению εt. Поэтому условия применимости (40) запишутся как $\varepsilon t << 1$. Суть нелинейного анализа заключается в том, чтобы найти такую функцию $\vec{u}$, которая бы удовлетворяла уравнению (40) с точностью вплоть до членов порядка ε, η на промежутках времени $\varepsilon t \sim 1$. Этого можно добиться, используя метод многих временных масштабов [9]. Именно вводим медленные времена $\tau_1 = \varepsilon t$, $\tau_2 = \eta t$ и считаем, что $U = U(\xi, \tau_1, \tau_2)$. Тогда уравнение для $U(\xi, \tau_1, \tau_2)$ запишется в виде:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -c_o\frac{\partial U}{\partial x} + \varepsilon\frac{\partial U}{\partial \tau_1} + \eta\frac{\partial U}{\partial \tau_2}. \qquad (41)$$

Здесь учтено $U_\xi = U_x$. Таким образом, задача свелась к вычислению производных по τ_1, τ_2 через производные по x. Для этого запишем уравнения для первого приближения:

$$(A_o - \lambda I)\vec{u}_{1\xi} = -(\vec{u}_{o\tau_1} + A_1\vec{u}_{0x}),$$

$$(A_o - \lambda I)\vec{w}_{1\xi} = -(\vec{u}_{o\tau_2} + D\vec{u}_{0xxx}). \qquad (42)$$

Чтобы исчезли секулярные члены в первом приближении, необходимо обратить в ноль правые части уравнений (42), то есть сделать их линейно зависимыми. Для этого достаточно умножить (42) скалярно на вектор-строку $\vec{r}' = (1, c_o)$ и приравнять правую часть нулю, что с учетом $\vec{u}_o = U\vec{r}$ дает:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau_1} = -U_x \frac{A_{10}\vec{r}\cdot\vec{r}'}{\vec{r}\cdot\vec{r}'},\ \frac{\partial U}{\partial \tau_2} = -U_{xxx} \frac{D\vec{r}\cdot\vec{r}'}{\vec{r}\cdot\vec{r}'},$$

$$A_{10} = \begin{bmatrix} c_o & 1 \\ \delta_{31} & \delta_{21}c_o \end{bmatrix}. \qquad (43)$$

Подставляя эти выражения в (41), получаем уравнение типа КдВ:

$$U_t + c_o U_x + \varepsilon \xi_1 U U_x + \mu^2 \xi_2 U_{xxx} = 0, \qquad (44)$$

$$\xi_1 = c_o(2 + \delta_{31} + c_o\delta_{21})/(1 + c_o^2),$$

$$\xi_2 = c_o(1/3 + \delta_{54})/(1 + c_o^2),$$

причем функции f, V выражаются как $f = U$, $V = c_o U$.

Сделаем несколько замечаний к уравнению (44). Прежде всего отметим, что при его выводе использовалось представление бегущих волн, поэтому оно используется для нахождения решений в виде уединенных бегущих волн. Если искать решения в виде $U = U(t, x)$, то заменой $U = U(t, \xi)$, $\xi = x - c_o t$ член $c_o U_x$ можно исключить, и тогда (44) примет стандартный вид.

Влияние поля на нелинейные возмущения легко проследить, выписав решение в виде уединенной волны: $U = U_0\, ch^{-2}\, \xi$, $\xi = x - ct$. Подставляя это выражение в (44), для амплитуды и скорости получим:

$$U_0 = 12\mu^2\xi_2/(\varepsilon\xi_1),\ c = c_o(1 + 4\mu^2\xi_2). \quad (45)$$

Так как $c \sim c_0$, то с ростом поля скорость волны уменьшается, тогда как амплитуда слабо зависит от поля. Таким образом, в докритической области внешнее электрическое поле подавляет нелинейные колебания поверхности.

4.3. Нелинейные волны и деформации в критической области

В критической области $W_* - W \sim \varepsilon$ поведение поверхности кардинально изменяется. Во-первых, появляются статические деформации типа канавок и уединенных лунок, которые описываются уравнением (размерные переменные):

$$\Delta_1 f = a_1 f + a_2 f^2 + C_0, \qquad (46)$$

$$a_1 = \frac{3(W - W_*)}{h_1^2(W\beta_3 - 3\gamma)},\ a_2 = \frac{9W(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2h_1^3(W\beta_3 - 3\gamma)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h)}.$$

Это уравнение заменой $f = (|a_1|/a_2)u(\xi,\eta)$, $\xi = \sqrt{|a_1|}\,x$, $\eta = \sqrt{|a_1|}\,y$ приводится к виду:

$$\Delta_{\xi\eta} u = \pm u + u^2 + C, \qquad (47)$$

где $\Delta_{\xi\eta}$ – двухмерный лапласиан по переменным ξ, η, а верхний знак плюс берется при $a_1 > 1$, минус – при $a_1 < 1$.

Уравнение (47) в одномерном случае $\Delta_{\xi\eta} = d^2/d\xi^2$ имеет единственное решение $u = -1{,}5\mathrm{ch}^{-2}(\xi/2)$ при верхнем знаке плюс. Отсюда следует, что при $W\beta_3 > 3\gamma$ (малое поверхностное натяжение) в закритической области $W > W_*$ плоская деформация поверхности имеет форму канавки при $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ и вала при $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$. Такая же закономерность выявлена и в осесимметричном случае [8] с тем отличием, что при $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ образуются лунки, а при $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ – бугорки. Вводя медленное время $\tau = \zeta t$, $\varsigma = \sqrt{\varepsilon}$ и разыскивая решение уравнений (31), (32) в виде рядов

$$f = F(\tau, x, y) + \varsigma F_1(\tau, x, y) + ...,$$

$$\Psi = \varsigma H(\tau, x, y) + \varsigma^2 H_2(\tau, x, y) + .., \qquad (48)$$

в первом приближении для функции $F(\tau, x, y)$ получим следующее уравнение:

$$F_{\tau\tau} = \Delta_1\left(\chi\Delta_1 F - \chi_1 F - \chi_2 F^2\right), \qquad (49)$$

$$\chi = \frac{\mu^2}{\delta_o\varepsilon}\left(\frac{1}{3}W\beta_3 - \gamma\right),\ \chi_1 = \frac{W - W_*}{\delta_o\varepsilon},$$

$$\chi_2 = \frac{3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)W}{2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 h)\delta_o}.$$

В пространственном случае это уравнение имеет решения в виде пульсирующих и бегущих лунок, валов или канавок [7, 8], совпадающие с решениями уравнения (46) в стационарном случае. Например, для плоской бегущей волны вида $F = A\mathrm{ch}^{-2}(\xi/l_E)$, $\xi = x - V\tau$ из (49) получаем $A = -1{,}5(V^2 + \chi_1)/\chi_2$, $l_E = 2\sqrt{\chi/(V^2 + \chi_1)}$. Отсюда видно, что в закритической области $W > W_*$ и $W\beta_3 > 3\gamma$ образуются лунки, причем с ростом скорости V модуль амплитуды A увеличивается. Обратим внимание на то, что лунки ведут себя подобно частицам, испытывающим продольное сжатие с ростом скорости V.

4.4. Деформации в закритической области. Поляризационные конусы

Исследование распада капель воды в однородном внешнем поле [10] и последующие многочисленные исследования заряженных поверхностей [1–4, 11–18] показали, что в сильном поле формируются конусы (рис. 2). Угол конуса, согласно расчетам [10], составляет 98°. Однако эти результаты требуют существенного уточнения. Прежде всего отметим, что конусы на поверхности заряженных жидкостей не являются статическими образованиями, поэтому расчеты [10] к реальным конусам не имеют никакого

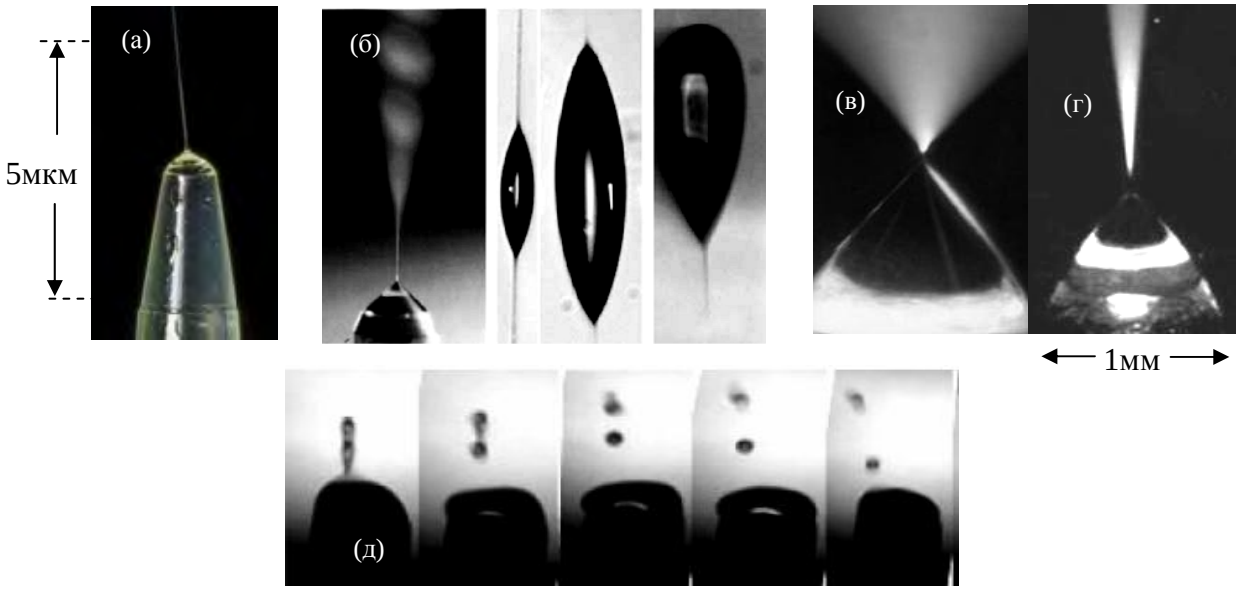


Рис. 2. Конус Тейлора согласно [10] (а), различные углы конусов [11] (б), электрораспыление в воздухе (в) и в вакууме (г) [12]; перезарядка микронных капель воды [13] (д).

отношения. По этой причине угол конуса существенно зависит от различных условий, в частности от давления в газе (см. [12] и рис. 2), геометрий электродных систем и электрофизических свойств жидкости, что приводит к довольно сложным процессам. Например, образование конусов на менисках сопровождается формированием микроконусов на остриях, которые пульсируют с частотами 100–500 Гц, возрастающих по мере увеличения напряженности поля [4, 13, 14].

При достаточно больших полях с микроконусов отрываются заряженные капли микронного размера, причем некоторые микрокапли возвращаются обратно на мениск, то есть перезаряжаются [4, 13]. Эти наблюдения показывают, что вблизи кончиков заряженных конусов в воздухе существует биполярное распределения зарядов. Кроме того, имеется движение жидкости внутри конусов [15–18], которые наблюдались в экспериментах с глицериновыми менисками [13]. Эти усложняющие обстоятельства обусловлены динамикой поверхностных зарядов, а также ионизационными процессами как на поверхности жидкости, так и в газе. Поэтому статические конусы могут образовываться только при поляризующихся или магнитных жидкостях, а в случае заряженных жидкостей – только при отсутствии ионизационных процессов, например на поверхности жидкого металла, контактирующего с глубоким вакуумом.

В случае поляризующихся жидкостей методика расчета угла конуса заключается в следующем. Уравнение поверхности конуса записывается в виде $r(z) = z/\cos\theta_o$, где r, θ – координаты сферической системы координат, z – координата вдоль оси конуса (рис. 3).

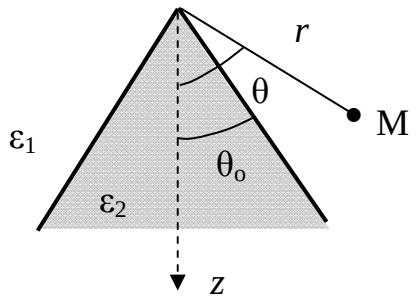


Рис. 3. Система координат вблизи вершины конуса.

На поверхности конуса должны выполняться граничные условия (4), (6), которые при равновесии в размерных переменных имеют вид:

$$\langle \Phi \rangle = 0, \ \langle \varepsilon E_n \rangle = 0,$$

$$\langle p \rangle = \langle \varepsilon E_n^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle E_{1\tau}^2 + \alpha \frac{1}{r r_z} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{r}{\sqrt{1+(r_z)^2}} \right), \quad (50)$$

где $r_z = dr(z)/dz$.

Решение для потенциалов Φ_1, Φ_2 запишется в виде $\Phi_i = C_i r^\nu P_i(\theta)$, где C_i, ν – константы, подлежащие определению, $P_i(\theta)$ – неизвестные функции, i = 1,2. С учетом $E_{in} = C_i r^\nu dP_i(\theta)/d\theta$, $E_{i\tau} = C_i \nu r^{\nu-1} P_i(\theta)$, $r_z = 1/\cos\theta_o$ из последнего условия в (50) получаем ν = 1/2, так что давление внутри конуса будет выражаться как $p = p_o + A/r$, где p_o – внешнее давление, A – функция параметров ε_1, ε_2, a, θ_o и напряженности внешнего поля. Для функций $P_i(\theta)$ из уравнения Лапласа $\Delta\Phi_i = 0$ получаем:

$$(1-x^2)\, d^2P_i/dx^2 - 2x\, dP_i/dx + \nu(\nu+1)P_i = 0,$$

$$\nu = 1/2, \ x = \cos\theta. \quad (51)$$

Решения уравнения (51) определяется функциями Лежандра, которые выражаются

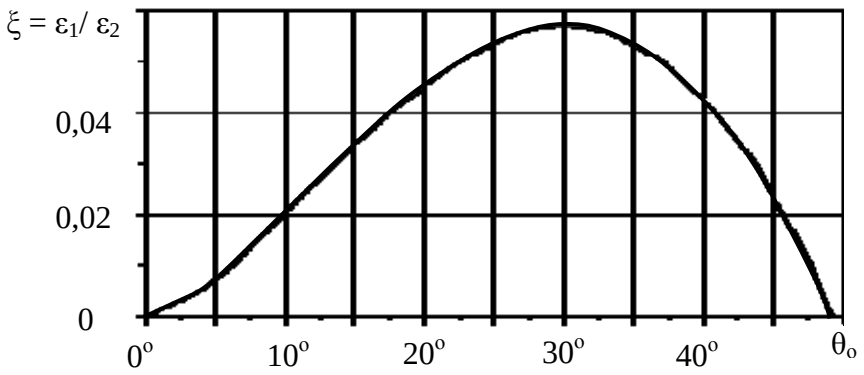


Рис. 4. График зависимости и табличные значения θ_o от $\xi = \varepsilon_1/\varepsilon_2$ согласно уравнению (52).

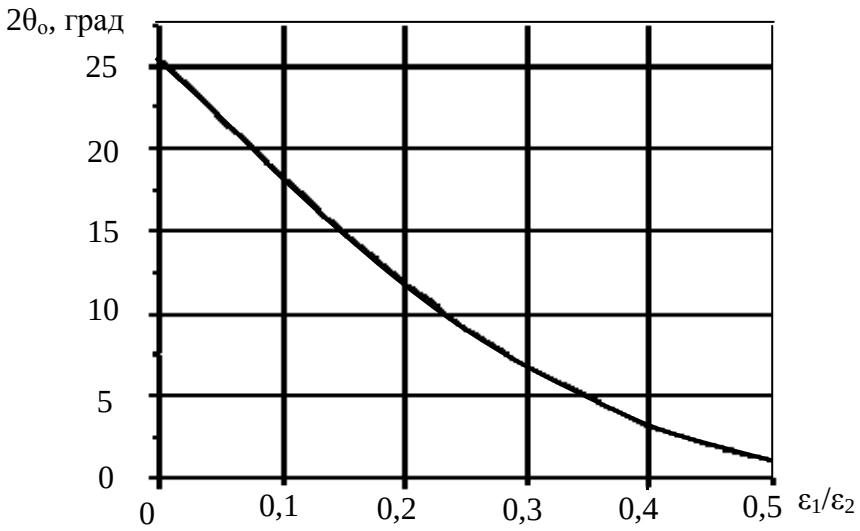


Рис. 5. Результаты численного решения уравнения (53).

через гипергеометрическую функцию $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$. В работах [10, 16] в качестве линейно независимых решений выбирались несимметричные функции Лежандра:

$$P_i(z_i(x)) = F\left(1+\nu, -\nu, 1, z_i(x)\right) \quad (i = 1,2);$$

$$z_1(x) = (1+x)/2, \; z_2(x) = (1-x)/2.$$

Используя эти функции и первые два условия в (50), получаем следующее уравнение, определяющее угол θ_o:

$$\xi = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = -\frac{P_1(z_1(x))[dP_2(z_2(x))/dz_2]}{P_2(z_2(x))[dP_1(z_1(x))/z_1]}. \qquad (52)$$

Корни этого уравнения как функции параметра ξ были вычислены в работе [16] и представлены на рис. 4.

Из этих расчетов следует, что поляризационные конусы должны наблюдаться только при условии $\varepsilon_2 > 17{,}6\varepsilon_1$, причем при равенстве $\varepsilon_2 = 17{,}6\varepsilon_1$ угол конуса составляет 60°, а при $\varepsilon_2 > 17{,}6\varepsilon_1$ должны появляться конусы с двумя различными углами. Например, при $\varepsilon_2 = 50\varepsilon_1$ первый угол будет 19,9°, а второй – 91,6°. Эти данные вызывают сомнение, так как эксперименты показывают, что конусы, например магнитной жидкости, образуются при произвольных значениях магнитных проницаемостей. Поэтому нами были проведены расчеты при симметричной $P_1(x)$ и антисимметричной $P_2(x)$ функций Лежандра [19, 20]:

$$P_1(x) = F_1(z), \; P_2(x) = xF_2(z), \; z = x^2,$$

$$F_1(z) = F(-\nu/2, 1/2+\nu/2, 1/2, z),$$

$$F_2(z) = F\left(1/2-\nu/2, 1+\nu/2, 3/2, z\right).$$

В этом случае вместо (52) получаем уравнение:

$$F_1(z)\left[F_2(z) + 2z\, dF_2(z)/dz\right] = \xi 2zF_2(z)\, dF_1(z)/dz,$$

$$\xi = \varepsilon_1/\varepsilon_2. \qquad (53)$$

Результаты численного решения уравнения (53) представлены на рис. 5.

Сравнение результата расчета с формой одиночных стационарных пиков высококонцентрированной магнитной жидкости с магнитной проницаемостью $\mu >> 1$ по результатам экспериментов [21] показано на рис. 6. Условие $\varepsilon_1/\varepsilon_2 << 1$ эквивалентно эквипотенциальности поверхности. Например, когда верхняя область заполнена непроводящим газом, а нижняя – идеальным проводником.

Как видно из рис. 4 и 5, углы при вершине конуса могут составлять 25,6° и 98°. Результаты расчетов по уравнению (53) в отличие от расче-

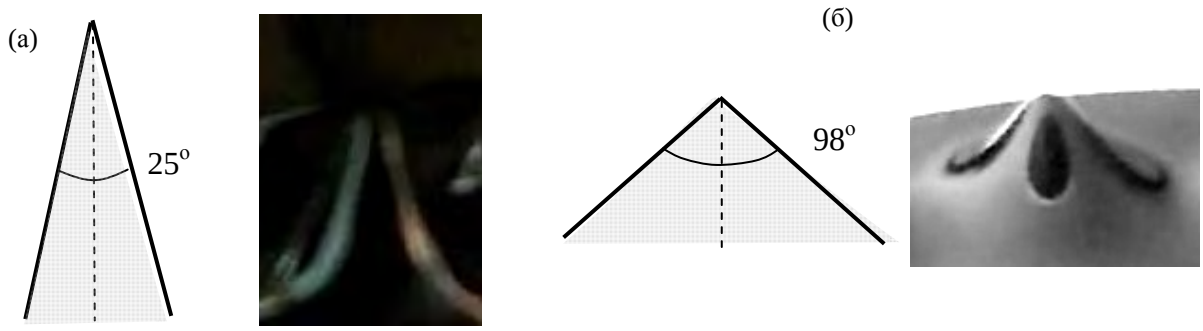


Рис. 6. Экспериментальные конусы в магнитной жидкости: (а) – конус с углом 25°; (б) – с углами 98°.

тов рис. 4 показывают, что конусы могут образовываться при любых соотношениях между диэлектрическими проницаемостями жидкостей, удовлетворяющими условию $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

4.5. Динамика поляризующихся многослойных жидкостей

Задачи о динамике трех- и двухслойных жидкостей с двумя свободными поверхностями вызывают интерес как с теоретической, так и прикладной точек зрения. Если теоретический интерес не вызывает сомнений, то в качестве прикладных примеров можно указать задачи об устойчивости поверхностей при производстве многослойных капсул или микротрубочек электростатическим методом [3, 4].

Вначале рассмотрим систему из трех слоев несмешивающихся поляризующихся жидкостей. Такая постановка задачи интересна тем, что предельными переходами диэлектрических проницаемостей можно получить решения задач, когда один или два жидких слоя являются идеальными проводниками.

Так же, как и при решении задачи о двухслойной жидкости (рис. 1), будем использовать индексные обозначения. Причем индексы 1, 2, 3 относятся к верхней, средней и нижней жидкостям соответственно (рис. 7).

Краевая задача имеет вид, аналогичный (1)–(8), с тем отличием, что динамические условия на свободных поверхностях будут иметь вид:

$$z = \varepsilon f_1:$$

$$\langle \rho\psi_t \rangle_1 + \frac{1}{2\mu^2}\left\langle \rho|\nabla\psi|^2 \right\rangle_1 +$$

$$+\varepsilon\langle\rho\rangle_1 f_1 + \frac{W_1}{2}\left(\left\langle \varepsilon E_n^2 \right\rangle_1 - \left\langle \varepsilon E_\tau^2 \right\rangle_1\right) + \varepsilon\mu^2\gamma_1 H_1 = C_1(t),$$

$$z = -1 + \varepsilon f_2:$$

$$\langle \rho\psi_t \rangle_2 + \frac{1}{2\mu^2}\left\langle \rho|\nabla\psi|^2 \right\rangle_2 +$$

$$+\varepsilon\langle\rho\rangle_2 f_2 + \frac{W_2}{2}\left(\left\langle \varepsilon E_n^2 \right\rangle_2 - \left\langle \varepsilon E_\tau^2 \right\rangle_2\right) + \varepsilon\mu^2\gamma_2 H_2 = C_2(t).$$

Безразмерные параметры ε, μ определяются согласно (8), остальные соотношения и параметры выводятся как:

$$\langle \rho\psi_t \rangle_1 = \rho_{12}\psi_{1t} - \psi_{2t},$$

$$\left\langle \rho\left|\nabla\psi^2\right| \right\rangle_1 = \rho_{12}\left(\psi_{1z}^2 + \mu^2\left|\nabla_1\psi_1\right|^2\right) - \left(\psi_{2z}^2 + \mu^2\left|\nabla_1\psi_2\right|^2\right),$$

$$\langle\rho\rangle_1 = \rho_{12} - 1,$$

$$\left\langle \varepsilon E_n^2 \right\rangle_1 = \varepsilon_1 E_{1n}^2 - \varepsilon_2 E_{2n}^2,\ \left\langle \varepsilon E_\tau^2 \right\rangle_1 = \varepsilon_1 E_{1\tau}^2 - \varepsilon_2 E_{2\tau}^2;$$

$$\langle \rho\psi_t \rangle_2 = \psi_{2t} - \rho_{32}\psi_{3t},$$

$$\left\langle \rho\left|\nabla\psi\right|^2 \right\rangle_2 = \rho_{23}\left(\psi_{2z}^2 + \mu^2\left|\nabla_1\psi_2\right|^2\right) - \left(\psi_{3z}^2 + \mu^2\left|\nabla_1\psi_3\right|^2\right),$$

$$\langle\rho\rangle_2 = \rho_{23} - 1,$$

$$\left\langle \varepsilon E_n^2 \right\rangle_2 = \varepsilon_2 E_{2n}^2 - \varepsilon_3 E_{3n}^2,\ \left\langle \varepsilon E_\tau^2 \right\rangle_2 = \varepsilon_2 E_{2\tau}^2 - \varepsilon_3 E_{3\tau}^2;$$

$$H_i = \mathrm{div}_1\left(\frac{\nabla_1 f_i}{\sqrt{1+\varepsilon^2\mu^2\left|\nabla_1 f_i\right|^2}}\right),\ i = 1, 2;\quad h_{12} = \frac{h_1}{h_2},$$

$$h_{32} = \frac{h_3}{h_2},$$

$$\rho_{12} = \frac{\rho_1}{\rho_2},\ \rho_{23} = \frac{\rho_2}{\rho_3},\ W_1 = \frac{\varepsilon_o U^2}{\rho_2 g h_2^3},\ W_2 = \frac{\varepsilon_o U^2}{\rho_3 g h_2^3},$$

$$\gamma_1 = \frac{\alpha_1}{\rho_2 g h_2^2},\ \gamma_2 = \frac{\alpha_2}{\rho_3 g h_2^2}.$$

Нелинейные уравнения в длинноволновом приближении определяются по методике, описанной в разделе 3. Именно решения разыскиваются в виде (9) и вводим две неизвестные функции Ψ_1, Ψ_2:

$$z = 0: \Psi_1 = \psi_{21},\ z = -1: \Psi_2 = \psi_{31}.$$

Приведем окончательную систему уравнений:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \Delta_1\Psi_{12}^+ + \varepsilon\mathrm{div}_1(f_1\nabla_1\Psi_1 + f_2\nabla_1\Psi_{21}^-) + \left[\frac{\Psi_1}{3} + \left(\frac{h_{32}}{2} + \frac{h_{32}^3}{3}\right)\Psi_2\right] = 0; \tag{54}$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + h_{32}\Delta_1\Psi_2 + \varepsilon\,\mathrm{div}_1(f_2\nabla_1\Psi_2) + \mu^2\frac{h_{32}^3}{3}\Delta_1^2\Psi_2 = 0; \tag{55}$$

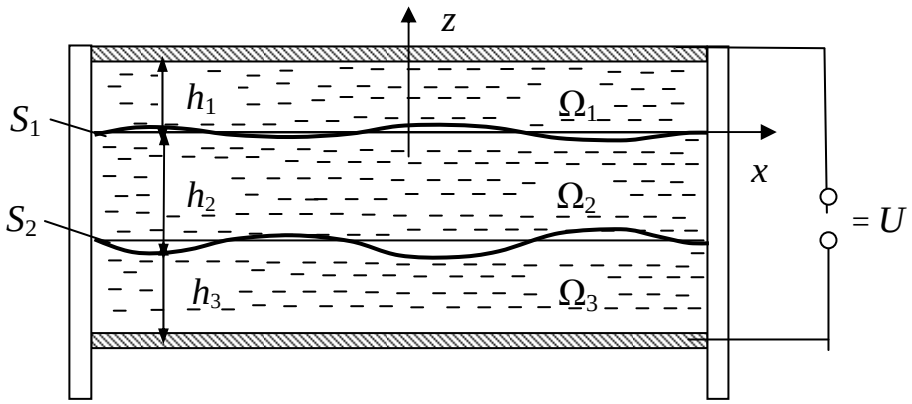


Рис. 7. К постановке задачи о трехслойной системе жидкостей.

$$\langle\rho\Psi\rangle_1 + \hat{G}_1[f_1, f_2] + \mu^2\Delta_1 D_{1t} = C_1(t); \qquad (56)$$

$$\langle\rho\Psi\rangle_2 + \hat{G}_2[f_1, f_2] + \mu^2\Delta_1 D_{2t} = C_2(t). \qquad (57)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\langle\rho\Psi\rangle_1 = -\frac{\rho_{12}}{h_{12}}\frac{\partial\Psi_{12}^+}{\partial t} + \qquad (58)$$

$$+\varepsilon\rho_{12}\left(\frac{\partial\varphi_{12}}{\partial t} + \frac{1}{2h_{12}^2}\left|\nabla_1\Psi_{12}^+\right|^2\right) - \frac{\partial\Psi_1}{\partial t} - \frac{\varepsilon}{2}\left|\nabla_1\Psi_1\right|^2;$$

$$\langle\rho\Psi\rangle_2 = \rho_{23}\frac{\partial\Psi_1}{\partial t} + \varepsilon\frac{\rho_{23}}{2}\left|\nabla_1\Psi_1\right|^2 - \frac{\partial\Psi_2}{\partial t} - \frac{\varepsilon}{2}\left|\nabla_1\Psi_2\right|^2;$$

$$\Psi_{12}^+ = \Psi_1 + h_{32}\Psi_2;$$

$$\Psi_{21}^- = \Psi_2 - \Psi_1,\ Z_1 = \frac{W_1}{B_o h_\varepsilon^2 h_{12} h_{32}},\ Z_2 = \frac{W_2}{B_o h_\varepsilon^2 h_{32} h_{32}},$$

$$\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1,\ \varepsilon_{32} = \varepsilon_3 - \varepsilon_2,\ h_\varepsilon = 1 + 1/\beta_1 + 1/\beta_2,$$

$$B_o = \beta_1 + \beta_1 + \beta_1\beta_2,\ \beta_1 = \varepsilon_1/(\varepsilon_2 h_{12}),\ \beta_2 = \varepsilon_3/(\varepsilon_2 h_{32}),$$

$$g_{11} = h_{32}\left(\beta_1\beta_2(h_{32}^2 + \beta_2 + 3) + 3\beta_1 + \beta_2^2 h_{12}^2\right)/B_o,$$

$$g_{12} = \left(\beta_1 h_{32}^2 + \beta_2 h_{12}^2 - 3(1 + \beta_1/2 + \beta_2/2) - \beta_1\beta_2/2\right)/B_o,$$

$$g_{22} = h_{12}\left(\beta_1\beta_2(h_{12}^2 + \beta_1 + 3) + 3\beta_2 + \beta_1^2 h_{32}^2\right)/B_o;$$

$$D_1 = \rho_{12}\left[\frac{1}{3}\left(h_{12}^2 - 1\right)\Psi_1 + \frac{h_{32}}{h_{12}}\left(\frac{1}{3}\left(h_{12}^2 - h_{32}^2\right) - \frac{1}{2}\right)\Psi_2\right],$$

$$D_2 = \rho_{32}\left(h_{32}\Psi_2 + \Psi_1/2\right);$$

$$\hat{G}_1[f_1, f_2] = Z_1\frac{\varepsilon_3\varepsilon_{21}}{\varepsilon_1\varepsilon_2}\left(\varepsilon_{21}f_1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3}\varepsilon_{32}f_2\right) +$$

$$+\varepsilon\frac{3Z_1\varepsilon_1\varepsilon_{21}}{2B_1\varepsilon_2^3}\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}\varepsilon_{21}f_1 + \varepsilon_{32}f_2\right)^2 +$$

$$+\langle\rho\rangle_1 f_1 + \mu^2\Delta_1\left[\gamma_1 f_1 - \frac{Z_1\varepsilon_{21}}{3\varepsilon_1\varepsilon_2}\left(\varepsilon_2\varepsilon_{21}g_{11}f_1 + \varepsilon_1\varepsilon_{32}g_{12}f_2\right)\right];$$

$$\hat{G}_2[f_1, f_2] = Z_2\frac{\varepsilon_1\varepsilon_{32}}{\varepsilon_3\varepsilon_2}\left(\varepsilon_{32}f_2 + \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}\varepsilon_{21}f_1\right) +$$

$$+\varepsilon\frac{3Z_2\varepsilon_3\varepsilon_{32}}{2B_1\varepsilon_2^3}\left(\varepsilon_{21}f_1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3}\varepsilon_{32}f_2\right)^2 +$$

$$+\langle\rho\rangle_2 f_2 + \mu^2\Delta_1\left[\gamma_2 f_2 - \frac{Z_2\varepsilon_{32}}{3\varepsilon_3\varepsilon_2}\left(\varepsilon_2\varepsilon_{32}g_{22}f_2 + \varepsilon_3\varepsilon_{21}g_{12}f_1\right)\right].$$

Функция ψ_{12} вычисляется при $z = 0$ и определяется уравнением:

$$\Delta_1\psi_{12} = (1/h_{12})\mathrm{div}_1 \times$$

$$\times\left[f_2\nabla_1(\Psi_1 - \Psi_2) - f_1\nabla_1\left((1 + 1/h_{12})\Psi_1 + (h_{32}/h_{12})\Psi_2\right)\right].$$

Система уравнений (54)–(58) в предельных случаях обращения диэлектрических проницаемостей в бесконечность описывает различные с физической точки зрения задачи, вызывающие научный и прикладной интерес, которые рассматриваются ниже. В стационарном случае она допускает решения в виде уединенных локализированных образований, медленные движения которых представляются разложениями вида (48):

$$f_i = F_i(\tau, x, y) + \varsigma F_{i1}(\tau, x, y) + \ldots,$$

$$\Psi_i = \varsigma H_i(\tau, x, y) + \varsigma^2 H_{i2}(\tau, x, y) + \ldots\ (i = 1,2),$$

$\varsigma = \sqrt{\varepsilon}$ и описываются уравнениями:

$$\varepsilon\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\left[\left(\frac{\rho_{12}}{h_{12}} + 1\right)F_1 - F_2\right] + \Delta_1\hat{G}_1[f_1, f_2] = 0; \qquad (59)$$

$$\varepsilon\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\left[\left(\frac{1}{h_{32}} + \rho_{32}\right)F_2 - \rho_{32}F_1\right] + \Delta_1\hat{G}_2[f_1, f_2] = 0. \qquad (60)$$

Характерные особенности этой системы можно выявить на примере плоских локализированных бегущих волн вида

$$F_i = A_i\mathrm{ch}^{-2}(b\xi).\ \ \xi = x - V\tau.\ \ (i = 1, 2). \qquad (61)$$

В этом случае неизвестные параметры определяются следующей системой четырех уравнений:

$$\delta_1 A_1 - \chi_2 A_2 + 4b^2(\zeta_{11}A_1 - \zeta_{12}A_2) = 0,$$

$$\delta_2 A_2 - \chi_1 A_1 + 4b^2(\zeta_{22}A_2 - \zeta_{21}A_1) = 0,$$

$$\kappa_1(\sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2)^2 + 6b^2(\zeta_{11}A_1 - \zeta_{12}A_2) = 0,$$

$$\kappa_2(\sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2)^2 + 6b^2(\zeta_{22}A_2 - \zeta_{21}A_1) = 0,$$

где коэффициенты δ_i, χ_i, ζ_{ij}, κ_i, σ_i $(i, j = 1, 2)$ определяются параметрами задачи, причем от скорости V зависят (линейно) только коэффициенты δ_i, χ_i.

Опишем кратко методику решения этой системы. Из последних двух уравнений находим

связь между амплитудами A_1, A_2 в виде $A_1 = (p_2/p_1)A_2$, $p_1 = \kappa_2\zeta_{11} + \kappa_1\zeta_{21}$, $p_2 = \kappa_1\zeta_{22} + \kappa_2\zeta_{12}$, а первые два уравнения дают два выражения для параметра b:

$$b^2 = \frac{\delta_1 p_2 - \chi_2 p_1}{4(\zeta_{11}p_2 - \zeta_{12}p_1)} = \frac{\delta_2 p_1 - \chi_1 p_2}{4(\zeta_{22}p_1 - \zeta_{21}p_2)}.$$

Правое равенство однозначно определяет скорость V, а левое – параметр b. Наконец, из последних уравнений находим амплитуды A_1, A_2. Отметим характерные особенности уединенных бегущих волн.

1) В трехслойных жидкостях с двумя свободными поверхностями уединенные волны имеют фиксированную скорость движения, тогда как в двухслойных жидкостях скорость уединенной волны может быть произвольной. 2) Амплитуды A_1, A_2 и линейные размеры, определяемые параметром b, зависят как от скорости волны, так и от напряженностей внешних полей. 3) Уединенные волны спарены, то есть координаты максимумов деформаций поверхностей одинаковы.

Конкретные зависимости форм уединенных волн и их свойства рассмотрим ниже в различных предельных случаях.

4.6. Многослойные жидкости типа «диэлектрик – идеальный проводник»

Рассмотрим другие предельные случаи, когда одна или две жидкости являются идеальными проводниками, а оставшиеся – идеальными диэлектриками. Так как в реальных диэлектрических жидкостях всегда имеются заряды, то рассматриваемые приближения соответствуют случаям, когда релаксация зарядов в одной из жидкостей (идеальный проводник) происходит значительно быстрее, чем в другой (идеальный диэлектрик). Отметим, что во всех предельных переходах уравнения (54), (55) не изменяются, тогда как уравнения (56), (57) примут другой вид.

1. Верхняя и нижняя жидкости – идеальные проводники, средняя – идеальный диэлектрик. Этот случай соответствует предельному переходу $\varepsilon_1 \to \infty$, $\varepsilon_3 \to \infty$, так что в уравнениях (56), (57) изменятся только операторы $\hat{G}_1[f_1, f_2]$, $\hat{G}_2[f_1, f_2]$:

$$\begin{gathered}\hat{G}_1[f_1, f_2] = \langle\rho\rangle_1 f_1 + W_1(f_1 - f_2) - \\ -\varepsilon(3/2)\varepsilon_2 W_1(f_1 - f_2)^2 + \\ +\mu^2\Delta_1\left[\gamma_1 f_1 - W_1/3\left(f_1 + f_2/2\right)\right];\end{gathered} \tag{62}$$

$$\begin{gathered}\hat{G}_2[f_1, f_2] = \langle\rho\rangle_2 f_2 + W_2(f_2 - f_1) + \\ +\varepsilon(3/2)\varepsilon_2 W_2(f_1 - f_2)^2 + \\ +\mu^2\Delta_1\left[\gamma_2 f_2 - W_2/3\left(f_2 + f_1/2\right)\right];\end{gathered} \tag{63}$$

$$W_1 = \frac{\varepsilon_2\varepsilon_o E_o^2}{\rho_2 g h_2},\ W_2 = \frac{\varepsilon_2\varepsilon_o E_o^2}{\rho_3 g h_2},\quad E_o = \frac{U}{h_2},$$

$$\gamma_1 = \frac{\alpha_1}{\rho_2 g h_2^2},\ \gamma_2 = \frac{\alpha_2}{\rho_3 g h_2^2}.$$

Подставляя (62), (63) в уравнения (59), (60), получаем систему уравнений, описывающую стационарные медленно движущиеся нелинейные формы поверхностей. Анализ плоских уединенных волн вида (61) проведем для $\alpha_1 = \alpha_2$, когда получаются обозримые выражения. В этом случае деформация поверхностей имеет вид спаренных антисимметричных лунок или бугорков $A_1 = -A_2$, так что V, A_1, b выражаются как

$$c = \sqrt{\frac{\rho_1 + \rho_3 - 2\rho_2}{\varepsilon(\rho_3/h_{32} - \rho_1/h_{12})}},\ A_1 = \frac{W - W_* + \varepsilon\delta_o V^2}{2\varepsilon\varepsilon_2 W},$$

$$\frac{1}{b} = \sqrt{\frac{2\mu^2(W_1 - 6\gamma_1)}{3(W - W_* + \varepsilon\delta_o V^2)}}, \tag{64}$$

где $W = 2W_1$, $W_* = 1 - \rho_{12}$, $\delta_o = 2 + \rho_{12}/h_{12}$.

В докритической области $W < W_* - \varepsilon\delta_o c^2$ и $W_1 < 6\gamma_1$ спаренная деформация имеет форму, изображенную на рис. 8а. Причем с ростом поля (параметра W) амплитуда деформаций уменьшается, а линейный размер $l_E = 1/b$ увеличивается, так что на границе устойчивости $W = W_* - \varepsilon\delta_o V^2$ деформация исчезает. В закритической области $W > W_* - \varepsilon\delta_o V^2$ и $W_1 > 6\gamma_1$ деформация имеет форму, показанную на рис. 8б. Увеличение напряженности поля приводит к медленному росту амплитуды деформации, тогда как линейный размер слабо изменяется. Наконец, при выполнении условия $\rho_1 + \rho_3 = 2\rho_2$ спаренная деформация неподвижна и ее параметры определяются соотношениями (64), в которых $V = 0$.

2. Нижняя жидкость – идеальный проводник, средняя и верхняя – идеальные диэлектрики. Устремляя $\varepsilon_3 \to \infty$, получаем систему (54)–(57), в которой:

$$\begin{gathered}\hat{G}_1[f_1, f_2] = \langle\rho\rangle_1 f_1 + \frac{Q_1\varepsilon_{21}}{\varepsilon_1}\left(\varepsilon_{21}f_1 + \varepsilon_1 f_2\right) + \\ +\varepsilon\frac{3Q_1\varepsilon_{21}}{2(1+\beta_1)h_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2}\left(\varepsilon_{21}f_1 + \varepsilon_1 f\right)^2 + \\ +\mu^2\Delta_1\left[\gamma_1 f_1 - \frac{Q_1\varepsilon_{21}}{3(1+\beta_1)\varepsilon_1}\left(\varepsilon_2\varepsilon_{21}w_{11}f_1 + \varepsilon_1 w_{12}f_2\right)\right];\end{gathered} \tag{65}$$

$$\begin{gathered}\hat{G}_2[f_1, f_2] = \langle\rho\rangle_2 f_2 + Q_2\left(\varepsilon_{21}f_1 + \varepsilon_1 f_2\right) + \\ +\varepsilon\frac{3Q_2}{2(1+\beta_1)h_{12}\varepsilon_2}\left(\varepsilon_{21}f_1 + \varepsilon_1 f_2\right)^2 + \\ +\mu^2\Delta_1\left[\gamma_2 f_2 - \frac{Q_2}{3(1+\beta_1)}\left(\varepsilon_2 w_{22}f_2 + \varepsilon_{21}w_{12}f_1\right)\right].\end{gathered} \tag{66}$$

(а) (б)

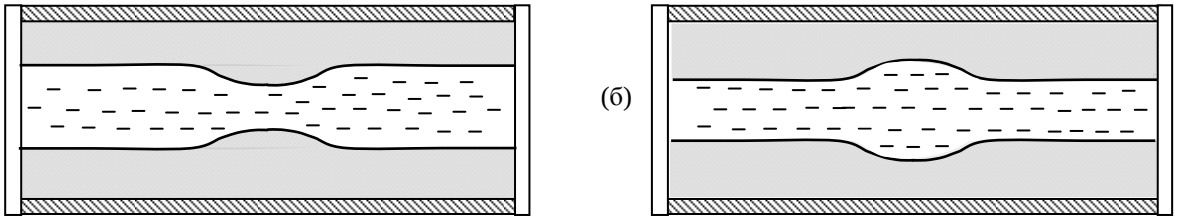


Рис. 8. Формы спаренных лунок: докритическая (а); закритическая области (б).

Здесь введены следующие обозначения:

$$Q_1 = \frac{W_1}{(1+\beta_1)h_\varepsilon^2 h_{12}},\ Q_1 = \frac{W_2}{(1+\beta_1)h_\varepsilon^2 h_{12}},\ h_\varepsilon = 1 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} h_{12},$$

$$w_{11} = \left(\beta_1 + h_{12}^2\right)/\varepsilon_2,\ w_{12} = h_{32}^2 - 3/2 - \beta_2/2,$$

$$w_{22} = h_{12}\left(\beta_1(h_{32}^2 + \beta_1 + 3) + 3\right).$$

Остальные обозначения определяются согласно (58). Можно показать, что локализированные деформации обладают различным формами, в частности, могут быть как симметричными, так и несимметричными.

3. Средняя жидкость – идеальный проводник, верхняя и нижняя – идеальные диэлектрики. Этот предельный случай соответствует условию $\varepsilon_2 \to \infty$, однако выражения для операторов $\hat{G}_1[f_1, f_2]$, $\hat{G}_2[f_1, f_2]$ нельзя получить формальным переходом $\varepsilon_2 \to \infty$, так как при выводе (65) использовалось условие конечности ε_2. Непосредственные вычисления дают:

$$\hat{G}_1[f_1, f_2] = \langle\rho\rangle_1 f_1 + G_1 f_1 + \\ + \varepsilon \frac{3G_1}{2h_{12}} f_1^2 + \mu^2 \Delta_1 \left(\gamma_1 f_1 - \frac{G_1 h_{12}^2}{3} f_1\right), \tag{67}$$

$$\hat{G}_1[f_1, f_2] = \langle\rho\rangle_2 f_2 + G_2 f_2 - \\ - \varepsilon \frac{3G_2}{2h_{32}} f_2^2 + \mu^2 \Delta_1 \left(\gamma_2 f_2 - \frac{G_2 h_{32}^2}{3} f_2\right), \tag{68}$$

$$G_1 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_o E_{10}^2}{\rho_2 g h_1},\ E_{10} = \frac{U}{h_1},\ G_2 = \frac{\varepsilon_3 \varepsilon_o E_{30}^2}{\rho_3 g h_3},\ E_{30} = \frac{U}{h_3}.$$

Обратим внимание на разные знаки перед нелинейными членами в уравнениях (67), (68). Это приводит к тому, что в закритической области $G_1 > G_{1*} = 1 - \rho_{12}$, $G_2 > G_{2*} = 1 - \rho_{23}$ стационарные локализированные образования имеют прогиб в сторону идеального проводника так, как указано на рис. 8а. Причем их положения могут быть произвольными на поверхностях. Однако движущиеся деформации – только спаренные, причем, как было отмечено выше, скорость их движения фиксирована.

4.6.1. ЭГД-эффект «мертвой воды»

Когда верхняя поверхность имеет поверхностный заряд, то возникает так называемый электрогидродинамический (ЭГД) эффект «мертвой воды», который был исследован в линейном приближении в работе [6]. Суть этого эффекта заключается в том, что на верхней поверхности развиваются длинноволновые возмущения (иллюзия «штиля»), а на нижней – интенсивные колебания в коротковолновой области. С физической точки зрения этот эффект можно объяснить тем, что электрическое поле, действуя на поверхностный заряд, подавляет возмущения в верхней поверхности в докритической области. При этом на ней наиболее интенсивно развиваются длинноволновые возмущения. Нижняя же поверхность жидкости не заряжена, поэтому ее колебания обусловлены в основном гравитационными волнами. Оба этих явления и объясняют вышеуказанный эффект «мертвой воды». Ясно, что его исследование в нелинейной постановке при наличии поверхностного заряда на верхней поверхности вызывает не только теоретический, но и прикладной интерес.

Линейный анализ. Основные закономерности развития неустойчивости рассматриваемой системы можно выявить, исследуя линейную задачу относительно нормальных возмущений вида (15). В этом случае для амплитуд отклонений поверхностей f_{10}, f_{20} получаем следующую линейную однородную систему (размерные переменные):

$$\left(\omega^2 - \omega_1^2(k)\right) f_{10} - \omega^2 \xi_1 f_{20} = 0,$$

$$\left(\omega^2 - \omega_2^2(k)\right) f_{20} - \omega^2 \xi_2 f_{10} = 0, \tag{69}$$

$$\omega_1^2(k) = kD_1(k)/H_{12}(k),\ \omega_2^2(k) = kD_2(k)/H_{23}(k),$$

$$D_1(k) = \alpha_1 k^2 + (\rho_2 - \rho_1)g - \varepsilon_1 \varepsilon_0 E_o^2 k \operatorname{cth}(kh_1),$$

$$D_2(k) = \alpha_2 k^2 + (\rho_3 - \rho_2)g,$$

$$H_{12}(k) = \rho_1 \operatorname{cth}(kh_1) + \rho_2 \operatorname{cth}(kh_2),$$

$$H_{23}(k) = \rho_2 \operatorname{cth}(kh_2) + \rho_3 \operatorname{cth}(kh_3),$$

$$\xi_1 = \frac{\rho_2}{\operatorname{sh}(kh_2) H_{12}(k)},\ \xi_2 = \frac{\rho_2}{\operatorname{sh}(kh_2) H_{23}(k)}.$$

Из (69) видно, что при $\xi_1 << 1$, $\xi_2 << 1$ поверхности не взаимодействуют и колеблются с частотами $\omega_1(k)$, $\omega_2(k)$. Поэтому величины ξ_1, ξ_2 можно назвать параметрами взаимодействия.

С ростом напряженности поля частота колебаний заряженной поверхности уменьшается.

Таким образом, в окрестности критической напряженности $E_o \sim E_*$ будет $\omega_1(k) \cong 0$. В этом случае амплитуды колебаний связаны соотношением $f_{10} = \xi_1 f_{20}$, при этом частота колебаний выражается как $\omega = \omega_* = \omega_2(k)/\sqrt{1-\xi_1\xi_2}$. Нетрудно проверить, что $1 - \xi_1\xi_2 > 0$, поэтому частота ω_* имеет смысл при любых значениях параметров. Если выполняются условия $\omega_1(k) << \omega_*$, $\omega_1(k) << \xi_1 << 1$, то амплитуда колебаний нижней поверхности будет значительно больше амплитуды колебаний верхней поверхности $f_{10}/f_{20} = \xi_1 << 1$, что создает электрогидродинамический аналог эффекта «мертвой воды». Можно предположить, что подобный эффект может иметь место в грозовую погоду в прибрежных морях, где имеется расслоение соленых и пресных вод.

Нелинейный анализ. Будем считать, что верхняя область Ω_1 заполнена газом ($\rho_{12} << 1$), а жидкости в средней и нижней областях Ω_2, Ω_3 являются идеальными проводниками ($\varepsilon_2 = \varepsilon_3 >> \varepsilon_1$). Система нелинейных уравнений в этом случае следует из (54)–(57) при $\rho_{12} = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 \to\infty$, причем первые два уравнения (54), (55) не изменяются, а уравнения (56), (57) примут вид:

$$\frac{\partial\Psi_1}{\partial t} + c_1^2 f_1 + \frac{\varepsilon}{2}\left|\nabla_1\Psi_1\right|^2 - \frac{3}{2}\varepsilon\frac{W}{h_{12}} f_1^2 + \\ +\mu^2\left(\frac{1}{3}W_2 - \gamma_1\right)\Delta_1 f_1 = C_1(t); \tag{70}$$

$$\rho\frac{\partial\Psi_2}{\partial t} - \frac{\partial\Psi_1}{\partial t} + c_2^2 f_2 + \frac{\varepsilon}{2}\left(\rho\left|\nabla_1\Psi_2\right|^2 - \left|\nabla_1\Psi_1\right|^2\right) + \\ -\mu^2\Delta_1\left(h\frac{\partial\Psi_2}{\partial t} + \frac{1}{2}\frac{\partial\Psi_1}{\partial t} - \gamma_2 f_2\right) = C_2(t); \tag{71}$$

$$\rho = \frac{\rho_3}{\rho_2},\ h = \frac{h_3}{h_2},\ W_2 = Wh_{12}^2,\ W = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_o E_o^2}{\rho_2 g h_1},\ E_o = \frac{U}{h_1},$$

$$\gamma_1 = \frac{\alpha_1}{\rho_2 g h_2^2},\ \gamma_2 = \frac{\alpha_2}{\rho_2 g h_2^2}.$$

Здесь $c_1 = \sqrt{1-W}$, $c_2 = \sqrt{\rho-1}$ – безразмерные фазовые скорости распространения линейных волн на верхней и нижней поверхностях при отсутствии их взаимодействия.

В докритической области $W < 1$ при $1 - W >> \varepsilon$ и в плоском случае эту систему можно записать в виде (39), где $\vec{u} = \left[f_1, V_1, f_2, V_2\right]'$, $V_i = \partial\Psi_i/\partial x$ $(i = 1, 2)$, $A_i = \left\|a_{nm}^i\right\|$, $i = 0, 1$, $D = \left\|d_{nm}\right\|$ (штрих в индексе обозначает операцию транспонирования), а ненулевые компоненты 4-рядных матриц выражаются как:

$$a_{12}^o = 1,\ a_{14}^o = a_{34}^o = h,$$

$$a_{21}^o = c_1^2,\ a_{41}^o = c_1^2/\rho,\ a_{43}^o = c_2^2/\rho, \tag{72}$$

$$a_{11}^1 = V_1,\ a_{12}^1 = f_1 - f_2,\ a_{13}^1 = V_1 - V_2,\ a_{14}^1 = f_2,$$

$$a_{21}^1 = \rho a_{41}^1 = -3[W/(\rho h_{12})]f_1,$$

$$a_{22}^1 = V_1,\ a_{33}^1 = a_{44}^1 = V_2,\ a_{34}^1 = f_2,$$

$$d_{12} = 1/3,\ d_{14} = h\left(1/2 + h^2/3\right),$$

$$d_{21} = W_2/3 - \gamma_1,\ d_{34} = h^3/2,$$

$$d_{41} = \left(W_2/3 - \gamma_1 - c_1^2/2\right)/\rho,\ d_{43} = -\left(hc_2^2 + \gamma_2\right)/\rho.$$

Собственные значения λ и вектора матрицы A_o выражаются в виде:

$$\lambda_i = \sqrt{x_i}\ (i = 1, 2),$$

$$x_1 = 0,5\left(b + \sqrt{b^2 - 4c}\right),\ x_2 = 0,5\left(b - \sqrt{b^2 - 4c}\right), \tag{73}$$

$$b = c_1^2(1 + h/\rho) + hc_2^2/\rho,\ c = hc_1^2c_2^2/\rho,\ \vec{r}' = (r_1, r_2, r_3, l),$$

$$r_1 = \frac{\rho}{c_1^2\lambda}\left(\lambda^2 - \frac{c_2^2 h}{\rho}\right),\ r_2 = \frac{\rho}{\lambda^2}\left(\lambda^2 - \frac{c_2^2 h}{\rho}\right),\ r_3 = \frac{h}{\lambda}.$$

Применяя процедуру приближенного решения уравнения (39), получаем уравнение типа КдВ в виде (44), в котором:

$$c_o = \lambda,\ \xi_1 = \frac{A_{10}\vec{r}\cdot\vec{r}'}{\vec{r}\cdot\vec{r}'},\ \xi_2 = \frac{D\vec{r}\cdot\vec{r}'}{\vec{r}\cdot\vec{r}'}, \tag{74}$$

где $A_{10} = \left\|a_{nm}\right\|$, причем ненулевые компоненты a_{nm} матрицы A_{10} выражаются как $a_{11} = r_4$, $a_{12} = r_1 - r_3$, $a_{13} = 1 - r_2$, $a_{14} = r_3$, $a_{21} = \rho a_{41} = -3[W/(\rho h_{12})]r_1$, $a_{22} = r_2$, $a_{33} = a_{44} = 1$, $a_{34} = r_3$.

Выражения (74) показывают, что в общем случае существуют два типа нелинейных бегущих волн, распространяющихся со скоростями λ_1, λ_2. В силу многопараметричности задачи естественно рассмотреть характерные особенности нелинейных волн в различных предельных случаях.

При близких плотностях жидкостей будет выполняться $c_2 = \sqrt{\rho - 1} << 1$. В этом случае $\lambda_1 = c_1\sqrt{1+\xi}$, $\lambda_2 = c_2\sqrt{\xi/(1+\xi)}$, где $\xi = h/\rho = h_3\rho_2/(h_2\rho_3)$. Отсюда видно, что первая волна быстрая $\lambda_1 \sim 1$, вторая – медленная $\lambda_2 << 1$.

В случае быстрой волны компоненты собственного вектора $\vec{r} = \left[r_1, r_2, r_3, 1\right]'$ матрицы A_o выражаются как $r_1 = \rho\lambda_1/c_1^2$, $r_2 = \rho$, $r_3 = h/\lambda_1$. Закономерности нелинейных колебаний верхней и нижней поверхностей определяются отношением их амплитуд $r_1/r_3 = (1 + \xi)/\xi$. Следовательно, нижняя поверхность деформируется сильней, чем верхняя, причем при $\rho > 1$ амплитуда скоро-

сти течения верхней жидкости $V_2 = \rho$ больше скорости течения нижней $V_1 = 1$, а при $\rho < 1$ – наоборот. Однако последний случай маловероятен из-за неустойчивости нижней поверхности.

Для медленной волны имеем $r_1 = -\rho\xi\lambda_2 / c_1^2$, $r_2 = -h$, $r_3 = h\sqrt{(1+\xi)/\xi} / c_2$. В этом случае нижняя поверхность деформируется сильнее, чем при быстрой волне $r_1/r_3 \cong c_2^2 << 1$. Причем деформации поверхностей раздела и скорости течений имеют разные знаки (находятся в «противофазе»), а при $h << 1$ скорость течения верхней жидкости значительно меньше скорости течения нижней, что соответствует нелинейному аналогу эффекта «мертвой воды».

Рассмотрим теперь нелинейные эффекты в критической области $1 - W \sim \varepsilon$. В этом случае систему (59), (60) можно записать в виде:

$$\partial^2 F_1 / \partial\tau^2 = \Delta_1\left((1+\xi)\widehat{\Omega}_1[F_1] - \xi\widehat{\Omega}_2[F_2]\right),$$
$$\partial^2 F_1 / \partial\tau^2 = \xi\Delta_1\left(\widehat{\Omega}_1[F_1] - \widehat{\Omega}_2[F_2]\right); \qquad (75)$$
$$\widehat{\Omega}_1[F_1] = \chi_{10}\Delta_1 F_1 + \chi_{11}F_1 - \chi_{12}F_1^2,$$
$$\widehat{\Omega}_2[F_2] = \chi_{20}\Delta_1 F_2 - \chi_{21}F_2,$$
$$\chi_{10} = \frac{\mu^2}{\varepsilon}\left(\frac{1}{3}W - \gamma_1\right)h_{12}, \quad \chi_{11} = \frac{1-W}{\varepsilon}, \quad \chi_{12} = \frac{3W}{2h_{12}},$$
$$\chi_{20} = \frac{\mu^2}{\varepsilon}\gamma_2, \chi_{21} = \frac{\rho-1}{\varepsilon}, \xi = \frac{h}{\rho} = \frac{h_3\rho_2}{h_2\rho_3}.$$

Здесь, как и в (69), ξ – параметр взаимодействия между поверхностями.

Вычисления показывают, что нелинейная система (75) не содержит решений типа уединенных бегущих волн в виде стационарных, пульсирующих и бегущих лунок, валов или канавок. Это обусловлено отсутствием нелинейного члена в операторе $\widehat{\Omega}_2[F_2]$.

5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИИ

При любом приближенном анализе возникает естественный вопрос о близости решений точных уравнений к решениям приближенных уравнений. И вообще, может быть, решения приближенных уравнений являются свойствами приближений, а не свойствами точных уравнений? Применительно к гидродинамическим солитонам впервые ответ на этот вопрос дан в работе [22], где методами теории функций комплексного переменного доказано существование уединенных волн типа КдВ в точной постановке. В то же время в плоских задачах существует математическая аналогия между задачами гидродинамики и электростатики, например в задачах фильтрации жидкости в пористых средах. Подобная аналогия существует и в плоских задачах течений идеальной жидкости со свободной поверхностью, и стационарной электростатической задаче о форме заряженной свободной поверхности идеально проводящей жидкости [23]. Отсюда можно сделать вывод, что, как и в гидродинамическом случае, стационарные деформации заряженной поверхности в виде лунок, канавок и т.д. описываются решениями точных уравнений, а не следствиями приближений. Существует еще одна аналогия, на которую следует обратить внимание. Наблюдения показывают, что локализированные деформации свободной поверхности, во-первых, инициируются потенциалами внешних полей и, во-вторых, ведут себя подобно частицам. Причем локализированные деформации на одной свободной поверхности могут двигаться с произвольными скоростями, испытывая продольное сжатие, а спаренные деформации на двух свободных поверхностях имеют фиксированную скорость. Оказывается, что подобное поведение можно описать математически, представляя функцию прогиба F в нелинейном уравнении (49) в виде произведения двух функций, одна из которых описывает форму локальной деформации, а вторая – ее движение. Причем свободное движение описывается парой уравнений, которые можно свести к одному, по форме совпадающему с уравнением Шредингера. Ниже подробнее рассмотрим вышеизложенные вопросы.

5.1. Гидродинамическая аналогия

В плоском случае задача о движении бегущей локализированной нелинейной волны в геометрии рис. 1а (верхняя область – газ) в системе координат, двигающейся поступательно со скоростью волны, в терминах функции тока $V_x = \partial\psi/\partial y$, $V_y = -\partial\psi/\partial x$ записывается как:

$$\Omega_2 : \Delta\psi = 0;$$
$$S : 2\alpha H_1 + \rho g f_1 + \frac{\rho}{2}\left|\nabla_1\psi\right|^2 = C_1,$$
$$\psi = C_2;\ S_2 : \psi = C_3. \qquad (76)$$

где α, H_1 – коэффициент поверхностного натяжения и средняя кривизна поверхности и C_1, C_2, C_3 – константы.

В то же время электростатическая задача определяется соотношениями:

$$\Omega_1 : \Delta\Phi = 0;\ \ S : 2\alpha H_2 + \rho g f_2 - \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{2}\left|\nabla\Phi\right|^2 = C_1,$$
$$\Phi = U;\ S_2 : \Phi = 0. \qquad (77)$$

После замены $f_2 = -f_1$, с учетом правил знаков для средней кривизны, получим $H_2 = -H_1 = -\left[\, f_{1x} / (1 + f_{1x}^2)\right]_x$, и задачи (76), (77) с точностью до обозначений совпадают. Это озна-

чает, что если в гидродинамическом случае уединенная волна имеет форму вала, то в электростатическом случае – форму уединенной канавки.

5.2. Квантово-механическая аналогия

Построим приближенное решение медленно движущихся нелинейных уединенных форм в критической области $W_* - W \sim \varepsilon$ поверхности раздела двух поляризующихся жидкостей. Произведем замену переменных в системе уравнений (31)–(33) в виде (48). Тогда, опуская малые члены порядка ε, μ^2, получим:

$$F_\tau + \Delta_1 H = 0;$$
$$H_\tau - \delta^2 \Delta_1 F + \chi_1 F + \chi_2 F^2 + C(\tau) = 0, \quad (78)$$

где $\delta^2 = (\mu^2/\delta_o\varepsilon)(\gamma - W\beta_3/3)$; χ_1, χ_2 определены в (49).

Из системы (78) следует нелинейное уравнение (49). Однако систему (78) при определенных значениях параметров можно преобразовать в уравнение Шредингера следующим образом. Прежде всего отметим, что с изменением внешнего поля (величины W) параметр χ изменяет знак. Как показано в подразделе 4.3 (см. также эксперименты [21]), знак χ существенно изменяет форму нелинейных образований: в закритической области $W > W_*$; при $\chi > 0$ локализированные деформации имеют форму бугорков, а при $\chi < 0$ – лунок. При $\chi = 0$ никаких локализированных образований не появляется. Таким образом, с увеличением внешнего поля наблюдается своеобразный «фазовый переход» в формах локализированных образований. Будем считать $\gamma > W\beta_3/3$, так что $\delta > 0$. В окрестности подобного «фазового перехода» можно считать $\varepsilon << \delta << 1$. Тогда старшая производная во втором уравнении (78) содержит малый параметр δ^2, что свидетельствует о наличии быстро изменяющегося решения, которое будем называть «частицей». Используя это замечание, сделаем замену $\vec{r}_1 = \vec{r}_o + \vec{r}'$, где вектор $\vec{r}_o = \vec{r}_o(\tau)$ определяет положение частицы, и будем искать приближенное решение системы (78) в виде:

$$F = F_1(\tau, \vec{r}_1)[u_o + u(\tau, \vec{r}_o, \vec{\rho})],$$
$$H = H_1(\tau, \vec{r}_1)[h_o + h(\tau, \vec{r}_o, \vec{\rho})], \quad (79)$$
$$\vec{r}_1 = (x, y), \ \vec{\rho} = \vec{r}'/\delta,$$

где u_o, h_o – константы, а неизвестные функции $u(\tau, \vec{r}_o, \vec{\rho})$, $h(\tau, \vec{r}_o, \vec{\rho})$ быстро убывают при $|\vec{r}_1| >> \delta$ ($|\vec{\rho}| >> 1$).

Подставляя эти выражения в (78) и выбирая произвольную константу в виде

$$C(\tau) = -(\chi_1 F_{10} u_o + \chi_2 F_{10}^2 u_o^2),$$

где $F_{10} \approx F_1(\tau, \vec{r}_o(\tau))$, $H_{10} = H_1(\tau, \vec{r}_o(\tau))$, для неизвестных функций получим следующие уравнения.

В области $|\vec{r}_1| \le \delta$:

$$F_{10}\Delta_{\vec{\rho}} u + (\chi_1 F_{10} + 2\chi_2 F_{10}^2 u_o)u + \chi_2 F_{10}^2 u^2 = 0,$$
$$H_{10}\Delta_{\vec{\rho}} h + F_{10\tau} u + F_{10} u_\tau = 0. \quad (80)$$

В области $|r_1| >> \delta$:

$$u_o F_{1\tau} + h_o \Delta_1 H_1 = 0, \ h_o H_{1\tau} - \delta^2 u_o \Delta_1 F_1 = 0. \quad (81)$$

В этих уравнениях опущены члены порядка $O(\delta)$.

Первое уравнение в (80) имеет такую же структуру, как и (46), с тем отличием, что коэффициенты уравнения зависят от времени. Пару уравнений (81) после замены $\psi_1 = u_o\delta F_1$, $\psi_2 = h_o H_1$ можно записать в виде уравнения Шредингера для свободной частицы:

$$i\psi_\tau = -\delta\Delta_1\psi = 0, \ \psi = \psi_1 + i\psi_2. \quad (82)$$

Сформулируем кратко итог вычислений.

1. Форма частиц описывается первым уравнением в (80).

2. Поступательное движение частиц вдоль оси x описывается решением $\psi = Ae^{i\xi}$, $\xi = x - \delta\tau$. В системе координат, двигающейся вместе с частицей, получаем $F_{10} \approx F_1(\xi)$, $H_{10} = H_1(\xi)$, где $\xi = \text{const}$. Отсюда следует, что при движении с постоянной скоростью с точностью $O(\delta)$ форма частицы не изменяется, причем $h = 0$.

3. Ускоренные или колебательные движения частицы изменяют ее форму.

4. В том случае, когда параметр δ не является малым, движение частицы описывается уравнением (49). В этом случае частицы испытывают продольное сжатие.

5. В трехслойных жидкостях частицы движутся с постоянными скоростями.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Подведем краткий итог проведенным исследованиям.

1. Предложена регулярная методика нелинейного анализа динамики поляризующихся либо заряженных свободных поверхностей в длинноволновом приближении, основанного на использовании преобразования Фурье (раздел 3).

2. Дополнена теория конусов Тейлора (подраздел 4.4).

3. Произведен анализ динамики трехслойных горизонтальных слоев в гравитационном поле как поляризующихся, так и заряженных поверх-

ностей раздела (подраздел 4.6). В частности, исследован нелинейный аналог ЭГД-эффекта «мертвой воды».

4. Выявлена математическая аналогия между локализированными деформациями свободных поверхностей с гидродинамическими солитонами и квантово-механическими микрочастицами (раздел 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шикин В.Б. *УФН*. 2011, **181**(120), 1241–1264.
2. Жакин А.И. *УФН*. 2013, **183**(2), 153–177.
3. Reneker D.H., Yarin A.L., E. Zussman E. and Xu H. *Adv Appl Mech*. 2007, **41**, 43–197.
4. Barrero F., Loscertales I.G. *Annu Rev Fluid Mech*. 2007, **39**, 89–106.
5. Сретенский Л.Н. *Теория волновых движений жидкости*. М.: Наука, 1977, 816 с.
6. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Федоров М.С. *ЖТФ*. 2010, **80**(7), 8–16.
7. Жакин А.И. Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1984, (3), 94–102.
8. Жакин А.И. *Магнитная гидродинамика*. 1983, (4), 41–48.
9. Лейбович С., Сидней А.Р. *Нелинейные волны*. Сборник статей. М.: Мир, 1977. С. 113–150.
10. Taylor G.J. *Proc Roy Soc*. London. 1969, A313, 453–475.
11. Mora J.F. *Annu Rev Fluid*. Mech. 2007, **39,** 217–243.
12. Gamero-Castan M. *J Fluid Mech*. 2008, **604**, 339–368.
13. Жакин А.И., Белов П.А. *ЭОМ*. 2013, **49**(2), 52–58.
14. Sugimoto T., Asano K., Higashiyama Y. *J Electrostatics*. 2001, **53**, 25–38.
15. Субботин А.В. *Письма в ЖЭТФ*. 2014, **100**(10), 741–746.
16. Ramos A., Castellanos A. *Phys Lett A*. 1994, **184**, 268–272.
17. Higuera F.J. *J Fluid Mech*. 2003, **484**, 303–327.
18. Higuera F.J. *J Fluid Mech*. 2004, **513,** 339–346.
19. Бейтмен Г., Эрдейи А. *Высшие трансцендентные функции. Гипергеометрическая функция. Функции Лежандра*. М.: Наука, 1973. 294 с.
20. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. *Специальные функции*. М.: Наука, 1984. 344 с.
21. Жакин А.И. *Сборник научных трудов V Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем»*. 14–17 сентября, Ставрополь, Россия, 2015. С. 86–93.
22. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. *Методы теории функций комплексного переменного*. М.: Наука, 1965. 716 с.
23. Жакин А.И. *Физика низких температур*. 1984, **10**(3), 237–248.

Поступила 19.10.15
После доработки 02.12.15

Summary

The paper presents the calculation method and main results of both theoretical and experimental investigations of the electric field influence on dielectric liquids with interfaces based on week nonlinear analyses. It is shown that the local and periodical deformations and nonlinear waves are formed on the interfaces. The influence of the electric intensity on interface is investigated.

Keywords: liquid dielectric, polarization, conductivity, nonlinear waves, soliton.

О нелинейной деформационной поправке к частотам осцилляций сильно заряженной капли в электростатическом подвесе

***А. И. Григорьев, Н. А. Петрушов, С. О. Ширяева**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль,150000, Россия, *e-mail: grig@uniyar.ac.ru*

В нелинейных асимптотических расчетах четвертого порядка по величине эксцентриситета (которым измерятся стационарная деформация заряженной капли во внешнем электростатическом поле) и первом порядке по безразмерной амплитуде ее осцилляций рассчитана частота сильно заряженной капли в слабом внешнем однородном электростатическом поле. Найдены деформационные поправки к частоте, связанные с изменением равновесной формы капли по сравнению со сферической. Поскольку площадь поверхности капли во внешнем поле увеличивается, то частота осцилляций капли уменьшается и деформационная поправка имеет один знак (отрицательный). При стремлении заряда капли к критическому (к предельному в смысле устойчивости по отношению к суперпозиции собственного и индуцированного зарядов) величина поправки по порядку величины становится сравнимой с самой частотой.

Ключевые слова: капля, заряд, электростатическое поле, частота, деформационная нелинейная поправка.

УДК 532.59:534.1

ВВЕДЕНИЕ

Подвесы различных типов с полным или частичным использованием компенсации веса капли противоположно ему направленной электростатической силой взаимодействия между собственным зарядом капли и внешним электростатическим полем широко используются в физике. Электростатический подвес применялся в опытах Милликена для определения заряда электрона [1], в экспериментах по проверке справедливости и закономерностей реализации критерия Рэлея неустойчивости сильно заряженной капли [2–9], в опытах по созданию высокочистых веществ и бесконтактному определению физико-химических свойств жидкостей [10], а также при исследовании искрового пробоя, воспламенения [11] мелких частиц (порошков). Во всех видах подвесов подвешенная капля находится в силовых полях, деформирующих каплю. Вопрос заключается в том, насколько бесконтактное подвешивание искажает частоту осцилляций капли?

Иначе говоря, суть обсуждающейся в данной работе проблемы сводится к тому, что деформированные во внешних полях (гравитационных, электрических, аэродинамических) заряженные капли имеют форму, отличную от сферической. В силу того, что весь математический анализ проводится в сферической системе координат (формально говоря, в силу особенностей техники счета), теоретическое рассмотрение усложняется необходимостью разложения искомых величин в окрестности сферы, по степеням отклонения от нее реальной формы капли. В итоге искомые величины (в частности, частота) получаются в виде таковых для заряженной сферической капли плюс малые поправки, обусловленные деформацией. Следует отметить, что в подобных расчетах появляются два малых параметра: безразмерная амплитуда осцилляций и безразмерное отклонение от сферы (см., например, [12–15]). С технической стороны математической процедуры поправки к частотам возникают в асимптотических расчетах третьего порядка малости [16]. Но когда в наличии имеются два малых параметра, то появляются варианты: различные комбинации произведения степеней малых параметров, обеспечивающих третий порядок малости. Если обозначить за ε отношение амплитуды осцилляций капли к исходному ее радиусу, а за β^2 – отношение максимальной деформации (в случае неоднородной по углам деформации) к радиусу, которые в известных пределах могут считаться малыми одного порядка, то можно предложить несколько вариантов получения третьей степени малого параметра. Например: ε^3, $\varepsilon^2 \cdot \beta^2$, $\varepsilon \cdot \beta^4$. Некоторые из предложенных вариантов уже рассматривались: в частности, в [17] рассмотрены первые два варианта из списка. В настоящей работе предлагается к исследованию поправка к частоте, квадратичная по величине деформации: β^4. A priori ясно, что она получается в расчетах первого порядка по ε, но пока не изучена в контексте сказанного.

© Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 38–44.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим каплю идеальной несжимаемой проводящей жидкости, несущую заряд Q и подвешенную в электростатическом подвесе, когда коллинеарные внешнее однородное электростатическое поле напряженностью $\vec{E}_0$ и гравитационное поле $\vec{g}$ удерживают ее в висячем положении. Предположим, что жидкость имеет плотность ρ и коэффициент межфазного натяжения σ. В отсутствие электростатического и гравитационного полей капля имеет сферическую форму с радиусом R. Примем плотность жидкости ρ, коэффициент поверхностного натяжения σ и радиус сферической (в отсутствие электростатического и гравитационного полей) формы капли R в качестве трех основных масштабов измерения физических величин. Перейдем к безразмерным переменным, в которых $\rho = \sigma = R = 1$. За всеми физическими величинами сохраним прежние обозначения.

Очевидно, что в коллинеарных полях $\vec{E}_0$ и $\vec{g}$ равновесная поверхность будет обладать осевой симметрией, ось симметрии направим вертикально вверх, параллельно $\vec{E}_0$, и будем искать форму равновесной поверхности капли в сферических координатах в наиболее общей осесимметричной форме в виде разложения по полиномам Лежандра:

$$r(\theta) = 1 + h(\theta) = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \eta_n P_n(\mu); \quad \mu \equiv \cos\theta;$$

η_n – коэффициенты.

Рассматривая малые виртуальные отклонения формы капли от сферической $h(\theta) << 1$ (расчеты [18] показывают, что искажение формы капли в вышеуказанных условиях действительно мало), введем малый параметр $\beta^2 \sim h(\theta) << 1$. Поскольку заряд не нарушает сферичности капли, то примем, что $Q \sim \beta^0$. Гравитационное и электростатическое поля должны обеспечивать неподвижность центра масс вне зависимости формы ее поверхности, поэтому $g \sim QE_0$. К искажению равновесной формы капли приводит компонента давления электростатического поля, зависящая от угла θ, отсюда следует, что $E_0^2 \sim \beta^2$, или $E_0 \sim \beta$. В итоге $E_0 \sim \beta << 1$. На основании сказанного выше для неподвижности центра масс получим $g \sim QE_0 \sim \varepsilon^{1/2} \sim \beta$. Взаимодействие гравитационного поля, заряда и электростатического поля с отклонением формы капли $h(\theta)$ будет приводить к появлению в соответствующих давлениях добавок, имеющих величину не ниже второго по β.

Согласно [18] форма равновесной капли с точностью до четвертого порядка по β в слабом электростатическом поле будет описываться следующим выражением:

$$r(\theta) = 1 + a_0^{(4)} P_0(\mu) + \left(a_2^{(2)} + a_2^{(4)}\right) P_2(\mu) + \\ + a_3^{(3)} P_3(\mu) + a_4^{(4)} P_4(\mu). \quad (1)$$

Верхние индексы, стоящие в скобках, обозначают порядок малости.

Коэффициенты $a_n^{(m)}$, выраженные через параметры Тейлора $w \equiv E_0^2/16\pi$ и Рэлея $W \equiv Q^2/16\pi$, с учетом условия неподвижности центра масс капли $g = 12\sqrt{Ww}$ [12, 14], определятся соотношениями:

$$a_2^{(2)} = \frac{3w}{1-W}; \quad a_3^{(3)} = \frac{108\sqrt{Ww^3}}{5(1-W)(5-4W)};$$

$$a_0^{(4)} = -\frac{9w^2}{5(1-W)^2};$$

$$a_2^{(4)} = \frac{9w^2\left(79 - 84W + 8W^2\right)}{7(1-W)^3(5-4W)};$$

$$a_4^{(4)} = \frac{54w^2\left(65 - 33W - 28W^2\right)}{35(1-W)^2(3-2W)(5-4W)}.$$

В размерной записи $W \equiv Q^2/16\pi\sigma R^3$ и $w \equiv E_0^2 R/16\pi\sigma$. Заряженная капля в отсутствие внешнего поля становится неустойчивой при $W \geq 1$ [19]; незаряженная капля претерпевает неустойчивость во внешнем электростатическом поле при $w \approx 2{,}92$ [20]. Из анализа формы равновесной капли следует, что малая стационарная деформация, обусловленная наличием внешних гравитационного и электростатического полей, пропорциональна квадрату эксцентриситета сфероидальной капли.

Как показано в [18], форму поверхности заряженной капли, находящейся во внешних гравитационном и слабом электростатическом полях, независимо от величины собственного заряда (но докритического, по Рэлею [19]) можно считать сфероидальной, описываемой выражением (1).

РАСЧЕТ ОСЦИЛЛЯЦИЙ КАПЛИ

Проведем расчет осцилляций сильно заряженной капли в слабом внешнем электростатическом поле, коллинеарном гравитационному полю, свободная поверхность которой описывается выражением (1). Пусть $\xi(\theta, t)$ – возмущение равновесной поверхности капли, происходящее из-за ее капиллярных осцилляций ($\max|\xi| \equiv \varepsilon$).

Математическая постановка задачи состоит из уравнения Эйлера, уравнения неразрывности и уравнения Максвелла:

$$\partial_t \vec{u}(\vec{r},t) + \left(\vec{u}(\vec{r},t),\nabla\right)\vec{u}(\vec{r},t) = -\nabla p_{in}(\vec{r},t) + \vec{g};$$
$$div\vec{u}(\vec{r},t) = 0;\ div\vec{E}(\vec{r},t) = 0;$$

где $\vec{u}(\vec{r},t)$ и $p_{in}(\vec{r},t)$ – поле скоростей и давления в капле, $\vec{E}(\vec{r},t)$ – напряженность электростатического поля в окрестности капли. Граничные условия имеют вид:

$$r \to \infty:\ \vec{E}(\vec{r},t) \to \vec{E}_0;$$
$$r \to 0:\ \vec{u}(\vec{r},t) \to 0;$$
$$r = 1 + h(\theta) + \xi(\theta,t):\ \frac{dF}{dt} = 0;$$
$$F \equiv r - 1 - h(\theta) - \xi(\theta,t);$$
$$\Phi(\vec{r},t) = \Phi_s;$$
$$p_E(\vec{r},t) + p_{in}(\vec{r},t) - p_0 - p_\sigma(\vec{r},t) = 0;$$
$$p_E = \frac{E_0^2}{8\pi};\quad p_\sigma = div\vec{n};\quad \vec{n} \equiv \frac{\nabla F}{|\nabla F|};$$
$$h(\theta) \equiv a_0^{(4)} P_0(\mu) + \left(a_2^{(2)} + a_2^{(4)}\right) P_2(\mu) +$$
$$+ a_3^{(3)} P_3(\mu) + a_4^{(4)} P_4(\mu).$$

Дополним задачу условиями сохранения объема и заряда, а также неподвижности центра масс:

$$\iiint_V dV = \frac{4}{3}\pi;$$
$$V \equiv \left\{0 \le r \le 1 + h(\theta) + \xi(\theta,t); 0 \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi\right\};$$
$$\iint_S \left(\vec{n},\vec{E}\right) dS = 4\pi Q;$$
$$S \equiv \left\{r = 1 + h(\theta) + \xi(\theta,t); 0 \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi\right\};$$
$$\iiint_V \vec{r} dV = 0.$$

Здесь $\Phi(\vec{r},t)$ – электростатический потенциал; Φ_S – постоянный потенциал поверхности капли.

Используя модель потенциального течения жидкости, перейдем от скорости к гидродинамическому потенциалу $\psi(\vec{r},t)$ и от напряженности к потенциалу электростатического поля:

$$\vec{u}(r,\theta,t) = \nabla\psi(r,\theta,t);\ \vec{E}(r,\theta,t) = -\nabla\Phi(r,\theta,t).$$

Задачу будем решать асимптотическим методом разложения по двум малым параметрам задачи β и ε. Так как равновесная форма вычислена с точностью до четвертого порядка малости по малому параметру $\beta \sim E_0$, то форму возмущений равновесной поверхности, а также поправки к гидродинамическому и электростатическому потенциалам будем искать, сохраняя слагаемые $\sim \varepsilon \cdot \beta^4$. Так как движение внутри капли обусловлено наличием возмущения $\xi(\theta,t)$ ее поверхности, то $\psi \sim \varepsilon$:

$$\xi(r,\theta,t) = \varepsilon\xi_1(r,\theta,t) + O\left(\varepsilon^2\right);$$
$$\psi(r,\theta,t) = \varepsilon\psi_1(r,\theta,t) + O\left(\varepsilon^2\right).$$

Электростатический потенциал представим в виде разложения:

$$\Phi(r,\theta,t) = \Phi_0(r,\theta) + \varepsilon\Phi_1(r,\theta,t) + O\left(\varepsilon^2\right);$$

где $\Phi_0(r,\theta)$ – электростатический потенциал в окрестности равновесной капли формы (1), $\Phi_1(r,\theta,t)$ – поправка к электростатическому потенциалу капли, возникающая в результате возмущения поверхности капиллярным волновым движением. Подставив разложение электростатического потенциала в задачу, разобьем ее на нулевой и первый порядки малости [21].

Задача нулевого по ε порядка малости описывает невозмущенную (равновесную) поверхность и является задачей на расчет электростатического поля в окрестности капли, поверхность которой описывается выражением (1):

$$\Delta\Phi_0(r,\theta) = 0;$$
$$r \to \infty:\ -\nabla\Phi_0(r,\theta) \to E_0\vec{e}_z;$$
$$r \to 1 + h(\theta):\ \Phi(r,\theta,t) = \Phi_s;$$
$$\iint_S \left(\vec{n},\nabla\Phi_0\right) dS = -4\pi Q;$$
$$S \equiv \left\{r = 1 + h(\theta); 0 \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi\right\}.$$

Потенциал электрического поля в окрестности капли с точностью до слагаемых $\sim \beta^4$ будет иметь вид:

$$\Phi_0(r,\theta) = \frac{4\sqrt{\pi W}}{r} + 4\sqrt{\pi w}\left(\frac{1}{r^2} - r\right)P_1(\mu) +$$
$$+ \frac{12w\sqrt{\pi W}}{r^3(1-W)}P_2(\mu) +$$
$$+ \frac{36\sqrt{\pi w^3}\left(2r^2(5-4W)P_1(\mu) + 15P_3(\mu)\right)}{5r^4(1-W)(5-4W)} +$$
$$+ \frac{36w^2\sqrt{\pi W}}{5r(1-W)^2} + \frac{108w^2\sqrt{\pi W}\left(201 - 272W + 76W^2\right)}{35r^3(1-W)^3(5-4W)}P_2(\mu) +$$

$$+\frac{216w^2\sqrt{\pi W}\left(227-285W+68W^2\right)}{835r^5(1-W)^2(3-2W)(5-4W)}P_4(\mu).$$

Выпишем линеаризованную по ε задачу первого порядка малости:

$$\Delta\Phi_1(r,\theta,t)=0;\quad \Delta\psi(r,\theta,t)=0;$$

$$r\to\infty:\ \Phi_1(r,\theta,t)\to 0;$$

$$r\to 0:\ \psi(r,\theta,t)\to 0;$$

а также граничные условия на свободной поверхности капли:

кинематическое:

$$r=1+h(\theta);$$

$$-\partial_t\xi(\theta,t)-\frac{\partial_\theta h(\theta)\partial_\theta\psi(r,\theta,t)}{r^2}+\partial_r\psi(r,\theta,t)=0. \quad (2)$$

условие эквипотенциальности:

$$\Phi_1(r,\theta,t)+\xi(\theta,t)\partial_r\Phi_0(r,\theta)=0. \quad (3)$$

динамическое:

$$-g\left(\xi(0,t)-\xi(\theta,t)\cos\theta\right)-\partial_t\psi(r,\theta,t)+$$
$$+r\partial_\theta\Phi_0(r,\theta)\partial_\theta\Phi_1(r,\theta,t)+$$
$$+r^3\partial_r\Phi_0(r,\theta)\partial_r\Phi_1(r,\theta,t)+$$
$$+\frac{\xi(\theta,t)}{4\pi r^3}\Big[-\left(\Phi_0(r,\theta)\right)^2+r\partial_\theta\Phi_0(r,\theta)\partial_{r,\theta}\Phi_0(r,\theta)+$$
$$+r^3\partial_r\Phi_0(r,\theta)\partial_{r,r}\Phi_0(r,\theta)\Big]+\frac{H(\theta,\xi)}{r^2\sqrt{r^2+\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^2}}=0;$$

$$H(\theta,\xi)\equiv\Big[\Big(2r^5+5r^3\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^2+2r^4\partial_{\theta,\theta}h(\theta)-r^2\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^2\partial_{\theta,\theta}h(\theta)+$$
$$+\left(2r^4\partial_\theta h(\theta)+3r^2\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^3+\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^5\right)\mathrm{ctg}\,\theta\Big)\xi(\theta,t)+$$
$$+\Big(r^3\left(r^2+\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^2\right)\mathrm{ctg}\,\theta-3r^2\left(\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^2+r\partial_{\theta,\theta}h(\theta)\right)\partial_\theta h(\theta)\Big)\partial_\theta\xi(\theta,t)+$$
$$+r^3\left(r^2+\left(\partial_\theta h(\theta)\right)^2\right)\partial_{\theta,\theta}\xi(\theta,t)\Big]. \quad (4)$$

Решения уравнений Лапласа, удовлетворяющие граничным условиям, условиям сохранения заряда и объема, а также неподвижности центра масс, имеют вид:

$$\Phi_1(r,\theta,t)=\sum_{n=2}^{\infty}r^{-(1+n)}A_n(t)P_n(\mu); \quad (5)$$

$$\psi(r,\theta,t)=\sum_{n=2}^{\infty}r^nB_n(t)P_n(\mu). \quad (6)$$

Исходя из уравнения эквипотенциальности (3), возмущение $\xi(\theta,\ t)$ поверхности следует искать в виде:

$$\xi(\theta,t)=\sum_{n=2}^{\infty}\alpha_n(t)P_n(\mu). \quad (7)$$

В выражениях (5)–(7) $A_n(t)$, $B_n(t)$ и $\alpha_n(t)$ – неизвестные функции от времени и других физико-химических параметров задачи; $P_n(\mu)$ – n-й осесимметричный полином Лежандра [22].

Проекты решений (5)–(7) подставим в уравнения (2)–(4). Перегруппируем слагаемые в уравнениях так, чтобы уравнения представляли собой сумму полиномов Лежандра с некими коэффициентами. Равенство нулю полученных уравнений можно удовлетворить, положив равными нулю коэффициенты при каждом полиноме Лежандра (в силу их ортогональности). Сохраним в коэффициентах при полиномах Лежандра слагаемые с точностью до ~ β^4.

Амплитуды гидродинамического и электростатического потенциалов будем искать в виде разложений по малому параметру β:

$$A_n(t)=\sum_{i=0}^{4}\beta^iA_n^{(i)}(t)+\mathrm{O}\left(\beta^5\right);$$

$$B_n(t)=\sum_{i=0}^{4}\beta^iB_n^{(i)}(t)+\mathrm{O}\left(\beta^5\right).$$

Из кинематического условия и условия эквипотенциальности выразим зависимость амплитуды $A_n^{(i)}(t)$ и $B_n^{(i)}(t)$ через $\alpha_n(t)$ и, подставив полученные соотношения в динамическое граничное условие, получим эволюционное уравнение для амплитуд мод осцилляций, имеющее вид:

$$\frac{\partial^2\alpha_n(t)}{\partial t^2}+\Omega_n^2\cdot\alpha_n(t)=N(t); \quad (8)$$

где $N(t)$ – функция неоднородности, в данном рассмотрении не приводится ввиду ее большой громоздкости и отсутствия необходимости.

Решение однородной части уравнения (8) имеет вид:

$$\alpha_n(t)=\chi_n\cos(\Omega_nt);$$

где Ω_n – частота n-й моды, которая включает в себя частоту осцилляций ω_n заряженной сферической капли в отсутствие гравитационного и электростатического полей и деформационную поправку $\Delta\omega_n$ к частоте ω_n, возникающую из-за наличия внешних гравитационного и электростатического полей:

$$\Omega_n=\omega_n+\beta^2\left(\Delta\omega_n\right);$$

$$\omega_n=\sqrt{n(n-1)(2+n-4W)}. \quad (9)$$

Если расписать все коэффициенты, входящие в определение Ω_n, в частности коэффициенты

Клебша-Гордана [22], то поправка $\Delta\omega_n$ примет вид:

$$\Delta\omega_n \equiv \frac{1}{2}\frac{\gamma_n(W)}{\omega_n} + \beta^2\left(\frac{1}{2}\frac{\nu_n(W)}{\omega_n} - \frac{1}{8}\frac{\gamma_n^2(W)}{\omega_n^3}\right); \quad (10)$$

$$\gamma_n(W) = \frac{n}{(3+2n)(2n+1)(2n-1)}$$
$$\Big(2 - 4W + n(7-8W) + n^2(17-8W) -$$
$$-3n^3(7-8W) - n^4(23-16W) - 2n^5\Big);$$

$$\nu_n(W) = \frac{n}{630(2n-1)^2(2n+1)^2(2n-3)(2n+3)^2(2n+5)(3-2W)(4W-5)} \times$$
$$\times\left(F_0 + nF_1 + n^2F_2 + n^3F_3 + n^4F_4 + n^5F_5 + n^6F_6 + n^7F_7 + n^8F_8 + n^9F_9 + n^{10}F_{10}\right);$$

где аналитические выражения для коэффициентов F_m не приводятся в силу их громоздкости, а также потому, что они приведены в [15].

Множитель $\Delta\omega_n$ при поправке $\beta^2\Delta\omega_n$ вычислен в первом порядке малости по амплитуде осцилляций и во втором порядке по величине стационарной деформации сферической капли (отклонение деформированной поверхности от сферы $\sim \beta^2$). Следует учесть, что

$$\beta \approx e = \frac{3\sqrt{w}}{\sqrt{1-W}}; \quad (11)$$

где e – эксцентриситет слабо сфероидальной капли [18]. В итоге Ω_n, а также $\Delta\omega_n$ будут функциями w. Параметры w и W связаны между собой условиями подвеса [14, 18]:

$$g = \frac{3QE_0}{4\pi R^3\rho}.$$

В безразмерном виде:

$$g = \frac{3}{4\pi}QE_0 = 12\sqrt{wW}. \quad (12)$$

АНАЛИЗ НЕЛИНЕЙНОЙ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ПОПРАВКИ К ЧАСТОТЕ

На рис. 1 над плоскостью значений W и w представлены поверхности $J_1 = \omega_n$ и $J_2 = -\Delta\omega_n$ в зависимости от величин параметров Рэлея W и Тейлора w для основной моды (n = 2) осцилляций капли в условиях электростатического подвеса. Соотношение (11) в контексте сказанного выше означает, что поверхность J_2 приведена на рис. 1 приближенно, при выполнении знака равенства между e и β в (11). Несложно видеть, что при приближении параметров W и w к критическим значениям деформационная поправка к частоте становится сравнима с самой частотой, чем отличается от поправки к частоте, связанной с конечностью амплитуды, которая $\sim \varepsilon^2$, и всегда мала.

На рис. 2а представлена зависимость частоты ω_n (жирная линия) и нелинейной деформационной поправки $\Delta\omega_n$ от параметра Рэлея для основной моды (n = 2) и при различных значениях радиуса капли. Не трудно заметить, что с увеличением радиуса капли деформационная поправка $\Delta\omega_n$ увеличивается по абсолютной величине. Так как поправка $\Delta\omega_n$ отрицательна, то частота осцилляций заряженной капли, находящейся во внешнем электростатическом поле, будет уменьшаться, что продемонстрировано на рис. 2б, где изображена зависимость частоты Ω_n от параметра Рэлея для основной моды (n = 2) при тех же условиях.

Качественно подобный вид имеют зависимости частоты от плотности жидкости и величины ее коэффициента поверхностного натяжения.

На рис. 3 представлена зависимость частоты Ω_n от параметра Рэлея для основной моды (n = 2) при R = 1 мм, σ = 73 dyne/см и различных значениях плотности вещества капли ρ = 1,1 г/см^3 (сплошная линия), ρ = 1 г/см^3 (пунктирная линия) и ρ = 0,9 г/см^3 (точечная линия). При увеличении плотности вещества капли деформационная поправка уменьшается, и, как видно из рисунка, это приводит к уменьшению частоты осцилляций заряженной капли, находящейся во внешнем электростатическом поле.

На рис. 4 представлена зависимость частоты Ω_n от параметра Рэлея для основной моды (n = 2) при ρ = 1 г/см^3, R = 1 мм и различных значениях коэффициента поверхностного натяжения вещества капли σ = 86 dyne/см (сплошная линия), σ = 73 dyne/см (пунктирная линия) и σ = 60 dyne/см (точечная линия). При увеличении коэффициента поверхностного натяжения деформационная поправка возрастает и, как видно из рисунка, увеличивается частота осцилляций заряженной капли, находящейся во внешнем электростатическом поле.

Как следует из проведенных расчетов, деформационные поправки к частотам осцилляций заряженной капли в электростатических подвесах могут достигать величин, сравнимых с самими частотами, что должно учитываться. Так, в бесконтактных способах измерения физико-химических свойств жидкостей, использующих электростатические подвесы (см., например, [10]), знание точных значений частоты осцилляций капли необходимо. Погрешность измерения, например величины коэффициента поверхност-

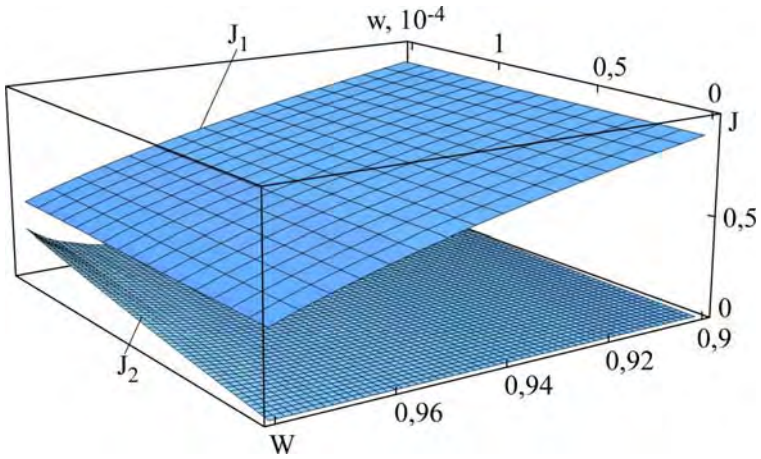


Рис. 1. Зависимости поверхностей $J_1 = \omega_2$ и $J_2 = -\Delta\omega_2$ от параметров Рэлея W и Тейлора w.

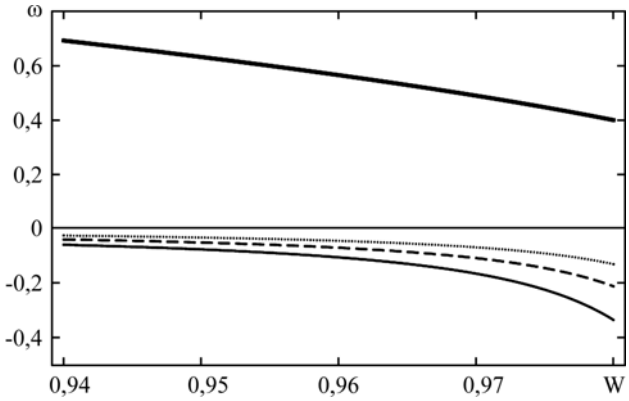


Рис. 2а. Зависимости ω_2 (жирная сплошная линия) и $\Delta\omega_2$ от параметра Рэлея W при ρ = 1 г/см^3, σ = 73 dyne/см и R = 1,1 мм (толстая сплошная линия), R = 1 мм (пунктирная линия) и R = 0,9 мм (точечная линия).

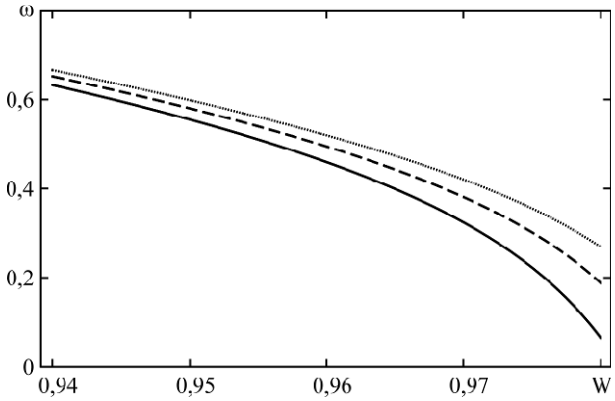


Рис. 2б. Зависимости Ω_2 от параметра Рэлея W при ρ = 1 г/см^3, σ = 73 dyne/см и R = 1,1 мм (тонкая сплошная линия), R = 1 мм (пунктирная линия) и R = 0,9 мм (точечная линия).

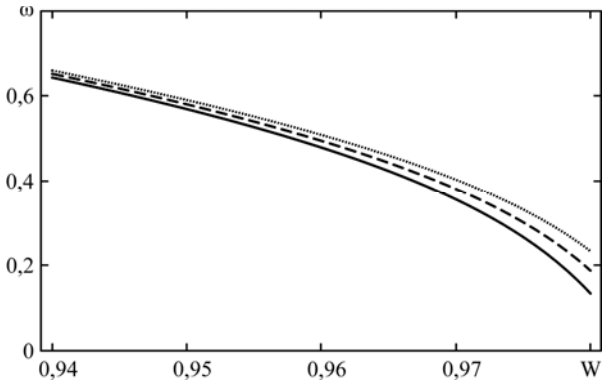


Рис. 3. Зависимости Ω_2 от параметра Рэлея W при R = 1 мм, σ = 73 dyne/см и ρ = 1,1 г/см^3 (сплошная линия), ρ = 1 г/см^3 (пунктирная линия) и ρ = 0,9 г/см^3 (точечная линия).

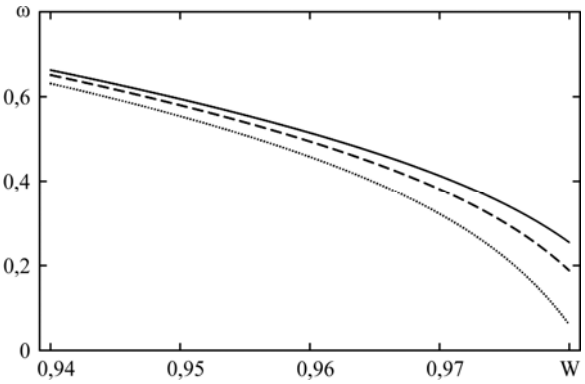


Рис. 4. Зависимости Ω_2 от параметра Рэлея W при R = 1 мм, ρ = 1 г/см^3 и σ = 86 dyne/см (сплошная линия), σ = 73 dyne/см (пунктирная линия) и σ = 60 dyne/см (точечная линия).

ного натяжения, прямо определяется погрешностью вычисления частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нелинейная деформационная поправка к частоте осцилляций сильно заряженной капли, подвешенной в коллинеарных гравитационном и внешнем однородном электростатическом полях, обусловлена стационарной деформацией, всегда имеет отрицательный знак, а ее величина зависит от всех физических параметров задачи.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: № 14-01-00170 и № 14-08-00240.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курчатов И.В., Наследов Д.Н., Семенов Н.Н., Харитон Ю.Б. *Электронные явления*. Л.: Онти-Химтеорет, 1935. 388 с.
2. Doyle A., Moffet D.R., Vonnegut B. *J Coll Sci*. 1964, **19**, 136–143.
3. Berg T.G.O., Trainor R.J., Vaughan U. Stable. *J Atmosph Sci*. 1970, **27**(11), 1173–1181.

4. Schweizer J.D., Hanson D.N. *J Coll Int Sci*. 1971, **35**(3), 417–423.
5. Roulleau M., Desbois M. *J Atmosph Sci*. 1972, **29**(4), 565–569.
6. Duft D., Lebbeus H., Huber B.A. *Phys Rev Lett*. 2002, **89**(8), 1–4.
7. Grimm R.L., Beauchamp J.L. *J Phys Chem. B*. 2005, **109**, 8244–8250.
8. Hunter H.C., Ray Asit K. *Phys Chem Chem Phys*. 2009, **11**(29), 6156–6165.
9. Fong Chee Sheng, Black N.D., Kiefer P.A., Shaw R.A. *Am J Phys*. 2007, **75**(6), 499–503.
10. Won-Kyu Rhim, Ishikava T. *Rev Sci Instr*. 2001, **72**(9), 3572–3575.
11. Colver G.M., Kim S.W., Tae-U.Yu. *J Electrostatic*. 1996, **37**(3), 151–172.
12. Григорьев А.И., Синкевич О.А. *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1985, (6), 10–15.
13. Cheng K.J. *Phys Lett*. 1985, **112A**(8), 392–396.
14. Ширяева С.О. *ЖТФ*. 2006, **76**(3), 93–95.
15. Ширяева С.О., Петрушов Н.А., Григорьев А.И. *ЖТФ*. 2016, **86**(1), 37–44.
16. Tsamopolous J.A., Brown R.A. *J Fluid Mech*. 1984, **147,** 373–395.
17. Ширяева С.О. *ЖТФ*. 2014, **84**(6), 26–32.
18. Ширяева С.О., Петрушов Н.А., Григорьев А.И. *ЖТФ*. 2015, **85**(8), 33–39.
19. Rayleigh (Strutt J.W.) *Phil Mag*. 1882, **14**, 184–186.
20. Taylor G.I. *Proc Roy Soc London*. 1964, **A280**, 383–397.
21. Найфе А.Х. *Методы возмущений*. М.: Мир, 1976. 455 с.
22. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. *Квантовая теория углового момента*. Л.: Наука, 1975. 436 с.

Поступила 18.12.15
После доработки 26.01.16

Summary

In nonlinear asymptotic calculations of the fourth order for eccentricity size (which measures the stationary deformation of the charged drop in an external electrostatic field) and of the first order for the dimensionless amplitude of its oscillation, the frequency of a strongly charged drop in a weaker external uniform electrostatic field is calculated. The deformation amendments to the frequency connected with the change of an equilibrium form of a drop in comparison with its spherical one are found. As the drop surface area in an external field increases, the frequency of the oscillation of the drop decreases and the deformation amendment has one sign (negative). When the drop charge tends to the critical (to the limit as the stability in relation to the superposition of its own and induced charges), the amendment size is comparable with the frequency by the order of magnitude.

Keywords: *drop, charge, electrostatic field, frequency, deformation nonlinear amendment.*

Характеристики наносекундного разряда с жидким неметаллическим электродом в воздухе

***А. К. Шуаибов, А. Й. Миня, А. Л. Енеди, И. В. Шевера, З. Т. Гомоки, В. В. Данило**

*Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет», ул. Пидгира, 46, г. Ужгород, 88000, Украина, *e-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua*

Приведены результаты разработки модуля сильноточного наносекундного разряда над поверхностью жидкости (дистиллированной воды и раствора этилового спирта). Исследованы электрические и оптические характеристики разряда. Определены условия зажигания разряда над жидкими средами на основе этилового спирта и дистиллированной воды и разряда между металлическим (лезвие) и жидким электродами. Эти разряды представляют интерес для использования в системах очистки воды (поверхности воды от органических пленок) и синтеза наночастиц (углерода).

Ключевые слова: наносекундный разряд, вода, спирт.

УДК 537.523.3

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается значительный интерес к плазменно-растворным технологиям, которые уже широко применяются для нанесения различных покрытий, очистки воды, стимулирования химических реакций и синтеза наноструктур [1–5]. Особое место среди жидкостей, которые используются в качестве одного из электродов или заполняющих межэлектродный промежуток, принадлежит органическим жидкостям (спирты и др.). Такие разрядные технологии перспективны для синтеза наноструктур углерода [6–8], получения водорода как нового вида топлива и синтез-газа (смесей водорода с оксидом углерода разного состава, которые широко используются в химической промышленности) [9]. Увеличение тока тлеющего разряда с жидкими электродами выше 100 мА требует применения систем охлаждения жидкости, а при токах, превышающих 1 А, тлеющий разряд переходит в многоканальную стадию, где его пространственные характеристики могут хаотически изменяться [10].

Для получения стабильных пространственных характеристик разряда в воздухе при токах в сотни ампер без существенного нагревания жидкости наиболее перспективным является применение сильноточного наносекундного разряда между системой острийных электродов и поверхностью жидкости, который может устойчиво зажигаться в воздухе атмосферного давления без применения систем предыонизации [11, 12]. По механизму зажигания такие разряды можно отнести к разрядам, инициируемым пучком убегающих электронов и сопутствующим рентгеновским излучением. В [13] этот вид разряда предложено называть ОРИПЭЛ (объемный разряд, инициируемый пучком электронных лавин). В обзоре [14] подобный разряд назван сильноточной стримерной короной, хотя отличие этих разрядов и разрядов, описанных в работе [13], связано только с длительностью импульсов напряжения и формой металлических электродов. В [14] описана и слаботочная вспышечная корона в воздухе атмосферного давления, которая зажигалась между металлическим острием и поверхностью жидкости при токах, меньших 100 мА. Как видно из [13, 14], в настоящее время общепринятое название для сильноточного наносекундного разряда в сильнонеоднородном электрическом поле (особенно когда один из электродов жидкостный) еще не установилось.

Подобные разряды являются мощными источниками УФ-излучения и сильных окислителей типа озона, атомов кислорода и радикалов гидроксила, которые проникают внутрь жидкостного электрода и могут обрабатывать довольно большие поверхности жидкости. По сравнению с подводными наносекундными разрядами у них значительно меньше эрозия металлического электрода и большой объем плазмы.

В работе [11] установлена высокая эффективность очистки воды от примесей наносекундного коронного разряда между системой острий и поверхностью раствора. Но такие важные характеристики этого типа разряда как оптические остались не исследованными. С технологической точки зрения может быть перспективной замена большого количества иголок на систему ножевых электродов (лезвий), что способствует увеличению однородности разряда. С позиции возможности синтеза наноуглерода представляют интерес исследования характеристик наносекундного разряда между ножевым электродом и раствором спирта в воде.

В настоящей работе приводятся результаты разработки лабораторного макета для получения

© Шуаибов А.К., Миня А.Й., Енеди А.Л., Шевера И.В., Гомоки З.Т., Данило В.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 45–49.

и исследования характеристик наносекундных разрядов в воздухе атмосферного давления в системах электродов, состоящих из набора металлических лезвий и жидкостных электродов на основе дистиллированной воды и ее смесей с этиловым спиртом.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования основных характеристик наносекундного разряда с электродом на основе дистиллированной воды и ее растворов с этиловым спиртом была разработана экспериментальная установка, блок-схема которой приведена на рис. 1. При исследовании перехода разряда над поверхностью жидкости непосредственно в разряд на ее поверхность использовался жидкий электрод на основе раствора дихлорида цинка в дистиллированной воде. Дополнительный интерес к обработке растворов солей цинка в воздухе мощным наносекундным разрядом связан с перспективой синтеза наноструктур на основе оксидов цинка в макроскопическом количестве, которые востребованы современной микронаноэлектроникой.

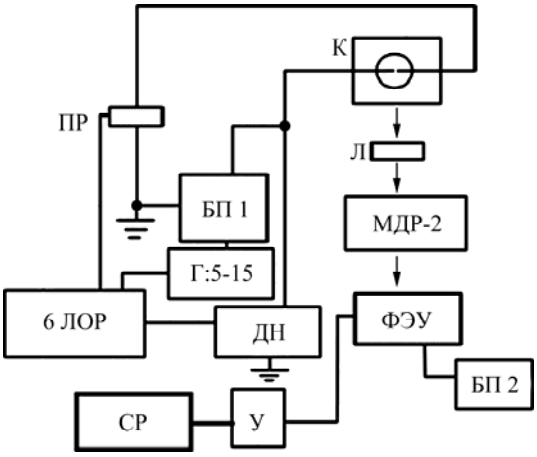


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: БП1 – блок питания разряда; К – разрядная ячейка; Л – собирающая линза; МДР-2 – спектрометр; ФЭУ– фотоэлектронный умножитель; БП2 – блок питания фотоумножителя ВС–22; У – усилитель; СР – аналого-цифровая система регистрации или КСП-4- самописец; ПР – пояс Роговского; ДН – делитель напряжения; Г5-15 – генератор импульсов; 6ЛОР – шестиканальный широкополосный осциллограф.

Установка состояла из разрядной ячейки с жидким электродом, высоковольтного модулятора импульсов наносекундной длительности, системы регистрации пространственных, электрических и оптических характеристик. Использовались два варианта системы электродов.

В первом случае применялись набор лезвий и сплошной пластинчатый электрод, установленный в жидкости так, что его поверхность находилась ниже ее уровня на 3–5 мм. Расстояние между лезвиями и поверхностью жидкости – в диапазоне 3–12 мм. Электрод, который размещался над поверхностью воды, состоял из 15 нержавеющих лезвий толщиной 0,1 мм. Площадь рабочей поверхности электрода из лезвий равнялась 37×22 мм^2. Нижний электрод изготовлен из нержавеющей стали и имел размеры 60×40×14 мм [12].

Второй вариант системы электродов предназначался для зажигания разрядов над поверхностью жидкости и состоял из двух лезвий, установленных перпендикулярно к поверхности жидкости (рис. 2). Расстояние между острой кромкой каждого из лезвий и поверхностью жидкости составляло 3–5 мм. Каждое из лезвий могло вращаться вокруг металлических осей, соединенных с правой частью каждого лезвия. На эти оси подавалось высокое напряжение положительной и отрицательной полярности.

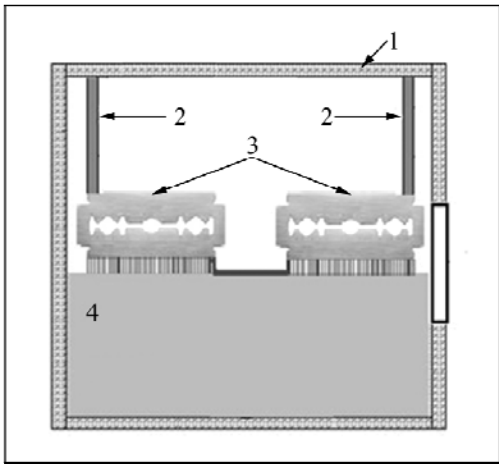


Рис. 2. Конструкция разрядной ячейки с поворотными ножевыми электродами: *1* – кювета с раствором; *2* – система поворота и регулировки ножевых электродов из лезвий; *3* – лезвия; *4* – жидкий электрод.

Импульсно-периодический наносекундный разряд зажигался в воздухе атмосферного давления с помощью источника импульсов высокого напряжения с резонансной перезарядкой накопительного конденсатора емкостью 1,54 нФ и коммутатора – водородный тиратрон – ТГИ1 1000/25. Общая длительность импульса напряжения достигала 150 нс. Амплитуда импульсов напряжения одной полярности на выходе модулятора могла варьироваться в диапазоне 10–25 кВ. Амплитуда основного максимума импульса тока достигала 100–170 А. Частота следования импульсов напряжения могла варьироваться в диапазоне 35–1000 Гц.

Пространственные характеристики разрядов регистрировались фотоаппаратом. Анализ излучения плазмы разряда проводился в спектральном диапазоне 200–660 нм с использованием монохроматора МДР-2 и фотоумножителя

ФЭУ-106. Сигнал с фотоумножителя поступал на усилитель постоянного тока, а в дальнейшем обрабатывался с помощью аналого-цифрового преобразователя и персонального компьютера. Для определения энерговклада в плазму регистрировались импульсы напряжения и тока разряда по методике, описанной в [11]. Импульсная мощность наносекундного разряда рассчитывалась путем графического умножения осциллограмм напряжения на разрядном промежутке и тока. Полная энергия, которая вкладывалась в плазму разряда, рассчитывалась путем графического интегрирования импульсной мощности по времени.

Регистрация осциллограмм импульсов напряжения и тока проводилась с использованием малоиндуктивного емкостного делителя, пояса Роговского и широкополосного шестиканального импульсного осциллографа 6ЛОР-04. Все осциллограммы регистрировались с помощью фотоаппарата, а в дальнейшем оцифровывались. Синхронизация импульсов источника питания разряда с запуском импульсного осциллографа осуществлялась генератором импульсов Г5-15.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При использовании системы электродов, состоящей из набора лезвий и металлического электрода, погруженного в жидкость, разрядная область состояла из 15 сравнительно однородных плазменных листов, которые касались поверхности жидкости и покрывали площадь 40×25 мм^2. С увеличением частоты следования пачек импульсов до 1000 Гц однородность и интенсивность излучения разряда увеличивались (рис. 3). В диапазоне частот следования 200–1000 Гц, кроме основного сильноточного разряда, наблюдалось формирование диффузного разряда в периферийных зонах острийного электрода (системы лезвий).

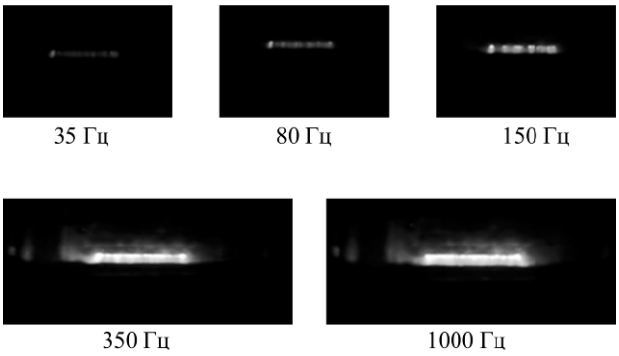


Рис. 3. Фотографии наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления между электродом из пятнадцати лезвий и поверхностью дистиллированной воды при межэлектродном расстоянии 7 мм, величине зарядного напряжения рабочего конденсатора U = 13 кВ и разных частотах следования импульсов.

Пространственные характеристики наносекундного разряда в системе электродов «лезвие-лезвие», установленной над поверхностью дистиллированной воды и раствора дихлорида цинка в воде, приведены на рис. 4. Основное отличие этих жидких сред в величине сопротивления. Известно, что сопротивление электролита значительно меньше сопротивления дистиллированной воды [15]. При удалении острий лезвий от поверхности воды на расстояние 3 мм зажигался разряд в воздухе между боковыми кромками лезвий как для воды, так и для электролита (верх рис. 4). При увеличении этого расстояния до 10 мм зажигался разряд по поверхности дистиллированной воды, то есть разряд между лезвиями замыкался над поверхностью дистиллированной воды. При использовании раствора соли поверхностный разряд отсутствовал, а разряд между лезвиями в этом случае горел в виде тонких плазменных листов между кромками лезвий и поверхностью электролита по всей длине лезвий. Аналогичная картина наблюдалась и при увеличении расстояния между острыми кромками и поверхностью воды и электролита до 80 мм. Свечение разряда было сине-фиолетовым и заполняло почти весь промежуток между кромками лезвий и поверхностью жидкости.

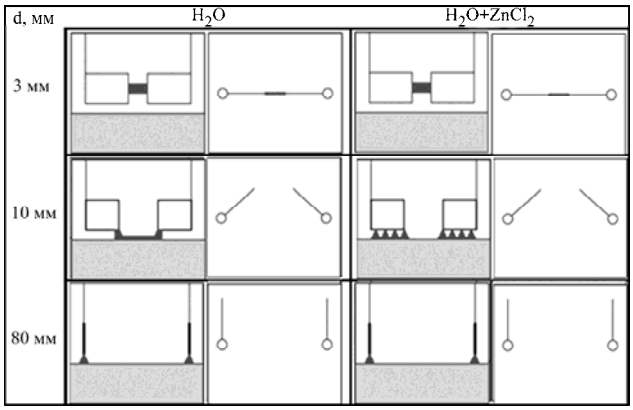


Рис. 4. Пространственные характеристика наносекундных разрядов в системе электродов «лезвие-лезвие», которые зажигались над поверхностью дистиллированной воды и 5% раствора соли $ZnCl_2$ в дистиллированной воде при U = 13 кВ и частоте следования импульсов f = 80 Гц (d – расстояние между краями лезвий).

Электрические характеристики наносекундных разрядов в воздухе атмосферного давления, которые зажигались в системе электродов типа «лезвие-лезвие» над поверхностью дистиллированной воды и раствора спирта в воде, представлены на рис. 5 и 6. Аналогичные характеристики для наносекундного разряда между системой из лезвий и поверхностью дистиллированной воды были близкими к результатам, приведенным на рис. 4 и 5. Так, для этого типа системы электродов максимальная импульсная мощность разряда

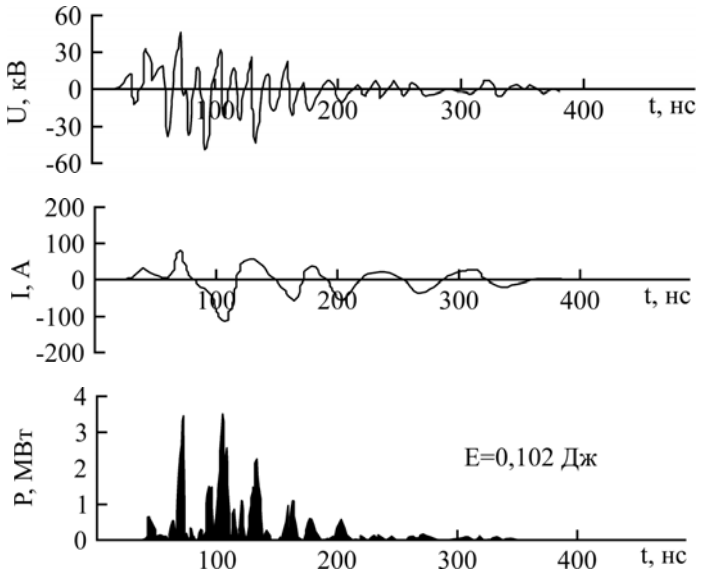


Рис. 5. Электрические характеристики (импульсы напряжения, тока и импульсная мощность, которая вносится в плазму) наносекундного разряда над поверхностью дистиллированной воды в системе электродов «лезвие-лезвие» при расстоянии между лезвиями d = 25 мм (U = 13кВ и f = 80 Гц).

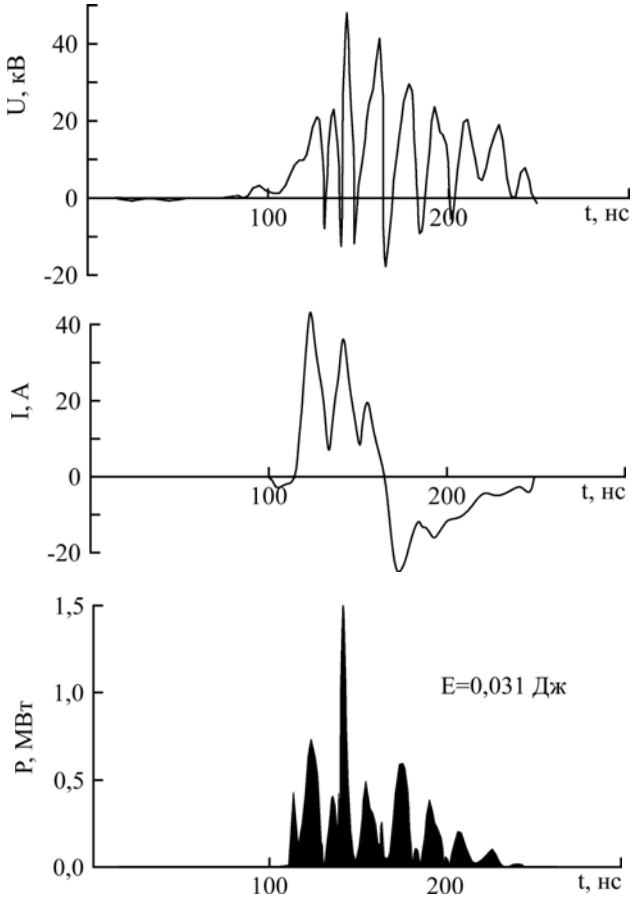


Рис. 6. Электрические характеристики наносекундного разряда над поверхностью раствора этилового спирта (20%) в дистиллированной воде (система электродов «лезвие-лезвие» при d = 25 мм; U = 13 кВ и f = 80 Гц).

достигала 1,8 МВт, а энергия разряда составляла 30 мДж.

При расстоянии между лезвиями d = 25 мм величина импульсной мощности разряда равнялась 2–4 МВт. Максимальный энерговклад в разряд достигался на протяжении времени примерно с 70 до 120 наносекунд от начала развития разрядных процессов. При увеличении d в последовательности 3 – 10 – 25 – 80 мм полная энергия энерговклада в плазму изменялась в последовательности 190 – 40 – 102 – 50 мДж. Эти результаты показывают, что максимальный энерговклад достигается при d = 3 мм, когда разряд горит между лезвиями, не касаясь поверхности воды. Энерговклад для поверхностного разряда уменьшается примерно в четыре

раза (d = 10 мм). При переходе от поверхностного разряда до разряда между кромками лезвий и поверхностью воды энерговклад увеличивался до расстояния d = 25 мм (102 мДж), а при дальнейшем увеличении расстояния между лезвиями (до 80 мм) он значительно уменьшался (50 мДж).

Аналогичное поведение энерговклада наблюдалось и для 20% раствора спирта в дистиллированной воде. При этом величина энерговклада для разных видов разряда уменьшалась в 2–3 раза.

На рис. 7 приведены спектральные характеристики наносекундного разряда в системе «лезвие-лезвие» над поверхностью раствора спирта в дистиллированной воде.

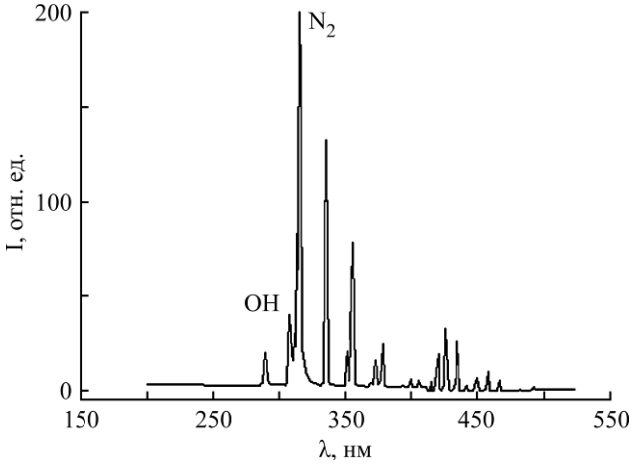


Рис. 7. Спектр излучения плазмы наносекундного разряда над поверхностью раствора этилового спирта (20%) в дистиллированной воде (система электродов «лезвие-лезвие» при U = 13 кВ и f = 80 Гц).

Спектр излучения поверхностного разряда при небольших частотах следования импульсов тока (40–100 Гц) состоял в основном из полос второй положительной системы молекулы азота в спектральном диапазоне 300–400 нм (рис. 6). Продуктов эрозии материала лезвий и паров воды или спирта не обнаружено.

ВЫВОДЫ

Таким образом, показано, что наносекундный разряд в воздухе атмосферного давления и системой электродов типа «лезвия-поверхность воды (спирта)» без использования предыонизации позволяет получать достаточно однородный разряд и обрабатывать им поверхность неметаллического жидкостного электрода. Установлены условия зажигания устойчивого поверхностного наносекундного разряда над поверхностью воды в системе электродов «лезвие-лезвие» без использования обратного токоввода. Измерение электрических и оптических характеристик этих разрядов показало, что они могут использоваться в системах поверхностной очистки воды сравнительно большой площади.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин Ф.М. *Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел*. Казань: Изд-во Каз. гос. тех. университета. 2006. 450 с.
2. Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Школьник С.М. *Письма в ЖТФ*. 2005, **31**(16), 28–75.
3. Баринов Ю.А., Кузикова И.П., Зиновьева С.В., Школьник С.М. и др. *Письма в ЖТФ*. 2015, **41**(17), 68–75.
4. Молчанова И.В., Цыбульский А.С. *Научные труды МАТИ*. 2010, **89**(17), 414–419.
5. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. *ЭОМ*. 2008, **44**(4), 38–41.
6. Винниченко Д.В. *Технічна електродинаміка*. 2014, (4), 129–131.
7. Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Терехов А.Ю., Ющищина А.Н. и др. *ЭОМ*. 2014, **50**(2), 1–5.
8. Богуславский Л.З. *ЭОМ*. 2014, **46**(4), 73–82.
9. Цымбалюк А.Н., Левко Д.С., Черняк В.Я., Мартыш Е.В. и др. *ЖТФ*. 2013, **83**(8), 53–58.
10. Гайсин А.Ф. *Теплофизика высоких температур*. 2006, **44**(3), 343–348.
11. Белинский В.В., Божко И.В. Чарный Д.В. *Технічна електродинаміка*. 2010, (3), 21–27.
12. Шуаибов А.К., Шевера И.В., Козак Я.Ю., Кентеш Г.В. *Журнал технической физики*. 2014, **84**(6), 143–146.
13. Тарасенко В.Ф., Яковленко С.И. *Успехи физических наук*. 2004, **174**(9), 953–971.
14. Аристовпа Н.А., Пискарев И.М. Вспышечный коронный разряд как источник химически активных частиц. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический том. X1-5. Прикладная химия плазмы*. С. 1–100.
15. Ваулин Д.Н., Ершов А.П., Каменщиков С.А., Черников В.А. *Теплофизика высоких температур*. 2011, **49**(3), 365–372.

Поступила 04.04.16
После доработки 19.05.16

Summary

The article presents the results of the development of a high current nanosecond discharge module above the liquid surface (distilled water and ethyl alcohol solution). The electrical and optical characteristics of the discharge were examined. The conditions for the discharge ignition above fluids on the base of ethyl alcohol and distilled water, and of the discharge between the metal (blade) and the liquid electrode were defined. These discharges are of interest for use in water purification systems (purification of the water surface from the organic films) and the synthesis of nanoparticles (carbon).

Keywords: nanosecond discharge, water, alcohol.

Транспортные свойства твердых растворов системы xKYF$_4$ – (1–x)PbF$_2$

*Ю. В. Погоренко[a], Р. Н. Пшеничный[a], А. А. Омельчук[a], В. В. Трачевский[b]

[a]*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Академика Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, *e-mail: pogorenko1991@mail.ru*
[b]*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бул. Академика Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина*

Выявлено, что в системе xKYF$_4$ – (1–x)PbF$_2$ при $0{,}47 < x \leq 0{,}69$ образуются твердые растворы гетеровалентного замещения со структурой флюорита, в которых ионы фтора находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях, отличающихся локальным окружением и подвижностью. Различают неподвижные, локально-подвижные и высокоподвижные анионы. Проводимость синтезированных поликристаллических образцов обеспечивается высокоподвижными межузловыми фторидными ионами, концентрация которых, а следовательно, и электропроводность возрастают при нагревании. Вклад поверхностной проводимости кристаллитов в общую объемную не обнаружен. Электронная составляющая на 2 порядка ниже ионной величины.

Ключевые слова: твердые фторидпроводящие электролиты, твердые растворы, проводимость, числа переноса, спектры ЯМР ^{19}F.

УДК 544.228

ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты с высокой ионной проводимостью представляют практический интерес в связи с перспективой создания на их основе электрохимических устройств различного назначения [1–4]. Соединения, обладающие высокой униполярной ионной проводимостью, например обеспечиваемой анионами фтора, привлекательны для разработки и создания ион-селективных электродов, сенсоров, химических источников тока с высокой удельной мощностью [1, 2]. Высокой ионной проводимостью, в частности, характеризуются твердые растворы на основе дифторида свинца со структурой флюорита [3, 4]. Так, например, при температурах, превышающих 400 К, проводимость твердых растворов (1–x)PbF$_2$·xZrF$_4$ ($x \leq 0{,}4$); 0,93PbF$_2$·0,07MF (M – Li, Na, K, Rb, Cs) и (1–x)PbF$_2$·xMF$_2$ (M–Mg, Ca, Sr, Ba) ($0{,}05 \leq x \leq 0{,}1$) находится в интервале 10^{-2} – 10^{-4} См/см [5, 6]. Проводимость соединений на основе дифторида свинца во многом зависит от катионного состава и концентрации примесных ионов [7–9]. Отмечено [7], что катионы Y^{3+} уменьшают электропроводность монокристаллов β-Pb$_{1-x}$Y$_x$F$_{2-x}$ ($x \leq 0{,}2$), а катионы висмута при таком же содержании – увеличивают. При более высоком содержании Bi^{3+} ($0{,}2 \leq x \leq 0{,}3$) электропроводность монокристаллических образцов β-Pb$_{1-x}$Bi$_x$F$_{2-x}$ уменьшается.

В системах KF–PbF$_2$–LnF$_3$ (где Ln – Y, Gd, Ho, Yb) обнаружена область твердых растворов, обладающих высокой фторид-ионной проводимостью в температурном диапазоне 350–770 К [9]. Среди изученных систем наиболее высокая проводимость характерна для систем, содержащих трифторид иттрия.

Существенное влияние на проводимость твердых растворов на основе дифторида свинца оказывают повышение температуры [1, 2, 4] и связанные с ней полиморфные (α→β) превращения [2]. Для многих из них, например для твердых растворов Pb$_{1-x}$Sc$_x$F$_{2+x}$ (x = 0,01 и 0,1) и Pb$_{1-x}$Cd$_x$F$_2$ (x = 0,33), характерно наличие определенных температур, отвечающих переходу в состояние с высокой (0,1–1 См/см) анионной проводимостью [8].

Несмотря на значительное количество накопленной к настоящему времени информации [1–9] о твердых фторидпроводящих соединениях, принципы подбора исходных компонентов для синтеза фаз, обладающих высокой проводимостью, и целенаправленного влияния на подвижность фторидных ионов однозначно не установлены. В этой связи поиск и синтез новых неорганических фторидов на основе дифторида свинца, обладающих высокой фторид-ионной проводимостью, выявление зависимости транспортных свойств от состава и структуры являются актуальной не только научной, но и прикладной проблемой.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований по синтезу фторпроводящих фаз в системе xKYF$_4$ – (1–x)PbF$_2$ и изучению их электрофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фториды свинца и иттрия получали методом осаждения [10]. К раствору нитрата свинца в

© Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А., Трачевский В.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 50–58.

дистиллированной воде медленно подливали раствор фторида аммония в двукратном избытке. Осадок обезвоживали в сушильном шкафу при 353 К, а потом прокаливали при 723–773 К.

Синтез KYF_4 осуществляли методом соосаждения. Водный раствор KF по каплям добавляли к кислому раствору нитрата иттрия, полученному растворением Y_2O_3 в HNO_3 (1:1). Для осаждения использовали пятикратный избыток KF. Полученный осадок высушивали и прокаливали при 623–673 К.

Синтез твердых растворов в системе $xKYF_4 - (1-x)PbF_2$ проводили твердофазным методом по схеме:

$$xKYF_4 + (1-x)PbF_2 \rightarrow K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}.$$

Смеси исходных веществ тщательно перетирали в агатовой ступке и прессовали под давлением 150 атм в таблетки, которые нагревали в атмосфере высокочистого аргона в кварцевых реакторах и выдерживали при температуре 773 К в течение 30 часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов выполняли на дифрактометре ДРОН–3М с CuK_α – излучением в интервале углов от 10 до 80 град с шагом 0,02 град и экспозицией 5 с. Для идентификации дифрактограмм использовали базу данных JCPDS. Обработку дифрактограмм проводили с использованием компьютерных программ Match и UnitCell [11].

Проводимость синтезированных соединений исследовали методом импедансной спектрометрии, а также мостовым методом с использованием моста переменного тока P5083 в интервале частот 10–70 кГц. Спектры импеданса записывали в ячейке с платиновыми электродами с помощью электрохимического модуля Autolab (Ekochemie) и частотного анализатора FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале частот 10^{-1}–10^6 Гц (при амплитуде выходного сигнала 10 мВ). Для измерений использовали прессованные в таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2,5–3,0 мм отожженные образцы синтезированных фаз. Для нивелирования вклада пористости исследованных образцов таблетки изготавливали в одних и тех же пресс-формах из мелкодисперсных фракций с размером частиц не более 63 мкм под давлением 150 атм. В качестве токоподводящих контактов использовали платиновые электроды, соединенные с исследуемыми образцами посредством серебряной пасты. Измерения проводили в атмосфере аргона в интервале 293–773 К в режиме охлаждения.

Удельную электропроводность рассчитывали по уравнению

$$\sigma = l / s \cdot R,$$

где l – толщина таблетки; s – площадь контакта; R – активное сопротивление.

Электронную составляющую проводимости определяли поляризационным методом Хебба-Вагнера [12] в электрохимической ячейке:

$$(-)\ Ni/NiF_2{+}CaF_2|\ K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}\ |\ Pt\ (+),$$

где Ni/NiF_2 – обратимый относительно анионов фтора электрод; Pt – блокирующий электрод. Катод изготавливали из смеси порошков никеля, фторидов никеля (II) и кальция в объемных соотношениях 3:1:1 соответственно. Фторид кальция использовали для устранения электродной поляризации.

С помощью электронного потенциостата IPC-Pro термостатированную ячейку с шагом 0,1 В ступенчато поляризовали в интервале потенциалов 0,1–3,6 В, которые не превышают потенциал разложения исследуемых образцов. Протекающий через ячейку ток измеряли цифровым вольтметром АВМ-4307.

Спектры ЯМР (ядерный магнитный резонанс) на ядрах ^{19}F записывали на спектрометре AVANCE 400 (Bruker; рабочая частота – 376 МГц) в интервале температур 300–600 К. Химический сдвиг (δ в м.д.) измеряли относительно эталона C_6F_6 с точностью 1 м.д. Ширину линии (на половине высоты – ΔH) измеряли в кГц с погрешностью не более 1%. Обработку полученных экспериментальных данных проводили, применяя компьютерные программы MestReNova и MagicPlot.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты РФА. Рентгенофазовым анализом установлено, что при синтезе образуется α-модификация дифторида свинца (орторомбическая сингония, пр. гр. *Pnma*), которая при прокаливании выше 723 К [13] переходит в β-модификацию с кубической флюоритовой структурой (пр. гр. *Fm3m*) (рис. 1, образец *1*). KYF_4 кристаллизуется в гексагональной сингонии (рис. 1, образец *2*). При гетеровалентном замещении части ионов Pb^{2+} в системе $KYF_4 - PbF_2$ образуются твердые растворы со структурой флюорита (рис. 1, образец *3*). Согласно правилу кристаллохимической компенсации [14], ионы Pb^{2+} могут замещаться ионами K^+ и Y^{3+} по схеме:

$$2Pb^{2+} \rightarrow K^+ + Y^{3+}.$$

Установлено, что однофазные твердые растворы в системе $xKYF_4 - (1-x)PbF_2$ образуются при $0{,}47 < x \leq 0{,}69$. Зависимость вычисленных параметров элементарной ячейки синтезированных образцов от концентрации гетеровалентного заместителя удовлетворительно аппроксимируется параболической зависимостью (рис. 2), что не противоречит правилу Вегарда и может быть

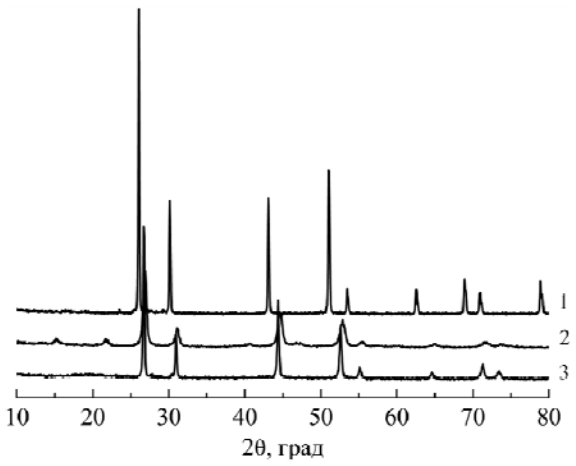


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов: *1* – β–PbF_2; *2* – KYF_4; *3* – $K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$.

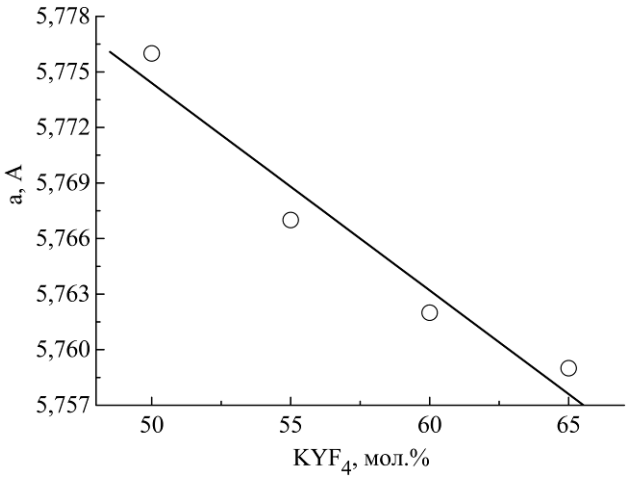


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки (*a*) от содержания KYF_4.

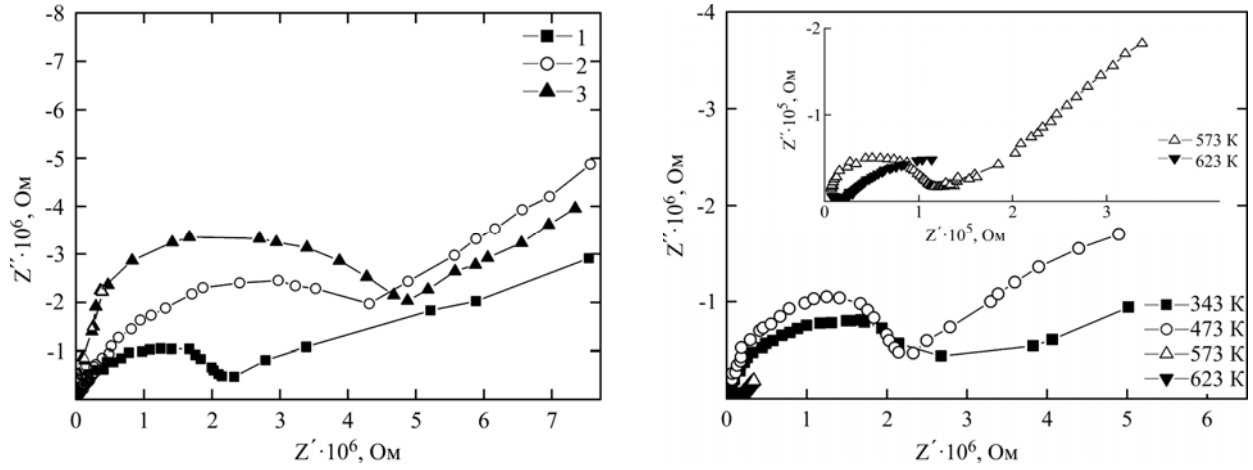


Рис. 3. Импедансные диаграммы поликристаллических образцов твердых растворов $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ при x = 0,5 (*1*); 0,55 (*2*); 0,65 (*3*) и T = 473 К, а также образца (1) при разных температурах.

обусловлено расположением гетеровалентных заместителей в структуре твердого раствора [14].

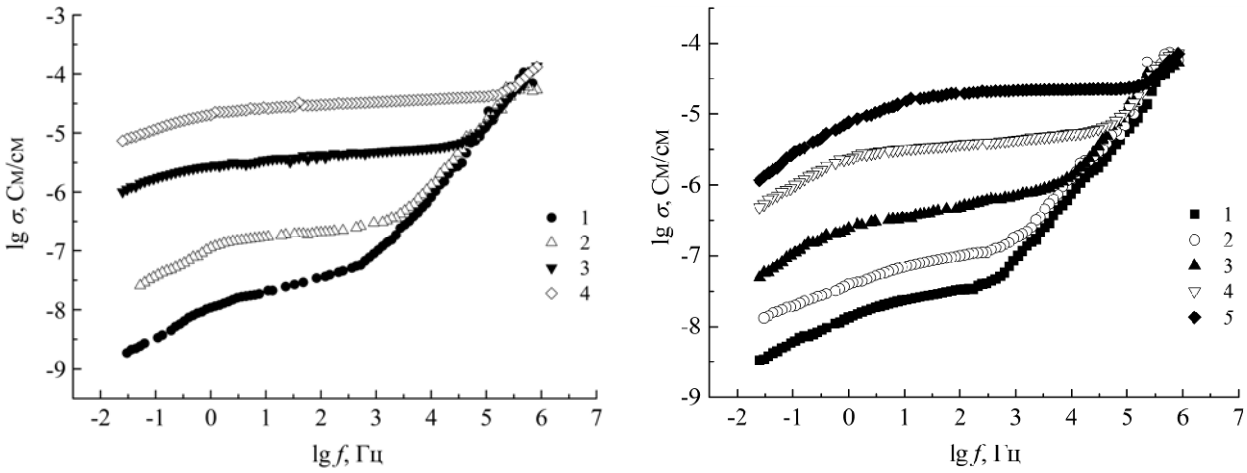
Данные импедансной спектроскопии. На импедансных диаграммах всех исследованных поликристаллических образцов твердых растворов $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ в координатах Найквиста в области высоких частот регистрируется только одна деформированная полуокружность, которая отвечает среднестатистической объемной проводимости поликристаллических образцов, а в низкочастотной области трансформируется в прямолинейную зависимость (рис. 3). Этот участок импедансной диаграммы характеризует поляризационные эффекты, возникающие на межфазной границе «твердый раствор/блокирующий электрод» в результате концентрационных изменений в приэлектродном слое.

С увеличением температуры радиус деформированных полуокружностей уменьшается, а сами они смещаются в область более высоких частот, что свидетельствует об увеличении электропроводности.

Такой характер изменения импедансных диаграмм типичен для неупорядоченных ионопроводящих соединений с релаксационными процессами, обусловленными структурно-энергетической неэквивалентностью носителей заряда – анионов фтора [15].

Форма полученных импедансных диаграмм свидетельствует об отсутствии существенного вклада поверхностной проводимости кристаллитов синтезированных соединений в их общую объемную проводимость. В пользу этого свидетельствуют значения емкостных составляющих комплексной проводимости, полученные из соотношения $2\pi f_м$ RC = 1 при частотах $f_м$, отвечающих максимальным значениям Z″ деформированных полуокружностей, а также местам предполагаемого пересечения с осью абсцисс (рис. 3). Полученные значения $(1{,}0–4{,}0)\cdot10^{-11}$ Ф имеют порядок величины значительно меньший, чем емкостная составляющая, характеризующая поверхностную проводимость кристаллитов $(10^{-9}–10^{-7})$ Ф [16].

Типичные зависимости действительной составляющей комплексной проводимости от частоты приведены на рис. 4. В области низких $(10^{-2}–10^{1}$ Гц) частот проводимость всех синтезированных образцов уменьшается с уменьшением частоты, что обусловлено концентрационными



(а) (б)

Рис. 4. Зависимость действительной составляющей проводимости твердых растворов $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ (а) и $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$ (б) при разных температурах: *1* – 343; *2* – 423; *3* – 493; *4* – 573; *5* – 623 К.

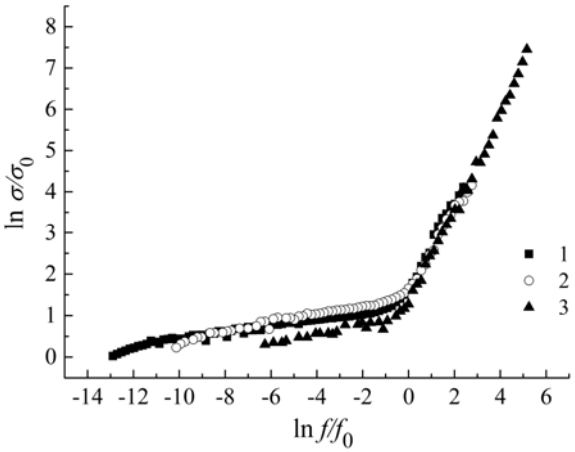


Рис. 5. Частотные спектры проводимости поликристаллических образцов $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ для *x*: *1* – 0,5; *2* – 0,55; *3* – 0,65 при 673 К.

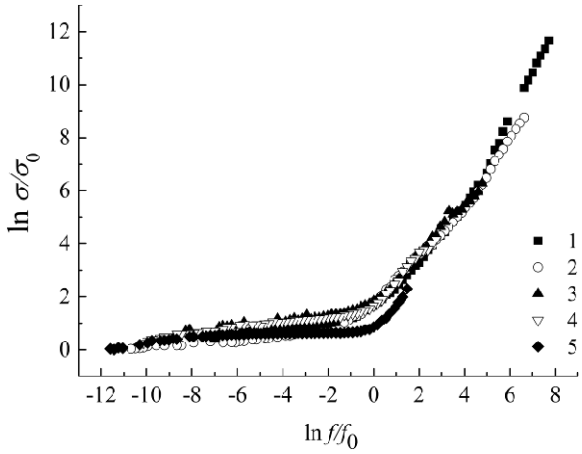


Рис. 6. Частотные спектры проводимости твердого раствора $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$ при разных температурах, К: *1* – 363; *2* – 423; *3* – 493; *4* – 573; *5* – 623.

изменениями состава приэлектродных слоев твердого электролита.

В области средних частот регистрируется плато, отвечающее среднестатистической объемной проводимости. Оно, как и полуокружности на диаграммах Найквиста (рис. 3), с увеличением температуры смещается в область более высоких частот.

И наконец, при частотах, превышающих определенные критические значения (разные для разных составов и температур), на диаграммах Боде (рис. 4) регистрируется возрастание проводимости, обусловленное увеличением количества анионов фтора, способных преодолеть потенциальный барьер между местами их локализации под действием внешнего электрического поля.

Наблюдаемые зависимости проводимости от частоты типичны для подавляющего большинства ионных проводников и удовлетворительно аппроксимируются модельными представлениями о прыжковом механизме проводимости [15, 16–19], согласно которым справедливо следующее соотношение:

$$\sigma_f = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right], \qquad (1)$$

где σ_0 – проводимость при частоте $f = 0$, f_0 – частота, характеризующая переход к частотно-зависимой области проводимости; n – показатель степени, принимающий значения от 0,5 до 1,0 [17]. При $f = f_0$ проводимость соответствует $2\sigma_0$.

Для оценки влияния концентрации носителей заряда и температуры на механизм и природу релаксационных процессов предложено частотные спектры проводимости при разных температурах анализировать в системе приведенных безразмерных координат: $\lg \sigma_f/\sigma_0 - \lg f/f_0$ [20, 21].

Такой анализ полученных результатов показывает, что они описываются практически одной и той же функциональной зависимостью (рис. 5 и 6). Это дает основания полагать, что ни концентрация носителей заряда, ни температура не оказывают существенного влияния на механизм и природу релаксационных процессов в данной системе.

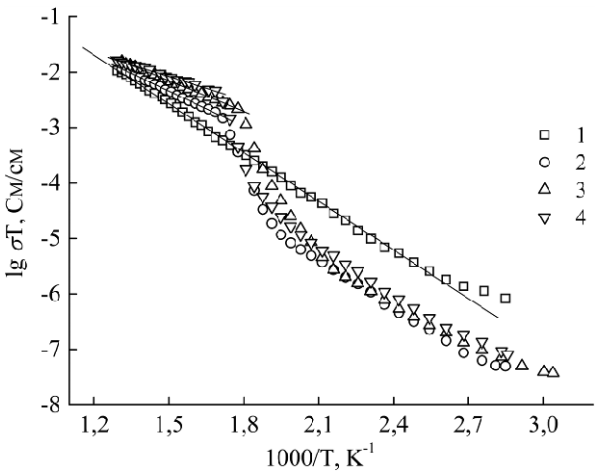


Рис. 7. Зависимость проводимости синтезированных образцов твердых растворов $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ при x = 0,5 (*1*); 0,55 (*2*); 0,60 (*3*) и 0,65 (*4*) от температуры.

Таблица 1. Характеристики электропроводности твердых растворов $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$

Образец	ΔT, К	ΔE_a, эВ	lg(A), (См/см)·К	σ, См/см	T, К
$K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$	350–773	0,61 ± 0,01	4,86	$1,1\cdot10^{-6}$ $1,0\cdot10^{-2}$	362 773
$K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$	351–513	0,59 ± 0,01	3,54	$6,3\cdot10^{-8}$ $1,2\cdot10^{-5}$	363 513
	583–773	0,45 ± 0,01	3,88	$1,5\cdot10^{-3}$ $6,0\cdot10^{-3}$	583 773
$K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$	333–463	0,52 ± 0,01	2,81	$4,2\cdot10^{-8}$ $4,0\cdot10^{-6}$	333 463
	563–773	0,43 ± 0,01	3,72	$2,2\cdot10^{-3}$ $1,5\cdot10^{-2}$	563 773
$K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$	350–503	0,57 ± 0,01	3,54	$8,1\cdot10^{-8}$ $1,7\cdot10^{-5}$	350 503
	593–773	0,30 ± 0,01	2,99	$4,6\cdot10^{-3}$ $1,3\cdot10^{-2}$	593 773

Зависимость объемной проводимости от температуры. Для анализа зависимости проводимости от температуры использовали результаты измерений при частотах, исключающих влияние как поляризационных, так и релаксационных эффектов [22]. Численные значения сопротивлений, из которых рассчитывали проводимость, определяли экстраполяцией точек перехода полуокружности в линейную зависимость на ось абсцисс импедансных диаграмм [23]. На температурных зависимостях всех поликристаллических образцов в узком интервале температур (530–570 К) регистрируется резкое увеличение проводимости, причем оно проявляется тем в большей мере, чем больше образец содержит трифторида иттрия. Особенно наглядно такое изменение проявляется на температурных зависимостях в координатах уравнения Аррениуса-Френкеля $\sigma T = A\exp(-\Delta E_a/kT)$, где A – предэкспоненциальный множитель; ΔE_a – энергия активации электропроводности; k – константа Больцмана (рис. 7). Если температурная зависимость проводимости образца, содержащего 50 мол.% YF_3, удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой в координатах lg $\sigma T - 10^3/T$, то на температурных зависимостях образцов с более высоким содержанием трифторида иттрия регистрируются 2 излома (рис. 7). Первый – при температуре 530–570 К, а второй – при 570 К. Скачкообразное изменение проводимости синтезированных образцов может быть обусловлено тем, что с увеличением температуры часть анионов фтора приобретает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, разделяющего места их локализации. Кроме того, вследствие тепловых колебаний катионов для них появляются дополнительные каналы проводимости (“gate model” [22]).

Тепловые эффекты, связанные с полиморфными превращениями синтезированных фаз, в температурном интервале 293–1073 К не обнаружены.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что с увеличением содержания KYF_4 в синтезированных фазах проводимость в высокотемпературной области возрастает, а энергия активации уменьшается. Полученные значения энергий активации и зависимость от концентрации гете-

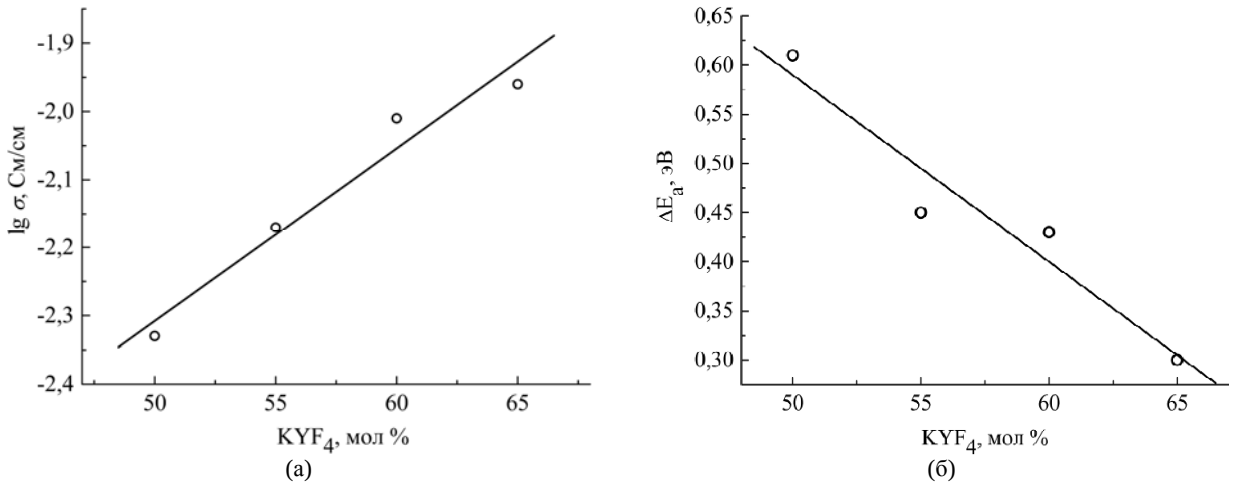


Рис. 8. Зависимость проводимости (а) и энергии активации твердых растворов $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ (б) от концентрации KYF_4 при 700 К.

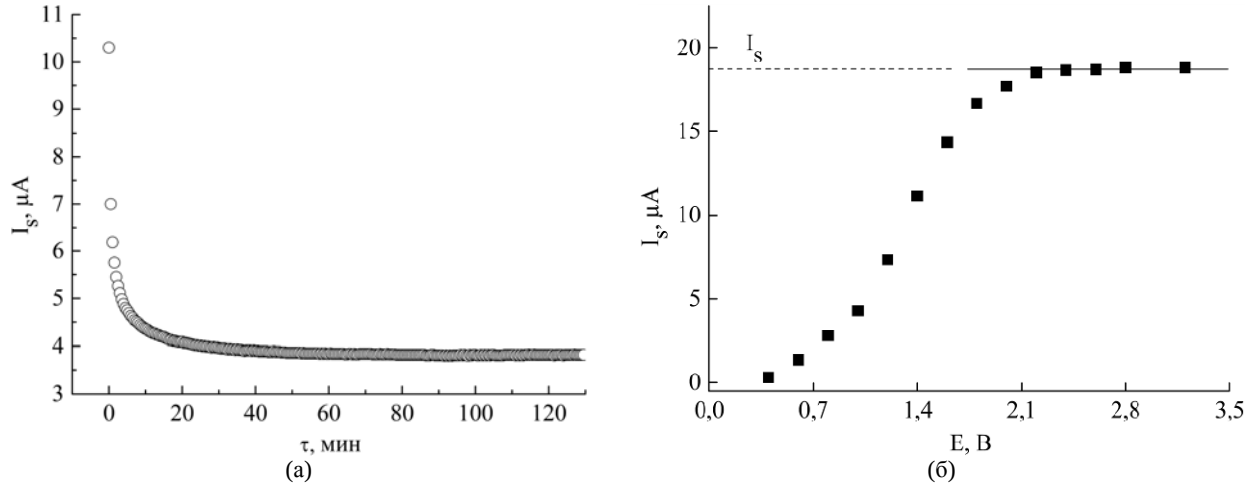


Рис. 9. Зависимость силы тока, протекающего через ячейку (–)Ni/NiF_2+CaF_2| $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ |Pt(+), от времени поляризации (E = 1 В) (а) и приложенного напряжения (б) при 573 К.

ровалентных катионов заместителей (K^+ и Y^{3+}) дают основания полагать, что превалирующим вкладом в проводимость синтезированных фаз является межузловое движение ионов фтора [5, 6, 24, 25]. Согласно модельным представлениям [26] о гауссовском распределении энергии миграции ионов фтора, для твердых растворов $(1–x)PbF_2 – xMF_3$ характерно понижение энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке при увеличении концентрации MF_3. Это может быть обусловлено увеличением количества межузловых ионов фтора в структуре твердого раствора.

Характер зависимости электропроводности и энергии активации проводимости синтезированных фаз от концентрации KYF_4 приведен на рис. 8.

Электронная проводимость. Вклад электронной проводимости синтезированных фаз оценивали методом Хебба-Вагнера [12] из вольт-амперных характеристик электрохимической ячейки (–) Ni/NiF_2+CaF_2| $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ | Pt (+). При наложении электрического поля фторидные ионы движутся к блокирующему платиновому электроду и накапливаются в анодном пространстве. Через определенный промежуток времени ток в ячейке падает и достигает определенного стационарного значения (рис. 9а), которое зависит от концентрации электронов и (или) дырок в твердом электролите согласно уравнению:

$$I = I_n + I_p = \left(\sigma_n\left[1-\exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)\right]+\sigma_p\left[\exp\left(\frac{EF}{RT}-1\right)\right]\right)\frac{RTS}{Fl}, \quad (2)$$

где σ_n и σ_p – удельная электронная и дырочная проводимость; E – приложенное напряжение; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; S – площадь контакта; F – постоянная Фарадея; l – толщина электролита [27, 28].

Если в ячейке достигается условие, когда реализуется в основном электронная проводимость n-типа ($\sigma_n > \sigma_p$), уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$I = \frac{RTS\sigma_n}{Fl}\left(1-\exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)\right). \quad (3)$$

Таблица 2. Электронная проводимость синтезированных образцов твердых растворов при 573 К

Образец	I_s, μA/см^3	σ_n, См/см	t_{F^-}
$K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$	98,42	$2,3\cdot10^{-4}$	0,91
$K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$	78,42	$1,8\cdot10^{-4}$	0,94
$K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$	54,0	$8,8\cdot10^{-5}$	0,97
$K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$	24,57	$9,4\cdot10^{-5}$	0,93

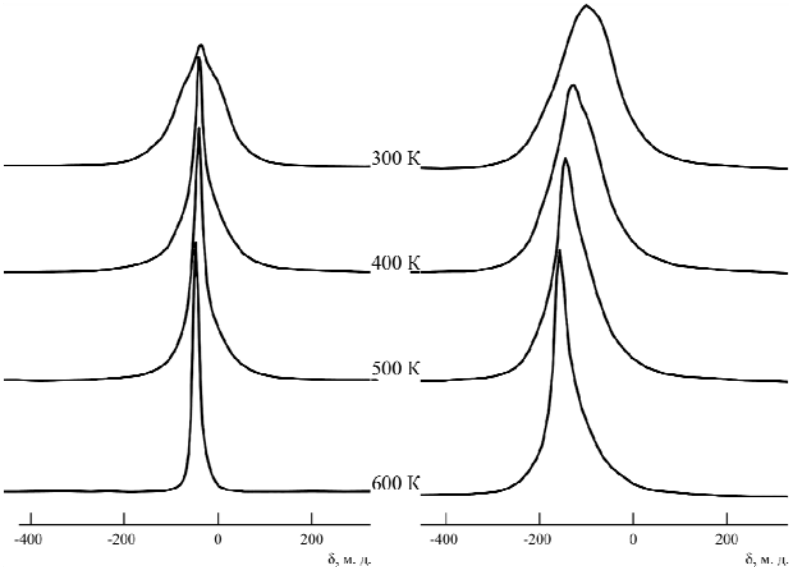


Рис. 10. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ (а) и $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ (б) при изменении температуры.

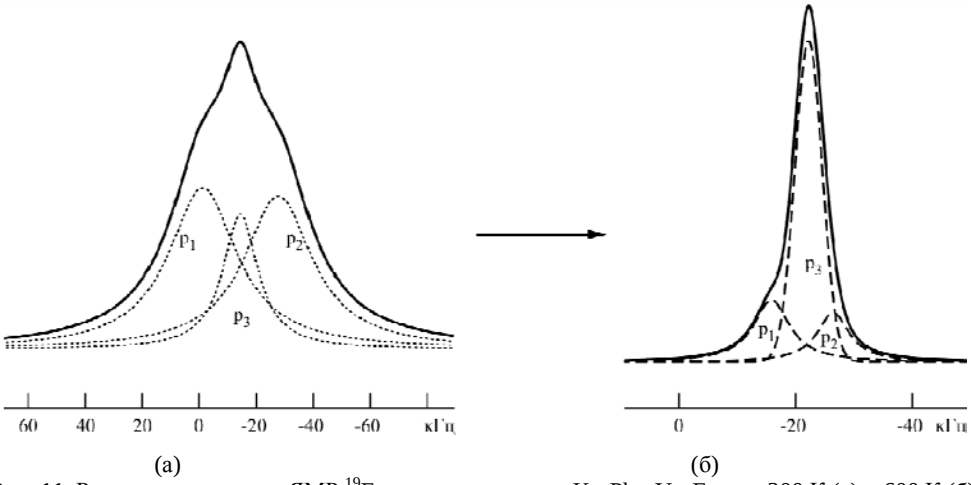


Рис. 11. Разложение спектра ЯМР ^{19}F твердого раствора $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ при 300 К (а) и 600 К (б).

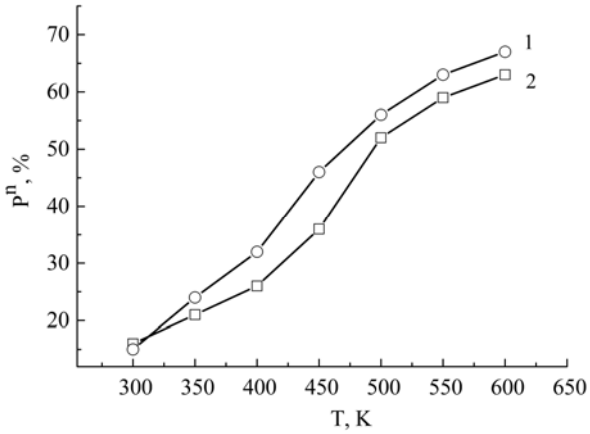


Рис. 12. Температурные зависимости концентрации подвижных ионов фтора в твердых растворах $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ (*1*) и $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ (*2*).

Из данного уравнения следует, что на зависимости $I = f(E)$ при определенных значениях потенциалов должна наблюдаться область достижения стационарных значений тока I_s (рис. 9б).

В некоторых случаях время достижения стационарного состояния составляет несколько часов. В данной области произведение $EF >> RT$, что позволяет представить уравнение (3) следующим образом:

$$I_s = \frac{RTS\sigma_n}{Fl}. \quad (4)$$

Из данного соотношения несложно определить σ_n и оценить долю ионной составляющей проводимости в синтезированных соединениях:

$$t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}. \quad (5)$$

Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что доля ионной составляющей проводимости в синтезированных образцах выше 0,9 и практически не зависит от концентрации гетеровалентного заместителя, а электронная проводимость составляет $(8{,}8–9{,}8)\cdot 10^{-5}$ См/см и на 2 порядка ниже ионной.

Данные ЯМР (^{19}F). Исследования, выполненные методом ЯМР ^{19}F, позволили получить дополнительную информацию о подвижности ионов фтора в данных образцах. Обнаружено, что с повышением температуры происходят трансформация спектров ЯМР ^{19}F и перераспределение площадей сигналов-суперпозиций (рис. 10). Это обусловлено эволюцией ионной подвижности во фторидной подрешетке при изменениях температуры: жесткая решетка → локальные движения → трансляционная миграция ионов фтора.

При температурах ниже 350 К спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов $K_xPb_{(1-x)}Y_xF_{2x+2}$ представлены широкими асимметричными линиями (ΔH ~ 21 и 26 кГц при x = 0,5 и 0,65 соответственно). Наблюдаемая форма спектра ЯМР (суперпозиция нескольких сигналов) обусловлена наличием структурно-неэквивалентных ионов фтора в матрице исследуемых твердых растворов. Спектр ЯМР ^{19}F образца $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ при 300 К можно представить как результат сложения трех составляющих: p_1 и p_2 гауссовой формы и p_3 лоренцевой формы с химическим сдвигом ~ 0, -71 и -31 м.д. соответственно (рис. 11).

Аналогичным образом можно представить спектр ЯМР ^{19}F образца $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ (химический сдвиг составляющих компонентов имеет значения 2, -74 и -33 м.д. для p_1, p_2 и p_3 соответственно).

Сложная форма спектров ЯМР ^{19}F при низких температурах и изменение интенсивностей сигналов, ее составляющих, с ростом температуры свидетельствуют о динамической неоднородности в системе резонирующих ядер фтора [29, 30].

С повышением температуры ионы фтора совершают тепловые движения с частотой $\geq 10^4$ Гц, при этом диполь-дипольные ядерные взаимодействия усредняются, происходит перераспределение интегральных интенсивностей сигналов $I_{p1} + I_{p2} \rightarrow I_{p3}$ (рис. 11), что обусловливает сужение спектра ЯМР.

При температурах выше 500 К для спектров ЯМР исследованных образцов характерно доминирование узкой компоненты (P_3), что связано с присутствием высокоподвижных ионов фтора. Концентрация подвижных ионов фтора пропорциональна площади компоненты P_3, которая при 300 К составляет ~ 15% и возрастает с увеличением температуры, приближаясь к граничным значениям 64–67% при 600 К (рис. 12). Результаты высокотемпературной ЯМР ^{19}F спектроскопии дают основания полагать, что во фторидной подрешетке синтезированных фаз одновременно присутствуют ионы фтора в трех структурно-неэквивалентных позициях: неподвижная фторидная подсистема (F_1), подсистема с локальными движениями (F_2) и подсистема с высокоподвижными (межузловыми) анионами фтора (F_3).

ВЫВОДЫ

1. В системе $xKYF_4$ – $(1–x)PbF_2$ при содержании KYF_4 от 47 до 69 мол.% образуются твердые растворы гетеровалентного замещения со структурой флюорита, в которых анионы фтора находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях с разной подвижностью. Проводимость поликристаллических образцов твердых растворов обеспечивается высокоподвижными межузловыми анионами фтора, концентрация которых при комнатной температуре не ниже 15% и возрастает с увеличением температуры, достигая 64–67% при 600 К.

2. В температурном интервале 570–770 К проводимость твердых растворов системы $xKYF_4$ – $(1–x)PbF_2$ возрастает прямо пропорционально содержанию KYF_4, при этом энергия активации проводимости уменьшается в обратно пропорциональной зависимости, что также указывает на перенос заряда межузловыми анионами фтора.

3. Синтезированные образцы имеют низкую электронную составляющую проводимости (порядка 10^{-5} См/см). Доля ионной составляющей проводимости определена методом Вагнера-Хебба, близка к единице и практически не зави-

сит от концентрации гетеровалентного заместителя. Вклад поверхностной проводимости кристаллитов в общую проводимость не обнаружен.

4. Для образцов, содержащих более 50 мол.% KYF_4, в температурном интервале 530–570 К регистрируется резкое увеличение проводимости (в 2–4 раза), что может быть обусловлено увеличением подвижности анионов фтора за счет тепловых колебаний катионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич Ю.Я. *Твердые электролиты*. М.: Наука, 1986. 174 с.
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. *Кристаллография*. 2007, **52**(5), 870–892.
3. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. *Электрохимия*. 2009, **45**(6), 668–678.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 2. С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
5. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Михтеева Е.Ю. и др. *Неорганические материалы*. 2005, **41**(11), 1388–1396.
6. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Гончарук В.К. и др. *Неорганические материалы*. 2007, **43**(3), 352–361.
7. Ito Y., Koto K., Yoshikado S., Ohachi T. *Solid State Ionics*. 1986, **18–19**, 1202–1207.
8. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А., Угрюмов М.Ю. и др. *ФТТ*. 2002, **44**(8), 1446–1451.
9. Пшеничний Р.М., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О., Трачевський В.В. *Укр. хім. журн*. 2013, **79**(10), 71–75.
10. Рысс И.Г. *Химия фтора и его неорганических соединений*. М.: Госхимиздат, 1956. 720 с.
11. The Collaborative Computational Projects. URL: http://www.ccp14.ac.uk
12. Wagner C. *Z. Elektrochem*. 1956, **60**, 4–7.
13. Бучинская И.И., Федоров П.П. *Успехи химии*. 2004, **73**(4), 404–434.
14. Урусов В.С. *Теоретическая кристаллохимия*. Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
15. Almond D.P., Weswt A.R. *Solid State Ionics*. 1983, **9–10**, 277–282.
16. Irvine J.T.S, Sinclair D.C., West A.R. *Adv Mater*. 1990, **3**, 132–138.
17. Jonscher A.K. *Nature*. 1977, **267**, 673–679.
18. Funke K. *Prog Solid State Chem*. 1993, **22**, 111–195.
19. Ahmad M M., Yamane Y., Yamada K. *Mater Sci Eng B*. 2013, **178**(15), 965–970.
20. Ghosh A., Sural M. *Europhys Lett*. 1999, **47**(6), 688.
21. Ghosh A., Pan A. *Phys Rev Lett*. 2000, **84**(10), 2188.
22. Yoshikado Sh., Ito Y., Rénau J.M. *Solid State Ionics*. 2002, **154–155**, 503.
23. Гоффман В.Г., Михайлова А.М., Топоров Д.В., Телегина О.С. *Электрохимия*. 2007, **43**(6), 657–664.
24. Chadwick A.V. *Solid State Ionics*. 1983, **8**, 209–220.
25. Bachmann R., Schulz H. *Solid State Ionics*. 1983, **9–10**, 521.
26. Wapenaar K.E.D., Koesveld J.L., Schoonmann J. *Solid State Ionics*. 1981, **2**, 145–154.
27. Wagner J.B., Wagner C. *J Chem Phys*. 1957, **26**, 1597–1601.
28. Patterson J.W., Bogren E.C., Rapp R.A. *J Electrochem Soc*. 1967, **114**(7), 752–758.
29. Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А. и др. *Журнал неорганической химии*. 1997, **42**(12), 2092–2097.
30. Malika El Omari, Hafidi E., Mohamed El Omari, Abaouz A. et al. *Mater Lett*. 2002, **53**(3), 138–144.

Поступила 13.01.16
После доработки 11.02.16

Summary

In the system $(1–x)PbF_2–xYF_3–xKF$ aliovalent substitution solid solutions with fluorite structure at $0.47<x<0.69$ are formed, in which the fluorine ions are in three structurally nonequivalent positions that differ in the local environment and mobility. There are immobile, locally mobile and highly mobile anions. The conductivity of the synthesized polycrystalline samples is provided by highly mobile interstitial fluoride ions, whose concentration and hence electrical conductivity increases on heating. The contribution of the surface conductivity of crystallites was not detected. The electronic component is by two orders of magnitude lower than the ionic one.

Keywords: solid fluoride ion conducting electrolytes, solid solutions, conductivity, transport numbers, ^{19}F NMR spectra.

Электрохимические процессы на межфазных границах Bi^o – Bi^{3+} в хлоридных расплавах

В. Ф. Козин, Н. И. Буряк, А. В. Близнюк

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Акад. Палладина, 32/34, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Для создания рациональных технологических схем получения висмута высокой чистоты и совершенствования электрохимического метода рафинирования необходимы сведения о физико-химических свойствах соединений висмута низшей степени окисления и механизмах процессов, протекающих на межфазных границах Bi^o – Bi^{3+} в солевых расплавах. С этой целью спектрофотометрическим методом были изучены кинетика и механизм образования соединений висмута низших степеней окисления в системе Bi^o – $BiCl_3$ – $ZnCl_2$ – NH_4Cl. Установлено, что при контакте металлического висмута с ионами Bi^{3+} в расплаве образуются интермедиаты Bi^+ и кластеры $[Bi_5]^{3+}$, характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос поглощения в области 18000 и 14000 см$^{-1}$ соответственно. Для оценки кинетических параметров образования Bi^+ и $[Bi_5]^{3+}$ использована зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом. Константы скорости образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[Bi_5]^{3+}$ оцениваются величинами $3{,}33\cdot10^{-3}$ и $2{,}31\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$ соответственно. Предложен механизм анодного растворения висмута в расплавах. Определены катодный и анодный выходы висмута по току.

Ключевые слова: висмут, интермедиаты, кластеры, кинетика, степень окисления, выход по току, спектрофотометрия, межфазная граница.

УДК 546.87:543.42

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств висмут и его соединения получили широкое применение в различных областях науки и техники [1, 2]. Традиционные потребители висмута – металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленность. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника [3, 4]. Интерметаллические соединения висмута используют для изготовления материалов светоизлучающих и фотоприемных устройств, высокотемпературных сверхпроводников, термоэлектрических модулей [5], мощных высококачественных диодов Bi/GaAs [6–8].

Для регистрации рентгеновского излучения в ядерной физике и физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии, низкофоновой спектрометрии используют монокристаллы $Bi_{14}Ge_3O_{12}$. Разработано новое поколение записывающих оптических дисков, при изготовлении которых применяют висмут [6].

Широкое использование и устойчивый рост потребления висмута в новых технологических процессах требуют увеличения его производства и улучшения качества. Применение галогенидных расплавов в процессах рафинирования висмута и разделения его сплавов находит все большее распространение [2]. Для определения факторов, влияющих на получение и рафинирование висмута в расплавленных электролитах на межфазной границе Bi^o/Bi^{3+}, необходимы сведения о составе соединений, образующихся в приэлектродном слое.

В литературе имеется много сведений по изучению образования соединений висмута различных степеней окисления [9]. Методом низкотемпературного радиолиза с использованием оптической регистрации, ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) – спектроскопии, импульсного радиолиза обнаружены образования Bi(II) и Bi(IV) в концентрированных солянокислых растворах хлорида висмута. Исследование спектров КР (комбинационного рассеяния) комплексов висмута позволило установить состав $BiCl_4^-$ и симметрию расположения D_{4h} лигандов, входящих в ближнюю сферу окружения центрального иона Bi^{3+}. Определены частоты нормальных колебаний $\gamma_1(A_{1g})$ = 272, $\gamma_2(B_{1g})$ = 104, $\gamma_4(B_{2g})$ = 222 см$^{-1}$, активных в спектрах КР [10, 11]. Методом импульсного радиолиза изучен процесс восстановления Bi^{3+} и Bi^{2+}, рассчитаны константы скорости реакции Bi^{3+} с атомом водорода и реакций образования и распада $BiCl_2$ по реакции диспропорционирования [12]:

$$2\ Bi^{2+} \rightarrow Bi^+ + Bi^{3+}. \qquad (1)$$

Многими исследователями [13, 14] изучено равновесие в расплаве систем Bi^o–BiX_3 (X – Cl^-, Br^-, I^-) и получена зависимость растворения

© Козин В.Ф., Буряк Н.И., Близнюк А.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 59–64.

висмута от природы аниона и температуры. Растворимость Bi в $BiCl_3$ с увеличением температуры уменьшается с 45 мол.% при 320°С до 28 мол.% при 550°С, а затем растет, достигая 51% Bi при 780°С [15]. Эвтектика Bi^o – BiCl отвечает 202°С и 70% Bi; $BiCl_3$ образует эвтектику с BiCl при 267°С и 99%$BiCl_3$. Исследованы бинарные системы Bi^o–$BiBr_3$ и Bi^o–BiI_3 [16]. В системе Bi^o–$BiBr_3$ температура растворения двух жидких фаз 538°С и отвечает 62 мол.% Bi^o. На участке системы, богатом $BiBr_3$, область расслоения при повышении температуры расширяется от 45 мол.% Bi при 430°С до 57 мол.% Bi при 294°С. На участке, богатом Bi, область расслоения с повышением температуры сужается. В системе Bi^o–BiI_3 критическая температура растворения жидких фаз 458°С 78 мол.% Bi. Расширения области расслоения с повышением температуры не наблюдается.

Трудность синтеза соединений висмута низших степеней окисления обусловлена тем, что галогенидные ионы, обладающие свойствами оснований, стабилизируют ионы трехвалентного висмута, имеющего в большей мере кислотные свойства. В присутствии сильной кислоты $AlCl_3$ удается получить устойчивые соединения Bi^+. Растворимость висмута в $BiCl_3$ при 260°С составляет 46%. В присутствии $AlCl_3$ при 260°С количественно протекает реакция:

$$2Bi + BiCl_3 + 3AlCl_3 = 3Bi[AlCl_4]. \qquad (2)$$

Образующееся соединение $Bi[AlCl_4]$ имеет температуру плавления 253°С и каштановый цвет в монолитном куске либо красно-коричневый в порошке. На воздухе соединение темнеет. В воде, ацетонитриле и спирте диспропорционирует на металл и тригалогенид висмута [11]. Соединения $Bi[AlCl_4]$ диамагнитны, их рентгенограммы отличаются от рентгенограмм смесей компонентов.

Отмечено [1], что при растворении металлического висмута в расплавленном $BiCl_3$ образуется соединение черного цвета, отвечающее составу $Bi_{24}Cl_{28}$. Оно имеет сложную структуру, состоящую из четырех $BiCl_5^{2-}$-ионов, одного $Bi_2Cl_8^{2-}$ и двух Bi_9^{5+}-ионов. Методом молекулярных орбиталей предложена электронная структура Bi_9^{5+} для идеальной модели с симметрией D_{3h} в предположении, что связи образованы лишь 6*p*-электронами атомов висмута. В этом случае кластер имеет только замкнутые оболочки, что соответствует его устойчивости и диамагнетизму [17].

Создание теоретических основ синтеза промежуточных соединений висмута с заданной структурой, или физическими свойствами, является одной из основных проблем неорганической химии [18]. Так, работа [19] посвящена вопросам конструирования новых кристаллических соединений, содержащих в структурах кластеры переходных металлов, на примере субгалогенидов висмута.

В водных растворах тригалогениды висмута гидролизуют с образованием BiOCl по обратимой реакции:

$$BiCl_3 + H_2O \leftrightarrow BiOCl + 2\,HCl. \qquad (3)$$

В расплавах $AlCl_3$ и $ZnCl_2$ (кислоты Льюиса) соединения низших степеней окисления висмута стабилизируются и равновесие Bi^o – $BiCl_3$ смещено в сторону образования Bi^+:

$$2\,Bi^o + Bi^{3+} \leftrightarrow 3\,Bi^+ . \qquad (4)$$

Взаимодействием солевых смесей галогенидов $BiCl_3$ + $AlCl_3$ и $BiBr_3$ + $AlBr_3$ синтезированы Льюисовские кислотно-основные аддукты тригалогенидов висмута и алюминия, имеющие кристаллические структуры следующего состава: $Bi_2Cl_6{\cdot}2AlCl_3$ и $Bi_2Br_6{\cdot}2AlBr_3$ [20, 21].

Стабилизация соединений одновалентного висмута в твердом и расплавленном состоянии осуществляется по кислотно-основному механизму Льюиса. Согласно Льюису, основание определяется как вещество, способное отдавать электронную пару на образование связи с кислотой. А кислотные свойства приобретает вещество, способное образовать ковалентную связь с основанием в результате присоединения принадлежащей ему пары электронов. Согласно данному определению, реакция монохлорида и трихлорида висмута представляет собой кислотно-основную реакцию.

Установлено [22], что в расплаве системы Bi^o–$BiCl_3$–Li, $K/Cl_{эвт}$. реализуются следующие равновесия: $BiCl_4^- \leftrightarrow BiCl_3 + Cl^-$ и $Bi^o + BiCl_3 \leftrightarrow Bi_2Cl_3$ с образованием на второй стадии квазитетраэдрического иона со связью металл – металл и одним не спаренным электроном.

В настоящее время исследователи проявляют повышенный интерес к новым методам рафинирования висмута, который позволил бы эффективно использовать физико-химические свойства соединений висмута низших степеней окисления. Электрохимические процессы, протекающие в таких электролитах, обладающих высокой электропроводностью и низким давлением пара, повышают разделительную способность по отношению к сопутствующим примесям. Перенос тока в расплавленных солевых композициях висмута низших степеней окисления осуществляется посредством Bi^+. При пропускании 1 А·ч электричества на катоде выделяется 7,797 г металлического висмута, в то время как при этих же условиях электролиза в присутствии Bi^{3+} выделяется 2,599 г висмута, что в 3 раза меньше.

Исследование механизма образования интермедиатов висмута низших степеней окисления в системе Bi^o/Bi^{3+} на межфазных границах и стабилизация его в солевой фазе при протекании реакций (4–7):

$$4\ Bi^o + 2\ BiX_3 \rightarrow 3\ Bi_2X_2, \quad (5)$$

$$2\ Bi^o + BiX_3 \rightarrow Bi_3X_3, \quad (6)$$

$$8\ Bi^o + 4\ BiX_3 \rightarrow 3\ Bi_4X_4, \quad (7)$$

(где X – Cl^-, B^-, I^-) представляет не только научный, но и практический интерес. Получение стабильных соединений висмута промежуточных степеней окисления – это новое направление по разработке наукоемких технологических процессов получения висмута высокой чистоты. Для создания рациональных технологических схем получения висмута высокой чистоты и совершенствования электрохимического метода рафинирования необходимы сведения о физико-химических свойствах соединений висмута низшей степени окисления, а также изучение механизма процессов, протекающих на межфазной границе Bi^o – Bi^{3+} в солевых расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное изучение образования соединений висмута низших степеней окисления на границе раздела фаз Bi^o/Bi^{3+} в хлоридных расплавах проводили по методике, описанной в работе [23]. Применение электронной спектроскопии позволяет по изменению интенсивности поглощения света в процессе образования реакционно-активных соединений низших степеней окисления висмута регистрировать изменение его состава без периодического отбора проб для анализа. Спектроскопический метод дает возможность идентифицировать продукты реакции, возникающие на границе фаз без понижения температуры, что привело бы к сдвигу равновесия процесса и понижению концентрации ионов низших степеней окисления.

Эксперименты проводили на приборе Specord UV-vis в герметической кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования соединений висмута низших степеней окисления изучали по поглощению света расплавом заданного состава при контакте металлического висмута площадью 2 $см^2$ с $BiCl_3$. Световой поток пропускали через слой раствора, непосредственно примыкающий к поверхности электрода на границе раздела висмут – расплав. Оптическое поглощение исследуемого расплава компенсировали расплавом того же состава в кварцевой кювете сравнения. Расплав, в котором изучали кинетику образования низших соединений висмута, имел следующий состав, моль.%: $BiCl_3$ – 1,0; $ZnCl_2$ – 51; NH_4Cl – 48 и температуру плавления 180°C [24]. В качестве исходных веществ применяли реактивы квалификации «о.с.ч.», которые подвергали дополнительной перекристаллизации и очистке, тщательно обезвоживали и сушили в вакуумной печи. Для определения Bi^+ в изучаемой системе применяли метод йодометрии, характерный окислительно-восстановительным равновесием: $I_2 + 2e = 2I^-$. Концентрацию $Bi^+ < 2{,}5\cdot10^{-2}$ г-ион/л определяли обратным титрованием йода тиосульфатом натрия. Реакция $Bi^+ + I_3^- \rightarrow Bi^{3+} + 3\ I^-$ протекает очень быстро и полностью заканчивается за время смешивания растворов. Константа скорости реакции $2\cdot10^8$ л/г-ион·с при 25°C.

В растворах с концентрацией $Bi^+ > 2{,}5\cdot10^{-2}$ г-ион/л, после частичного окисления ионов Bi^+ до Bi^{3+}, наблюдалось выпадение красно-бурого осадка BiI, который отличался высокой устойчивостью. В связи с этим определение концентрации Bi^+ в таких растворах методом йодометрии оказалось невозможным. Поэтому для концентрации $Bi^+ > 2{,}5\cdot10^{-2}$ г-ион/л применяли цериметрическое титрование. В определенный объем изучаемого раствора добавляли в избытке измеренное количество сернокислого церия с известной концентрацией.

Реакция $Bi^+ + 2Ce^{4+} = Bi^{3+} + 2\ Ce^{3+}$ протекает быстро и заканчивается за время смешивания раствора. Непрореагировавший остаток четырехвалентного церия оттитровывали раствором соли Мора с индикатором ферро-о-фенантролином. Титр раствора соли Мора устанавливали непосредственно перед началом эксперимента титрованием бихроматом калия с индикатором дифениламином. При определении концентрации ионов Bi^+ в растворе учитывали расход $Ce(SO_4)_2$ на холостую пробу.

Определение концентрации $[Bi_5]^{3+}$ проводили следующим образом: измеряли оптическую плотность D анализируемого раствора и вычисляли его концентрацию из уравнения $D = \varepsilon lC$. При отклонении раствора от закона Бугера-Ламберта-Бера концентрацию определяли по калибровочной кривой $D = f(C)$ с использованием эталонных растворов. Явление растворения металлов в расплавленных солях имеет исключительное значение для многих металлургических и электрохимических процессов [25, 26]. В расплавах трехвалентного висмута в присутствии металлического висмута вследствие протекания реакции

$$2\ Bi^o + 4\ BiX_3 \leftrightarrow 3\ Bi[BiX_4] \quad (8)$$

с константой равновесия

$$Kp = \frac{C_{[Bi[BiX_4]^3}}{C_{[BiX_3]^4}} \qquad (9)$$

образуются ионы низшей степени окисления. Анализ экспериментальных данных показал, что равновесная концентрация ионов Bi^+ низшей степени окисления в исследуемой системе зависит от природы аниона [13–17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурация внешних оболочек атома висмута $6s^26p^3$ свидетельствует о возможности его нахождения в разных степенях окисления от 0 до 5+ и образовании различных координационных соединений [27].

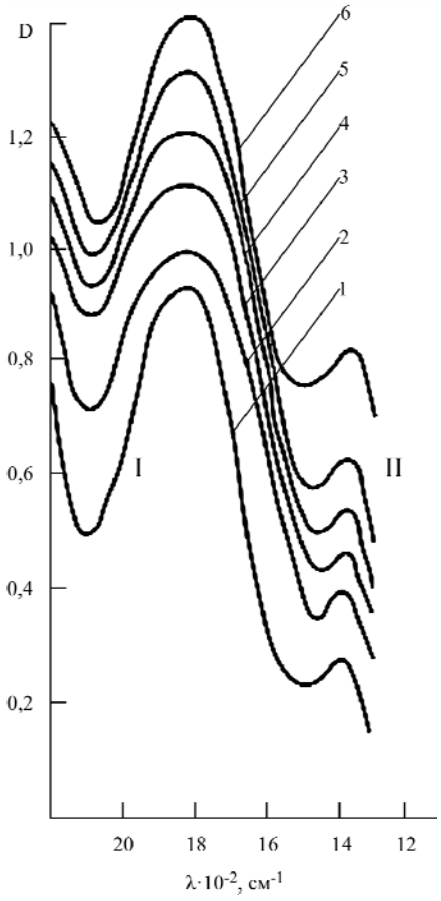


Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Bi^+ (область I) и $[Bi_5]^{3+}$ (область II) в расплавах системы Bi^o – $BiCl_3$ – $ZnCl_2$ – NH_4Cl во времени, мин: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 9; 6 – 11.

На рис. 1 приведено изменение во времени интенсивности полос электронных спектров поглощения ионов висмута низших степеней окисления в расплаве Bi^o–$BiCl_3$–$ZnCl_2$–NH_4Cl. Первый спектр (кривая *1*) записывали через 1 мин после контакта металлической висмутовой пластины с расплавом. Последующие (кривые *2–6*) – с интервалом 2 мин. Введение в расплав висмутовой пластины обусловливало появление на спектре полосы поглощения в области 18000 см$^{-1}$ (участок I), а также плеча в области 14000 см$^{-1}$ (участок II), причем интенсивность поглощения на этих участках увеличивается во времени. Согласно [28], на I участке электронного спектра наблюдается полоса, характерная для образования катиона Bi^+ по реакции (4). На участке II рис. 1 появляется плечо в области λ – 14000 см$^{-1}$, которое может быть связано с протеканием следующих реакций:

$$6\ Bi^+ \leftrightarrow [Bi_5]^{3+} + Bi^{3+}, \qquad (10)$$

$$4\ Bi^o + Bi^{3+} \leftrightarrow [Bi_5]^{3+}. \qquad (11)$$

Максимум полос поглощения на обоих участках спектров достигается в течение 10 минут. При этом равновесная концентрация Bi^+ в исследуемой системе составляла $5{,}3\cdot10^{-5}$ г-ион/л, а кластера $[Bi_5]^{3+}$ – $9{,}1\cdot10^{-5}$ г-ион/л.

Следует отметить, что зависимость оптической плотности реакционной смеси в области образования Bi^+ и кластеров $[Bi_5]^{3+}$ от содержания Bi^+ и кластеров $[Bi_5]^{3+}$ в реакционной смеси подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2) и (при постоянной величине *l* – толщине слоя раствора) является линейной. Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования катионов Bi^+ по реакции (4) и кластеров $[Bi_5]^3$ по реакции (11).

Оптическую плотность реакционной смеси в начале реакции (4) обозначим D_o; D_τ – в момент времени τ, а D_∞ – за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов висмута одной степени окисления в другую по окончании взаимодействия. Разность оптической плотности $(D_\tau - D_\infty)$ будет пропорциональна концентрации ионов Bi^+ в момент времени τ, а $(D_o - D_\infty)$ – в начале регистрации спектров.

Константу скорости находили из соотношения:

$$k = 2{,}303/\ \tau\ \lg(D_\infty - D_o)/(D_\infty - D_\tau). \qquad (12)$$

Зависимость равновесного содержания соединений одновалентного висмута в реакционной смеси от времени τ можно представить уравнениями:

$$(D_\tau - D_\infty) = (D_o - D_\infty)\ \exp(-k\tau) \qquad (13)$$

или

$$\lg\ (D_\tau - D_\infty) = \lg\ (D_o - D_\infty) - k\tau/2{,}303, \qquad (14)$$

где *k* и τ – константа и время образования соответственных соединений. В координатах $\lg(D_\tau - D_\infty)$ – τ эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным *k*/2,303.

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной

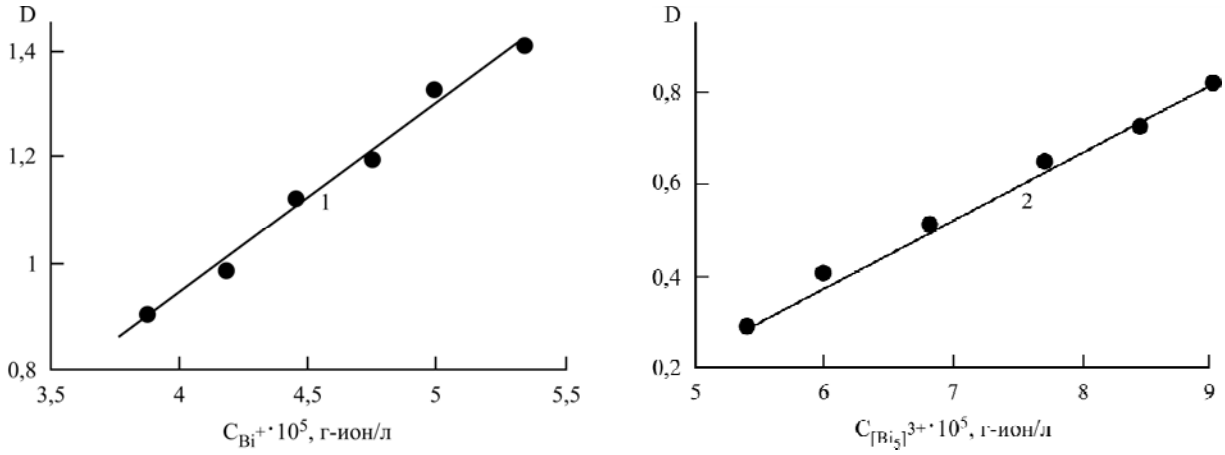


Рис. 2. Зависимость оптической плотности расплавов системы Bi^o – $BiCl_3$ – $ZnCl_2$ – NH_4Cl от концентрации ионов Bi^+ (*1*) и интермедиатов $[Bi_5]^{3+}$ (*2*).

смеси в случае образования Bi^+ и $[Bi_5]^{3+}$ удовлетворительно описывается уравнением (15) (рис. 3).

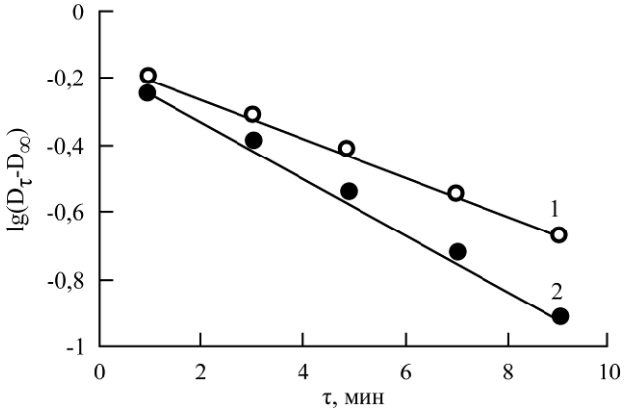


Рис. 3. Зависимость оптической плотности расплавов системы Bi^o – $BiCl_3$ – $ZnCl_2$ – NH_4Cl от времени при образовании ионов Bi^+ (*1*) и $[Bi_5]^{3+}$ (*2*).

Константы скорости реакции образования Bi^+ и кластеров $[Bi_5]^{3+}$ вычислены по углу наклона линейной зависимости $lg(D_\tau - D_\infty)$ от τ и оцениваются величинами $3{,}33\cdot10^{-3}$ и $2{,}31\cdot10^{-3}$ c^{-1} соответственно.

При изучении электрохимического поведения висмута установлено, что его анодный выход по току больше катодного.

Выход по току определяли по убыли (привесу) электродов. Расчет вели по формуле $\eta = \frac{\Delta m_\phi}{\Delta m_{теор}}$; $\Delta m_{теор} = \frac{CI\eta t}{100}$, где *m* – весовое количество вещества, восстановленного на катоде или окисленного на аноде; *I* – ток, А; *t* – время действия тока, час; η – выход по току; *C* – электрохимический эквивалент висмута в пересчете на его соединение со степенью окисления 3+. C_{Bi3+} = 208,98/3·26,8 = 2,599 г/А-ч.

Для Bi^+ электрохимический эквивалент определяется по формуле C_{Bi+} = *A*/*n*·26,8 = = 7,798 г/А-ч, где *A* – атомный вес висмута, г; *n* – валентность висмута, равная 1.

Превышение теоретических значений выходов по току на аноде обусловлено протеканием следующих электродных процессов на висмутовом электроде:

$$5\ Bi^o = [Bi_5]^{3+} + 3e, \qquad (15)$$

а также образованием соединений низших степеней окисления:

$$Bi^o = Bi^+ + e. \qquad (16)$$

Анодный выход по току висмута при плотности D_i = 10 мА/см^2 составляет 205%. С увеличением плотности тока выход уменьшается и составляет 124% при D_i = 100 мА/см^2. Снижение выхода по току обусловлено протеканием реакции диспропорционирования ионов одновалентного висмута:

$$3\ Bi^+ \rightarrow 2\ Bi^o + Bi^{3+}. \qquad (17)$$

При низких плотностях тока (< 10 мА/см^2) концентрация Bi^+ ничтожно мала и реакция диспропорционирования не протекает.

Катодный выход по току в интервале плотности тока 60–80 мА/см^2 составляет 150–180%. При более высоких плотностях тока отмечено снижение выхода по току на катоде вследствие реакций:

$$[Bi_5]^{3+} + 3e = 5\ Bi^o, \qquad (18)$$

$$Bi^+ + e = Bi^o. \qquad (19)$$

Высокий выход по току висмута свидетельствует о том, что в электролите присутствуют ионы висмута низших степеней окисления.

Полученные результаты позволили разработать технологические процессы получения соединений одновалентного висмута и его порошка [29, 30].

ВЫВОДЫ

Спектрофотометрическим методом изучена система BiCl – $BiCl_3$. Установлено, что при кон-

такте металлического висмута с ионами Bi^{3+} в расплаве образуются интермедиаты – ионы одновалентного висмута (Bi^{+}) и кластеры $[Bi_5]^{3+}$, характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос в области 18000 $см^{-1}$ и 14000 $см^{-1}$ соответственно.

Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования Bi^{+} и $[Bi_5]^{3+}$. Константы скорости образования интермедиатов Bi^{+} и кластеров $[Bi_5]^{3+}$, вычисленные по углу наклона линейной зависимости $\lg(D_\tau - D_\infty)$ от τ, оцениваются величинами $3{,}33\cdot10^{-3}$ и $2{,}31\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$ соответственно.

Образование соединений висмута низших степеней окисления протекает при контактном взаимодействии металлического висмута с ионами Bi^{3+}, что подтверждено данными электрохимических исследований.

Анодный выход висмута по току зависит от плотности тока. С увеличением D_a выход висмута по току на аноде уменьшается. Наблюдаемая зависимость обусловлена образованием соединений висмута в высших степенях окисления. Полученные результаты могут быть использованы для определения параметров электрохимического рафинирования висмута в солевых расплавах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. *Современная неорганическая химия*. М.: Мир, 1969, **2,** 496 с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. *Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов.* Киев: Наукова думка, 2002, **1**, 535 с.
3. Wydler P. *Chimia.* 2005, **59**(12), 970–977.
4. Безносов А.В., Пинаев С.С., Муравьв Е.В. *Атомная энергия*. 2005, **98**(2), 111–118.
5. Cui J., Xu X.B. *Mater Lett.* 2005, **59**(26), 3205–3208.
6. Bao Zhi Liang, Kavanagh Karen L. *Appl Phys Lett.* 2006, **88**(2), 022102/1.
7. Liang Li, Youwen Yang, Xiaohu Huang, Guanghai Li, Lide Zhang. *Nanotechnology*. 2006, **17**(6), 1706–1712.
8. Jiang Lun, Chen Lidong, Bai Shengyiang. *J Alloy Compd.* 2005, **390**(1–2), 208–211.
9. Александров А.И., Макаров И.Е. *Известия АН СССР. Сер. Хим.* 1987, (2), 249–253.
10. Белый М.У., Охрименко Б.А. *Журнал прикладной спектроскопии.* 1984, **29**, (4), 648–652.
11. Белый М.У., Охрименко Б.А. *Журнал прикладной спектроскопии.* 1972, **17**(3), 472–476.
12. Сухов Н. Л., Акиншин М.А., Ершов Б.Г. *Химия высоких энергий*. 1986, **22**(5), 409–412.
13. Укше Е.А., Букун Н.Г. *Успехи химии.* 1961, **30**(2), 243–273.
14. Cleary B.Y., Cubicciotti D. *J Amer Chem Soc*. 1952, **74,** 557–562.
15. Yosim S.J., Darnell A.J., Gehman W.G., Mayer S.W. *J Phys Chem.* 1959, **63**(2), 230–233.
16. Yosim S.J., Ransom L.D., Sallach R.A., Topol L.E. *J Phys Chem.* 1962, **66**(1), 28–31.
17. Corbett J.D., Rundle R.E. *Inorg Chem.* 1964, **3**(10), 1408–1412.
18. Дикарев Е.В., Поповкин Б.А. *Вестник МГУ. Химия.* 1990, **31**(5), 496–499.
19. Дикарев Е.В., Поповкин Б.А. *Доклады АН СССР.* 1990, **310**(1), 117–121.
20. Corbett J.D. *Inorg Chem.* 1968, **7**(2), 198–208.
21. Beck Johannes, Hengstmann M., Schluter S. *Z. Kristallogr.* 2005, **220**(2, 3), 147–151.
22. Волков С.В., Буряк Н.И., Козин В.Ф., Шека И.А. *Теоретическая и экспериментальная химия.* 1991, (3), 311–316.
23. Козин В.Ф., Буряк Н.И. *Украинский химический журнал.* 2010, **76**(5), 37–42.
24. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей в 2-х т.* Под ред. Н.К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961, **1,** 846 с.
25. Козин В.Ф., Омельчук А.А. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* 2006, (2), 45–50.
26. Козин В.Ф., Омельчук А.А. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* 2006, (5), 27–32.
27. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. *Координационная химия солевых расплавов.* Киев: Наукова думка, 1977. 332 с.
28. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. *Inorg Chem.* 1967, **6**(6), 1162–1172.
29. А.с. № 822489 СССР Мки3. С 01/G, 29/00 В.Ф. Козин, И.А. Шека, Л.Ф. Козин. Опубл. 15. 04.1981. Бюл. изобрет. № 14.
30. А.с. № 1512150 СССР Мки4. С 22 В 30/06 В.Ф. Козин, И.А. Шека, С.В. Волков. Опубл. 15.04.1981. Бюл. изобрет. № 14.

Поступила 22.03.16
После доработки 30.05.16

Summary

To create rational flow diagrams for the production of high-purity bismuth and to improve the electrochemical method of refining, the information is needed about the physical-chemical properties of compounds of bismuth in lower oxidation state and the mechanisms of processes occurring at Bi^{o} – Bi^{3+} interfaces in salt melts is required. To this end, the kinetics and mechanism of formation of compounds of bismuth in lower oxidation states in the system Bi^{0} – $BiCl_3$ – $ZnCl_2$ – NH_4Cl have been studied by the spectro-photometric method. It has been found that when metallic bismuth is in contact with Bi^{3+} ions, intermediates and $[Bi_5]^{3+}$ clusters are formed in the melt, which are characterized by the appearance in electronic absorption spectra of the absorption bands at 18000 cm^{-1} and 14000 cm^{-1}, respectively. To estimate the kinetic parameters of Bi^{+} and $[Bi_5]^{3+}$ formations, the dependence of the intensity of absorption bands on the time of contact of Bi^{3+} ions with metallic bismuth was used. The rate constants of the formation of Bi^{+} intermediates and of $[Bi_5]^{3+}$ clusters are estimated to be $3.33\cdot10^{-3}$ and $2.31\cdot10^{-3}$ s^{-1}, respectively. The cathodic and anodic current yields of bismuth have been determined.

Keywords: bismuth, intermediates, clusters, kinetics, oxidation state, spectrophotometry, current efficiency, interface.

Кондукционное возбуждение электромагнитной силы в электролите при электролизе воды

***В. Н. Зайченко, И. А. Слободянюк**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, пр. Палладина, 32/34, г. Киев-142, 03680, Украина, *e-mail: vania7@ukr.net*

Получены дополнительные данные, подтверждающие ранее высказанную гипотезу и экспериментальные результаты, косвенно доказывающие МГД-эффекты при электролизе воды во внешнем постоянном магнитном поле (ПМП) за счет эмиссии электронов с катода в межфазовую границу газ-электролит. Также рассмотрены случаи совместного кондукционного воздействия ПМП на электрический ток в электролите и поток заряженных частиц, движущихся по поверхности пузырьков водорода и кислорода при различной ориентации векторов тока $\vec{I}$ и $\vec{B}$. Приведены диаграммы сил, действующих при наложении ПМП на электролит и газовые пузырьки во время электролиза, объясняющие возникновение конвективных газожидкостных потоков.

Ключевые слова: магнитное поле, перенапряжение, сила Лоренца, электролиз.

УДК 544.636/638

ВВЕДЕНИЕ

При образовании магнитогидродинамических эффектов (МГД-эффектов) в газожидкостных системах различных электролизеров при воздействии ПМП важно рассмотреть причины возникновения электромагнитной силы. Одной из причин является кондукционное действие ПМП на ток $\vec{I}$, протекающий в электролизере:

$$\vec{F}_л = \vec{I} \times \vec{B}, \qquad (1)$$

где $\vec{B}$ – вектор индукции магнитного поля; $\vec{F}_л$ – сила Лоренца [1].

Другой причиной является действие этого поля на заряженные газовые пузырьки (ГП), выделяющиеся на электродах. При этом данные силы могут быть различными как по величине, так и по взаимной ориентации от параллельного до ортогонального положения.

Впервые кондукционное действие ПМП на электролит, по которому протекает электрический ток, обнаружил Ритчи [2]. Он наблюдал интенсивное циркулярное движение электролита в электрохимической ячейке с кольцевыми электродами при воздействии магнитного поля от постоянного магнита. Далее это явление для электроаналитических целей использовал Фрэри [3], и позже оно нашло применение в прикладной электрохимии [4, 5].

Электролиз воды является одним из наиболее важных процессов прикладной электрохимии, поскольку основным его продуктом является водород – самый экологически чистый энергоноситель. Известно, что воздействие внешнего ПМП на процесс электролиза воды снижает перенапряжения выделения водорода и кислорода за счет МГД-эффекта, способствующего удалению газовых пузырьков с поверхности электродов и приэлектродных слоев, а также уменьшению их растворимости в электролите [6–8].

Однако механизм благоприятного действия ПМП на процесс электролиза воды недостаточно выяснен.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цель настоящей работы – изучение конвективных потоков, возникающих в электролизере при различной топологии электродов под действием ПМП, и объяснение их с помощью диаграмм сил, действующих на компоненты газожидкостной системы.

В работе использовали ячейку из органического стекла сечением 20×80 и высотой 100 мм. Электродами были пластинки из нержавеющей стали и меди размером 10×60 мм. Стабилизированным источником питания служил прибор ТЕС 14. В качестве электролитов использовали 25 масс.% раствор едкого калия и раствор медного купороса (200 г·л$^{-1}$) с серной кислотой (40 г·л$^{-1}$). Постоянное МП с индукцией 0–0,8 Тл создавали лабораторным электромагнитом с питанием, регулируемым постоянным током. Сечение полюсов магнита составляло 70×100 мм.

Градуировку электромагнита осуществляли с помощью миллитесламетра Ф 4354/1. Отклонение величины индукции при ее значении 0,5 Тл в центре и по краям полюсов составляло не более 1,7%.

Ранее установлено, что пузырьки водорода несут отрицательный заряд, кислорода – положительный как в кислой, так и в щелочной среде,

© Зайченко В.Н., Слободянюк И.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 65–69.

в том числе в изоэлектрической точке при pH = 2,5–3,0 [9]. Это согласуется с данными [10, 11].

С целью выяснения роли электролитических газовых пузырьков в создании вихревых течений была выполнена серия опытов в условиях газовыделения (электролиз воды) и без газовыделения (электролиз меди) с использованием электродов из немагнитных материалов во избежание образования побочных МП.

На рис. 1а показаны направления вихрей в случае электролиза воды при направлении МП на наблюдателя. При этом трассером, позволяющим визуально наблюдать вихри, являются сами электролитические пузырьки. При обратной ориентации МП направление вращения вихрей изменяется на противоположное. Скорость вращения вихрей растет с увеличением как плотности тока от 0,2 А·дм$^{-2}$ и выше, так и с увеличением индукции МП в изученном интервале 0,1–0,8 Тл. Были также выполнены опыты с диафрагмой из хлориновой ткани, разделяющей по вертикали ячейку на две равные части. Диафрагма не изменяет характера вихрей, изображенных на рис. 1а. Для плотности тока менее 0,2 А·дм$^{-2}$ при обоих направлениях вектора магнитной индукции $\vec{B}$ вихри отсутствуют.

В случае горизонтального расположения электродов, вертикальные участки которых изолированы полиэтиленом, наблюдается только один вихрь, изменяющий направление вращения при изменении направления вектора $\vec{B}$ на противоположное.

Неожиданный результат получен в случае наклонного под углом 20° по отношению к вертикали расположения электродов. При направлении $\vec{B}$ от наблюдателя отмечаются два вихря (рис. 1в), а при обратном – пузырьки движутся вверх, не создавая явных вихрей (рис. 1г). В случае наклона электродов в обратную сторону наблюдаются вихри, аналогичные рис. 1а. И, наконец, в опыте с полукруглыми электродами представляет интерес результат с направлением вектора $\vec{B}$ от наблюдателя. В нижней части электродов возникают два небольших вихря, а выше пузырьки поднимаются вверх, не образуя вихрей (рис. 1д). Здесь на горизонтальном участке катода диаграмма сил такая же, как на рис. 1б.

Все конфигурации вихрей могут быть объяснены с помощью суммарных сил F, действующих на электролит и заряженные газовые пузырьки.

Отметим, что все опыты выполнялись при одинаковой плотности тока на электродах 2 А·дм$^{-2}$ и индукции магнитного поля 0,2 Тл.

Далее были выполнены опыты с электролитом меднения при отсутствии газовыделения. В качестве трассера использовали маленькие клочки фильтровальной бумаги. Электродами служили медные пластинки. Примечательно, что при одинаковых режимах в случае электролиза меди возникают такие же вихри, как и при электролизе воды (рис. 1а), но угловая скорость их вращения в 2–3 раза меньше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретически напряжение разложения воды составляет 1,23 В. Однако на практике напряжение на электролизерах достигает 1,9–2,2 В в расчете на одну пару электродов. При получении водорода электролизом воды потери электроэнергии составляют 20–30%. Причинами потерь являются высокие перенапряжения выделения водорода и кислорода на электродах, омическое сопротивление газонаполненного электролита, экранирование части поверхности электродов газовыми пузырьками и др. Перенапряжения выделения газов зависят от свойств материалов электродов, особенно от их электрокаталитических свойств, а омические потери – от присутствия газовых пузырьков на поверхности электродов и в объеме электролита, а также пресыщения электролита этими газами.

Предметом нашего исследования было создание принудительной конвекции электролита в электролизере при наложении внешнего ПМП, определение различных визуально наблюдаемых вихревых течений и объяснение их с помощью диаграмм сил, действующих кондукционно на электролит и газовые пузырьки.

Из опыта с вертикальным расположением электродов (рис. 1а) следует, что образование двух вихрей обязано согласованному действию в одном направлении трех сил: F_1, F_2 и F_3. Эти силы (см. подпись к рис. 1) способствуют отрыву и уносу газовых пузырьков из приэлектродных слоев и интенсивному массообмену электролита. В [9] отмечена существенная роль в гидродинамике процесса сил Лоренца F_3 и F_4. Сила F_3 на катоде действует на движущиеся по поверхности пузырьков водорода, находящихся на электроде, заряженные отрицательные частицы, которыми предположительно могут быть эмитированные с катода в межфазную границу электроны.

У катода и анода дисперсия пузырьков и электролита движется вертикально вверх и в силу непрерывности потока в закрытом канале образует два вихря. Совершенно очевидно, что такая ориентация электродов и вектора $\vec{B}$ наиболее благоприятна для создания интенсивного массообмена в электролизере.

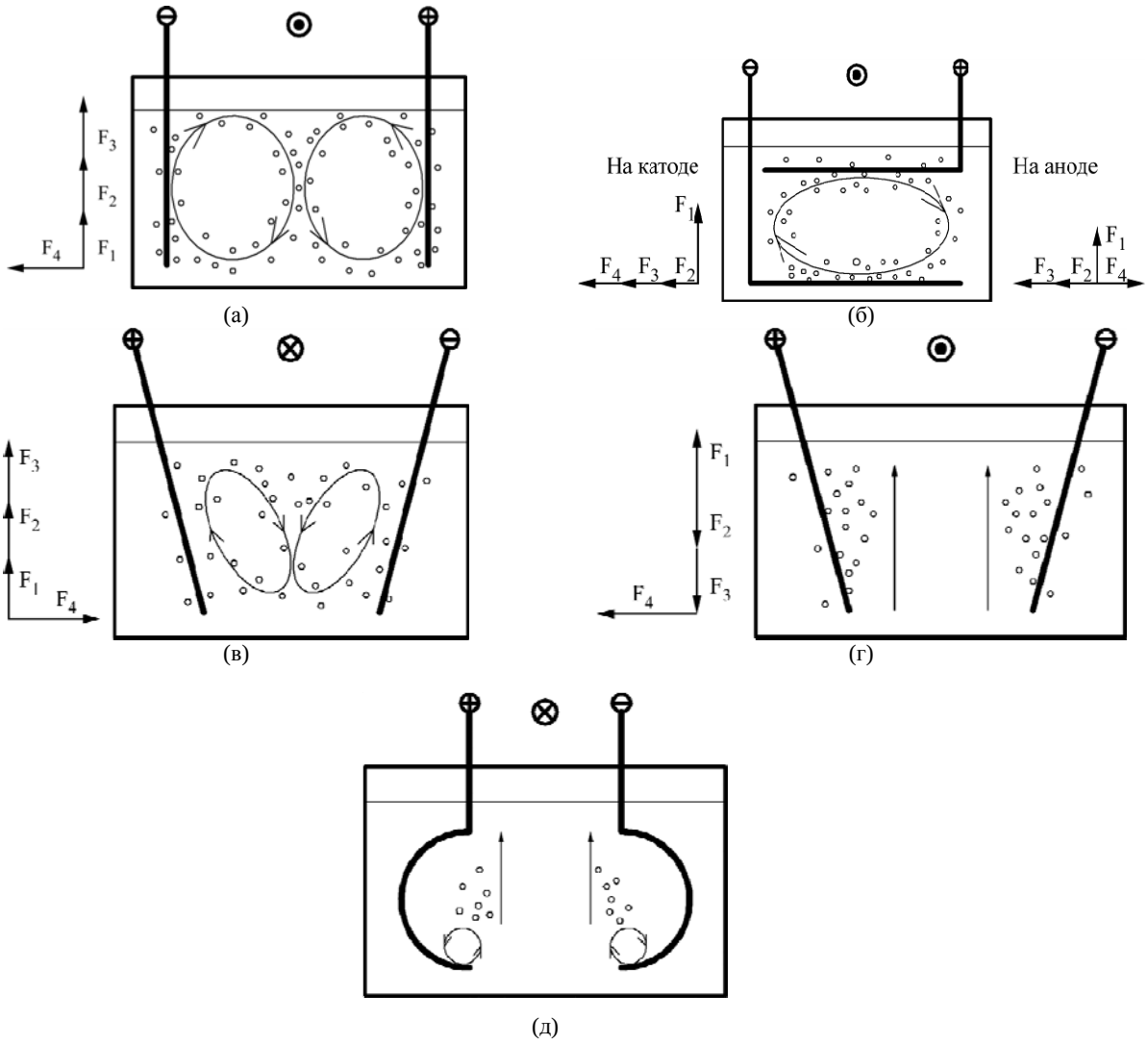


Рис. 1. Образование вихрей при электролизе воды в условиях воздействия внешнего магнитного поля: ⊙ – магнитное поле направлено к наблюдателю; ⊗ – от наблюдателя. F_1 – сила Архимеда; F_2 – сила Лоренца, действующая на электролит; F_3 – сила Лоренца, действующая на прилипшие газовые пузырьки; F_4 – сила Лоренца, действующая на всплывающие газовые пузырьки. (Все диаграммы сил относятся к прикатодной области кроме рис. 1б, где представлена схема и для анодной области.)

Более интенсивные вихри в присутствии электролитических газовых пузырьков указывают на то, что эти пузырьки играют существенную роль в создании принудительной конвекции электролита. Подтверждением этому являются данные рис. 1г. Здесь F_2 и F_3 направлены противоположно, что не способствует образованию вихрей. Максимальная принудительная конвекция наблюдается в условиях, когда F_1, F_2 и F_3 направлены в одну сторону вертикально вверх. В условиях обратной ориентации МП эти силы направлены в противоположные стороны и в создании вихрей принимает участие разница этих сил.

В работах [12, 13] наличие электрического заряда на электролитических ГП объясняется адсорбцией на их поверхности ионов H^+ и OH^-. Но тогда непонятно, почему эти ионы десорбируются по мере всплытия ГП, так как заряд на них исчезает.

Доказательством того, что выделяющиеся при электролизе воды пузырьки водорода и кислорода заряжены и при движении создают собственный МГД-эффект, является опыт [9] при векторах $\vec{B} \parallel \vec{I}$, где $\vec{I}$ – ток в ячейке с точечными электродами. В этом случае кондукционное воздействие на электролит отсутствует, и МГД-эффект является следствием такого действия на заряженные газовые пузырьки.

Результаты, согласующиеся с нашими экспериментальными данными, приведены в [14]. Авторами подтверждено кондукционное действие магнитного поля на электрохимическую ячейку, обнаруженное в [2–4], но они не объясняют, почему пузырьки отклоняются вдоль горизонтальной оси наружу от электродов (рис. 2а) и внутрь (рис. 2б). Между тем, если учесть заряд на пузырьках, это легко объясняется возникающей силой F_4 (рис. 1, диаграммы сил $F_{1–4}$). Рис. 2 пояснен схемой (рис. 3), из которой видно

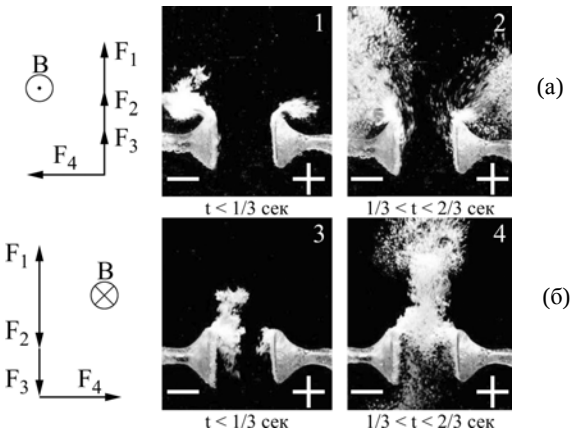


Рис. 2. Движение пузырьков водорода при силе Лоренца F_2 (см. обозначения к рис. 1), действующей вверх (а), вниз (б). Диаграмма сил приведена для катода [14].

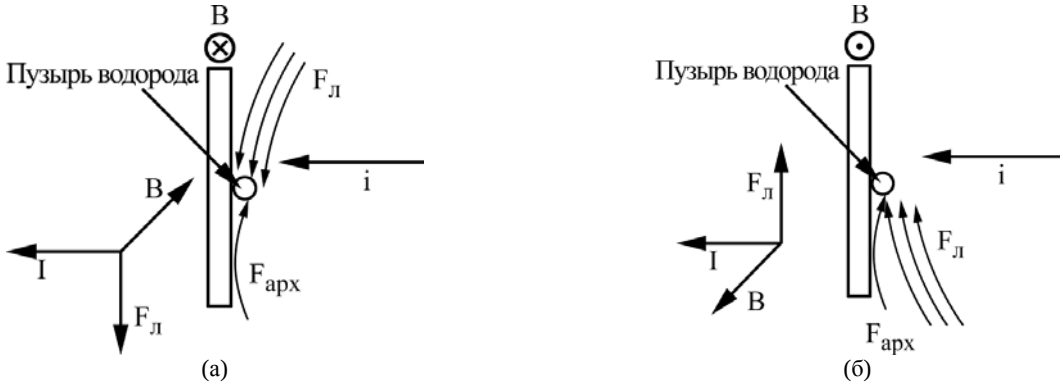


Рис. 3. Схема МГД–эффекта вблизи катода. Сила Лоренца $F_л$ направлена вниз (а), вверх (б); i – ток в ячейке; $F_{арх}$ – сила Архимеда; ⊗ – магнитное поле направлено от наблюдателя; ⊙ – к наблюдателю [14].

совместное действие сил Лоренца и Архимеда, но схема не объясняет причину отклонения траектории движения пузырьков вдоль горизонтальной оси. Такое отклонение обусловлено силой F_4, действующей на движущиеся по поверхности пузырьков заряды.

Повторим, по нашему мнению, возникновение заряда на пузырьках водорода обязано эмиссии электронов из катода в двойной слой, в том числе в тонкую пленку электролита, находящуюся под пузырьком. Благодаря наличию в этой пленке двойного слоя напряженность электрического поля в ней может достигать нескольких миллионов вольт на 1 см [15], что способствует эмиссии. Электроны в силу взаимного отталкивания перемещаются по пленке к трехфазной границе и далее на поверхность пузырька.

На поверхности пузырька молекулы воды расположены более упорядоченно, чем в объеме, что может облегчить процесс гидратации электронов. Так как гидратированные электроны e_{aq} обладают высокой реакционной способностью (стандартный потенциал составляет -2,87 В), то они по мере отрыва и всплытия ГП реагируют в объеме электролита с другими частицами, и ГП теряют заряд. Закон Фарадея при этом не нарушается, но может уменьшиться выход по току.

Наличие в растворе восстановительных частиц e_{aq}, согласно принципу электронейтральности, требует присутствия эквивалентного количества окислительных частиц. Такими частицами могут быть H_2O^+ (то есть OH + H^+), причем их выход должен быть равен выходу e_{aq}. Процесс реагирования H_2O^+ с растворенными веществами аналогичен захвату положительной дырки [16].

Положительный заряд пузырьков кислорода, по-видимому, обусловлен генерацией на аноде частиц H_2O^+, которые реагируют с водой, образуя протоны H_3O^+ и радикалы OH. Заряд пузырьков кислорода по мере их всплытия также исчезает. При этом в электролите сохраняется баланс по заряженным частицам e_{aq} и H_2O^+ и принцип электронейтральности не нарушается.

Очевидно, что соотношение сил F_2 и $F_{2,3}$ зависит от соотношения объемов газовой и жидкой фаз и динамики потери ГП заряда. В начальный период электролиза, когда доля газовой фазы мала, преобладающей силой является F_2, а по мере роста объема газовой фазы доля сил $F_{2,3}$ увеличивается.

Отмечено, что гидродинамика процесса зависит от формы и ориентации электродов, конструкции электролизера, наличия диафрагмы или мембраны, режима электролиза, величины и

ориентации вектора магнитной индукции. Такое разнообразие факторов позволяет проводить электролиз в одно- и многовихревом режимах, что в несколько раз может интенсифицировать процесс.

Особенно полезно воздействие магнитного поля в случае электролиза воды, так как создает принудительную конвекцию электролита, уменьшающую толщину диффузионного слоя и способствующую удалению из приэлектродных слоев газовой фазы и пересыщенного газами электролита, снижающими его электропроводимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены дополнительные данные путем кондукционного воздействия внешнего ПМП, подтверждающие наличие на пузырьках водорода и кислорода, выделяющихся при электролизе воды, динамических электрических зарядов. Показано, что с помощью диаграмм сил можно объяснить или предсказать различные вихревые течения электролита в межэлектродном пространстве. Отмечено, что с технологической точки зрения наиболее выгодно использовать электролизер с вертикальным расположением электродов, когда возможно достичь согласованного действия архимедовой силы и сил Лоренца, действующих на электролит и пузырьки в одном направлении. В этих условиях достигается максимальный МГД-эффект, способствующий удалению газов и пересыщенного растворенными газами в зоне реакции электролита, а также прилипших к электродам пузырьков, экранирующих их рабочую поверхность.

С помощью диаграмм сил объяснены МГД-эффекты, изученные другими авторами. Наличие на поверхности пузырьков водорода и кислорода динамических зарядов способствует их удалению с поверхности электродов в ПМП. Зарядами могут быть эмитированные с катода электроны, а на аноде частицы H_2O^+. Дополнительные данные о роли кондукционного действия ПМП в МГД-эффектах при электролизе воды будут способствовать снижению энергозатрат и интенсификации процесса электролиза воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бояревич В.В., Фрейберг Я.Ж., Шилова Е.И., Щербинин Э.В. *Электровихревые течения*. Рига: Зинатне, 1985. 315 с.
2. Ritchie W. *Phil Trans Roy Soc.* 1832, **122**, 279–298.
3. Frary F.C. *Zeitsch Elektrochem*. 1907, **13**(23), 308–309.
4. Федотьев Н.П., Евстюхин А.И. *Труды Ленинградского химико-технологического института*. 1939, (2), 32–41.
5. Квятковский А.Н., Бобров В.М., Онаев М.И., Липкин С.В. *Металлургия и обогащение*. Алма-Ата: Кайнар, 1976, (11), 61–68.
6. Koza J.A., Uhleman M., Gebert A., Schultz L. *Electrochem commun.* 2008, **10**(9), 1330–1333.
7. Koza J.A., Muhlenhoff S., Zabinski P., Nikrityuk P.A. et al. *Electrochim Acta*. 2011, **56**(6), 2665–2675.
8. Iida T., Matsushima H., Fukunaka Y. *J Electrochem Soc.* 2007, **154**(8), E112–E115.
9. Зайченко В.Н., Слободянюк И.А. *ЭОМ*. 2016, **52**(3), 88–93.
10. Матов Б.М. *Электрохимия*. 1973, **9**(10), 1495–1498.
11. Назарова Г.Н., Дорохина Л.Н., Костина Л.В. *Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых*. М.: Наука, 1978. С. 14–19.
12. Нефедов В.Г. *Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил*. Днепропетровск: УГХТУ, 2008. 292 с.
13. Побережный В.Я., Кульский Л.А. *ЭОМ*. 1981, (6), 48–50.
14. Ming-Yuang-Lin, Lin-Wu Hourng, Chan-Wei Kuo. *J Hydrogen Energy.* 2012, **37**(2), 1311–1320.
15. Салем Р.Р. *Теоретическая электрохимия*. М.: Вузовская книга, 2006. 326 с.
16. Харт Э., Анбар М. *Гидратированный электрон*. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.

Поступила 12.04.16
После доработки 23.06.16

Summary

Additional data have been obtained that confirm the hypothesis advanced earlier and experimental results that indirectly support MHD effects in an external constant magnetic field (CMF) during the electrolysis of water, due to the electron emission from the cathode into the gas- electrolyte interface. Also, under consideration were the cases of the simultaneous conductive action of the CMF on the electric current in the electrolyte and on the flux of charged particles on the surface of hydrogen and oxygen bubbles, at different orientations of the current vectors $\vec{I}$ and $\vec{B}$. The diagrams of forces are shown, which act at imposing the CMF on the electrolyte and gas bubbles during the electrolysis, which explains the arising of convective gas-liquid flows.

Keywords: magnetic field, over-potential, Lorentz force, electrolysis.

Эффект Холла в германии, легированном разными примесями

*Г. П. Гайдар[a], Е. Ю. Гайворонская[b]

[a]*Институт ядерных исследований НАН Украины, пр. Науки, 47, г. Киев, 03680, Украина, *e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua*
[b]*Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Науки, 41, г. Киев, 03028, Украина*

Исследовано влияние различных примесей на кинетику электронных процессов в монокристаллах *n*-Ge⟨Sb⟩. Установлено существенное снижение подвижности носителей заряда в области преимущественно примесного рассеяния (при 77 K) в кристаллах *n*-Ge⟨Sb+Si⟩, а также в кристаллах германия с примесью редкоземельных элементов, и дано объяснение полученному эффекту.

Ключевые слова: германий, примеси, эффект Холла, коэффициент Холла, подвижность носителей заряда.

УДК 621.315.592

ВВЕДЕНИЕ

Для большинства задач прикладного характера существенное значение имеет не только высокая степень гомогенности кристалла, но также и то, какие примеси содержатся в его объеме и в каком состоянии они находятся, поскольку от этого в конечном счете зависят как концентрация носителей тока, так и их подвижность [1–3]. Эти задачи можно решать, производя исследования кристаллов в различных аспектах: а) путем непосредственного изучения влияния отдельных химических элементов на их электрические свойства; б) посредством выявления особенностей влияния на эти свойства полупроводников компенсирующих примесей; в) анализируя различные варианты комплексообразования в объеме кристаллов и те последствия, к которым оно приводит.

Относительно электрически активных примесей можно сказать, что по крайней мере основные свойства практически любого элемента, приводящего к образованию однозарядных и многозарядных центров в германии и кремнии, к настоящему времени достаточно полно изучены [4–7]. Гораздо хуже обстоит дело с так называемыми электрически пассивными примесями различных элементов в этих кристаллах. И если учесть, что, по данным масс-спектроскопического анализа, содержание кислорода в германии составляет примерно $2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, а водорода и углерода в нем обнаруживается примерно столько же [8], то возникает законный вопрос о том, какие особенности, например рассеяния носителей тока, могут быть связаны с этими примесями, поскольку в других опытах (например, при исследовании поглощения ИК-радиации [9]) присутствие этих примесей в объеме кристаллов легко выявляется. Особенно интересным является вопрос взаимодействия этих примесей с другими примесями, которые находятся в объеме кристалла *n*-Ge, и образование в результате разного рода комплексов.

Цель данной работы – исследование влияния электрически пассивной (изовалентной) примеси кремния на холловскую подвижность носителей тока в *n*-Ge. Примесные атомы кремния в объеме германия могут влиять на возникающие в нем явления переноса не только в качестве электрически нейтральных элементарных рассеивателей, но также и в виде нейтральных или заряженных комплексов, которые могут появляться при взаимодействии атомов кремния с атомами электрически нейтральных или активных примесей, находящихся в объеме кристалла. Это обстоятельство, а также значительный дефицит данных, имеющих непосредственное отношение к проблеме комплексообразования в германии (относительно кремния с изовалентной примесью Ge ситуация является несколько лучшей [10–13]), важные в целом для физикохимии твердого состояния, побудили провести исследование некоторых гальваномагнитных свойств германия, легированного редкоземельными элементами La, Nd и Pr, что стало еще одной важной задачей данной работы.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ГЕРМАНИИ, СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ПАССИВНУЮ ПРИМЕСЬ КРЕМНИЯ (10^{-3}–10^{-1} вес.%)

Еще в ранних работах (см., например, [14]) было показано, что кремний представляет собой электрически нейтральную примесь по отношению к германию, то есть его атомы, находящиеся

© Гайдар Г.П., Гайворонская Е.Ю., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 70–74.

в объеме германия, не приводят к появлению дополнительных носителей заряда.

Можно было предполагать, что даже в случае электрической нейтральности примесные атомы кремния должны влиять на подвижность носителей заряда в области примесного рассеяния. В целях экспериментального выявления вклада этого рассеяния в результирующее значение подвижности были проведены сравнительные эксперименты на обычных образцах германия, легированных сурьмой, и на образцах, легированных сурьмой и кремнием.

Научная литература, насколько известно [15–18], довольно бедна на источники, связанные с исследованием кинетики электронного газа в кристаллах, выращенных при комбинированном легировании (то есть при легировании больше, чем одной примесью).

С целью изучения влияния изовалентной примеси кремния на электрофизические свойства *n*-Ge, легированного электрически активной примесью сурьмы (Sb), использовались слитки, часть которых была легирована лишь примесью Sb (одинарное легирование), а другая, кроме примеси Sb, была легирована также примесью Si приблизительно в той же концентрации (двойное или комбинированное легирование). Из этих слитков готовились две группы образцов для измерений удельного сопротивления и эффекта Холла как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Все измерения проводились в магнитном поле H = 2340 Э.

Перед припаиванием токовых контактов и контактов к измерительным зондам образцы шлифовались и протравливались в течение приблизительно 2 минут в кипящем растворе 30% перекиси водорода, а потом промывались дистиллированной водой. Контакты подпаивались с помощью чистого олова (Sn), а после пайки образцы снова протравливались. Перед измерением токовые контакты проверялись на омичность при значениях токов, которые в несколько раз превышали значения, используемые в экспериментах.

Результаты проведенных измерений на образцах германия как при 300 К, так и при 77 К представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при доминирующем рассеянии на колебаниях решетки (то есть при 300 К) в образцах одинарного и двойного легирования значения подвижности μ_{300K} являются обычными для *n*-Ge с концентрацией носителей заряда 10^{13}–10^{14} см$^{-3}$ и составляют ~ 2700–3000 см^2/В·с.

Однако в области преимущественно примесного рассеяния (то есть при 77 К) в кристаллах двойного легирования (*n*-Ge⟨Sb + Si⟩) значения подвижности носителей заряда μ_{77K} оказались явно заниженными по сравнению со значениями μ_{77K}, характерными для обычных образцов (*n*-Ge⟨Sb⟩). Таким образом, изовалентная примесь атомов Si, не являясь электрически активной, существенно снижает подвижность носителей заряда в кристаллах Ge, легированных электрически активной примесью Sb, вследствие проявления дополнительного рассеяния носителей заряда на нейтральных центрах [19].

Полученный результат может обусловливаться некоторым отличием тетраэдрических радиусов Si и Ge (r_{Si} = 1,17 Å; r_{Ge} = 1,22 Å), а следовательно, появлением внутренних локальных напряжений решетки вокруг атомов Si. Однако наблюдаемые нарушения монотонности в уменьшении подвижности носителей заряда с ростом концентрации кремния в объеме германия (табл. 1, для 77 К) могут быть проявлением несовершенств решетки Ge с примесью Si, обусловливаемых, в свою очередь, неравномерностью в распределении примеси кремния в объеме исследуемых кристаллов. В пользу этого говорит также и резко выраженное в случае системы Ge–Si явление внутрикристаллитной ликвации, сильно затрудняющее получение однородных слитков [8, 20].

Недостаток в литературе данных о зависимости коэффициента Холла от напряженности магнитного поля в германии с примесью кремния доставляет не только технические неудобства при обработке холловских данных, но является также существенным препятствием к получению однозначных результатов по холловской подвижности носителей заряда в таких кристаллах.

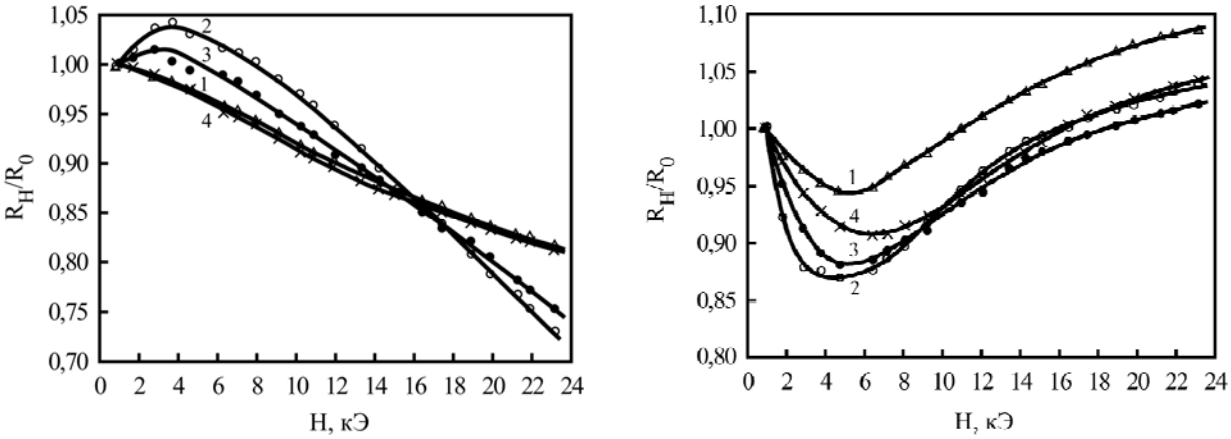
В этой связи были измерены зависимости коэффициента Холла R_H от напряженности магнитного поля на образцах германия, легированных сурьмой и кремнием. Установлено, что результаты этих экспериментов, проведенных как при комнатной температуре, так и при 77 К (см. рисунок), по существу, являются типичными для *n*-Ge, свободного от примеси кремния и изучаемого в подобных условиях [21]. Несколько своеобразное поведение кривых *2* и *3* $R_H / R_0 = f(H)$ (рисунок а), обнаруженное при 300 К (наличие незначительного максимума в слабых магнитных полях $H \approx$ 3–4 кЭ), по-видимому, связано с влиянием неоднородностей. Полученный эффект в случае высокоомных образцов должен быть наиболее ощутимым, что и дает эксперимент.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ГЕРМАНИИ С ПРИМЕСЬЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ La, Nd, Pr

Известно, что легирование металлов редкоземельными элементами приводит к некоторой

Таблица 1. Результаты исследования эффекта Холла в германии, легированном сурьмой и кремнием

Примесь	Образцы	T = 300 К				T = 77 К				Примесь Si, вес.%
		ρ, Ом·см	R_H, см^3/Кул	n_e, см$^{-3}$	μ, см^2/В·с	ρ, Ом·см	R_H, см^3/Кул	n_e, см$^{-3}$	μ, см^2/В·с	
Sb	1'	25,0	$9{,}04\cdot10^4$	$8{,}05\cdot10^{13}$	3070	3,14	$1{,}08\cdot10^5$	$6{,}82\cdot10^{13}$	29200	–
	2'	22,5	$8{,}09\cdot10^4$	$8{,}99\cdot10^{13}$	3050	2,91	$9{,}69\cdot10^4$	$7{,}60\cdot10^{13}$	28300	–
	3'	22,8	$6{,}87\cdot10^4$	$1{,}06\cdot10^{14}$	2560	2,56	$8{,}15\cdot10^4$	$9{,}03\cdot10^{13}$	27000	–
Sb+Si	1	29,6	$1{,}02\cdot10^5$	$7{,}13\cdot10^{13}$	2940	5,94	$1{,}06\cdot10^5$	$6{,}96\cdot10^{13}$	15130	10^{-3}
	2	32,3	$1{,}15\cdot10^5$	$6{,}33\cdot10^{13}$	2980	4,73	$1{,}46\cdot10^5$	$5{,}04\cdot10^{13}$	26200	10^{-2}
	3	45,8	$1{,}32\cdot10^5$	$5{,}51\cdot10^{13}$	2440	9,33	$2{,}80\cdot10^5$	$2{,}63\cdot10^{13}$	25500	10^{-2}
	4	14,6	$5{,}10\cdot10^4$	$1{,}43\cdot10^{14}$	2960	1,72	$4{,}68\cdot10^4$	$1{,}57\cdot10^{14}$	23100	$5\cdot10^{-2}$
	5	11,8	$3{,}73\cdot10^4$	$1{,}95\cdot10^{14}$	2680	1,58	$3{,}65\cdot10^4$	$2{,}02\cdot10^{14}$	19600	10^{-1}
	6	7,60	$2{,}86\cdot10^4$	$2{,}54\cdot10^{14}$	3200	1,05	$2{,}54\cdot10^4$	$2{,}90\cdot10^{14}$	20500	$2{,}1\cdot10^{-1}$



(а) (б)

Зависимости $R_H / R_0 = f(H)$, полученные в опытах с кристаллами *n*-Ge с примесью Si при $T \approx 300$ К (а) и при $T \approx 77$ К (б): кривые *1* – образец 5 (ρ_{300K} = 11,8 Ом·см); кривые *2* – образец 3 (ρ_{300K} = 45,8 Ом·см), кривые *3* – образец 2 (ρ_{300K} = 32,3 Ом·см); кривые *4* – образец 6 (ρ_{300K} = 7,6 Ом·см) (см. табл. 1).

очистке их от таких примесей, как кислород, азот и другие; известны также растворимость, коэффициент сегрегации, донорный характер примесей лантан (La), неодим (Nd) и празеодим (Pr) в германии [22]. Однако в литературе практически не уделяется внимания непосредственно эффекту Холла.

В этой связи был исследован эффект Холла в монокристаллах германия (содержавшего следы сурьмы), легированного редкоземельными элементами La, Nd, Pr, которые могут взаимодействовать с другими (в том числе и с газовыми) примесями в его объеме.

Использованные в опытах образцы германия, легированного примесями La, Nd, Pr, вырезались так, что вектор тока (в каждом их них) находился в плоскости (101) и был перпендикулярным кристаллографическому направлению [111], а вектор напряженности магнитного поля $\vec{H}$ совпадал с направлением [110]. При комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота (77 К) на этих образцах были измерены удельное сопротивление ρ и коэффициент Холла R_H. Все холловские измерения выполнены при напряженности магнитного поля H = 2340 Э.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

В последней строчке табл. 2 приводятся данные, полученные в экспериментах с образцами, легированными сурьмой.

Сравнение данных, полученных при 300 К в опытах с этими образцами и с образцами, легированными La, Nd, Pr, показывает, что значение холловской подвижности при концентрации примеси редкоземельных элементов $n_e \approx 10^{14}$–10^{15} см$^{-3}$ в объеме германия нисколько не отличается от значений подвижности, получаемых в экспериментах с германием, легированным таким же количеством обычной примеси (в данном случае Sb).

Таблица 2. Результаты исследования эффекта Холла в германии, легированном редкоземельными элементами

Образцы германия с примесью	T = 300 К				T = 77 К			
	ρ, Ом·см	R_H, см^3/Кул	n_e, см$^{-3}$	μ, см^2/В·с	ρ, Ом·см	R_H, см^3/Кул	n_e, см$^{-3}$	μ, см^2/В·с
La	1,15	$4{,}02\cdot10^3$	$1{,}83\cdot10^{15}$	2970	0,19	$3{,}79\cdot10^3$	$1{,}94\cdot10^{15}$	17400
La	1,83	$6{,}41\cdot10^3$	$1{,}15\cdot10^{15}$	2980	0,27	$5{,}27\cdot10^3$	$1{,}40\cdot10^{15}$	16600
Pr	1,36	$4{,}97\cdot10^4$	$1{,}48\cdot10^{14}$	3100	1,51	$4{,}25\cdot10^4$	$1{,}73\cdot10^{14}$	23900
Nd	1,58	$5{,}47\cdot10^3$	$1{,}35\cdot10^{15}$	2930	0,24	$5{,}19\cdot10^3$	$1{,}42\cdot10^{15}$	18300
Nd	2,49	$8{,}94\cdot10^3$	$8{,}23\cdot10^{14}$	3050	0,33	$8{,}29\cdot10^3$	$8{,}88\cdot10^{14}$	21100
Sb	15,40	$5{,}70\cdot10^4$	$1{,}29\cdot10^{14}$	3140	1,72	$5{,}64\cdot10^4$	$1{,}30\cdot10^{14}$	27900

Однако значения подвижности носителей заряда, получаемые при 77 К в экспериментах с германием, легированным примесями редкоземельных элементов, заметно ниже, чем в случае германия, легированного сурьмой. Это, вероятно, связано с тем, что в присутствии (и при участии) примесей редкоземельных элементов электрически пассивные примеси типа кислорода способны образовывать комплексы, являющиеся эффективными рассеивателями носителей заряда. Не исключена также возможность того, что это связано с влиянием германидов (типа $LaGe_2$) редкоземельных элементов [23], которые, вероятно, образуются в объеме кристалла в процессе его роста.

Обсуждаемые вопросы весьма интересны, заслуживают более обстоятельного рассмотрения, и, очевидно, однозначные ответы на них могут быть получены лишь в рамках специального физико-химического исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние изовалентной примеси Si на электропроводность и эффект Холла в монокристаллах *n*-Ge, легированных электрически активной примесью Sb. Показано, что в области преимущественно примесного рассеяния (при $T \approx 77$ К) наличие электрически пассивной примеси кремния в объеме германия существенно снижает подвижность носителей заряда, что, вероятно, является результатом проявления как дополнительного рассеяния носителей на нейтральных центрах, так и изменения рассеяния на колебаниях кристаллической решетки вследствие нарушения ее структуры в связи с некоторым отличием ковалентных радиусов атомов матрицы (Ge) и изовалентной примеси (Si).

Установлено, что при комнатной температуре значение холловской подвижности носителей заряда при концентрации примеси редкоземельных элементов $n_e \approx 10^{14}$–10^{15} см$^{-3}$ в объеме Ge не отличается от значений подвижности, получаемых в экспериментах с германием, легированным таким же количеством обычной примеси (*n*-Ge⟨Sb⟩). Однако значения подвижности, получаемые при 77 К, в опытах с германием, легированным примесями La, Nd и Pr, заметно ниже, чем в случае германия, легированного сурьмой. Выявленный эффект, вероятно, связан с повышением комплексообразования электрически пассивных примесей в присутствии примесей редкоземельных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдар Г.П. *Кинетика электронных процессов в Si и Ge в полях внешних воздействий. Монография*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 268 с.
2. Червоний І.Ф., Куцова В.З., Пожуєв В.І., и др. *Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва: монографія*. Під. заг. ред. І.Ф. Червоного. Вид. 2-е, доп. і перероб. Запоріжжя: Запорізька державна інженерна академія, 2009. 488 с.
3. Сминтина В.А., Кулініч О.А., Глауберман М.А., Роговська Е.Т., и др. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007, **8**(4), 694–698.
4. Shklovskii B.I., Efros A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1984. 388 p.
5. *Defects in semiconductors*. Ed. A. Cavallini. *Proc. of the 27th International Conference (ICDS–2013)*. 21–26 July 2013, Bologna, Italy. Ser. AIP Conference Proceedings, Vol. 1583, American Institute of Physics (AIP), Curran Associates, Inc., Apr. 2014. P. 3–126. 275 p.
6. Семенюк А.К. *Радіаційні ефекти в багатодолинних напівпровідниках*. Луцьк: Надстир'я, 2001. 324 с.
7. Гайдар Г.П. *Трансформация радиационных дефектов и кинетические явления в Si и Ge. Монография*. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 266 с.
8. Болтакс Б.И. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках*. Ленинград: Наука, 1972. 384 с.

9. Гроза А.А., Литовченко П.Г., Старчик М.І. *Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію*. Київ: Наукова думка, 2006. 124 с.
10. Помозов Ю.В., Соснин М.Г., Хируненко Л.И., Яшник В.И., и др. *ФТП*. 2000, **34**(9), 1030–1034.
11. Khirunenko L.I., Pomozov Yu.V., Sosnin M.G., Shinkarenko V.K. *Physica B: Condensed Matter*. 1999, **273-274**, 317–321.
12. Хируненко Л.И., Шаховцов В.И., Шумов В.В. *ФТП*. 1998, **32**(2), 132–134.
13. Budtz-Jorgensen C.V., Kringhoj P., Larsen A.N., Abrosimov N.V. *Phys Rev B*. 1998, **58**(3), 1110–1113.
14. Kaiser W., Keck P.H., Lange C.F. *Phys Rev*. 1956, **101**(4), 1264–1267.
15. Третяк О.В., Ільченко В.В. *Фізичні основи напівпровідникової електроніки*. Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2011. 207 с.
16. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. *Полупроводниковая электроника. Справочник*. К.: Наукова думка, 1975. 704 с.
17. Готра З.Ю. *Технология микроэлектронных устройств. Справочник*. М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
18. Лєнков С.В., Ликов О.І., Мокрицький В.А., Зубарєв В.В. *Оптоелектроніка інфрачервоного діапазону: матеріали, прилади, системи. Монографія*. Одеса: Поліграф, 2005. 356 с.
19. Sodha M.S., Eastman P.C. *Phys Rev*. 1957, **108**(6), 1373–1375.
20. Горюнова Н.А. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. М.: Советское радио, 1968. 268 с.
21. Баранский П.И., Курило П.М. *ФТТ*. 1964, **6**(1), 54–57.
22. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. *Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и материаловедение*. М.: Наука, 1980. 255 с.
23. Гладышевский Е.И. *Кристаллохимия силицидов и германидов. Схемы, таблицы*. М.: Металлургия, 1971. 296 с.

Поступила 18.01.16
После доработки 10.02.16

Summary

The effect of various impurities on the kinetics of electronic processes in *n*-Ge⟨Sb⟩ single crystals was investigated. In the crystals of *n*-Ge⟨Sb+Si⟩ and of germanium doped with the rare earth elements, the substantial decrease of the charge carrier mobility in the region of predominantly impurity scattering (at 77 K) was established, and the explanation of this effect was given.

Keywords: germanium, impurities, Hall effect, Hall coefficient, charge carrier mobility.

Влияние ориентации канала разряда в воде на кинематику прогиба пластины

***В. М. Косенков, В. Г. Кузьменко**

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
*пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: v.m.kosenkov@gmail.com*

Выполнено экспериментальное исследование влияния ориентации канала разряда в воде и длины цилиндрической разрядной камеры на кинематические характеристики максимального прогиба пластин в процессе формовки в открытую кольцевую матрицу. В процессе исследования использовали разработанный авторами оптический метод измерения прогиба пластины в процессе ее деформирования волнами давления, генерируемыми электрическим разрядом в воде. Существенного влияния ориентации канала разряда и относительной длины цилиндрической разрядной камеры на прогиб пластины не обнаружено.

Ключевые слова: ориентация канала разряда, электрический разряд в воде, импульсное деформирование пластин, оптический метод измерения.

УДК 621.3.016.33:537.528

ВВЕДЕНИЕ

Импульсные методы деформирования листовых материалов волнами давления, генерируемыми электрическим разрядом в воде, имеют существенные преимущества по сравнению с квазистатическими методами [1–4]. Они позволяют деформировать высокопрочные сплавы, обеспечивая лучшее формообразование за счет увеличения относительного удлинения материала по сравнению с квазистатическим нагружением, возникающее в результате эффективной релаксации касательных напряжений в процессе высокоскоростного деформирования [5]. Разрядные камеры установок, используемых для штамповки листовых материалов, отличаются большим разнообразием формы внутренней полости, но во многих случаях она имеет цилиндрическую форму или близкую к ней [1–4, 6–9]. Руководствуясь результатами исследований электрического разряда в воде [10–12], выполненных в 70–80-е годы прошлого века, электродную систему устанавливают таким образом, чтобы ось канала разряда располагалась параллельно поверхности деформируемой пластины. Объяснялось это тем, что поверхность канала разряда генерирует ударные волны преимущественно в направлении, перпендикулярном его оси, и, следовательно, они обеспечивают большую нагрузку на пластину и ее деформацию. Однако не принималось во внимание, что деформируемая пластина в процессе движения генерирует в жидкости сначала вóлны разрежения, а впоследствии – сжатия, которые интерферируют с ударной волной и в начале движения уменьшают амплитуду и изменяют профиль волны, действующей на пластину. В результате характеристики волн, действующих на пластину, могут существенно отличаться от первичной ударной волны, генерируемой каналом разряда. Также необходимо принимать во внимание, что в процессе деформирования пластины ее форма существенно отличается от первоначальной плоской поверхности, и поэтому ударные волны от последующих разрядов уже не будут действовать по нормали к ее поверхности. Кроме того, ударные волны, отраженные от внутренней поверхности разрядной камеры, действуют на поверхность пластины под разными углами. Эти соображения показывают научную и практическую актуальность исследования влияния ориентации канала разряда по отношению к поверхности пластины на процесс ее деформирования, что является целью данной работы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения намеченной цели исследования использовали разработанный нами метод регистрации максимального прогиба пластины в процессе ее деформирования [13]. Влияние ориентации канала разряда исследовали по изменению максимального прогиба пластины. Схема измерения прогиба пластины и ее нагружения волнами давления, генерируемыми каналом разряда, показана на рис. 1.

Деформируемую пластину *1* устанавливали на кольцевой матрице *2*, прижимали кольцом *3*, на которое устанавливали корпус разрядной камеры *4*. Внутренний диаметр матрицы *2* равен внутреннему диаметру камеры *4* (D = 120 мм). Внутрь корпуса разрядной камеры *4* устанавливали электродную систему с заземленным *5* и высоковольтным *6* электродами, цилиндрические стержни которых имели диаметр 10 мм. Площадь поперечного сечения стержня электрода *5* не

© Косенков В.М., Кузьменко В.Г., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 75–82.

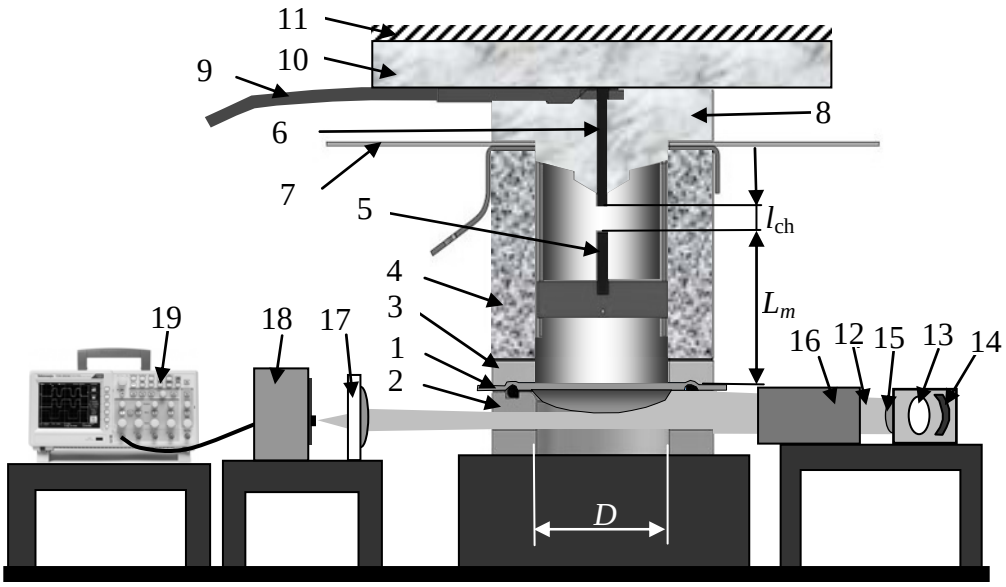


Рис. 1. Общая схема измерения прогиба пластины по предлагаемому методу.

превышает одного процента площади поперечного сечения разрядной камеры, поэтому он практически не экранирует деформируемую пластину *1*. Стержень электрода *5* закрепляли на пластине толщиной 4 мм, расположенной в диаметральной плоскости разрядной камеры. Пластина, на которой устанавливали стержень электрода *5*, в очень малой степени экранирует деформируемую пластину *1*, так как площадь ее поперечного сечения в направлении распространения волн давления не превышает 5% от площади поперечного сечения разрядной камеры. Расстояние между электродами *5* и *6* (l_{ch}) можно было варьировать в пределах от 10 до 50 мм за счет выбора длины съемного стержня электрода *5*. Высоковольтный электрод *6* изолировали от корпуса камеры *4* и заземленного электрода *5* полиэтиленовыми изоляторами *7* и *8*. Место соединения высоковольтного кабеля *9* с электродом *6* изолировали полиэтиленовой прокладкой *10*, которую прижимали траверсой *11*. В результате электрического разряда между электродами *5* и *6* формировались волны давления, распространяющиеся в полости разрядной камеры *4*, заполненной водой, и действующие на жестко защемленную пластину *1*, вызывая ее деформирование. Расстояние от канала разряда до пластины равно L_m.

Измерение прогиба пластины выполняли с помощью оптической системы по методу, описанному в работе [13]. В этой системе формировали практически параллельный световой поток *12* от источника света *13* (лампа накаливания) с помощью параболического зеркала *14* и асферической линзы *15*. Для концентрации светового потока в направлении вертикальной щели кольцевой матрицы *2* использовали два плоских зеркала *16*, существенно увеличивающие мощность светового потока. Световой поток *12*, проходя через щель в матрице *2*, частично перекрывался пластиной *1*, деформируемой волнами давления, генерируемыми каналом разряда, расположенным между электродами *5* и *6*. Его интенсивность на выходе из щели уменьшалась пропорционально прогибу пластины *1*. После пластины световой поток проходил через конденсорную линзу *17* и фокусировался на фотоэлементе *18*, в качестве которого использовался фотодиод марки Foryard FYL-3522PD со временем релаксации 50 наносекунд. Электрический сигнал от фотоэлемента *18* поступал в осциллограф *19*, в котором он регистрировался и преобразовывался в цифровую форму.

Для достижения намеченной цели ориентировали канал разряда *20* вдоль оси разрядной камеры (рис. 2), а также перпендикулярно к ней (рис. 3) и исследовали влияние этих двух вариантов ориентации канала разряда на деформирование пластин. Такие варианты расположения канала в большей степени отличаются друг от друга, и если их влияние на прогиб пластины существенно, то оно будет наблюдаться в наибольшей степени. Обозначения на рис. 2 и 3 соответствуют обозначениям на рис. 1.

Чтобы обеспечить ориентацию канала разряда *20* вдоль оси разрядной камеры (рис. 2), изолировали внутреннюю цилиндрическую поверхность разрядной камеры *4* и прилегающих к ней частей заземленного электрода полиэтилентерефталатной (лавсановой) пластиной *21* толщиной 0,1 мм, свернутой в цилиндрическую спираль. В середине перемычки *22* заземленного электрода выполнен прямоугольный паз (из которого удален стержень *5*, показанный на рис. 1), обеспечивающий благоприятные условия для пробоя слоя воды между ним и высоковольтным электродом

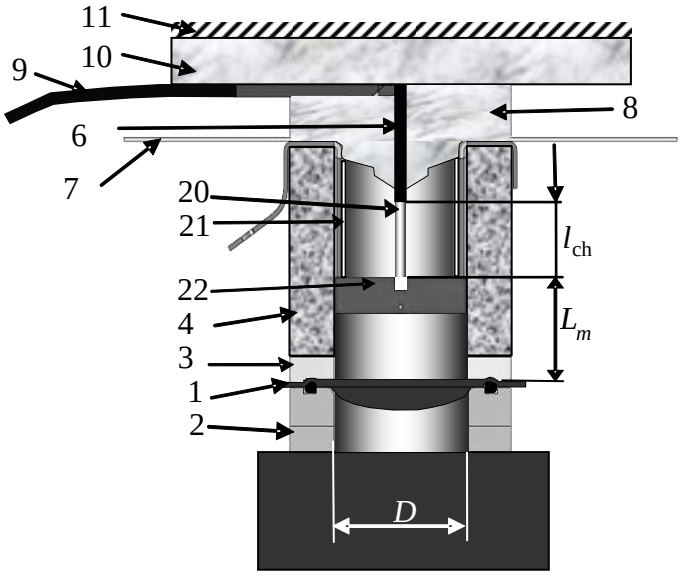


Рис. 2. Схема деформирования пластины при ориентации канала разряда вдоль оси разрядной камеры.

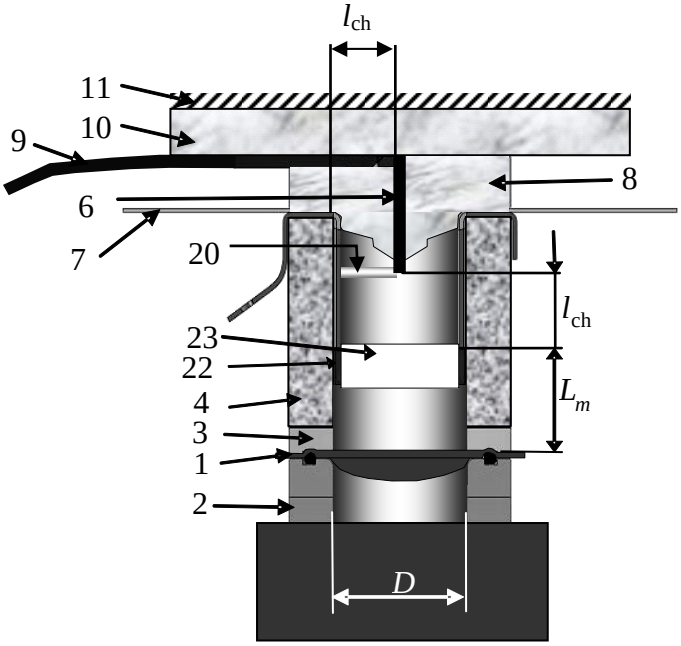


Рис. 3. Схема деформирования пластины при ориентации канала разряда перпендикулярно оси разрядной камеры.

6 вдоль оси разрядной камеры. Ориентацию канала разряда вдоль оси камеры контролировали по расположению прижогов от разряда на выступах прямоугольного паза перемычки *22*.

Ориентацию канала перпендикулярно оси камеры обеспечивали электрической изоляцией перемычки *22* изолятором *23* (рис. 3) без установки изоляционной пластины *21* (рис. 2). Ориентацию канала разряда перпендикулярно оси камеры контролировали по расположению прижогов от разряда на цилиндрической поверхности разрядной камеры *4*.

Предполагали, что на разных расстояниях канала разряда от пластины (L_m) его ориентация может различным образом влиять на деформирование пластины. Чтобы исследовать влияние ориентации канала при разных L_m, корпус разрядной камеры выполнили из трех секций равной высоты. Благодаря этому расстояние от канала разряда, ориентированного вдоль оси разрядной камеры, до пластины можно было задавать равным 70, 230 или 390 мм (рис. 2). При этом расстояние от пластины до канала разряда, ориентированного перпендикулярно оси разрядной камеры, было больше на величину l_{ch} (рис. 3). Общий вид электродной системы показан на рис. 4 и 5 для большей наглядности ее конструкции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате экспериментальных исследований определены зависимости от времени максимального прогиба пластины в процессе ее деформирования, а также ее скорости в точках

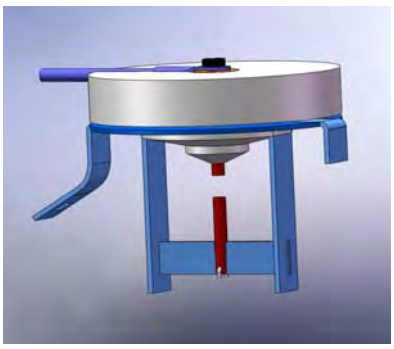


Рис. 4. Электродная система с регулируемым расстоянием между электродами.

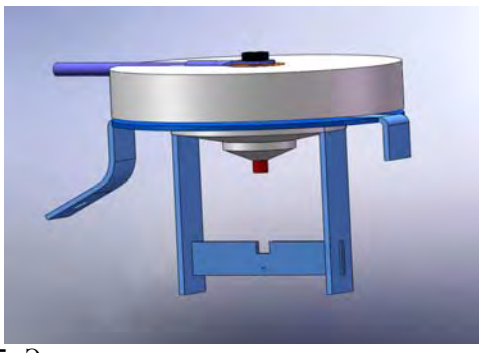


Рис. 5. Электродная система с постоянным расстоянием между электродами (стержень заземленного электрода удален).

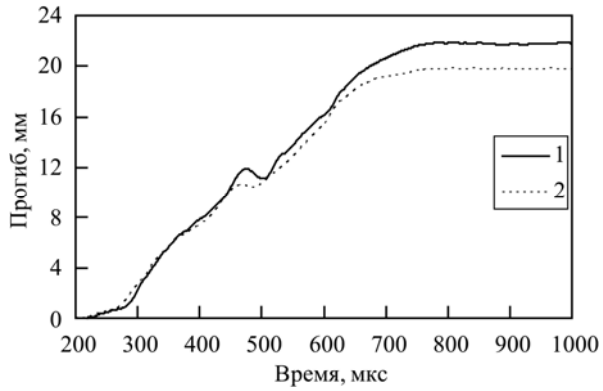


Рис. 6. Экспериментальные зависимости максимального прогиба пластин от времени в процессе их деформирования волнами давления, генерируемыми электрическими разрядами в воде (L_m = 230 мм). *1* – канал разряда ориентирован вдоль оси камеры; *2* – канал разряда ориентирован перпендикулярно оси камеры.

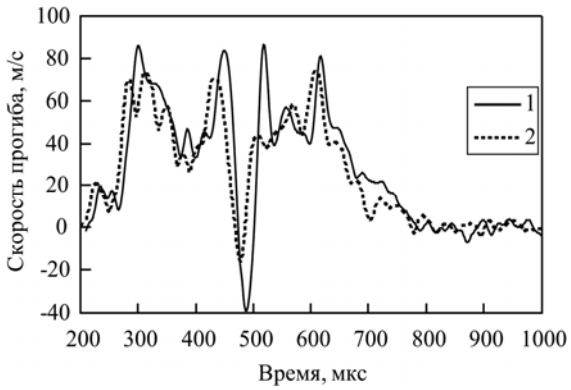


Рис. 7. Экспериментальные зависимости скорости максимального прогиба пластин от времени в процессе их деформирования волнами давления, генерируемыми электрическими разрядами в воде (L_m = 230 мм). *1* – канал разряда ориентирован вдоль оси камеры; *2* – канал разряда ориентирован перпендикулярно оси камеры.

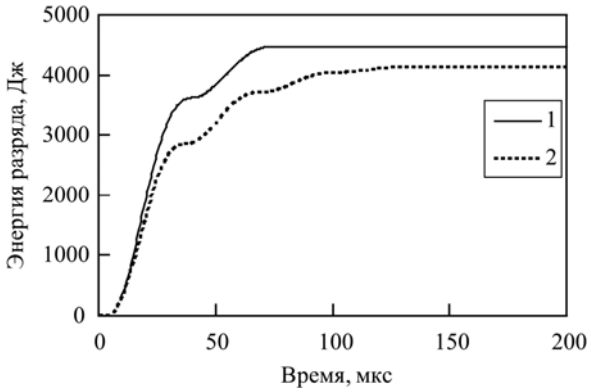


Рис. 8. Экспериментальные зависимости энергии, выделившейся в канале разряда, от времени (L_m = 230 мм). *1* – канал разряда ориентирован вдоль оси камеры; *2* – канал разряда ориентирован перпендикулярно оси камеры.

максимального прогиба. По осциллограммам напряжения и силы тока в разрядном контуре определяли изменение энергии, вводимой в канал разряда. На рис. 6–8 сплошными линиями *1* показаны осредненные результаты (по двум или трем разрядам), полученные, когда канал разряда ориентирован вдоль оси камеры, а штриховыми линиями *2* – при расположении канала разряда перпендикулярно оси камеры.

Расстояние между электродами (l_{ch}) вдоль оси камеры (рис. 2) и в перпендикулярном к ней направлении (рис. 3) было одинаковым и равно 50 мм. На эту величину было больше расстояние до пластины от канала, ориентированного перпендикулярно оси камеры, по сравнению с каналом, ориентированным вдоль оси камеры. Минимальное расстояние от канала до пластины (L_m) изменяли в пределах от 70 до 390 мм за счет увеличения длины корпуса разрядной камеры путем установки дополнительных секций. Данные на рис. 6–8 соответствуют L_m = 230 мм. Для исследования влияния ориентации канала на прогиб пластин использовали листовой высокопрочный алюминиевый сплав 5754 толщиной 1,4 мм. Напряжение заряда конденсаторной батареи задавали равным 30 кВ, ее емкость –

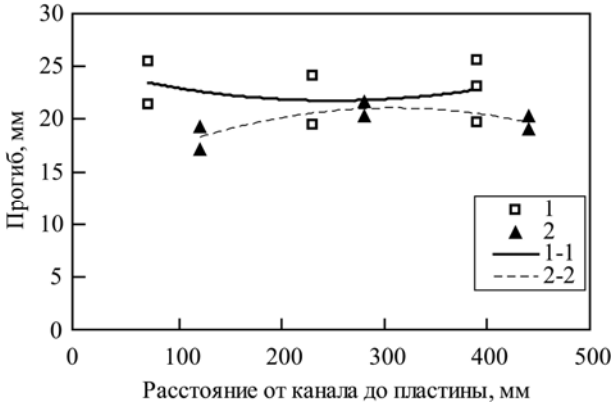


Рис. 9. Экспериментальные зависимости прогиба пластин из алюминиевого сплава 5754 от минимального расстояния между каналом разряда и пластиной. *1* – разряд вдоль оси цилиндрической камеры; *2* – разряд перпендикулярно оси цилиндрической камеры; *1–1* – аппроксимация данных 1; *2–2* – аппроксимация данных 2.

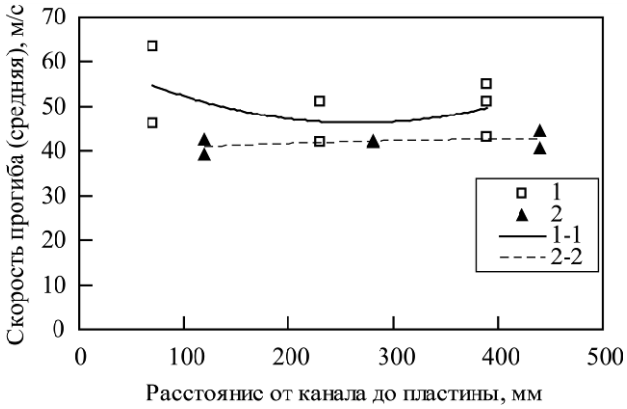


Рис. 10. Экспериментальные зависимости скоростей прогиба пластин из алюминиевого сплава 5754 от минимального расстояния между каналом разряда и пластиной. *1* – разряд вдоль оси цилиндрической камеры; *2* – разряд перпендикулярно оси цилиндрической камеры; *1–1* – аппроксимация данных 1; *2–2* – аппроксимация данных 2.

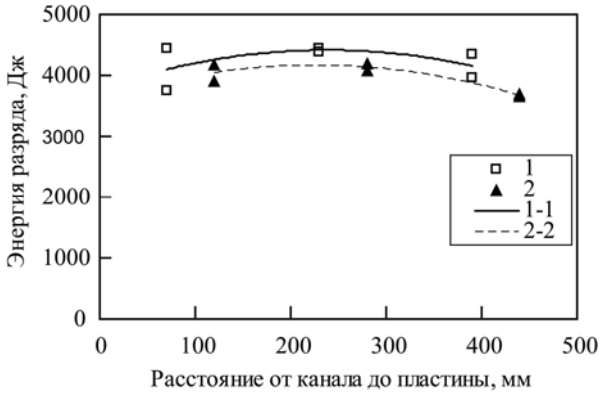


Рис. 11. Энергия, выделившаяся в канале разряда при заданном минимальном расстоянии между каналом разряда и пластиной. *1* – разряд вдоль оси цилиндрической камеры; *2* – разряд перпендикулярно оси цилиндрической камеры; *1–1* – аппроксимация данных 1; *2–2* – аппроксимация данных 2.

10 мкФ, индуктивность разрядной цепи – 9 мкГн. Начальная энергия в конденсаторной батарее 4,5 кДж.

Из рис. 6 и 7 следует, что изменение прогиба пластины практически не зависит от ориентации канала разряда в цилиндрической камере. Кривые на этих рисунках близки друг к другу количественно и имеют одинаковые качественные особенности. Их отличие пропорционально отличию энергии, выделившейся в канале разряда (рис. 8). Несмотря на практически одинаковые расстояния между электродами, при которых выполняли разряды вдоль оси камеры и перпендикулярно ей (отличие l_{ch} не более ± 1 мм), больше энергии выделялось при осевой ориентации канала разряда (рис. 8). Это можно объяснить меньшими потерями энергии от растекания тока в воде в результате установки изоляционной оболочки *21* (рис. 2).

Как следует из рис. 6–8, минимальное расстояние от канала разряда до пластины и ориентация канала разряда (при одинаковом количестве энергии, выделившейся в канале разряда) практически не влияют на качественные и количественные особенности процесса деформирования пластины волнами давления, генерируемыми электрическим разрядом в воде. Наиболее отчетливо это видно при сравнении максимальных остаточных прогибов пластин, расположенных на расстояниях до канала разряда от 70 до 440 мм и разной его ориентации (рис. 9). Аналогичным образом согласуются средние скорости пластического прогиба пластин (рис. 10). Наблюдаемые отличия прогибов и их средней скорости при разной ориентации канала разряда пропорциональны отличию количества энергии, выделившейся в канале разряда (рис. 11), поэтому влияние расстояния от канала разряда до пластины (в указанных пределах) на ее прогиб можно считать несущественным. Математические ожидания прогиба лежат в пределах статистического отклонения экспериментальных данных, не превышающего ± 10%. Статистическое отклонение данных, полученных при ориентации канала перпендикулярно оси камеры, меньше, чем при ориентации вдоль оси камеры, и не превышает ± 5%.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет отметить, что схема ориентации канала разряда вдоль оси камеры (рис. 2) имеет некоторые преимущества по сравнению со схемой расположения канала разряда перпендикулярно оси камеры (рис. 3). Во-первых, она обеспечивает при одинаковом расстоянии между электродами и одинаковой энергии E_0 больший электрический КПД разряда (η_{ch}) и соответственно больший прогиб пластины, то есть более эффективное преобразование энергии E_0, запасаемой в конденсаторной батарее, в энергию пластического деформирования пластины (КПД пластического деформирования η_p). Результаты, представленные на рис. 9 и 11, показывают, что η_{ch} увеличивается на 15%, а η_p (определенное по методу [14]) – на 20%. Во-вторых, схема ориентации канала разряда вдоль оси камеры (рис. 2) позволяет устанавливать расстояние между электродами в разрядных камерах малого радиуса и объема на величину, большую, чем их радиус. То есть дает возможность увеличивать расстояние между электродами и в результате увеличивать η_{ch}, а также η_p.

Увеличение объема разрядной камеры в три раза (за счет увеличения длины камеры в три раза) практически не привело к уменьшению пластического прогиба пластины. Из этого факта следует, что среднее давление на пластину во время ее деформирования не зависело от длины и объема разрядной камеры. Это возможно в том случае, когда нагрузка на пластину во время ее пластического деформирования создается не за счет квазистатического сжатия жидкости расширяющимся каналом разряда (впоследствии парогазовой полостью), а в результате действия волн, распространяющихся в разрядной камере. Волновой характер нагрузки, действующей на пластину, подтверждается особенностями изменения прогиба пластин в процессе их деформирования (рис. 6, 7). Прогиб пластин и скорость прогиба изменяются, в сущности, немонотонно. На некоторых интервалах времени давление на пластину уменьшается настолько, что происходит ее упругая разгрузка со скоростью прогиба до – 40 м/с (рис. 7, интервал времени от 470 до 520 мкс). Подобные результаты, полученные в работе [12], объясняются интенсивной кавитацией жидкости вблизи пластины, сопровождающейся отрывом жидкости от ее поверхности. Следовательно, процесс деформирования пластины происходит в условиях большой неравномерности давления жидкости в разрядной камере, обусловленной дифракцией и интерференцией волн, генерируемых каналом разряда (впоследствии парогазовой полостью), а также деформируемой пластиной, скорость прогиба которой на протяжении всего времени деформирования даже превышает скорость пульсации парогазовой полости. Это также подтверждается результатами, полученными на основе математической модели [15], а также в работах [16–18].

Поля давления в разрядной камере диаметром 120 и длиной 180 мм, а также прогиб деформируемой пластины в разные моменты времени от начала разряда, вычисленные с помощью математической модели, описанной в работе [15], показаны на рис. 12. В правом нижнем углу рис. 12 дана цветовая шкала давления, в которой отдельно выделен голубой цвет, обозначающий давление кавитации жидкости. Контур сечения канала разряда (впоследствии парогазовой полости) и деформируемой пластины показан лиловым цветом. Из рис. 12 следует, что в течение всего процесса пластического деформирования пластины существуют большие градиенты давления в разрядной камере от давления кавитации до десятков МПа, которые не могут наблюдаться при квазистатическом сжатии жидкости расширяющимся каналом разряда (впоследствии парогазовой полостью), а могут появляться только при волновых процессах в ней.

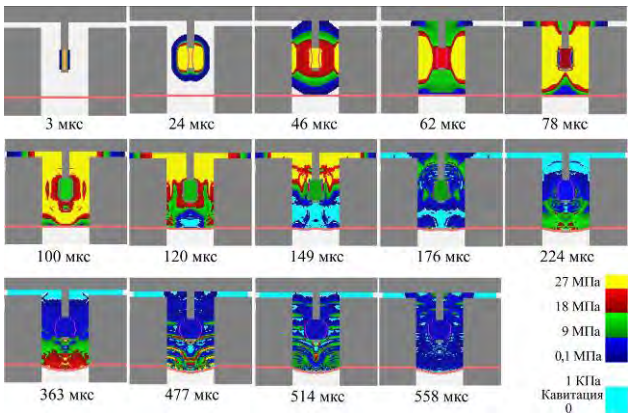


Рис. 12. Поля давления в разрядной камере и прогиб деформируемой пластины в разные моменты времени от начала разряда.

Из рис. 6 и 7 следует, что первичная ударная волна, генерируемая в начале разряда, в исследованном диапазоне изменения параметров системы обеспечивает малый прогиб пластины (не более 1 мм) вследствие быстрого уменьшения давления из-за интерференции с волнами разрежения, генерируемыми движущейся пластиной. На рис. 6 это явление соответствует первому замедлению прогиба («полочка» на кривых прогиба в начале деформирования пластин), а на рис. 7 – первое уменьшение скорости прогиба пластин от 20 до 8 м/с.

Этот факт позволяет объяснить, почему ориентация канала разряда практически не влияет на деформирование пластины. Ориента-

ция канала разряда явно выражена только в начале его расширения, когда его длина намного больше диаметра. В это время он генерирует первичную ударную волну, которая не вызывает большой прогиб пластины. При расширении канала разряда с большой скоростью (200–400 м/с) его форма за относительно малое время (150–250 мкс) существенно изменяется, приближаясь к форме, подобной сферической (рис. 12), и его начальная ориентация фактически изменяется, приближаясь к неопределенной, как у сферы. Такое преобразование формы канала разряда происходит при любой его начальной ориентации в пространстве. Поэтому дальнейшее формирование волн давления каналом разряда (впоследствии парогазовой полостью) практически не зависит от его начальной ориентации и обеспечивает одинаковую нагрузку на деформируемую пластину. Если минимальный размер полости разрядной камеры больше максимального размера парогазовой полости, образовавшейся в результате разряда, тогда и форма камеры практически не влияет на трансформацию формы канала разряда. То есть подобные преобразования формы канала разряда будут происходить не только в камерах цилиндрической геометрии.

Малое влияние длины цилиндрической разрядной камеры на прогиб пластины можно объяснить незначительным изменением характеристик волн, распространяющихся вдоль разрядной камеры, как по волноводу постоянного сечения с жесткими стенками. Соответственно давление на пластину, обеспечивающее ее деформирование, также мало зависит от расстояния, пройденного волнами от канала разряда до пластины.

ВЫВОДЫ

В выполненном исследовании на основе полученных экспериментальных данных определено влияние ориентации канала разряда в цилиндрической разрядной камере, а также относительной длины цилиндрической разрядной камеры на процесс деформирования пластин. Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы.

Ориентации канала разряда в цилиндрической камере (при одинаковом количестве энергии, выделившейся в канале разряда) практически не влияют на процесс упругопластического деформирования пластин. Отличие прогиба пластин при разной ориентации канала разряда не превышает статистического отклонения экспериментальных данных в пределах ± 10%.

Расстояние от канала разряда до пластины в цилиндрической камере (при одинаковом количестве энергии, выделившейся в канале разряда) в малой степени влияет на качественные и количественные особенности процесса деформирования пластин волнами давления, генерируемыми электрическим разрядом в воде. Увеличение длины разрядной камеры в два раза уменьшает максимальный прогиб пластины не более чем на 10%. Дальнейшее увеличение длины камеры практически не изменяет максимальный прогиб пластины.

Несущественное влияние ориентации канала разряда в цилиндрической камере и ее длины на пластическую деформацию пластин позволяет заключить, что основное деформирование пластин происходит под действием вторичных волн давления и разрежения, генерируемых поверхностями канала разряда (впоследствии парогазовой полостью), пластины и кавитационной полости отрыва жидкости от пластины. Первичные ударные волны, генерируемые каналом разряда, создают относительно малые пластические прогибы пластин, не превышающие 5% от их максимального конечного прогиба в заданном диапазоне изменения параметров исследованной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Научные основы разрядно-импульсных технологий*. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
2. Golovashchenko S.F., Bessonov N.M., Ilinich A.M. *J Mater Process Tech*. 2011, **211**, 875–885.
3. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulami A., Davies R.W., et al. *J Mater Process Tech*. 2011, **211**, 1824–1833.
4. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulami A., Davies R.W., et al. *J Mater Process Tech*. 2012, **212**, 1070–1079.
5. Косенков В.М. *Письма о материалах*. 2014, **4**(1), 18–21.
6. Косенков В.М. *ЖТФ*. 2011, **81**(10), 133–139.
7. Дубовенко К.В. *ЭОМ*, 2013, **49**(1), 30–38.
8. Блащенко А.Д., Половинка В.Д., Тертилов Р.В. *ЭОМ*, 2013, **49**(1), 97–101.
9. Барбашова Г.А. *ЭОМ*, 2012, **48**(3), 83–87.
10. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
11. Барбашова Г.А., Иванов А.В. *Гидромеханика*. 1986, (53), 16–19.
12. Чачин В.Н., Шадуя В.Л. *Импульсные методы обработки материалов*. Минск: Наука и техника, 1977, 44–55.
13. Косенков В.М., Кузьменко В.Г. Метод измерения прогиба пластины в процессе электрогидравлического деформирования. *ЭОМ*. 2016, **52**(5), 95–101.
14. Kosenkov V.M. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014, **50**(2), 183–193.

15. Shcherba A.A., Kosenkov V.M., Bychkov V.M. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(6), 581–588.

16. Mamutov V., Golovashchenko S., Mamutov A. *Proceedings of the 13th International LS-DYNA Conference.*June 8–14 2014. Detroit, USA, 2014. 1–9.

17. Мамутов А.В., Мамутов В.С. *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2014, **190**(1), 101–107.

18. Hassannejadasl Amir. Simulation of Electrohydraulic Forming Using Anisotropic, Rate-dependent Plasticity Models. *Electronic Theses and Dissertations*. 2014, (5), 520.

Поступила 15.03.16
После доработки 06.07.16

Summary

An experimental investigation of the influence of orientation of a discharge channel in water and the length of a cylindrical discharge chamber on kinematic characteristics of the maximum deflection of the plates in the moulding process into an open annular matrix. In the process of the research they used an optical method for measuring deflection of the plate during its deformation by pressure waves generated by an electric discharge in water developed by the authors. A significant effect of orientation of the discharge channel and a relative length of a cylindrical discharge chamber on deflection of a plate is not detected.

Keywords: orientation of the discharge channel, an electric discharge in water, pulse deformation of plates, optical measuring method.

Выбор оптимального катодного материала для синтеза растворов гипохлорита натрия медицинского назначения в бездиафрагменном электролизере

***Д. В. Гиренко, А. Б. Величенко**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, *e–mail: dvgir@mail.ru*

Изучены особенности катодного восстановления ClO^- и ClO_3^- ионов в бездиафрагменном электролизере синтеза растворов гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии. Показано, что в гальваностатических условиях проведения электролиза скорость восстановления гипохлорит-иона определяется катодной плотностью тока и практически не зависит от материала катода. Существенно уменьшить потери ClO^- на катоде, особенно при высоких объемных плотностях тока, можно посредством проведения электролиза при катодной плотности тока более 40 мА/см^2. Показано, что для проточных электролизеров коаксиальной конструкции наиболее оптимальным является использование катода из титана марки ВТ1-0 с полированной поверхностью.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, хлорат натрия, катодные процессы, синтез растворов, материал катода, проточный электролизер.

УДК 661.158

ВВЕДЕНИЕ

Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1]. Активные компоненты таких растворов (гипохлорит-ион и хлорноватистая кислота) способны снижать резистентность микрофлоры к антибиотикам, повышая их эффективность, разрушать токсические метаболиты, представленные продуктами распада микробов, лейкоцитов и тканей, и устранять нарушения микроциркуляции физиологических жидкостей [2]. В современной медицине низкоконцентрированные растворы гипохлорита натрия, дополнительно содержащие 9 г/л хлорида натрия, находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [3]. Растворы гипохлорита натрия практически не токсичны, не вызывают аллергических реакций, а их компоненты не накапливаются в организме человека и животных.

В растворах ГХН всегда присутствует в качестве примеси хлорат натрия. Образование хлоратов обусловлено в основном как недостатками технологии их получения [4–5], так и наличием примесей в исходных реагентах, которые могут выступать в качестве катализаторов разложения действующего вещества по хлоратному механизму. Действуя как яды крови [6], хлораты переводят гемоглобин в метгемоглобин и вызывают распад красных кровяных телец. Содержание хлоратов в антисептических и дезинфицирующих растворах должно быть минимально возможным.

Получение высокочистых растворов гипохлорита натрия (ГХН) для медицины и ветеринарии является сложной задачей, которая может быть решена как чисто химическим, так и электрохимическим путем. Для организации синтеза растворов ГХН химическим методом необходимы источник высокочистого газообразного хлора и раствор NaOH без посторонних примесей (в том числе карбонатов). Получаемые в абсорбере растворы требуют существенной корректировки pH, содержания гипохлорита и хлорита натрия. Такой метод получения растворов ГХН достаточно сложно реализовать в компактном, простом в использовании и безопасном устройстве. Электрохимический способ, основанный на электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия, лишен приведенных недостатков. Реализация данного метода в электрохимических реакторах проточного типа позволяет организовать непрерывное получение растворов ГХН с заданными параметрами. При этом возможно создание компактных автоматизированных установок синтеза растворов гипохлорита натрия, при необходимости прямо в местах их потребления. Реактор может быть построен на основе проточных электрохимических ячеек с разделенным или неразделенным электродным пространством [7, 8]. Оба способа реализации процесса электролиза имеют свои преимущества и недостатки. Наличие диафрагмы усложняет и удорожает конструкцию, повышает

© Гиренко Д.В., Величенко А.Б., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 83–91.

затраты электроэнергии, однако позволяет получать растворы с максимально возможной концентрацией ГХН. Отсутствие диафрагмы упрощает и удешевляет конструкцию, снижает энергозатраты, позволяет синтезировать растворы гипохлорита натрия с pH 8,0–9,0, однако приводит к частичной потере гипохлорита натрия за счет восстановления на катоде [9, 10].

В прикладной электрохимии для электролиза водных растворов солей применяются проточные электролизеры как с плоскими, так и с коаксиально расположенными цилиндрическими электродами. Преимуществом электролизеров с плоскими электродами являются компактность и зачастую более низкая стоимость плоских электродов по сравнению с цилиндрическими. Преимуществами коаксиальной конструкции ячейки являются равномерное распределение потока электролита вдоль поверхности электродов, одинаковая скорость течения в любом сечении электродной камеры, отсутствие застойных зон и областей медленного потока. Такие электрохимические модули характеризуются высокой унификацией, которая упрощает их изготовление, обеспечивает гибкость при создании электрохимических реакторов с заданной производительностью.

Оптимизация параметров электролиза (выбор электродных материалов, величины и соотношение электродных плотностей тока, конструкции ячейки и т.д.) позволяет существенно повысить эффективность синтеза растворов гипохлорита натрия, а также их чистоту.

Материал катода, наряду с необходимой электрокаталитической активностью и селективностью по отношению к процессам катодного восстановления кислородсодержащих соединений хлора, должен удовлетворять ряду дополнительных требований:

– обладать высокой коррозионной стойкостью в хлорид- и гипохлоритсодержащих средах;

– быть безопасным для человека и животных;

– являться пригодным для изготовления электрохимических модулей как с коаксиально, так и с плоскопараллельно расположенными электродами;

– иметь по возможности низкую стоимость.

К материалам с такими требованиями относятся: титан, титан с электролитическим или пиролитическим покрытием на основе металлов платиновой группы, легированная нержавеющая сталь, устойчивая в хлоридных средах (12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 08Х22Н6Т), никель.

В данной статье рассмотрены закономерности катодного восстановления гипохлорит- и хлорат-ионов на различных электродах в электролизерах без мембраны. А также рассмотрен выбор материала катода для получения растворов гипохлорита натрия высокой чистоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетические измерения проводили в термостатированной ячейке без разделенного электродного пространства объемом 400 см^3. Для исключения влияния анодных процессов на интерпретацию закономерностей, протекающих на катоде, часть экспериментов выполнена в ячейке с диафрагмой. В катодном пространстве pH на уровне 8,0–8,5 поддерживали путем добавления с необходимой объемной скоростью раствора 2 М HCl. Ячейка с разделенным электродным пространством сделана из полиметилметакрилата. Электродные пространства отделены друг от друга диффузионной полиэтиленовой диафрагмой Daramic HP 200 площадью 20 см^2. Объем электролита в катодном пространстве составлял 200 см^3.

Электроды изготовлены из листовой платины, титана ВТ1-0 и ВТ1-00, никеля и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Обратная сторона электродов изолирована эпоксидной смолой. После полимеризации смолы ее поверхность промывалась ацетоном для удаления органических компонентов, способных переходить в раствор. Далее для удаления остатков отвердителя электрод выдерживался в течение 24 часов в 10% уксусной кислоте. Для вольтамперометрических измерений геометрическая площадь электродов составляла 0,3 см^2. В остальных случаях, в зависимости от условий эксперимента, площадь электродов равнялась 4,4; 8,8; 13,2; 17,6 см^2. Вращающийся дисковый электрод изготовлен из платинового цилиндра сечением 0,2 см^2, смонтированного в корпусе из фторопласта (Pt-ВДЭ).

Для демонстрации влияния материала катода на кинетические закономерности синтеза гипохлорита натрия в проточных электролизерах были изготовлены проточные ячейки коаксиального типа с цилиндрическим центральным анодом (65 см^2) и внешним катодом (100 см^2). Электроды смонтированы в двух фторопластовых головках, снабженных штуцерами для подвода и отвода электролита [8]. Анод изготовлен из титанового прута ВТ1-0 диаметром 10 мм, на поверхность которого пиролитически нанесено электрокаталитическое покрытие на основе диоксида олова, легированного оксидом иридия (Ti/SnO_2-IrO_2). Катод изготавливался из трубы ∅16х1,0 выполненной из титана ВТ1-0 или нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Исходный раствор в проточные ячейки подавался перистальтическим насосом.

Электроды поляризовали с помощью источника постоянного тока Б5-47. Перемешивание

осуществляли компактной электрической мешалкой. Вольтамперометрические измерения проводились в термостатируемой трехэлектродной ячейке при 25°С с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Исходные растворы готовили на бидистиллированной воде и растворе хлорида натрия квалификации «х.ч.» Раствор гипохлорита натрия концентрацией 1000–1100 мг/л получали электролизом раствора 9 г/л NaCl в электролизере проточного типа [8].

Концентрацию гипохлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли йодометрическим титрованием [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На вольтамперограммах, полученных на Pt-ВДЭ в растворе, содержащем 1,0 М $NaClO_4$, 0,15 М NaCl и 0,015 М NaClO, наблюдается несколько характерных участков (рис. 1): волна предельного тока при потенциалах -0,2 – -0,8 В, обусловленная реакцией восстановления гипохлорит-иона (участок I) и экспоненциальный рост тока, обусловленный реакцией выделения водорода (участок II). Как следует из рис. 1, зависимость предельной плотности тока i_D прямо пропорциональна корню квадратному частоты вращения электрода, что указывает на его диффузионную природу. Таким образом, на платине восстановление гипохлорит-иона в области концентраций до 0,015 М (максимально возможная концентрация ГХН в синтезируемых растворах) лимитируется стадией диффузии.

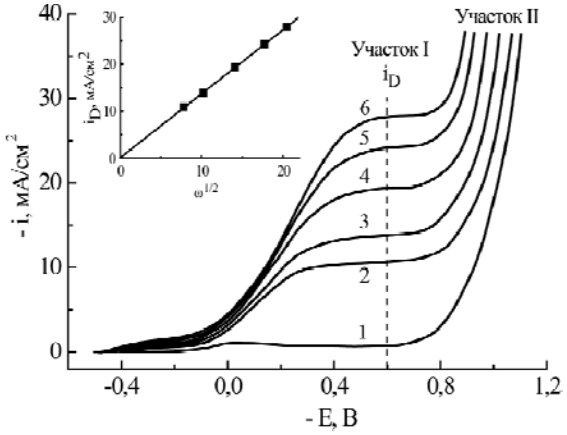


Рис. 1. Вольтамперограммы на Pt-ВДЭ в растворе 1 М $NaClO_4$ + 0,15 М NaCl + 0,015 М NaClO. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Скорость вращения ВДЭ, об/мин: *1* – 0; *2* – 580; *3* – 1000; *4* – 1900; *5* – 3000; *6* – 4000.

На стационарных электродах из различных материалов (Pt, Ni, Ti, нержавеющая сталь) вольтамперометрические измерения проводили в условиях принудительной конвекции электролита. Скорость движения электролита относительно поверхности электродов (6х5 мм) варьировали путем изменения частоты вращения мешалки, расположенной в центре ячейки. Скорость вращения мешалки варьировали за счет изменения напряжения питания электромотора постоянного тока. Для максимальной корректности эксперимента были воспроизведены все условия, в том числе форма и размер электродов, а также их взаимное расположение относительно мешалки и границ ячейки. Как следует из рис. 2, на стационарном Pt электроде форма кривых при различных интенсивностях перемешивания не отличается от вольтамперограмм на Pt-ВДЭ (рис. 1). При этом наблюдается линейная зависимость величины предельной плотности тока (i_D) от напряжения на мешалке, что указывает на диффузионный контроль процесса. На других электродных материалах видна аналогичная зависимость, что также указывает на восстановление ClO^- при катодных плотностях тока выше 15–20 мА/см^2 в диффузионной области.

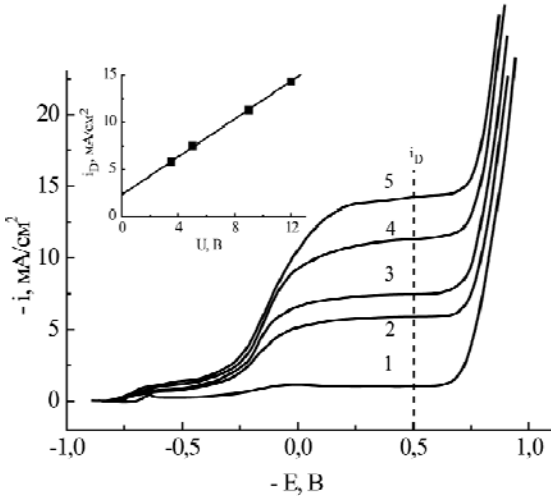


Рис. 2. Вольтамперограммы на стационарном Pt (0,3 см^2) электроде в растворе 1 М $NaClO_4$ + 0,15 М NaCl + 0,015 М NaClO в условиях различных интенсивностей перемешивания. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Напряжение на мешалке *U*, В: *1* – 0; *2* – 3,5; *3* – 5; *4* – 9; *5* – 12.

Материал катода оказывает существенное влияние на перенапряжение восстановления гипохлорит-иона (рис. 3). Так, например, на платине начало роста тока, соответствующее восстановлению ClO^-, наблюдается при +0,3 В, на стали и никеле – при -0,25 В, а на титане (ВТ1-0) – при -0,8 В. Марка титана также оказывает влияние на перенапряжение катодных процессов. На титане ВТ1-00 потенциалы выделения водорода смещены на 40 мВ в анодную область, а восстановления ClO^- – на 70 мВ в катодную, и, как следствие, площадка предельного тока участка I едва различима. Способ изготовления платинового электрода, который оказывает влияние на текстуру и состояние поверх-

ности, также влияет на потенциалы восстановления гипохлорит-иона. Так, на отлитом в форму и механически обработанном Pt-ВДЭ рост тока наблюдается при +0,1 В (рис. 1), в то время как на плоском стационарном Pt электроде, изготовленном из прокатанной платиновой пластины, рост тока заметен при +0,3 В (рис. 2). При этом потенциалы начала выделения водорода практически не отличаются.

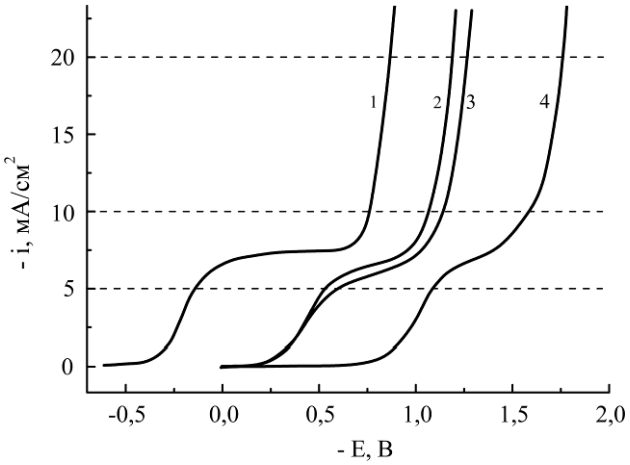


Рис. 3. Вольтамперограммы на стационарных Pt (1), Ni (2), стальном 12Х18Н10Т (3) и титановом ВТ1-0 (4) электродах (S = 0,3 см^2) в растворе 1 М $NaClO_4$ + 0,15 М NaCl + 0,015 М NaClO. Напряжение на мешалке 5 В. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

Необходимо отметить, что при стационарном потенциале поверхность никеля в присутствии в растворе NaClO в концентрациях более $4{\cdot}10^{-3}$ М подвергается интенсивному коррозионному разрушению, что делает Ni практически не пригодным в качестве материала катода для бездиафрагменного электролиза растворов NaCl.

Как следует из полученных на Pt электроде парциальных кривых выделения водорода и восстановления ClO^- (рис. 4), при увеличении плотности тока растет скорость выделения водорода, при практически постоянной скорости восстановления гипохлорит-иона, которая определяется величиной предельного тока, что приводит к уменьшению выхода по току реакции восстановления ClO^-. При потенциалах, соответствующих началу выделения водорода на парциальной кривой восстановления гипохлорита, наблюдается рост тока, обусловленный дополнительным перемешиванием приэлектродного пространства выделяющимся газом. На рис. 4 приведены значения выхода по току (ВТ) реакции восстановления гипохлорит-иона, рассчитанные из величин суммарного и парциального токов. Увеличение катодной плотности тока должно приводить к уменьшению потери гипохлорита натрия. Причем наряду с гидродинамическими условиями существенную роль должна играть реальная площадь поверхности электрода. На катоде с развитой поверхностью потери ГХН будут более существенными, чем на гладком электроде. Эксперимент в ячейке с разделенными электродными пространствами в условиях поддержания постоянной объемной плотности тока показал применимость выводов, сделанных на основании анализа вольтамперометрических измерений, к закономерностям восстановления гипохлорита натрия в условиях стационарного электролиза. Катодную плотность тока в эксперименте варьировали путем изменения геометрической площади катода при прочих постоянных условиях электролиза. Анализ экспериментальных данных показывает (табл. 1), что материал катода не оказывает существенного влияния на концентрацию ГХН. При этом увеличение плотности тока приводит к уменьшению выхода по току восстановления ClO^-. При катодной плотности тока 10 мА/см^2 за 30 мин электролиза ВТ восстановления NaClO составил более 85%, а при 40 мА/см^2 – менее 30%. Некоторое отличие в значениях убыли концентрации ГХН при заданной габаритной плотности тока для различных материалов вызвано, по-видимому, отличиями в реальной поверхности катодов. Как продемонстрировано на примере электролиза с титановым катодом (табл. 1), увеличение степени шероховатости поверхности приводит к падению скорости восстановления NaClO за счет уменьшения истинной плотности тока.

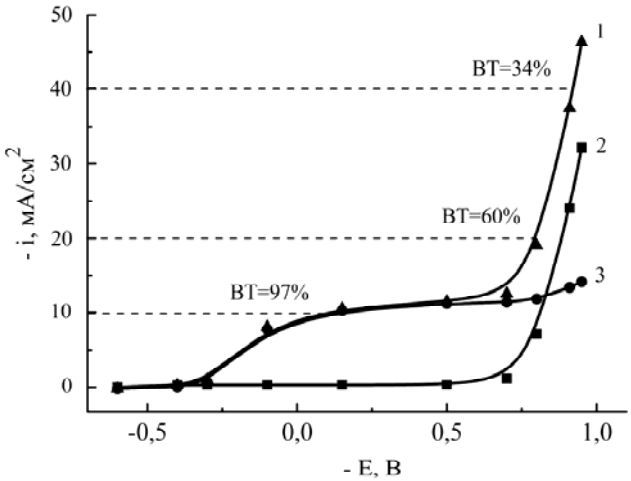


Рис. 4. Суммарная (1) и парциальные стационарные вольтамперные кривые выделения H_2 (2) и восстановления ClO^- (3) на Pt электроде в растворе 0,15 М NaCl + 1,0 М $NaClO_4$ + 0,015 М NaClO в условиях перемешивания электролита. ВТ – выход по току восстановления ионов ClO^-.

Следует отметить, что приведенные в табл. 1 выходы по току являются интегральными за 40 минут электролиза. В процессе стационарного электролиза в катодном пространстве ячейки с диафрагмой происходят постепенное уменьшение концентрации ГХН и, как следствие, снижение парциального тока восстановления ClO^- и

Таблица 1. Выход по току реакции восстановления NaClO в ячейке с разделенным электродным пространством в условиях поддержания pH 8,5 католита. Начальная концентрация NaClO 1090 мг/л. Ток 176 мА. Площадь катода 17,6; 8,8 и 4,4 см^2. Время электролиза 40 мин. Перемешивание

Материал катода	i_K = 10 мА/см^2		i_K = 20 мА/см^2		i_K = 40 мА/см^2	
	C(NaClO), мг/л	ВТ, %	C(NaClO), мг/л	ВТ, %	C(NaClO), мг/л	ВТ, %
Платина	540	87,9	776	50,2	910	28,8
Никель	535	88,7	763	52,3	898	30,7
Титан ВТ1-0 (полиров.)	550	86,3	780	49,6	921	27,0
Титан ВТ1-0 (матовый)	530	89,5	690	64,0	840	40,0
12Х18Н10Т	555	85,5	785	48,8	925	26,4

соответственно мгновенного выхода по току. Интегральный ВТ также будет уменьшаться во времени. Так, например, на титановом катоде средний выход по току за 15 мин электролиза (i_K = 20 мА/см^2) составляет 58%, за 30 мин – 50%, а за 60 мин – 39%. Снизить потери ГХН за счет его восстановления на катоде можно изменением гидродинамического режима проведения процесса. Уменьшение скорости вращения мешалки в два раза приводит к снижению ВТ реакции восстановления гипохлорита на титане при 40 мА/см^2 с 27 до 18%, а при 20 мА/см^2 – с 50 до 31%.

Рассмотрим протекание синтеза гипохлорита натрия в стационарной ячейке без диафрагмы. Такой процесс характеризуется рядом особенностей. Объемная концентрация ГХН определяется соотношением скоростей его образования и дальнейшего превращения. Скорость образования NaClO зависит от силы тока электролиза и выхода по току, который определяется условиями проведения процесса и каталитической активностью анодного материала. Как показано в [12], основной вклад (75–95%) в потерю ГХН вносит его восстановление на катоде и только 5–25% – окисление на аноде с образованием хлорита и хлората. При стационарном электролизе низкоконцентрированных растворов NaCl значительный интерес представляет информация о зависимости концентрации ГХН в растворе от объемной плотности тока электролиза ($i_{об}$). Обычно для увеличения концентрации и уменьшения времени достижения ее заданного значения прибегают к увеличению силы тока или уменьшению объема раствора, подвергающегося электролизу. Проведение процесса при высоких анодных плотностях тока ведет к росту содержания хлоратов в получаемых растворах, что зачастую является не приемлемым [13]. Однако увеличение $i_{об}$ за счет снижения объема электролита, при всех прочих постоянных условиях электролиза, не приводит к пропорциональному росту концентрации ГХН в растворе. Например, при i_A = 40 мА/см^2 и i_K = 20 мА/см^2 (S_K = 17,6 см^2) уменьшение объема электролита в электролизере в 2 раза (рост объемной плотности тока $i_{об}$ с 0,6 до 1,2 А/л) приводит к возрастанию концентрации ГХН только на 49% – с 450 до 670 мг/л, а при увеличении $i_{об}$ с 1,2 до 2,4 А/л концентрация ГХН увеличивается еще меньше – с 670 до 850 мг/л, что составляет 27% от теоретического значения. Как показано выше, повышая катодную плотность тока, можно существенно снизить потери ГХН на катоде. Действительно, уменьшение площади катода в 4 раза приводит к существенному сокращению потерь NaClO: при i_K = 80 мА/см^2 (S_K = 4,4 см^2) увеличение объемной плотности тока $i_{об}$ с 0,6 до 1,2 А/л вызывает рост концентрации ГХН уже на 86% – с 462 до 855 мг/л, а при возрастании $i_{об}$ с 1,2 до 2,4 А/л концентрация ГХН увеличивается на 53% – с 850 до 1300 мг/л (рис. 5).

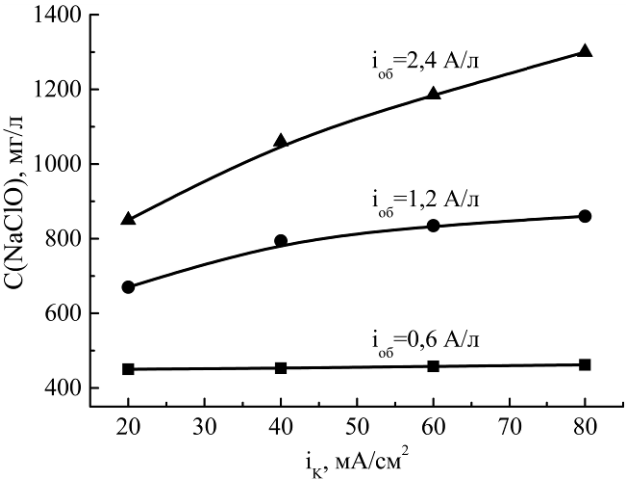


Рис. 5. Влияние величины катодной плотности тока на концентрацию NaClO при электролизе в стационарной ячейке раствора 9 г/л NaCl на Pt аноде и катоде из полированного титана (ВТ1-0) в условиях различной объемной плотности тока ($i_{об}$). Ток электролиза I = 350 мА. Анодная плотность тока i_A = 40 мА/см^2. Время электролиза 60 мин. Напряжение на мешалке 5 В.

Как известно [13, 14], накопление хлоратов в процессе электролиза растворов NaCl протекает по нескольким основным маршрутам: последовательное окисление на поверхности анода или в поверхностном слое C^- до ClO_3^-; окисление на аноде доставляемых из объема частиц ClO^-, HClO или Cl_2 (основной вклад); протекание объемных окислительно-восстановительных реакций. Вклад того или иного пути образования

хлората зависит от условий проведения процесса и материала анода. Если электролиз ведется без диафрагмы, то в общую концентрацию хлората свой вклад будет вносить его восстановление на катоде. В рассматриваемых условиях получения растворов гипохлорита натрия концентрация хлоратов обычно не превышает 100 мг/л. Анализ кинетических данных по восстановлению хлората из раствора 9 г/л NaCl, 100 мг/л $NaClO_3$ в ячейке с разделенным электродным пространством на Ti катоде (ток 360 мА; площадь катода: 17,6; 8,8 и 4,4 см^2; pH 8,4) показал, что заметное восстановление хлората начинается при катодных плотностях тока более 20 мА/см^2. При i_K = 20 мА/см^2 убыль концентрации хлората натрия за 60 мин электролиза составила 2 мг/л; при 40 мА/см^2 – 16 мг/л, а при 80 мА/см^2 – 25 мг/л.

Для того чтобы продемонстрировать влияние объемной плотности тока на накопление $NaClO_3$ при электролизе раствора NaCl в ячейке без диафрагмы, в качестве анода была взята платина как анодный материал с высоким выходом по току хлората. Варьирование объемной плотности тока приводит к существенному изменению концентрации $NaClO_3$ в растворе. Так, повышение $i_{об}$ с 0,6 до 2,4 А/л (при i_A = 40 мА/см^2; i_K = 20 мА/см^2) ведет к росту концентрации хлората в 5,75 раза – с 72 до 414 мг/л. Это вызвано тем, что вместе с уменьшением объема электролита растет скорость образования хлората из-за увеличения объемной концентрации гипохлорита. При низкой объемной плотности тока ($i_{об}$ = 0,6 А/л) возрастание катодной плотности тока (с 20 до 80 мА/см^2), с одной стороны, практически не влияет на концентрацию NaClO в объеме (рис. 5), а с другой стороны, приводит к уменьшению концентрации $NaClO_3$ в 1,5 раза – с 84 до 56 мг/л, что находится в удовлетворительном согласии с приведенными выше данными по восстановлению хлората натрия в ячейке с диафрагмой.

Таким образом, при электролизе растворов NaCl в электролизере без диафрагмы для минимизации потерь ГХН вследствие его восстановления на катоде и уменьшения скорости накопления хлората электролиз необходимо проводить при максимально возможных катодных плотностях тока. В гальваностатических условиях проведения электролиза все рассмотренные катодные материалы характеризуются близкой скоростью восстановления гипохлорит иона. При этом материал катода будет оказывать влияние в основном на поляризацию и соответственно величину напряжения на электролизере.

При создании бездиафрагменных электролизеров синтеза растворов гипохлорита натрия необходимо также учитывать возможность восстановления растворенного в электролите кислорода на катоде. Образующиеся продукты восстановления могут вступать в реакцию с кислородсодержащими соединениями хлора, оказывая влияние как на содержание гипохлорита, так и хлората в получаемых растворах.

В растворах, содержащих гипохлорит натрия, на электродах из Pt, Ni, Ti и стали 12Х19Н10Т восстановлению ClO^- предшествует волна тока восстановления растворенного кислорода. На Pt-ВДЭ она наблюдается в области потенциалов -0,5÷-0,1 В (рис. 1), причем ток волны прямо пропорционален $\omega^{1/2}$, что указывает на его диффузионный характер. При искусственном насыщении раствора кислородом предельный ток данной волны растет на всех катодных материалах.

При электролизе раствора NaCl в ячейке без разделенного электродного пространства на концентрацию образующегося гипохлорита и хлората незначительное влияние оказывает взаимное расположение электродов. Если катод расположить непосредственно за анодом так, чтобы в условиях перемешивания его омывал формирующийся на аноде кислородный газовый шлейф, то наблюдается незначительное уменьшение скорости накопления гипохлорита и увеличение концентрации хлората по сравнению со случаем диаметрально противоположного взаимного расположения электродов. Увеличение скорости накопления хлората, вероятно, происходит вследствие образования при восстановлении O_2 частиц, которые способны окислять гипохлорит как минимум до ClO_2^-. Такими частицами могут быть, например, гидропероксил-радикал $HO_2^\bullet$ или анион-радикал $O_2^{-\bullet}$ [15]. Далее хлорит-ион вступает в быструю реакцию с гипохлоритом с образованием хлората [14, 16]:

$$ClO^- + HO_2^\bullet \rightarrow ClO_2^- + OH^-; \qquad (1)$$

$$ClO_2^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_3^-. \qquad (2)$$

Для подтверждения сделанного предположения был проведен электролиз в ячейках с разделенными и неразделенными электродными пространствами. В качестве исходного был взят раствор, содержащий 9 г/л NaCl, 1100 мг/л NaClO и 19 мг/л $NaClO_3$. Электролиз проводили с титановым катодом (i_K = 20 мА/см^2) в условиях обдувки его кислородом из электрохимического генератора. Для того чтобы учесть возможность убыли концентрации гипохлорита натрия за счет десорбции хлорноватистой кислоты из раствора при продувке кислородом, в электролит без электродов продували кислород при перемешивании в течение 30 минут. При этом существен-

Таблица 2. Влияние обдувки кислородом катода на изменение концентрации NaClO и $NaClO_3$ при электролизе раствора, содержащего 9 г/л NaCl, 1100 мг/л NaClO и 19 мг/л $NaClO_3$, в ячейке с разделенным и не разделенным электродным пространством. Анод Ti/SnO_2-IrO_2 (4,4 $см^2$), катод Ti (8,8 $см^2$); объем электролита в ячейке без диафрагмы и в катодном пространстве ячейки с диафрагмой 250 мл; время электролиза 30 мин; ток 176 мА

Ячейка	Условия	C(NaClO), мг/л	C($NaClO_3$), мг/л
Без диафрагмы	Продувка O_2 без электродов	1098	19,0
Без диафрагмы	Без продувки	1346	28,5
	Продувка O_2	1339	31,2
С диафрагмой. Катодное пространство	Без продувки	818	18,4
	Продувка O_2	806	20,7

ного изменения концентрации зафиксировано не было (табл. 2). Как следует из данных табл. 2, обдувка кислородом катода приводит к уменьшению скорости накопления гипохлорита и росту концентрации хлората в растворе. Анализ полученных результатов показывает, что только часть ионов гипохлорита окисляется продуктами восстановления кислорода с образованием хлората. Еще некоторое количество ионов ClO^- может восстанавливаться до хлорид-ионов, образующихся при восстановлении кислорода пероксидом водорода, по реакции [16, 18]:

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2. \qquad (3)$$

Восстановления кислорода на катоде можно полностью избежать, проводя электролиз в электрохимической ячейке с диафрагмой. Однако использование современных анодных материалов позволяет свести до минимума количество выделяющегося кислорода. При использовании электрокатализаторов на основе диоксида олова, легированного металлами платиновой группы, выход по току гипохлорита натрия может достигать 95%. Если даже выход по току кислорода составляет 20%, а водорода 90%, то концентрация кислорода в выделяющейся газовой смеси, без учета паров воды и хлорноватистой кислоты, будет составлять не более 10 мол.%. При этом электролит в прикатодном пространстве будет максимально обогащен водородом вследствие интенсивного выделения последнего. Как следует из табл. 2, даже обдувание катода чистым кислородом не приводит к заметному росту концентрации хлората и соответствующему уменьшению содержания гипохлорита.

Таким образом, при использовании для синтеза гипохлорита натрия высокоэффективных анодных электрокатализаторов негативный эффект восстановления кислорода на катоде в системах без разделенного электродного пространства может иметь место, однако он не является существенным. Использование диафрагмы в конструкции электролизера для предотвращения восстановления кислорода на катоде в данном случае не является целесообразным.

Как было отмечено выше, для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия перспективными являются электрохимические реакторы проточного типа, построенные на основе электрохимических ячеек-модулей с коаксиальным расположением электродов. На практике синтез гипохлорита осуществляется на анодах, изготовленных из титана с пиролитически нанесенными электрокатализаторами на основе различных оксидов или с покрытием металлами платиновой группы [18]. Следует отметить, что электрокаталитическое покрытие технологически удобнее наносить на внешнюю поверхность трубы или прута. В связи с этим центральный электрод выступает в роли анода, а внешний цилиндрический электрод ячейки является катодом. При таком взаимном расположении электродов использование катода с электрокаталитическим покрытием не является целесообразным. Дело в том, что нанесение равномерного и компактного гальванического или пиролитического покрытия на внутреннюю поверхность трубчатого катода представляет достаточно сложную технологическую задачу. В связи с этим рациональным, на наш взгляд, является изготовление катода из титановой или стальной трубы с непокрытой внутренней поверхностью.

Согласно нашим данным, при получении низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия материал катода не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности восстановления гипохлорит- и хлорат-ионов. Для демонстрации влияния материала катода на состав получаемых растворов был собран электролизер, состоящий из двух и трех последовательно соединенных проточных ячеек коаксиального типа с внешним титановым катодом ВТ1-0 [8]. После проведения эксперимента титановые катоды были заменены на стальные марки 12Х18Н10Т. Как следует из анализа табл. 3, материал катода не оказывает существенного влияния на концентрацию гипохлорита натрия в получаемых растворах. Основное воздействие материала электрода заключается в разном вкладе величины катодной поляризации в общее напряжение на каждой ячейке. При силе тока 3 А напряжение на одной проточной ячейке коакси-

Таблица 3. Влияние материала катода на параметры работы электролизера, составленного из двух и трех проточных ячеек коаксиального типа. Объемная скорость подачи исходного раствора NaCl (9 г/л): 10 л/ч.

I, А	i_A, мА/см^2	i_K, мА/см^2	Число ячеек	Материал катода: Ti (ВТ1-0)			Материал катода: сталь		
				U, В	[NaClO], мг/л	W(NaClO), кВт·ч/кг	U, В	[NaClO], мг/л	W(NaClO), кВт·ч/кг
2	30	20	2	7,6	594	2,84	6,8	600	2,52
			3	11,4	761	3,33	10,1	767	2,93
3	45	30	2	8,4	940	2,98	7,9	946	2,78
			3	12,5	1156	3,60	11,9	1160	3,42
4	60	40	2	9,1	1169	3,46	8,8	1180	3,31
			3	13,5	1496	4,01	12,9	1499	3,82

ального типа, укомплектованной стальным катодом, составляет в среднем 3,7–3,8 В, а с титановым катодом – 4,1–4,2 В. По мере увеличения силы тока эта разница в напряжениях уменьшается из-за роста вклада омических потерь в газонаполненном электролите. При низких токовых нагрузках (2 А) и использовании стального катода наблюдается максимальный выигрыш в затратах электроэнергии на синтез 1 кг NaClO, который составляет не более 400 Вт·ч/кг, а при 4 А – не более 200 Вт·ч/кг. При синтезе базового раствора для медицины и ветеринарии, содержащего 1 г/л NaClO, применение стального катода будет приводить к экономии электроэнергии на уровне 0,2–0,4 Вт·ч/л. Несмотря на незначительную энергоэффективность, использование стального катода не является оправданным с точки зрения высокой вероятности развития питтинговой коррозии в хлорид-гипохлоритных растворах в отсутствие поляризации [19, 20]. Попадающие при этом в раствор продукты коррозии выступают катализаторами разложения гипохлорита, что значительно сокращает срок хранения растворов [21].

На содержание хлоратов в получаемых растворах материал катода также не оказывает существенного влияния. Таким образом, наиболее оптимальным материалом катода для изготовления проточных электрохимических реакторов, особенно с коаксиальным расположением электродов, является титан марки ВТ1-0 с полированной рабочей поверхностью. Катоды, изготовленные из титановой ВТ1-0 холоднокатаной трубы, прошли длительные ресурсные испытания в компактных электрохимических реакторах получения растворов гипохлорита натрия для ветеринарии [8]. При поляризации током 35 мА/см^2 катоды проработали более 5 тыс. часов в условиях синтеза растворов гипохлорита натрия концентрацией 1,0 г/л без изменения своих электрохимических свойств и признаков коррозионных разрушений.

ВЫВОДЫ

В процессе получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия путем электролиза раствора 9 г/л NaCl в электролизере без разделенного электродного пространства восстановление ионов ClO^- на катоде при плотностях тока выше 20 мА/см^2 протекает в области диффузионной кинетики. Потери гипохлорита при этом практически не зависят от материала катода. Минимизировать потери ClO^- можно, если проводить процесс при высоких катодных плотностях тока. При этом увеличивается поляризация электрода и растет скорость выделения водорода практически при неизменной скорости восстановления на предельном токе гипохлорит-иона, что приводит к уменьшению выхода по току реакции восстановления ClO^-. Проведение электролиза при высоких катодных плотностях тока особенно важно, когда в растворе достигаются концентрации NaClO больше 500 мг/л. Увеличение катодной плотности тока с 20 до 80 мА/см^2 позволяет повысить концентрацию NaClO в растворе более чем на 50%. Катоды для рассматриваемого процесса должны иметь поверхность с минимальным коэффициентом шероховатости. Для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия (до 1500 мг/л NaClO) в бездиафрагменных электролизерах проточного типа наиболее оптимальным катодным материалом является титан марки ВТ1-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim H.J., Lee J.G., Ju Wan Kang J.W., Cho H.J. *The Laryngoscope*. 2008, **118**(10), 1862–1867.
2. Сергиенко В.И. *Эфферентная терапия*. 1996, (4), 28–31.
3. Гостищев В.К., Федоровский Н.М. *Хирургия*. 1994, (4), 48–50.
4. Гринберг В.А., Скундин А.М., Хохряков Ю.Б. *Способ и устройство для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения*. РФ пат. 2110999, 1998. Бюл. № 14.
5. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Лукьяненко Т.В. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006, (6), 160–164.
6. Zerbini I., Ceretti E., Villarini M. *Water Res*. 2008, (42), 4075–4082.
7. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. *Электрохимия*. 1997, **33**(5), 624–628.

8. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2014, (5), 125–136.

9. Bashtan S.Yu., Goncharuk V.V., Chebotareva R.D. et al. *Desalination*. 1999, (126), 77–82.

10. Krstajic N., Nakic V., Spasojevic M. *J Appl Electrochem*. 1991, **21**(7), 637–641.

11. Гиренко Д.В., Вашкевич Е.Ю., Николенко Н.В. *Вопросы химии и химической технологии*. 2016, (2), 14–18.

12. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013, (3), 199–204.

13. Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A. *Electrochim Acta*. 2012, **80**, 282–291.

14. Jung Y.J., Baek K.W., Oh B.S. et al. *Water Res*. 2010, **44**, 5345–5355.

15. Tarasevich M., Sadkowski A., E. Yeager E. Oxygen Electrochemistry. In book: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Conway B.E., Bockris J.O'M., Yeager E., White R., Khan S.U.M., White R.E. – Ed. NY, Plenum Press, 1983, **7**, p. 301–398.

16. Siddiqui M.S. *Water Res*. 1996, **30**(9), 2160–2170.

17. Maetzke A., Jensen S.J.K. *Chem Phys Lett*. 2006, **425**, 40–43.

18. Spasojevic M., Ribic-Zelenovic L. *Ceram Int*. 2012, **38**, 5827–5833.

19. Huang Y. *B Mater Sci*. 2002, **25**(1), 47–51.

20. Loto R.T. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2013, **4**(4), 448–459.

21. Sizeneva I., Kondrashova N.B., Val'tsifer V.A. *Russ J Appl Chem*. 2005, **78**(4), 541–545.

Поступила 12.04.16
После доработки 23.06.16

Summary

Under study were the peculiarities of the cathode recovery of ClO^- and ClO_3^- ions in a non-membrane electrolyzer for the synthesis of Sodium Hypochlorite solutions to be used in medicine of humans and non-humans. It is shown that under the galvanostatic conditions of the electrolysis, the rate of the reduction of hypochlorite ions depends on the cathode current density but is not significantly dependent on the cathode material. It is found that it is possible to greatly low the loss of ClO^- on the cathode, especially at high current concentrations, through the electrolysis at a current density over 40 mA/cm^2. It is demonstrated that for a flow-through cell of a co-axial construction, the most appropriate material for the cathode is the titanium of the grade VT 1-0 (BT 1-0), with polishing the surface.

Keywords: sodium hypochlorite, sodium chlorate, cathode processes, synthesis of solutions, cathode material, flow-through cell.

Влияние параметров коронного разряда на сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа

А. Ш. Шаймарданова[a], И. Г. Шайхиев[a], М. Ф. Галиханов[a], С. В. Степанова[a], И. Р. Низамеев[b], А. А. Гужова[a]

[a]*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Российская Федерация, e-mail: office@kstu.ru*
[b]*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», ул. К. Маркса, 10, г. Казань, 420111, Российская Федерация, e-mail: kai@kstu-kai.ru*

Проведена обработка березового листового опада в постоянном коронном разряде с целью увеличения сорбционной емкости применительно к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+}. Показано, что коронная обработка способствует увеличению сорбционной емкости березового листового опада по отношению к ионам железа. Определены параметры (напряжение и время поляризации) коронной обработки, при которых достигается наибольшая сорбционная емкость листвы березы. Рассчитаны термодинамические параметры процесса. Полученные значения энергии активации (13,39 кДж/моль для ионов Fe^{2+} и 14,56 кДж/моль для ионов Fe^{3+}) подчиняются законам физической сорбции.

Ключевые слова: березовый опад, сорбция, ионы железа, униполярный коронный разряд, энергия активации.

УДК 541.183

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование водных ресурсов является одной из актуальных задач современности, в решении которых большая роль отводится очистке сточных вод различных производств. Важное значение имеет контроль за содержанием соединений тяжелых металлов в сточных водах. Во всех превращениях, происходящих в окружающей среде с различными веществами, металлы не исчезают, а вступают в различные взаимодействия, включающие и получение водорастворимых соединений.

Как показывает анализ природных вод, в последних наблюдается высокое содержание ионов железа в сравнении с другими ионами тяжелых металлов (ИТМ). Соединения железа, в зависимости от степени его окисления (+2 или +3), могут находиться в природных и сточных водах в растворенном, коллоидном состоянии или в виде осадка, образуя различные химические соединения. Катионы Fe^{3+} в растворах полностью гидролизуются, образуя нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$, который находится в воде в виде коллоидных частиц очень малого размера (менее 1 мкм), нерастворимых в воде и трудно поддающихся фильтрации. Из-за своего малого размера и высокого поверхностного заряда они отталкиваются друг от друга, не агломерируя в более крупные образования. В этой связи коллоидные частицы находятся в растворе во взвешенном состоянии, не осаждаются, создают в воде суспензии и придают цветность и мутность исходной воде. При содержании железа выше 1 мг/дм^3 вода становится мутной с характерным металлическим привкусом, практически неприемлемой как для технического, так и для питьевого водоснабжения. Именно поэтому удаление железа и его соединений из воды (обезжелезивание), понижение их концентрации до допустимых норм является одной из самых насущных задач водоподготовки и водоочистки.

В последние годы в мировом научном сообществе интенсивно развивается новое инновационное направление – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства для удаления загрязнений, в том числе ИТМ, из водных сред [1–10]. Особую группу сорбционных материалов (СМ) для удаления загрязняющих веществ из водных сред составляют отходы деревопереработки. Последние, являясь целлюлозосодержащим сырьем, широко применяются для удаления ИТМ из природных и сточных вод [11–18].

Имеется ряд работ по удалению ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с использованием отходов деревопереработки. В частности, указывается на извлечение ионов Fe^{3+} опилками липы (*Tilia*), тополя (*Samsun Clone*) и бука европейского (*Fagus Sylvatica*) [19]. Проведенная оценка сорбционной емкости древесины березы и ели по отношению к широкому ряду ИТМ показала, что наибольшие сорбционные характеристики названных реагентов наблюдаются применительно к ионам Fe^{3+} [20]. Также определены сорбционные показатели опилок различных пород деревьев по отношению к ионам Fe^{2+} [21]. В отличие от данных, приведен-

© Шаймарданова А.Ш., Шайхиев И.Г., Галиханов М.Ф., Степанова С.В., Низамеев И.Р., Гужова А.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 92–98.

Таблица 1. Состав листьев березы

Составные части	*Betula populus* листья, % от сухой навески
Целлюлоза	25,2
Лигнин	34,2
Пентозаны	17,9
Полиуроновые кислоты	12,2
Вещества, растворимые в горячей воде	32,5
Вещества, растворимые в серном эфире	8,42
Вещества, растворимые в спиртобензольной смеси (1:1)	14,7
Метоксильные группы ($-OCH_3$)	2,3
Зольность	4,22
Легкогидролизуемые вещества (РВ)	17,6
Метоксильные группы ($-OCH_3$) в лигнине	2,77

ных в сообщении [20], в работе [11] указывается, что опилы деревьев имеют невысокую сорбционную емкость по ионам Fe^{2+}. Однако объем образующихся опилок невысок в сравнении с объемами ионов железа.

Гораздо больший интерес в качестве СМ представляет листовая биомасса, появляющаяся ежегодно в огромных количествах. В зарубежных источниках большое внимание уделяется использованию для удаления ИТМ листвы различных видов деревьев, но они, как правило, имеют невысокие значения сорбционной емкости по ионам металлов [21–30]. В настоящее время возможности модификации сорбционных материалов для увеличения сорбционной емкости по ИТМ с использованием традиционных методов (химическая модификация, плазменная и термическая обработка и т.д.) практически исчерпаны. К тому же традиционные методы модификации имеют ряд недостатков: высокую трудоемкость процессов и их относительно небольшую эффективность. Одной из наиболее перспективных технологий модификации сорбентов является обработка в электростатическом поле, при которой реагенты подвергаются обработке электрическим разрядом коронного типа. Униполярный коронный разряд широко применяется для модификации структуры и свойств полимеров, в т.ч. природного (растительного или животного) происхождения [31–33]. Данное обстоятельство связано с простотой аппаратурного оформления процесса, невысокой энергоемкостью и опытом практического использования [34, 35].

В свете вышеизложенного цель данной работы – исследование возможности увеличения максимальной сорбционной емкости листовой биомассы по отношению к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} путем обработки в поле униполярного коронного разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбционного материала для удаления ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} из модельных водных растворов исследовались листья березы обыкновенной (*Betula populus*). В работе использовался листовой опад, собранный на территории г. Казани (Россия) осенью 2015 г.

Химический состав листьев березы (в % абсолютно сухой навески) представлен в табл. 1 [36].

Обработка образцов осуществлялась в поле униполярного (отрицательного) коронного разряда. В качестве образцов использовались пластины квадратной формы, изготовленные из СМ. Площадь образцов составила 900 мм^2, масса – 200 мг. Схема коронирующей установки представлена на рис. 1. Коронирующий электрод состоит из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см^2 в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации ($U_{пол}$) и время поляризации ($t_{пол}$) варьировались.

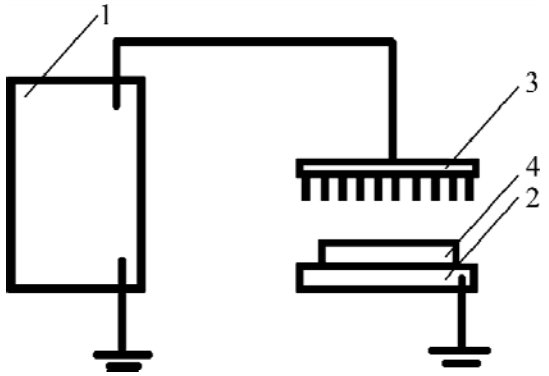


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для обработки в коронном разряде: *1* – источник напряжения коронирующего электрода; *2* – заземленный электрод; *3* – коронирующий электрод; *4* – образец.

Для нахождения параметров процесса, при которых достигается максимальная сорбционная емкость березового опада (БО), коронная обра-

ботка первоначально осуществлялась при различных напряжениях поляризации и постоянном времени поляризации ($t_{пол}$ = const), а затем при различном времени поляризации и постоянном напряжении поляризации ($U_{пол}$ = const).

Измерение потенциала поверхности $V_э$, эффективной поверхностной плотности зарядов $\sigma_{эф}$ и напряженности электрического поля E исследуемых образцов проводилось методом периодического экранирования приемного электрода с помощью измерителя параметров электростатического поля марки «ИПЭП-1». Погрешность измерения значений $V_э$, E и $\sigma_{эф}$ не превышала 3%.

Поверхность исходного сорбционного материала и полученных модификатов последнего исследовалась с помощью двухъядерного 3D электронного микроскопа марки «Leica DCM 3D» с разрешением до 0,1 нм.

У полученных после обработки коронным разрядом образцов сорбционного материала определялись значения статической сорбционный емкости по отношению к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+}. Для проведения эксперимента в пять плоскодонных колб емкостью 250 см^3 помещались навески измельченной листвы фракции до 5 мм и массой по 1 г. Затем в сосуды приливалось по 100 см^3 модельных растворов с концентрацией ионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, равной 100 мг/дм^3. Колбы с находящимися в них навесками сорбционных материалов и растворами плотно закрывались пробками и встряхивались в течение 120 мин. По истечении названного промежутка времени образцы реагента отделялись, остаточные концентрации исследуемых ионов в фильтратах определялись комплексно-метрическим методом, согласно стандартным методикам [37].

Статическая сорбционная емкость березового опада по отношению к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} (А, мг/г) вычислялась по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \qquad (1)$$

где C_0 и C – исходная и конечная концентрации металла в растворе, мг/дм^3; V – объем раствора, л; m – масса сорбционного материала, г.

Для определения механизма процесса сорбции находились термодинамические параметры при температурах 10–70ºС. Ход проведения эксперимента соответствует описанному выше. Исследования велись в следующих временных интервалах: 20, 40, 60, 80 и 100 мин.

Для расчета термодинамических характеристик сорбции использовали стандартные термодинамические уравнения.

Свободная энергия Гиббса вычислялась по уравнению изотермы адсорбции:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot LnK_a, \qquad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; K_a – константа равновесия адсорбции.

Энтальпия (ΔH) и константа равновесия адсорбции (K_a) связаны уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{dLnK_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \qquad (3)$$

Если в первом приближении допустить, что значение ΔH не зависит от температуры, то уравнение (3) можно преобразовать:

$$LgK_a = -\frac{\Delta H}{2,30259 \cdot R \cdot T} + \text{const}. \qquad (4)$$

Уравнение (4) преобразовано для расчета ΔH из экспериментальных данных:

$$Lg\frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{2,30259 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (5)$$

Выражение для расчета значения энтропии (ΔS) адсорбции можно вывести из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \qquad (6)$$

Значения констант скорости сорбции ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} березовым опадом, полученные при различных температурах, использовались для расчета энергии активации адсорбции (E_a (кДж/моль)) по уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{(E_a / RT)}. \qquad (7)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Униполярный коронный разряд основан на переносе носителей заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре между коронирующим электродом и диэлектриком на поверхность или в поверхностные слои диэлектрика. Образующиеся в короне ионы и ионные группы могут взаимодействовать с поверхностью обрабатываемых материалов. Некоторые из них вызывают различные химические изменения на поверхности диэлектрика, другие проникают в объем материала, попадая в так называемые энергетические ловушки [34, 35]. Данные носители заряда, осаждаемые на поверхности, образовывают постоянное электрическое поле в объеме материала, что вызывает дополнительное распределение зарядов или

Таблица 2. Сорбционная емкость березового листового опада при различных напряжениях коронной обработки ($t_{пол}$ = 30 с)

$U_{пол}$, кВ	10	20	30	40	Исходное
А по ионам Fe^{2+}, мг/г	4,27	4,29	5,37	5,46	4,30
А по ионам Fe^{3+}, мг/г	4,61	4,59	5,79	5,80	4,62

Таблица 3. Сорбционная емкость березового листового опада при постоянном напряжении ($U_{пол}$ = 30 кВ) и различном времени коронной обработки

$t_{пол}$, с	15	30	45	60	Исходное
А по ионам Fe^{2+}, мг/г	4,13	5,37	5,64	5,69	4,30
А по ионам Fe^{3+}, мг/г	4,56	5,79	6,12	6,14	4,62

ориентацию полярных структур в структуре диэлектрика.

В табл. 2 представлены результаты по статической сорбционной емкости образцов, рассчитанной согласно уравнению (1) в зависимости от параметров коронной обработки.

Установлено, что с увеличением напряжения поляризации сорбционная емкость увеличивается и достигает максимума при $U_{пол}$ = 40 кВ. Однако, сравнивая результаты сорбционной емкости березового опада, обработанного коронным разрядом при $U_{пол}$ = 30 кВ и 40 кВ, очевидно, что разница незначительна и составляет 0,01÷0,09 мг/г. В этой связи, исходя из экономических соображений, целесообразнее проводить обработку сорбционного материала при $U_{пол}$ = 30 кВ (табл. 2).

В табл. 3 представлены результаты по статической сорбционной емкости образцов, рассчитанной согласно уравнению (1) при постоянном напряжении ($U_{пол}$ = 30 кВ) и различном времени коронной обработки.

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, значения сорбционной емкости при воздействии коронного разряда в течение 45 и 60 с практически адекватны. В этой связи можно констатировать, что коронообработка в течение 45 с при $U_{пол}$ = 30 кВ наиболее оптимальна.

Установлено, что при оптимальных значениях коронообработки ($U_{пол}$ = 30 кВ, $t_{пол}$ = 45 с) статическая сорбционная емкость A мг/г для ионов Fe^{2+} составила 5,64 мг/г, для ионов Fe^{3+} – 6,12 мг/г (табл. 3).

Увеличение сорбционной емкости березового листового опада при обработке в отрицательном коронном разряде может быть вызвано несколькими причинами.

Во-первых, речь может идти об изменениях структуры поверхности сорбционного материала, что подтверждается микроскопическими исследованиями, проведенными на электронном микроскопе марки «Leica DCM 3D». Результаты исследований представлены в виде топографических снимков определенных участков поверхности исходного и подвергнутого воздействию коронного разряда опада березы (рис. 2).

После обработки в поле униполярного коронного разряда на поверхности сорбционного материала происходит сглаживание выступающих фрагментов. Данные выводы подкрепляются статистическими данными шероховатости поверхности (Sq, мкм): значение названного показателя для образца, обработанного в поле униполярного коронного разряда (8,6 мкм), оказалось примерно в 4 раза меньше, чем у исходного (32,5 мкм).

Во-вторых, увеличение сорбционной емкости березового опада может наблюдаться за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженной поверхности СМ и положительных ионов металлов. Значения заряда березовых листьев сразу после коронной обработки ($V_э$ = 0,313 кВ, E = 19,6 кВ/м, $\sigma_{эф}$ = 0,172 мкКл/м^2) позволяют считать данную причину довольно значимой. Ионообменные свойства целлюлозе сообщают карбоксильные группы без учета их месторасположения, то есть боковые или концевые. Целлюлоза в этом случае представляет собой слабую поликислоту, протоны которой обмениваются на катионы металла [38]. При адсорбции полярных молекул на адсорбенте, имеющем на поверхности ионы или диполи, возникает взаимодействие диполя адсорбата с электростатическим полем адсорбента. Молекулы адсорбата, обладающие периферически расположенными диполями (например, молекулы воды), ориентируются в электростатическом поле адсорбента; возникает так называемое ориентационное кулоновское взаимодействие [39].

В-третьих, увеличение сорбционной емкости березового опада к положительным ионам железа может быть связано с увеличением потенциала двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности свободных сегментов волокон и в коагуляционных контактах. Образование ДЭС является самопроизвольно проявляющим себя свойством растительного волокна [33], а в данном случае электрокинетический потенциал ДЭС

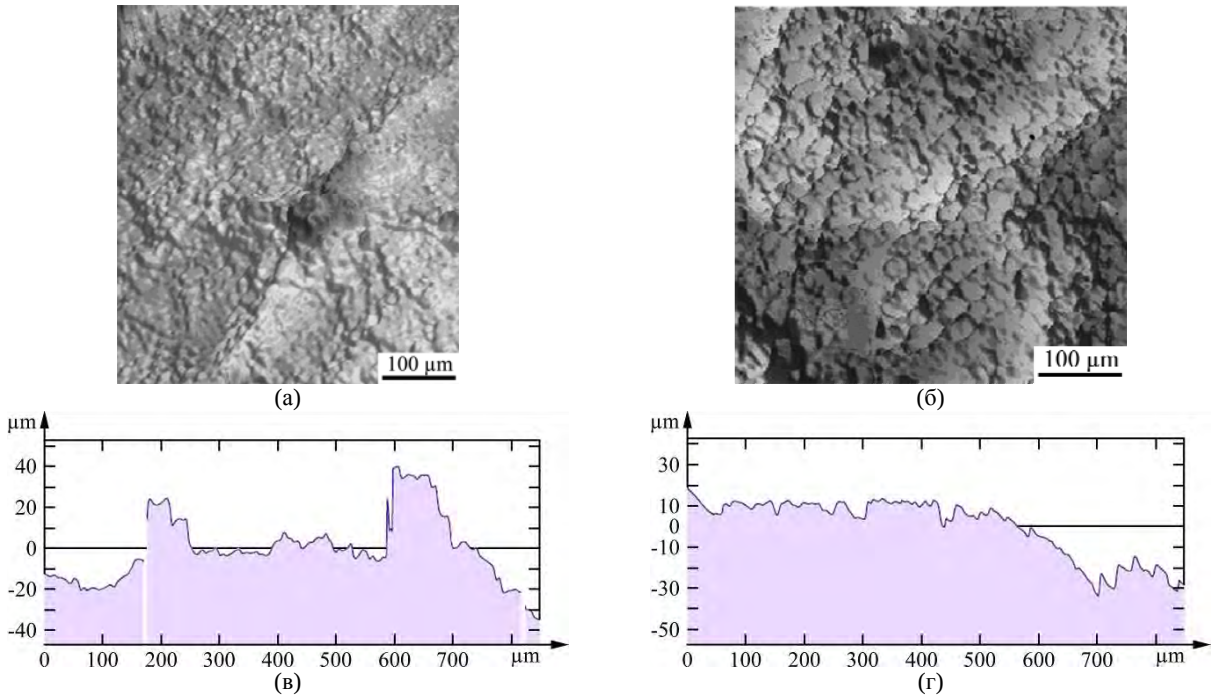


Рис. 2. Микрофотографии поверхности (а, б) с соответствующими графиками распределения выступов на поверхности (в, г): (а), (в) – исходного образца; (б), (г) – образца после коронной обработки (при $U_{пол}$ = 30 кВ и $t_{пол}$ = 45 с).

Рис. 3. Изображения краевого угла смачивания каплей дистиллированной воды с поверхности сорбционного материала: (а) исходный опад листьев березы; (б) опад, обработанный в коронном разряде (при $U_{пол}$ = 30 кВ и $t_{пол}$ = 45 с).

наверняка изменяется (растет) при обработке опада березы в униполярном коронном разряде, учитывая, что в отрицательной короне на воздухе образуются ионы O^{2-}, CO^{3-}, $(H_2O)_nCO^{3-}$, которые осаждаются на поверхности обрабатываемого материала [35].

В-четвертых, изменение сорбционной емкости березового опада при обработке в коронном разряде может происходить вследствие изменения его свободной поверхностной энергии. Экспериментальным критерием характера поверхности является величина краевого угла смачивания трехфазного контакта: капля жидкости помещается (в газовой среде) на непористую гладкую поверхность и измеряется ее контактный угол. На рис. 3 приведены фотографии капли дистиллированной воды на поверхности исходного сорбционного материала и после коронной обработки, а также значения краевого угла смачивания. В результате обработки в поле отрицательного коронного разряда значение краевого угла смачивания листвы березы каплей дистиллированной воды уменьшается и составляет α = 69,7° (рис. 3б), следовательно, поверхность становится более гидрофильной. Изменение поверхностных свойств целлюлозно-бумажных и полимерных материалов при обработке в униполярном коронном разряде наблюдалось и ранее [33, 40].

В табл. 4 приведены термодинамические параметры сорбции, рассчитанные по формулам (2–7). Исследование влияния температуры на кинетические и емкостные характеристики сорбционного материала показало, что с ростом температуры сорбционная емкость исследуемых образцов по ионам Fe^{2+}, Fe^{3+} понижается. Данное обстоятельство подтверждает, что в качестве лимитирующей стадии выступает процесс физической сорбции ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} сорбционным материалом. Однако не исключена также химическая природа процесса за счет возможности взаимодействия ионов железа с функциональными группами лигнина, такими как метоксильные ($–OCH_3$), гидроксильные (–OH), карбонильные (–CO) и карбоксильные (– C(O)OH).

Найденные параметры адсорбционного взаимодействия дают возможность прогнозировать технологические процессы для практических задач по количеству расхода сорбционного мате-

Таблица 4. Основные термодинамические параметры сорбции ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} БО, обработанного в поле унифицированного коронного разряда при $U_{пол}$ = 30 кВ, $t_{пол}$ = 45 с

Определяемая характеристика	Температура, К	Ионы	
		Fe^{2+}	Fe^{3+}
-Δ*G*, кДж/моль	283	0,23	1,24
	298	1,10	1,45
	313	0,99	1,33
	328	1,26	1,16
	343	0,23	0,52
Δ*H*, кДж/моль		0,08	-4,55
Δ*S*, Дж/моль·К	283	1,102	-11,67
	298	0,40	-1,04
	313	0,34	-1,03
	328	0,41	-1,03
	343	0,09	-1,17
E_a, кДж/моль		13,39	14,56

риала для эффективного извлечения ионов железа из сточных вод, для расчета параметров сорбционной установки и интенсификации ее работы.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведена обработка листового опада в поле униполярного (отрицательного) коронного разряда с целью увеличения максимальной сорбционной емкости листьев березы по отношению к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+}.

2. Установлено, что при оптимальных параметрах коронообработки ($U_{пол}$ = 30 кВ, $t_{пол}$ = 45 с) сорбционная емкость увеличивается и достигает 5,64 мг/г для ионов Fe^{2+} и 6,12 мг/г для ионов Fe^{3+}.

Данное увеличение наблюдается вследствие изменения свободной поверхностной энергии сорбента за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженной поверхности сорбционного материала и положительных ионов металлов.

3. Показано, что воздействие коронного разряда способствует сглаживаниию поверхности листового опада, а также гидрофилизации последнего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moonis A.K., Rifaqat A.K., Mohammad A. *JIEAS.* 2004, **3**(2), 101–141.
2. Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y. et al. *J Hazard Mater.* 2009, **162**, 616–645.
3. Nguyen T.A.N., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J. et al. *Bioresource Technology.* 2013, **148**, 574–585.
4. Bilal M., Shah J.A., Ashfaq T., Hussain Gardazi S.M. et al. *J Hazard Mater.* 2013, **263**, 322–333.
5. Miretzkya P., Cirelli A.F. *J Hazard Mater.* 2010, 180, 1–19.
6. Lesmana S.O., Novie F., Soetaredjo F.E., Sunarso J. et al. *Biochem Eng J*. 2009, **44**(1), 19–41.
7. Xuejiao Y., Keisuke I., Robert L., Yue H. et al. *Water Environ Res*. 2010, **82**(10), 1396–1425.
8. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A. *Bioresourse Technol.* 2008, **99**(10), 3935–3948.
9. Ahmaruzzaman M. *Adv Colloid Interfac.* 2011, **166**(1–2), 36–59.
10. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. *TOCollSJ.* 2011, (4), 19–31.
11. Stankovic V., Bozic D., Gorgievsk M., Bogdanovic G. *Chem Ind Chem Eng Q.* 2009, **15**(4), 237–249.
12. Ndibewu P.P., Robert L.M., Sharon N.M., Rob I. et al. *J Mater Sci Eng*. 2011, (1), 843–853.
13. Salman M., Athar M., Farooq U. *Rev Environ Sci Bio.* 2015, **14**(2), 211–228.
14. Ravindra K.G., Ackmez M., Giusy L., Mahesh C.C. *JECE.* 2014, **2**(1), 239–259.
15. Yari A.R., Siboni M.S., Hashemi S., Alizadeh M. *Arch Hyg Sci*. 2013, **2**(3), 114–124.
16. Babel S., Kurniawan T.A. *J Hazard Mater.* 2003, **97**(1–3), 219–243.
17. Ahmad T., Danish M., Rafatullah M., Ghazali A. et al. *Environ Sci Pollut R.* 2012, **19**(5), 464–1484.
18. Arief V.O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N. et al. *Clean.* 2008, **36**(12), 937–962
19. Bozic D., Stankovic V., Gorgievski M., Bogdanovic G. et al. *J Hazard Mater.* 2009, **171**(1–3), 684–692.
20. Su P., Granholm K., Pranovich A., Harju L. et al. *Bio Resources.* 2012, **7**(2), 2141–2155.
21. Awwad A.M., Farhan A.M. *Amer J Chem.* 2012, **2**(4), 238–244.
22. Rao K.S., Anand S., Paladugu Venkateswarlu P. *Clean-Soil, Air Water.* 2011, **39**(4), 384–391.
23. Babatunde O., Abayomi O., Anomo A. *OJAS.* 2014, **7**(2), 43–56.
24. Thilagavathy P., Santhi T. *Research in Chemistry and Environment*. 2014, **4** (Issue 3), 139–148.

25. Bhattacharyya K., Sarma A., Barua P. *World Environmental and Water Resources Congress*. 2011, 4453–4468.

26. Rathnakumar S., Sheeja R.Y., Murugesan T. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2009, (32), 764–768.

27. Chakravarty S., Mohanty A., Sudha T., Upadhyay A.K., Konar J., Sircar J.K., Madhukar A., Gupta K.K. *Journal of Hazardous Materials.* 2010, **173**(1–3), 502–509.

28. Kumar Y.P., King P., Prasad V. *Chem Eng J.* 2006, **124**(1), 63–70.

29. Thilagavathy P., Santhi T. *Int J Sci Res.* 2014, **3**(5), 308–314.

30. Zolgharnein J., Shahmoradi A. *Journal of Chemical and Engineering*. 2010, **55**(11), 5040–5049.

31. Bobritskaya E.I., Castro R.A., Temnov D.E. *Physics of the Solid State.* 2013, **55**(1), 225–228.

32. Guzhova A., Yovcheva T., Viraneva A. *Bulgarian Chemical Communications.* 2015, **47**(Special Issue B), 115–120.

33. Perepelkina A.A., Galikhanov M.F., Musina L.R. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(2), 138–142.

34. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.

35. Yovcheva T. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.

36. Алексеева А.А., Шайхиев И.Г., Степанова С.В. *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2015, (3), 19–30.

37. Lurie Y.Y. Analytical Chemistry of Industrial Wastewater. M.: Chemistry, 1984. 285 p.

38. Heymann E., Rabinov G. *J. Chemical Physics.* 1941, **5**(8), 1152–1166.

39. Bratchikova I.G., Pylinina A.I., Platonov E.A., Danilova M.N., Isaeva N.Yu., Yagodovski V.D. *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2015, **89**(1), 108–113.

40. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Shaikhiev T.I., Bonev B.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(4), 406–411.

Поступила 20.05.16
После доработки 30.05.16

Summary

Processing of birch leaf litter in a DC corona discharge was carried out so as to increase sorption capacity in relation to ions of iron (II) and (III). It is shown that the corona treatment increases the sorption capacity of birch leaf litter in relation to the ions of Fe^{2+} – 31%, Fe^{3+} – 32%. Certain parameters (voltage and time of polarization) of the corona treatment were defined, in which the maximal sorption capacity of the leaves of the birch. The calculated thermodynamic parameters of the process. The obtained values of the activation energy (13.39 kJ/mol for Fe^{2+} ions and 14.56 kJ/mol for Fe^{3+} ions) obey the laws of physical adsorption.

Keywords: birch litter, sorption, iron ions, unipolar corona discharge, activation energy.

Влияние параметров электрического поля коронного разряда на горение дизельного топлива

Н. В. Ксенз, И. В. Юдаев, И. Г. Сидорцов, Т. Н. Толстоухова

Азово-Черноморский инженерный институт ФГБОУ ВО Донской ГАУ,
ул. Ленина, 21, г. Зерноград, Ростовская обл., 347740, Россия, e-mail: etsh1965@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния полярности и значения напряженности электрического поля коронирующего электрода на скорость горения и интенсивность сгорания дизельного топлива ДЗ. Проведенные исследования показали, что максимальное эффективное воздействие на увеличение скорости горения и интенсификацию сгорания дизельного топлива оказывает отрицательная корона при напряженности электрического поля коронирующего электрода 250–352 кВ/см. Это можно объяснить тем фактом, что при отрицательной короне перемещаемые под действием электрического поля заряженные частицы и увлекаемые ими электрически нейтральные молекулы создают аэродинамический поток, который под действием возрастающей разности потенциалов между электродами интенсифицирует газообмен вблизи поверхности горения и тем самым облегчает доступ окислителя, например образовывающегося при этом озона, в область сгорания топлива.

Ключевые слова: жидкое топливо, напряженность электрического поля, коронирующий электрод, полярность, скорость и интенсивность горения.

УДК 633.15:581.1.03

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что эффективность преобразования химической энергии углеводородного топлива в процессе его горения в тепловую крайне низка. Так, в двигателях внутреннего сгорания она достигает значения менее 25%, а на теплоэлектростанциях не превышает 40%. Если же учесть совокупные затраты энергии на добычу и переработку первичного сырья, а также его транспортировку, то суммарный КПД существующих «огневых технологий» составит всего лишь 10–15%. Даже такой беглый анализ позволяет говорить о том, что больше половины химической энергии топлива переходит в тепло и участвует в создании и образовании выбросов разнообразных токсичных веществ, которые отравляют и загрязняют атмосферу нашей планеты [1].

В различных процессах сельскохозяйственного производства жидкое углеводородное топливо используется в качестве первичного энергоносителя при получении тепла, расходуемого для технологических нужд как в растениеводстве, так и в животноводстве. Очень высок процент его использования в кормопроизводстве при предварительной обработке как кормового сырья, так и самих кормов. Такие технологические операции характеризуются низким совокупным КПД, так как основной агрегат – котел-парообразователь – имеет эксплуатационный КПД всего 50–55%, что объясняется большими потерями, связанными с неполным сгоранием топлива, составляющими 15–25% от общих потерь тепловой энергии [2, 3]. Снизить эти потери можно за счет улучшения качественных показателей процесса горения.

Известно, что пламя обладает электрическими свойствами, и экспериментально установлено, что в пламени существует разделение зарядов, образующихся в процессе сгорания топлива, причем положительный объемный заряд сосредоточен во фронте пламени, а отрицательный – в предпламенной зоне. Выполненные исследования позволили получить ряд данных, проливающих свет на процессы ионообразования в пламени, однако вопрос о роли заряженных частиц в процессе горения остается пока открытым [4, 5].

Интенсифицировать сжигание топлива можно различными химическими и физическими способами, но наиболее эффективным вариантом, на наш взгляд, является применение электрических полей [6–10]. Добиться положительного эффекта можно за счет наложения на пламя или топливно-воздушную среду неоднородных электрических полей, используемых в качестве реагентов процесса горения [11, 12].

В роли электрофизического влияющего фактора может быть использовано электрическое поле коронного разряда. В области горения с наложенным на нее коронным разрядом происходят процессы ионизации, диссоциации и возбуждения молекул воздушной среды и топлива, а также наблюдается образование озона O_3, который, как известно, является сильным окислителем [7, 13–15]. Существенное влияние на изменение скорости горения, качество сгорания топлива и другие сопутствующие явления оказы-

© Ксенз Н.В., Юдаев И.В., Сидорцов И.Г., Толстоухова Т.Н., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 99–102.

вают также такие влияющие факторы, как направление электрического поля относительно линии тока пламени, а также полярность электродов, между которыми создается накладываемое на пламя поле. Все ранее перечисленные факторы способствуют возрастанию скорости горения топлива и соответственно снижению тепловых потерь от его химического недожога.

Цель работы – изучение влияния полярности коронирующего электрода и напряженности электрического поля на скорость и интенсивность горения дизельного топлива ДЗ.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1.

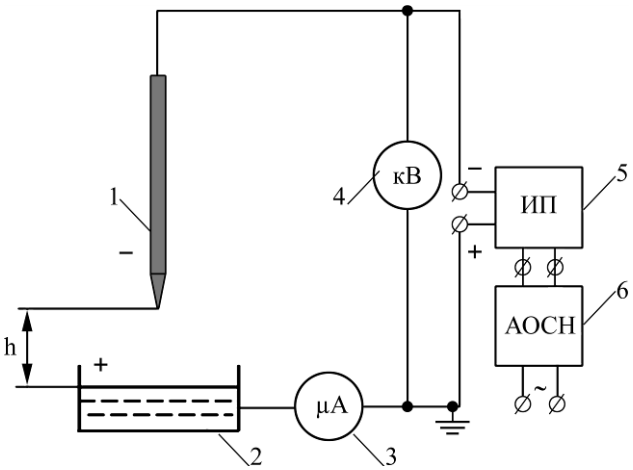


Рис. 1. Схема лабораторной установки: *1* – электрод; *2* – емкость с топливом; *3* – микроамперметр ЭМКС-58М; *4* – киловольтметр С-196; *5* – высоковольтный источник питания ИП; *6* – автотрансформатор АОСН-20-220-75-У4.

Лабораторная установка включала в себя следующие структурные блоки: 1) автотрансформатор, основной задачей которого являлось регулирование значения питающего напряжения переменного тока промышленной частоты и подача его на вход высоковольтного источника; 2) высоковольтный источник питания, который выпрямлял переменное напряжение и повышал его значение до необходимого уровня; 3) экспериментальную емкость-ячейку, в которой размещалось обрабатываемое жидкое топливо; 4) систему рабочих электродов, включающую в себя острийный электрод, выполненный из прутковой стали, и электрод, в роли которого выступал корпус металлической емкости-ячейки; 5) киловольтметр и микроамперметр, с помощью которых контролировались значения подаваемого на электроды высокого напряжения и протекающего тока разряда.

Электрод *1*, изготовленный из стали диаметром 4 мм, устанавливали над металлической емкостью *2*, которая с помощью мерной трубки наполнялась топливом. В качестве топлива использовали дизельное зимнее топливо ДЗ как одно из наиболее широко применяемых при эксплуатации котлов-парообразователей. В каждом опыте количество сжигаемого топлива было одинаковым и составляло дозу 3 мл. В качестве фитиля использовали асбестовый шнур ∅3 мм, который кольцами укладывали в емкость с используемым топливом.

На электрод *1* и корпус емкости *2* подавали высокое напряжение постоянного тока от высоковольтного источника питания *5*. Напряжение между электродом *1* и корпусом емкости *2* в процессе опытов изменялось в пределах от 0 до 10 кВ с шагом через 2 кВ, что осуществлялось с помощью автотрансформатора *6*. Измерялось подаваемое на электроды напряжение киловольтметром *4*, а продолжительность горения фиксировалась секундомером. В контрольном варианте опыты проводили без подачи напряжения на рабочие электроды. Во всех экспериментах повторность опытов была трехкратной.

Во время исследований электрическое поле создавалось между заряженным корпусом емкости-ячейки с топливом и острийным электродом, расположенным в факеле пламени, то есть эксперименты проводились в продольном по отношению к пламени электрическом поле. Это поле между высоковольтными электродами побуждало перемещаться заряженные частицы, которые образовывались в результате реакций горения топлива в зависимости от полярности электродов. Организовывалось, например, для случая подключения к отрицательному выводу высоковольтного источника питания острийного электрода, а к положительному – корпуса емкости с топливом, следующее движение заряженных частиц: к емкости-ячейке устремлялся поток электронов, а положительные ионы получали дополнительное количество движения по ходу потока пламени. При смене полярности на электродах происходило изменение движения заряженных частиц.

Интенсивность горения топлива вычислялась формулой:

$$\Delta t = \frac{t_K - t_Э}{t_Э} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где Δt – интенсивность горения, %; $t_э$ и $t_к$ – продолжительность горения топлива в электрическом поле и при его отсутствии (контроль), с.

Напряженность электрического поля у коронирующего электрода определялась по хорошо известной формуле [16]:

$$E = \frac{4 \cdot U}{\ln\left(4 \cdot \frac{h}{r}\right)} \cdot \frac{1}{r}, \qquad (2)$$

где U – напряжение между электродом *1* и емкостью *2*, В; h – расстояние между электродом *1* и корпусом емкости *2*, м; r – радиус кривизны острия коронирующего электрода *1*, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в результате экспериментальных исследований данные были обобщены, проанализированы и на их основе построены графические зависимости, представленные на рис. 2 и 3.

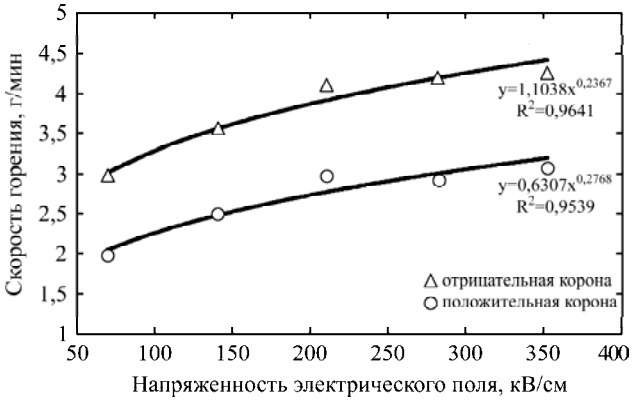


Рис. 2. Зависимость скорости горения дизельного топлива ДЗ от напряженности E и полярности коронирующего электрода.

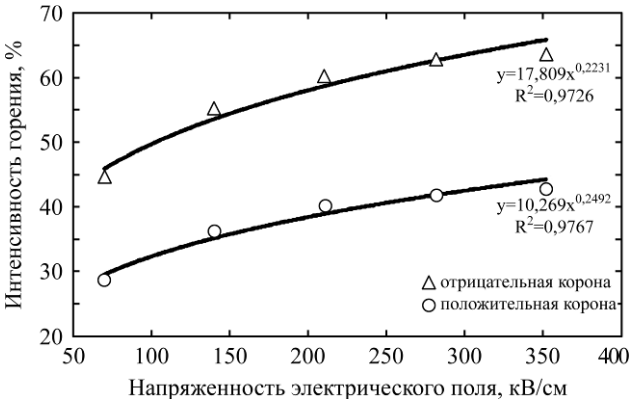


Рис. 3. Зависимость интенсивности горения дизельного топлива ДЗ от напряженности E коронирующего электрода.

Представленные на рис. 2 и 3 зависимости характеризуются постоянной скоростью роста изучаемых параметров (скорость и интенсивность горения топлива) от напряженности электрического поля, что позволяет аппроксимировать их степенными функциями вида:

$$v_г = a_1 \cdot E^{b_1}, \quad (3)$$

$$\Delta t = a_2 \cdot E^{b_2}, \quad (4)$$

где $v_г$ – скорость горения топлива, г/мин; Δt – интенсивность горения, %; a_1, a_2, b_1, b_2 – константы, зависящие от полярности короны, вида топлива и других влияющих факторов, a_1 [см·мин/кВ·г], a_2 [см·%/кВ], b_1 и b_2 [о.е]; E – напряженность электрического поля, кВ/см.

Дополнительным доказательством именно степенного характера поведения представленных зависимостей может выступать тот факт, что при этом наблюдается очень тесная связь (коэффициент определенности, величина достоверности аппроксимации или R^2 больше 0,9) между скоростью горения топлива и напряженностью электрического поля (см. рис. 2), а также интенсивностью горения и той же напряженностью электрического поля (см. рис. 3) при различной полярности коронирующего электрода.

Анализ результатов проведенных экспериментов говорит о том, что наложение электрического поля, вне зависимости от его полярности, приводит к возрастанию скорости горения топлива. Так, при эксперименте с отрицательной короной скорость горения увеличилась в 2,8 раза, а с положительной – в 1,9 раза. Характер поведения зависимостей, представленных на рис. 2, показывает, что при изменении напряженности на электродах от 0 до 352 кВ/см скорость горения топлива изменилась от 1,54 г/мин при отсутствии электрического поля до 4,32 г/мин для отрицательной короны (см. кривая *1*, рис. 2) и 2,99 г/мин – для положительной короны (см. кривая *2*, рис. 2). Отношение максимальных скоростей в зоне отрицательной и положительной короны составило 1,47 раза. Это можно объяснить следующим: при отрицательной короне перемещаемые под действием электрического поля заряженные частицы и увлекаемые ими электрически нейтральные молекулы создавали аэродинамический поток, который под действием разности потенциалов интенсифицировал газообмен вблизи поверхности горения и тем самым облегчал доступ окислителя, например образовывающегося при этом озона, в эту область. Наличие повышенной концентрации отрицательных зарядов в области горения интенсифицирует сгорание топлива и тем самым увеличивает скорость горения.

Зависимости интенсивности горения топлива от напряженности электрического поля для разных полярностей коронирующего электрода представлены на рис. 3. Из этих зависимостей видно, что изменение напряженности на разрядном промежутке от 70 до 352 кВ/см приводит к увеличению интенсификации горения с 45 до 64% для отрицательной короны (см. кривая *1*, рис. 3) и с 29 до 43% для положительной короны (см. кривая *2*, рис. 3). Такой характер изменения и количественные показатели интенсивности сгорания топлива определяются положительным влиянием повышенной концентрации отрицательных ионов на процесс горения дизельного топлива. Также можно говорить о возможном доокислении некоторых токсичных веществ в озонированной среде.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных экспериментов можно констатировать следующее.

1. Наиболее эффективное действие на увеличение скорости горения и интенсивность сгорания дизельного топлива ДЗ оказывает отрицательная корона при изменении напряженности электрического поля коронирующего электрода в пределах 250–352 кВ/см.

2. Полученные результаты исследований позволяют разработать дополнительные и доработать существующие конструктивные решения, используемые в котлах-парообразователях, повышающие эффективность топливных установок разных типов за счет интенсификации процесса сгорания дизельного топлива ДЗ в электрическом поле коронного разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов В.Н., Смородин С.Н., Смирнова О.С. *Топливо и теория горения. Часть II. Теория горения*. СПб.: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров**,** 2011. 142 с.
2. Солдатов В.В. *Сборник трудов ВИЭСХ.* М.: ВИЭСХ, 1989, **73,** 95–101.
3. Гольдман В.Л., Кривицкая Ф.А. Эффективная эксплуатация котельных установок – путь к сокращению энергозатрат. *Сборник трудов ВИЭСХ*, М.: ВИЭСХ, 1985, **64**, 93–98.
4. Фиалков Б.С., Щербаков Н.Д., Плицин В.Т. *Физика горения и взрыва*. 1978, **4**(20), 36–39.
5. Лавров Ф.А., Малиновский А.Э. *Журнал физической химии*. 1933, **4**(3–4), 530–534.
6. Звонов В.А., Макаров Н.А. *Двигатели внутреннего сгорания*. 2008, (2), 112–121.
7. Ксенз Н.В., Чеба Б.Н. *Электроактивированные среды в технологиях сельскохозяйственного производства*. Зерноград: ФГОУ ВПО Азово-Черноморская агроинженерная академия, 2011. 278 с.
8. Ковалишин Б.М. *Промышленная теплотехника*. 2012, **34**(5), 37–44.
9. Малиновский А.Э., Лавров Ф.А. *Журнал физической химии*. 1931, **2**(3–4), 530–534.
10. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. *Электрические аспекты горения*. М.: Энергия, 1976. 296 с.
11. Пат. 103139 Российская Федерация МПК^6 F02M27/04 *Электрический активатор топлива*. Заявитель и патентообладатель Дудышев В.Д. № 2010140835/28, дата рег. 05.10.2010, опубл. 27.03.2011.
12. Sher E., Pinhasi G., Pokravalo A. and Bar-On R. *Combustion and Flame*. 1993, **94**, 244–252.
13. Ксенз Н.В., Сидорцов И.Г., Леонтьев Н.Г., Белоусов А.В. *Механизация и электрификация сельского хозяйства*. 2015, (12), 17–19.
14. Степанов Е.М., Дъячков Б.Г. *Ионизация в пламени и электрическом поле*. М.: Металлургия, 1968. 310 с.
15. Пантелеев А.Ф., Попков Г.А., Шебеко Ю.Н. *Физика горения и взрыва*. 1992, (3), 36–39.
16. Долгинов А.И. *Техника высоких напряжений в электроэнергетике*. М.: Энергия, 1968. С. 40–41.

Поступила 17.06.16

Summary

The widespread application of fossil fuels in various industrial processes determines the need to explore methods of intensifying the process of their combustion. One of the stimulants that affects the quality and intensity of combustion is the electric field. The paper presents results of experimental studies of the effect of polarity and the intension of the corona electrode electric field on the combustion rate and intensity of combusting D3 diesel fuel. The conducted research has shown that the maximum effective impact on the increase of the combustion rate and the intensification of burning of diesel fuel has a negative crown when the strenght of the corona electrode electric field is of 250–352 kV/cm. This can be explained by the fact that at the negative corona moved by an electric field the charged particles and electrically neutral molecules carried away by them create an aerodynamic flow, that under the action of increasing potential difference between the electrodes intensifies exchange of gases near the combustion surface and thus facilitates the oxidant access, for example, of ozone, formed at this time, to the fuel combustion area.

Keywords: liquid fuel, electric field strength, the corona electrode, polarity, rate and intensity of burning.

Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов

[*]Н. Д. Кошель[a], [**]М. В. Костыря[b]

[a]*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, [*]e-mail: kkknd@ua.fm*
[b]*Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, ул. Писаржевского, 5, г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, [**]e-mail: kmv@westa-inter.com*

Разработан метод компьютерной обработки результатов кондуктометрических измерений для смеси растворов двух электролитов, различающихся по величине удельной электропроводности. Метод позволяет по измерению удельной электропроводности и значению температуры определять концентрации отдельных компонентов. Метод основан на аппроксимациях теоретических зависимостей электропроводности электролитов от концентраций по уравнениям Робинсона-Стокса и Кольрауша и справочных данных о зависимости электропроводности от температуры. В области концентраций $C \leq 0{,}02$ М и температур 15–25°С зависимости хорошо аппроксимируются алгебраическими многочленами не выше 3 порядка. Система аппроксимационных функций описывает трехмерную область $\chi = f(C_1, C_2, t)$, внутри которой располагается точка, соответствующая результату измерений. Метод проверен на системе NaCl-NaOH и применим для растворов любых концентраций путем разбавления пробы до нужного уровня. Рассмотрены два алгоритма обработки экспериментальных данных. Упрощенный алгоритм основан на представлении о независимости молярной электропроводности от концентраций в разбавленных растворах. Результат обработки опытных данных имеет повышенную систематическую ошибку от 1 до 5% в смесях с большим содержанием щелочи. Более точный алгоритм основан на аппроксимации функций разведения уравнением Кольрауша. Систематическая ошибка уточненного алгоритма менее 0,05% в смесях с наибольшей электропроводностью и соизмерима с чувствительностью кондуктометрического метода.

Ключевые слова: аппроксимация, электропроводность, смешанный электролит, концентрация, алгоритмическая ошибка.

УДК 541.546

ВВЕДЕНИЕ

Метод электропроводности широко используется в химическом анализе благодаря возможности безошибочного определения точки эквивалентности при титровании кислот, щелочей, некоторых солей в реакциях кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования и т.д. С помощью этого метода весьма достоверно определяют произведения растворимости малорастворимых соединений, константы диссоциации и т.д. Метод кондуктометрии очень чувствителен (нижний уровень определяемых концентраций составляет 10^{-4}–10^{-5} М) и точен, поэтому он потенциально довольно привлекателен.

Кондуктометрический метод можно легко использовать для прямых аналитических целей с помощью простых градуировочных кривых. Однако это возможно только в применении к простым однокомпонентным электролитам. К тому же применение кондуктометрического метода для аналитических целей усложняется из-за весьма значительной температурной зависимости электропроводности (1–2% на градус). Поэтому точные измерения электропроводности требуют стабилизации температуры. Обычный же химический анализ, не предъявляющий жестких требований по температуре, оказывается в общем случае предпочтительнее и проще.

Для определений, не требующих особо высокой точности, кондуктометрический метод контроля концентраций сейчас широко применяется благодаря простому и надежному аппаратурному оформлению и, главное, возможности автоматизации непрерывного контроля [1]. Такой контроль применяют в пищевой промышленности для проверки жидких сред, обнаружения детергентов в сточных водах, определения концентраций синтетических удобрений в оросительных системах, оценки качества питьевой воды, выявления концентраций солей в минеральной, речной и морской воде, в физиологических растворах, в воде после промывки осадков и др. Промышленность выпускает для этих целей высокочастотные (частоты порядка мегагерц) титраторы, которые производят измерения электропроводности растворов бесконтактным методом.

Для сложных многокомпонентных растворов применение кондуктометрического метода ограничено только некоторыми специальными слу-

© Кошель Н.Д., Костыря М.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 103–109.

чаями, например для оценки степени очистки воды от ионных примесей. Полезным метод может быть для аналитического контроля процессов регенерации ионитов в системах ионитной водоочистки, где начальные составы растворов известны.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Ранее [2] нами был предложен метод кондуктометрического анализа смесей, проверенный на примере системы «серная кислота-сульфат никеля» с произвольными концентрациями компонентов и для постоянной температуры 20°С. Метод базировался на построении калибровочных функций разведения – зависимостей электропроводности от концентрации раствора при постепенном разведении пробы. Некоторое произвольное количество N экспериментальных функций разведения, различающихся соотношением компонентов, аппроксимировали полиномами M = 3–5 степеней:

$$\chi = k_1 + k_2 c + k_3 c^2 + \ldots k_M\ c^{M-1}. \qquad (1)$$

Система калибровочных функций в матричной форме имеет вид:

$$\begin{bmatrix} k_{11}\ldots k_{m1}\ldots k_{M1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ k_{1n}\ldots k_{mn}\ldots k_{Mn} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ k_{1N}\ldots k_{mN}\ldots k_{MN} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ \ldots\ldots \\ C^m \\ \ldots\ldots \\ C^{M-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \ldots\ldots \\ \chi_N \end{bmatrix}. \qquad (2)$$

В каждом столбце m матрицы $[k_{mn}]$ коэффициенты k_{mn} являются непрерывными функциями параметра состава – массовой доли одного из компонентов в смеси, $\alpha_1 = C_1/(C_1+C_2)$. Поэтому на каждом столбце $m = 1\ldots M$ выполнялась вторичная аппроксимация коэффициентов $k_n = f(m = \text{const}, n)$ полиномом (1) степени K. В результате получалась матрица коэффициентов $[d_{km}]$, определяющая значения коэффициентов k_{mn}:

$$\begin{bmatrix} d_{11}\ldots d_{k1}\ldots d_{K1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ d_{1m}\ldots d_{km}\ldots d_{Km} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ d_{1M}\ldots d_{kM}\ldots d_{KM} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ \ldots\ldots \\ \alpha^k \\ \ldots\ldots \\ \alpha^{K-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ \ldots\ldots \\ k_M \end{bmatrix}. \qquad (3)$$

Система уравнений функций разведения (1) с коэффициентами, определяемыми матрицами $[k_{mn}]$ и $[d_{km}]$, описывает криволинейную поверхность $\chi = f(C_1, C_2)$, которой принадлежат все функции разведения, включая экспериментальные функции для проб произвольного состава. Решение аналитической задачи – определение концентраций компонентов смеси – заключается в построении одной экспериментальной функции разведения пробы и последующем поиске методом наименьших квадратов такой расчетной функции разведения, которая бы совпадала с экспериментальной в точках измерений.

Метод функций разведения показал хороший результат на растворах H_2SO_4+$NiSO_4$ с общей концентрацией до 0,5 М. Среднеквадратичное отклонение по электропроводности не превышало 2,3% при M, K = 4 и 0,7% – при M, K = 5.

Метод функций разведения, однако, предусматривает работу только при той температуре, которая позволила бы получить опытные функции разведения. При переходе к другой температуре необходимо повторять все операции калибровки, что значительно усложняет решение аналитических задач. Кроме того, в процессе калибровки и построения функций разведения вносятся неизбежные ошибки измерений, связанные с точностью измерительного устройства.

Тем не менее использование для аналитических целей техники аппроксимации концентрационных функций электропроводности может быть целесообразным при использовании иного алгоритма, который бы позволял избежать или существенно ослабить два указанные выше ограничения.

АЛГОРИТМ АППРОКСИМАЦИИ СПРАВОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

В настоящем сообщении описан похожий метод справочных функций, исключающий указанные ограничения, и более удобный для применения. Алгоритм метода основан на двух принципах.

Во-первых, для аппроксимации используются надежные уравнения концентрационных функций, основанных на известных теоретических работах Фуосса, Онзагера, Робинсона и Стокса и подтвержденных прецизионными измерениями, результаты которых приводятся в справочной литературе [3–5]. Надежная исходная информация делает достоверными и стандартизованными результаты последующих типовых математических операций. Однако более важно то, что при этом подходе отпадает необходимость в градуировочных операциях, то есть способ универсален и не содержит случайных ошибок измерений в самом алгоритме обработки данных.

Во-вторых, алгоритм предусматривает использование разбавленных растворов в области концентраций до 0,02 М. В этих условиях функции разведения и ряд других зависимостей близки к линейным, а нелинейности с

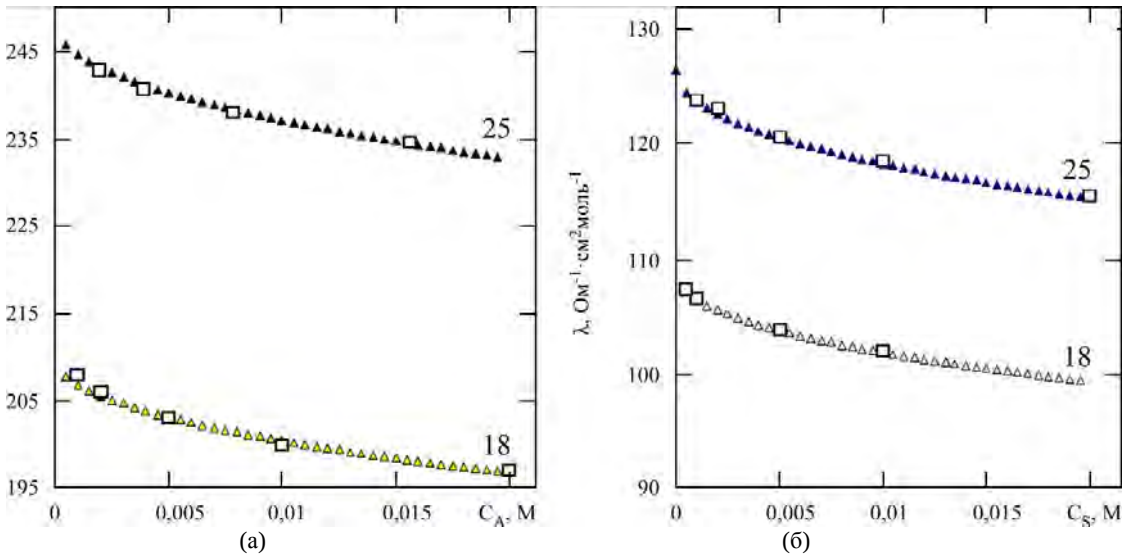


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярной электропроводности растворов NaOH (а) и NaCl (б) при температурах 18 и 25°С, рассчитанные по уравнению Робинсона-Стокса. Квадратные точки – экспериментальные данные [3–5].

Таблица 1

NaOH	25	$-2\cdot10^6$	70356	-1436,3	246,02	0,9986
	18	$-1\cdot10^6$	50814	-1126,3	207,74	0,9995
$d\lambda_A/dt$		-14285	2797,7	-44,286	5,4686	1
NaCl	25	$-2\cdot10^6$	76383	-1281,1	125,24	0,9913
	18	$-2\cdot10^6$	64504	-1081,9	107,78	0,9913
$d\lambda_S/dt$		0	1697	-28457	2,4943	1
		k_3	k_2	k_1	k_0	R^2

высокой точностью аппроксимируются полиномами 2–3 степеней. Ограничение области рабочих концентраций никаких сложностей не представляет, так как пробу можно разбавлять до оптимального уровня.

В отличие от метода эмпирических функций разведения в предлагаемом методе справочных функций алгоритм предусматривает дополнительно аппроксимацию температурных зависимостей электропроводности по справочным данным. Поэтому областью решений является не криволинейная поверхность, а трехмерная область, в которой решением является единственная точка $\chi = f(C_S, C_A, t)$.

Базовые зависимости молярной электропроводности однокомпонентных растворов и от концентраций NaOH (C_A) и NaCl (C_S), и при температурах 18 и 25°С [3] показаны на рис. 1. В области концентраций до 0,02 М они аппроксимируются многочленами 3 степени:

$$\lambda = k_3 \cdot C^3 + k_2 \cdot C^2 + k_1 \cdot C + k_0 \qquad (4)$$

с коэффициентами (см. табл. 1): где $d\lambda/dt$ – температурный наклон молярной электропроводности; R^2 – коэффициент корреляции аппроксимационной функции.

Полученная таблица коэффициентов представляет собой конечный результат ряда предварительных вычислительных операций. Концентрационную зависимость молярной электропроводности растворов рассчитывали по уравнению Робинсона-Стокса [3]:

$$\lambda = \lambda^0 - \frac{(B_1 \cdot \lambda^0 - B_2) \cdot \sqrt{C}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{C}}, \qquad (5)$$

где λ^0 – предельная молярная электропроводность, Ом$^{-1}$·см^2·моль$^{-1}$, B_1 и B_2 – коэффициенты релаксационного и электрофоретического членов в теории электропроводности Фуосса-Онзагера; a – радиус иона, $B \cdot a \sim 1$. Все перечисленные параметры, кроме произведения $B \cdot a$, зависят от температуры. Температурные зависимости были аппроксимированы по справочным данным [3]:

$$\lambda_A^0 = 4,6135 \cdot t + 130,51, \qquad (6)$$

$$\lambda_S^0 = 2,3602 \cdot t + 66,591, \qquad (7)$$

$$B_1 = 2 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 3 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,2211, \qquad (8)$$

$$B_2 = 0,0076 \cdot t^2 + 1,0432 \cdot t + 29,819. \qquad (9)$$

Для растворов NaCl справочные экспериментальные данные точно соответствуют расчету по уравнению (5) при $B \cdot a = 1$. Однако для NaOH расчеты по уравнению Робинсона-Стокса дают несколько завышенные значения λ по сравнению со справочными данными [3]. В уравнении (5) параметр $B \cdot a$ вводился как эмпирическая величина, позволяющая расширить действие

предельного закона Онзагера ($B{\cdot}a \to 0$) во многих электролитах до концентраций ~ 0,05–0,1 М. Для растворов NaOH нами было использовано значение $B{\cdot}a$ = 0,5, выбранное таким образом, чтобы наблюдалось наибольшее соответствие расчетных функций с опытными данными. Отметим, что в [6] при расчетах проводимости компонентов природных вод в уравнении (5) в области концентраций до 1 М и температурах 0–45°С для NaCl было использовано значение эмпирического параметра $B{\cdot}a$ = 1,7, для NaOH – 0,2, для HCl – 0,01. Расчетные и экспериментальные данные, принятые здесь в качестве базовых, приведены на рис. 1.

Рассчитанные функции удельной электропроводности смесей растворов NaOH и NaCl (линии разведения) показаны на рис. 2. В области суммарной концентрации C_{SA} < 0,02 М с ошибкой ~ 1% можно принять линейными. Наклоны линий разведения $d\chi/dC_{SA}$ зависят от температуры и соотношения компонентов в смеси, выражаемого значением $\alpha_S = C_S/C_{SA}$, где $C_{SA} = (C_S+C_A)$. Для смеси α_S = 0,9 в точке C_{SA} = 0,2 при 15°С относительное отклонение значения χ при линейной аппроксимации составляет 0,011, при квадратичной – 0,0018. Для смесей с $\alpha_S \to 0$ и t = 25°С, то есть в смесях с наибольшей электропроводностью, отклонение меньше и составляет при линейной форме $d\chi/dC_{SA}$ величину 0,005–0,007.

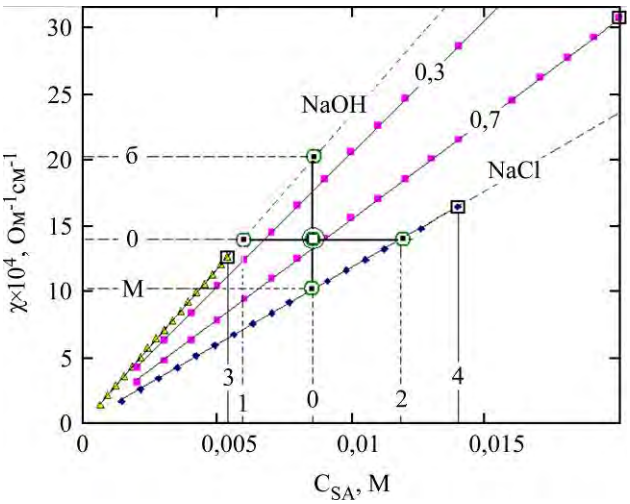


Рис. 2. Функции разведения $\chi(C_{SA})$, рассчитанные по результатам аппроксимации для значений t = 25°С, C_{SA} = 0,02 М. Числа на графиках – значения параметра α_S. Квадратные точки показывают координаты состояний растворов NaCl и NaOH, образующих смесь (концентрации указаны линиями 3 и 4) и смеси. Линии *б* и *м* указывают границы области значений удельной электропроводности, в которых изменяется λ при изменении состава смеси с постоянной суммарной концентрацией C_{SA}.

Линейность функций разведения, экстраполирующихся в нуль координатной системы, позволяет рассчитать по одной точке (χ, C_{SA}) саму искомую функцию $\chi = f(C_{SA})$ и молярную электропроводность смеси $\lambda = \chi/C_{SA}$. Значение λ зависит только от температуры и состава раствора, выражаемого параметром α_S. Почти линейная форма функций $\chi = f(C_{SA}, \alpha_S)$ обусловлена тем, что при полном разведении до $C_{SA} \to 0$ изменение молярной электропроводности смеси составляет величину порядка 1% для концентрации C_{SA} = 0,02 М (граница рабочей области метода), тогда как при переходе от α_S = 0 до α_S = 1 значение λ уменьшается почти в 2 раза (рис. 3).

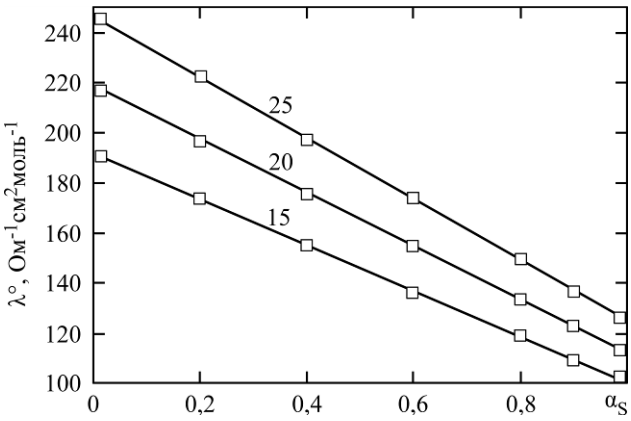


Рис. 3. Аппроксимированная зависимость предельной молярной электропроводности бинарной смеси от параметра состава α_S. Числа на графиках – температура, °С.

Описанные особенности системы функций разведения $\chi(C_{SA}, \alpha_S)$ для разбавленной бинарной смеси не позволяют по одной точке $\chi(C_{SA}, \alpha_S = \text{const})$ определить оба параметра – C_{SA} и α_S. На рис. 1 можно видеть, что одно и то же значение χ соответствует широкой области составов. Заметим, что в методе [2] эта аналитическая задача была решена именно благодаря значительной нелинейности функций разведения $\chi(C_{SA}, \alpha_S)$ в области больших концентраций.

УПРОЩЕННОЕ РЕШЕНИЕ ПРИ ИЗВЕСТНОЙ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СМЕСИ

Определение состава смеси при известном значении C_{SA} выполняется путем последовательных вычислений по аппроксимационным зависимостям. Вначале находится эффективное значение молярной электропроводности смеси по экспериментальным данным, как наклон линейной функции разведения, $\lambda_{эксп} = \chi_{эксп}/C_S$. Значение α_S определяется из уравнения:

$$\alpha_S = k_2 \cdot \lambda_{\exp}^2 + k_1 \cdot \lambda_{\exp} + k_0. \qquad (10)$$

На рис. 3 зависимость $\alpha_S = f(t, \lambda_{\exp})$ при условии предельного разбавления $C_{SA} \to 0$ показана в обратной форме $\lambda_{\exp} = f(t, \alpha_S)$. Коэффициенты

уравнения (10) зависят от состава смеси и температуры, их определяли в следующем порядке. Предварительно для ряда температур в интервале 15–20°С моделировали значения наклонов функций разведения $\lambda(\alpha_S, t) = \chi/C_{SA}$, используя первичные линейные аппроксимации справочных данных. Далее для некоторого набора температур находили аппроксимационные функции $\alpha_S = f(\lambda_{эксп})_{t\ =\ \mathrm{const}}$ в общей форме полинома 2-й степени (10) с коэффициентами (см. табл. 2).

Таблица 2

		k_2	k_1	k_0
25°С		-12,633	-4,2635	1,6483
22°С		-17,752	-3,6640	1,5902
20°С		-24,293	-2,4474	1,4897
18°С		-31,848	-1,2469	1,4038
15°С		-47,229	1,0620	1,2598

Для того чтобы можно было пользоваться уравнением (10) при любой произвольной температуре, колонки коэффициентов k_2, k_1, k_0 были вторично аппроксимированы по температуре многочленом 2-й степени:

$$k_m^N = g_2^{(N)} \cdot t^2 + g_1^{(N)} \cdot t + g_0^{(N)},\ N, m = 2\ldots4, \quad (11)$$

с коэффициентами $g_m^{(N)}$, где m = 2–4:

	g_2	g_1	g_0
N = 2	-0,2354	12,884	-187,54
N = 3	0,0374	-2,0403	23,281
N = 4	-0,0018	0,1099	0,0001

Из этого конечного набора коэффициентов $g_m^{(N)}$ по уравнению (11) вычисляли коэффициенты k_2, k_1, k_0 в уравнении (10), из которого и находили значение α_S. Оценим теперь величину ошибки вычислительного алгоритма. Это легко сделать, сравнивая координаты отдельных заданных точек плоскости C_S–C_A (рис. 4) с вычисленными координатами по описанному алгоритму. Источником ошибки являются ошибка линейного приближения функций разведения $\chi(C_{SA})$ и вычислительные операции, использующие вторичные аппроксимационные функции. «Точными» при таком подходе будут заданные исходные концентрации и первичные аппроксимационные функции $\chi(C_{SA})$.

Для анализа был выбран модельный раствор с максимальной суммарной концентрацией 0,02 М и состояния, расположенные на диагоналях и двух кольцах с радиусами R = 0,0025 М и R = 0,0075 М. Концентрации на кольцах удовлетворяют условию $(C_S)^2 + (C_A)^2 = R^2$ (рис. 4). Относительную ошибку вычисляли как среднее отклонение по обеим координатам рассчитанной точки, отнесенное к максимальному значению суммарной концентрации C_{SA}. Анализ показал, что ошибка описанного алгоритма довольно большая. Она не зависит от температуры и составляет величину 1–5% (рис. 4). Алгоритм занижает «экспериментальное» значение электропроводности при повышении доли щелочи в смеси. Ошибки для каждой точки являются константами и их можно вычислить. Это дает возможность с помощью отдельной дополнительной операции компенсировать ошибку каждого измерения. Однако необходимость дополнительного устранения ошибки делает этот простой алгоритм неудобным для работы.

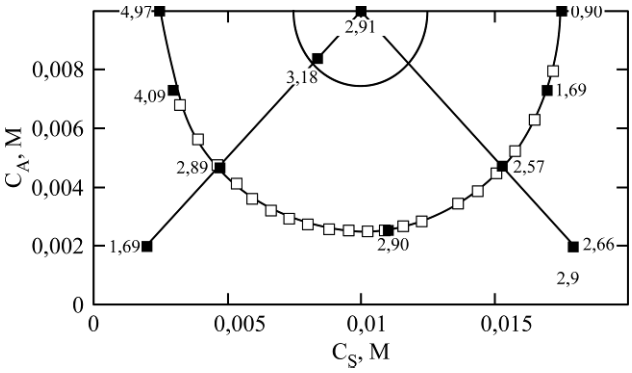


Рис. 4. Распределение ошибок упрощенного алгоритма аппроксимации на координатной плоскости C_S–C_A, % (числа на линиях) для t = 20°С.

Более точное решение можно получить сразу, если устранить вторичные процедуры аппроксимации и ограничиться построением только одной конечной функции:

$$\alpha_S = d_2 \cdot \chi^2 + d_1 \cdot \chi + d_0. \quad (12)$$

Решением в этом случае являются три коэффициента уравнения (12), по которому можно далее вычислить соотношение между компонентами. В этом варианте максимальная относительная ошибка не превышает 1%.

Отметим, что решение в форме (12) реализует задачу, обратную построению функций разведения (рис. 1). Решение основано на использовании одних и тех же первичных функций $\lambda = f(C, t)$ и $d\lambda/dt$, аппроксимированных по справочным данным. Это обратное решение дает точные начальные данные прямой задачи. Абсолютная же ошибка расчета соответствует ошибке первичных аппроксимационных функций. Она обусловлена ошибкой линейного представления функций разведения $\lambda = f(C_S)$ тем меньшей, чем меньше общая концентрация смешанного раствора.

ПОЛНОЕ РЕШЕНИЕ

Полное решение, то есть определение концентраций двух компонентов, можно получить

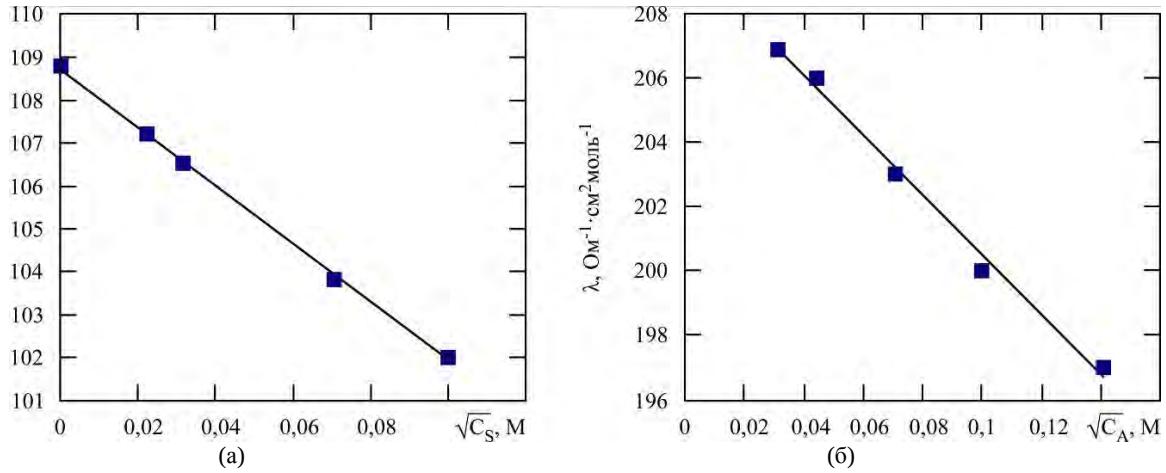


Рис. 5. Аппроксимация уравнением Кольрауша концентрационной зависимости молярной электропроводности растворов NaCl (а) и NaOH (б) при t = 18°C.

только на основании двух измерений. Одно измерение удельной электропроводности выполняется для пробы, разбавленной водой, а другое – для пробы, разбавленной раствором одного из компонентов, например NaCl, с известной концентрацией C_S^R. Уравнения функций разведения для обоих вариантов имеют вид:

$$\chi_{SA}^R = \lambda_A \cdot C_{SA}^R \cdot (1-\alpha^R) + \lambda_S^R \cdot C_{SA}^R \cdot \alpha^R, \qquad (13)$$

$$\chi_{SA}^W = \lambda_A \cdot C_{SA}^W \cdot (1-\alpha^W) + \lambda_S^W \cdot C_{SA}^W \cdot \alpha^W, \qquad (14)$$

где верхние индексы W и R соответствуют типу использованного разбавителя (вода или раствор NaCl), нижние – отдельным компонентам или их смеси, $C_{SA}^W = C_S^W + C_A$, $C_{SA}^R = C_S^W + C_S^R + C_A$.

Уравнения (13, 14) можно переписать в более удобной форме:

$$\chi_{SA}^R = C_{SA}^R \cdot \left[\lambda_A \cdot \left(1-\alpha^R\right) + \lambda_S^R \cdot \alpha^R\right],$$

$$\chi_{SA}^W = C_{SA}^W \cdot \left[\lambda_A \cdot \left(1-\alpha^W\right) + \lambda_S^W \cdot \alpha^W\right]. \qquad (15)$$

В уравнениях (15) можно учесть нелинейность функций разведения, связанную с зависимостью молярной электропроводности от концентрации. Эту зависимость удобно аппроксимировать простым уравнением Кольрауша (рис. 5):

$$\lambda = \lambda^0 - k \cdot \sqrt{C}. \qquad (16)$$

Используя его, уравнения (15) можно представить как

$$\chi_{SA}^R = \lambda_A \cdot C_A + (C_S^W + C_S^R) \cdot \lambda_S^R,$$

$$\lambda_S^R = \left[\ \lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W + C_S^R}\ \right];$$

$$\chi_{SA}^W = \lambda_A \cdot C_A + \lambda_S^W \cdot C_S^W,$$

$$\lambda_A = \left[\ \lambda_A^0 - k_A \cdot \sqrt{C_A}\ \right]. \qquad (17)$$

Так как концентрация NaOH C_A одинакова при разведении и водой, и раствором NaCl, из двух уравнений (17) можно исключить первое слагаемое и получить одно нелинейное алгебраическое уравнение с одним неизвестным параметром – концентрацией NaCl в пробе, разбавленной водой, C_S^W:

$$(\chi_{SA}^R - \chi_{SA}^W) = (C_S^W + C_S^R) \cdot$$
$$\cdot \left[\ \lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W + C_S^R}\ \right] - C_S^W \cdot \left[\ \lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W}\ \right], \qquad (18)$$

где λ^0_S – предельная молярная электропроводность раствора NaCl, зависящая от температуры; k_S – константа, зависящая от температуры. Оба параметра рассчитывали путем аппроксимации уравнением Кольрауша данных, полученных по уравнению Робинсона-Стокса. Коэффициенты корреляции аппроксимационных функций для растворов NaCl – R^2 = 0,998, NaOH – R^2 = 0,992. Решение его легко получается численным методом по разности удельных проводимостей двух проб. Находится такая концентрация NaCl в пробе, разбавленной водой, при которой рассчитанная по (18) разность $\chi_{SA}^R - \chi_{SA}^W$ равна измеренной.

Далее последовательно можно вычислить долю удельной электропроводности NaCl и NaOH в пробе, разбавленной водой:

$$\chi_S^W = C_S^W \cdot \left[\ \lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_S^W}\ \right],\ \chi_A = \chi_{SA}^W - \chi_S^W. \qquad (19)$$

Неизвестное значение концентрации NaOH находится из решения нелинейного уравнения:

$$\chi_A = C_A \cdot \left[\ \lambda_F^0 - k_F \cdot \sqrt{C_A}\ \right], \qquad (20)$$

после чего вычисляются все остальные параметры пробы – C_{SA}, α_S, α_A.

Полученное решение вследствие учета нелинейности функций разведения $\chi = f(C)$ содержит меньшую ошибку алгоритма, чем в предыдущем варианте. Расчеты для 20°C и смеси с суммарной концентрацией 0,01 М дают значения алгоритмической ошибки порядка 0,01% для граничных составов, близких к чистым растворам отдельных компонентов, 0,9 < α_S < 0,1. При соизмеримых концентрациях обоих компонентов ошибка определения суммарной концентрации уменьшается на порядок. Отклонение определяемых зна-

чений α_S от заданных максимально при избытке щелочи (при α_S = 0,1 $\Delta\alpha \sim 0{,}003$) и на порядок уменьшается при $\alpha_S > 0{,}9$.

УТОЧНЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ С ИЗВЕСТНОЙ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Для анализа динамики изменения состава смеси при известном и постоянном значении суммарной концентрации C^W_{SA} можно получить более точное решение, чем по уравнению (12). Для этого воспользуемся описанным выше алгоритмом, учитывающим нелинейность функций разведения путем их аппроксимации уравнением Кольрауша. В этом варианте решается только одно нелинейное уравнение с неизвестным параметром α_S:

$$\chi^W_{SA} = C^W_{SA}\cdot\alpha_S\left[\ \lambda^0_S - k_S\cdot\sqrt{C^W_{SA}\cdot\alpha_S}\,\right] + \\ +C^W_{SA}\cdot(1-\alpha_S)\cdot\left[\ \lambda^0_A - k_A\cdot\sqrt{C^W_{SA}\cdot(1-\alpha_S)}\,\right]. \quad (21)$$

Ошибка определения параметра α_S такая же, как и при решении полной задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удельные электропроводности солей, кислот и щелочей существенно различаются вследствие аномального механизма переноса ионов H^+ и OH^- в водных растворах. Это позволяет использовать метод электропроводности для определения концентраций в смешанном растворе простых солей с кислотами или щелочами. Метод разработан для смешанных растворов NaCl и NaOH. Такие растворы образуются, например, в технологических процессах электролиза хлорида натрия или в процессе регенерации ионитной смолы [7]. В последнем случае общая концентрация смеси сохраняется постоянной, а изменяется только соотношение между компонентами. Использовали теоретические (рассчитанные по уравнениям Робинсона-Стокса) и справочные экспериментальные данные для отдельных компонентов в области концентраций до 0,02 М и температур 15–25°С. Аппроксимировали зависимости молярной электропроводности от концентраций и температуры. Как аппроксимационные функции использовали многочлены первой – третьей степеней и уравнение Кольрауша. Конечным результатом преобразований первичных аппроксимационных функций была зависимость доли NaCl в смешанном растворе от его удельной электропроводности при заданных значе-ниях суммарной концентрации и температуры, $\alpha_S = f(t, C_{SA})$. По этой зависимости и экспериментальному значению удельной электропроводности определяется состав смешанного раствора. Упрощенные алгоритмы основаны на линейной аппроксимации функций разведения $\chi = f(C_{SA})$, то есть предполагают независимость молярной электропроводности λ от концентрации. Они дают повышенную систематическую ошибку до 5% для составов, обогащенных щелочью. Ошибка может быть вычислена, однако дополнительные операции по ее устранению делают алгоритм неудобным для использования. Если учитывать нелинейность функций разведения и аппроксимировать их простым уравнением Кольрауша, абсолютная ошибка алгоритма уменьшается до уровня, соизмеримого с чувствительностью кондуктометрического метода. Поэтому нет необходимости аппроксимировать функции разведения более точными, чем уравнение Кольрауша, алгебраическими уравнениями 2-й и выше степеней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robert C. Hunt. *How to Increase the Accuracy of Solution Conductivity Measurements*. Sensor Development, Inc. 1995, 17.
2. Кошель Н.Д., Пиниэлле И.Д., Сазонова В.А. *Электрохимия*. 1996, **32**(11), 1348–1353.
3. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. М.: Иностранная литература, 1963. 646 с.
4. Washburn E.W. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. N-Y: National research council of the USA, 2003. **6**, 511 p.
5. *Справочник химика*. М.; Л.: Химия, 1965, **3**, 1008 с.
6. Blaine R., McCleskey. Electrical Conductivity of Electrolytes Found In Natural Waters from (5 to 90)°C. *J Chem Eng Data*. 2011, **56**(2), 317–327.
7. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010, **5**, 137–139.

Поступила 16.03.16

Summary

A method of computer processing of the results of conductivity measurements for a mix of solutions of two electrolytes differing by specific electrical conductivity is developed. By the measurements of specific conductivity and the temperature, this method allows to define the concentration of separate components. The method is based on approximations of theoretical dependences of the electrical conductivity of electrolytes on the concentration according to the equations of Robinson-Stoks and Kolraush and the referenced data concerning the dependence of conductivity on temperature. In the range of concentrations $C \leq 0.02$ M and of temperatures 15–25°C the dependences are well approximated by algebraic multinomials not above the 3rd order. The system of approximated functions describes a three-dimensional area $\chi = f(C_1, C_2, t)$ in which the point corresponds to the result of measurements. The method is checked up by the system NaCl-NaOH and is applicable for solutions of any concentration by dilution of a sample to the required level. Two algorithms of experimental data processing are considered. The simplified algorithm is based on notion of the independence of molar electrical conductivity on concentrations in the diluted solutions. The result of the experimental data processing has a raised systematic error from 1 to 5% in mixtures with the raised contents of alkali. A more exact algorithm is based on the approximation of functions of dilution by the equation of Kohlrausch. The systematic error of the specified algorithm less than 0.05% in the mixtures with the highest electrical conductivity and is commensurable with the sensitivity of the conductivity measuting method.

Keywords: approximation, electrical conductivity, mixed electrolyte, concentration, algorithmic error.

Электроразряд в технологическом процессе утилизации отходов печатных плат

А. Р. Ризун, Т. Д. Денисюк, А. О. Домерщикова

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: iipt@iipt.com.ua

В статье предложен новый технологический процесс для разделения компонентов при утилизации печатных плат и, возможно, других отходов электронного производства.

Ключевые слова: электроразряд, электродная система, печатные платы, утилизация.

УДК 621.3.03:537.5:622.236

ВВЕДЕНИЕ

Современные отрасли электронной и компьютерной техники переживают бурное развитие, ежегодно появляются новые виды и модели оборудования, а устаревшая техника нуждается в переработке и утилизации.

По данным статистики [1, 2], каждый год в мире накапливается от 30 до 50 млн т технологического лома. Ориентировочно около 3% в нем составляет электронный лом – печатные платы, не пригодные к дальнейшему применению. Для их захоронения или уничтожения нужны значительные средства. Кроме того, экологические проблемы, связанные с переработкой этого вида отходов электронной промышленности, вызывают все большую обеспокоенность во многих странах мира [3, 4]. Принимая во внимание, что это вторичное сырье содержит цветные, драгоценные и редкоземельные металлы, утилизация печатных плат является наиболее оптимальным выходом.

Разнообразные современные технологии утилизации в развитых странах являются высокорентабельными благодаря значительному количеству цветных и драгоценных металлов, которые высвобождаются при переработке печатных плат [5, 6].

Печатные платы и другие отходы электроники отличаются сложным многокомпонентным составом и имеют отличия в плотности, электропроводимости и магнитных свойствах. В состав печатных плат входят: стеклополимер в объеме до 70%, до 16% меди, припой в размере до 4% и железо до 3%. Также в их состав входят в значительно меньшем количестве никель, серебро, золото, палладий [3, 7].

Утилизация печатных плат с выделением максимального количества полезных веществ представляет определенную сложность. Для переработки электронного лома необходимы специальное промышленное оборудование и освоенная технология.

В объеме технологии переработки электронного лома наиболее сложным считается процесс разделения металлических и пластмассовых компонентов [8, 9]. Механические способы обработки, которые традиционно используются, не могут обеспечить эффективного разделения, что является главной причиной накопления отходов [10, 11].

Переработка электронного лома с использованием электроразрядных процессов, с точки зрения имеющихся наработок по дезинтеграции неметаллических материалов естественного и искусственного происхождения [12], может быть целесообразной как с экономической точки зрения, так и с точки зрения охраны окружающей среды.

Цель работы – установить пригодность применения электроразрядной технологии в процессах утилизации отходов печатных плат.

Метод достижения поставленной цели – экспериментальные исследования с использованием статистической обработки результатов, их анализ и обобщение.

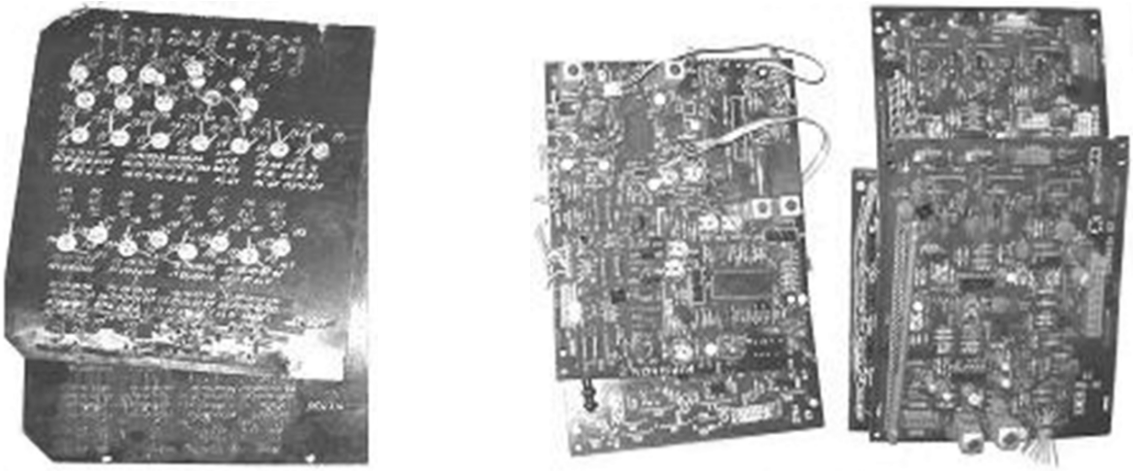
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Электроразрядное разрушение печатных плат с целью отделения металлических компонентов от пластмассовой основы относится к многофакторному согласованному эксперименту, так как параметры электроразряда по-разному и достаточно существенно влияют на качество процессов разделения.

На рис. 1 представлена схема кибернетической системы с так называемым «черным ящиком», где от x_1 до x_6 – параметры электроразряда, а объект исследования – изделия электронной промышленности (односторонние и двусторонние печатные платы с гетинаксовой основой сечением $\delta \leq 0{,}5$ мм) (рис. 2); y – выходной параметр оптимизации, характеризующийся относительной массой отделенных компонентов от основы.

© Ризун А.Р., Денисюк Т.Д., Домерщикова А.О., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(2), 110–114.

Рис. 1. Схема исследований многофакторного эксперимента: x_1 – запасенная энергия разряда, кДж; x_2 – частота следования разрядов, Гц; x_3 – величина разрядного промежутка, м; x_4 – время обработки, с; x_5 – индуктивность разрядного контура, мкГн; x_6 – удельное сопротивление разрядной среды, Ом·см; y – относительная масса отделенных компонентов.



(а) (б)

Рис. 2. Образцы печатных плат. (а) – односторонние печатные платы; (б) – двусторонние печатные платы.

Таблица 1. Результаты расчетов амплитуды давления волн сжатия

$C\cdot10^{-6}$, Ф	r, м							
	0,01	0,05	0,09	0,1	0,52	0,15	0,20	0,22
	$P\cdot10^{6}$, Па							
1,0	139,654	62,455	46,01	44,162	40,314	36,058	24,518	13,01
1,5	154,551	69,117	51,517	48,872	44,615	39,905	25,113	15,02
2,0	166,076	74,274	55,359	52,518	47,942	42,881	28,512	18,07
2,5	175,604	78,533	58,535	55,531	50,699	45,341	32,266	22,05
4,0	196,7	76,5	76,51	69,4	60,71	54,61	44,311	24,04

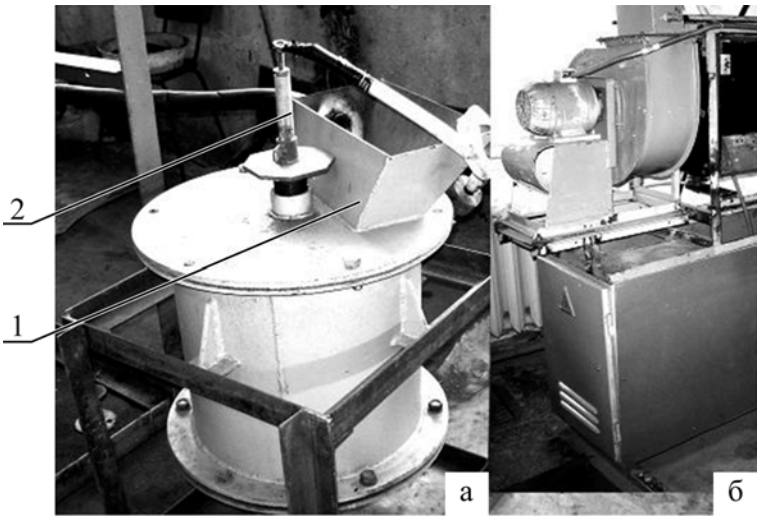


Рис. 3. Электроразрядная установка. (а) – технологический узел (*1* – загрузочный люк; *2* – электродная система); (б) – высоковольтный генератор импульсных токов.

Таблица 2. Параметры электроразрядной установки

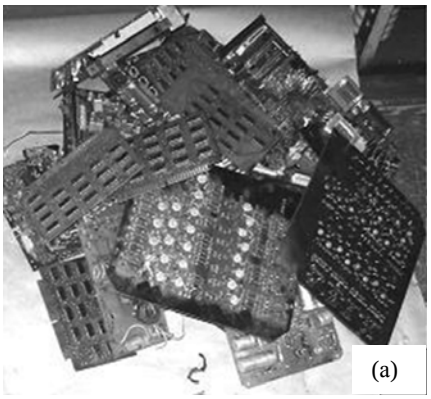
Наименование параметров	Диапазон значений
Напряжение в разрядном контуре *U*, кВ	50
Диапазон энергии накопителей *W*, кДж	от 1,25 до 5,0
Частота следований импульсов *f*, Гц	от 1 до 4
Индуктивность *L*, Гн	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
Объем разрядной камеры (с радиусом 0,2 м), л	20,0
Масса загрузки печатных плат, кг	0,5
Регулируемый разрядный промежуток *l*, м	от 0,03 до 0,07

Таблица 3. Уровни и интервалы варьирования диапазоном значений параметров электроразрядной установки

Наименование уровней	x_1, кДж	x_2, Гц	x_3, м	x_4, с	x_5, мкГн	x_6, Ом·см
Основной (о)	2,5	2,0	0,05	30,0	6,0	1500,0
Верхний (в)	5,0	4,0	0,07	45,0	6,0	1500,0
Нижний (н)	1,25	1,0	0,03	15,0	6,0	1500,0
Интервал варьирования	1,25	1,0	0,02	15,0	6,0	1500,0

Таблица 4. Результаты экспериментальных исследований оптимизации параметра *y*

№ опыта	Параметры электроразряда						Относительный показатель параметра *y*, %
	x_1, кДж	x_2, Гц	x_3, м	x_4, с	x_5, мкГн	x_6, Ом·см	
1	(в)	(н)	(в)	(н)	(о)	(о)	80,0
2	(о)	(о)	(о)				81,0
3	(н)	(в)	(н)				84,0
4	(в)	(н)	(в)	(о)			90,0
5	(о)	(о)	(о)				91,0
6	(н)	(в)	(н)				92,0
7	(в)	(н)	(в)	(в)			93,0
8	(о)	(о)	(о)				94,0
9	(н)	(в)	(н)				93,0



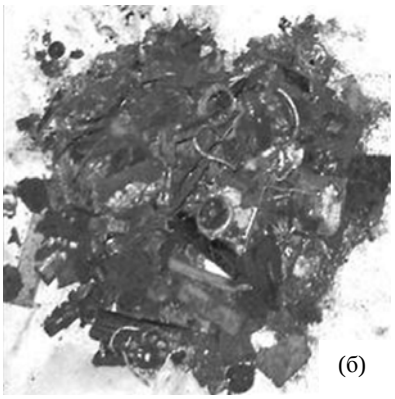


Рис. 4. Образцы печатных плат до и после разрушения. (а) – до разрушения; (б) – после разрушения.

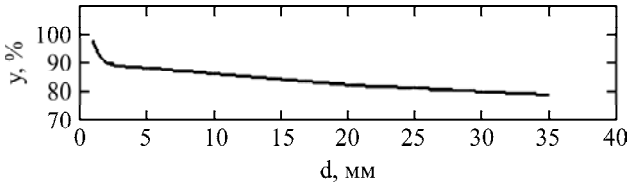


Рис. 5. Зависимость параметра *y* от фракционного состава дробления.

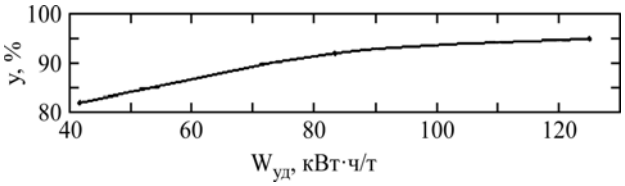


Рис. 6. Зависимость параметра *y* от удельных затрат энергии электроразрядов.

Параметры электроразрядной установки устанавливались расчетным путем. Основным силовым фактором, обеспечивающим эффективность электроразряда, является давление волн сжатия. Для разрушения печатных плат, в основе которых используются металлические соединения, припой, электронные изделия, а также гетинакс, текстолит, стеклотекстолит с пределом прочности на сжатие более 200 МПа, требуется давление в импульсе, превышающее их прочность. Связь давления волн сжатия с параметрами электроразряда установлена в работе [13]. Для зоны цилиндрической симметрии ($r \leq 2{,}5\ l_{pn}$), что имеет место в установках по разрушению неме-

таллических материалов, амплитудные значения волн сжатия определяются выражением:

$$P = \frac{U_0^{5/4} C^{1/4}}{r^{1/2} L^{3/8} l_{pn}^{5/8}}, \quad (1)$$

где r – радиальная координата, определяющая расстояние объекта воздействия до оси канала разряда, м; U_0 – напряжение разрядного контура, В; C – емкость накопителей, мкФ; L – индуктивность, мкГн; l_{pn} – длина разрядного промежутка, м.

Введя коэффициент пропорциональности (k), характеризующий превышение давления волн сжатия над пределом прочности ($\sigma_{пр}$) разрушаемого материала, можно записать равенство:

$$\frac{U_0^{5/4} C^{1/4}}{r_к^{1/2} L^{3/8} l_{pn}^{5/8}} = k\sigma_{пр}, \quad (2)$$

где $\sigma_{пр}$ может быть пределом прочности материала на сжатие, растяжение, сдвиг, скалывание, изгиб и др.

Все перечисленные пределы прочности хрупких материалов взаимосвязаны с пределом прочности на сжатие, согласно теории Мора [14]:

$$\sigma_{сдвиг} = (5–10)\%\ \sigma_{сж};$$

$$\sigma_{изг.} = (7–15)\%\ \sigma_{сж};$$

$$\sigma_{скал} = 0,5\sqrt{\sigma_{сж}\sigma_{рас}}.$$

При дезинтеграции материалов в зоне полей давлений, генерируемых электроразрядом, имеют место все виды деформаций. За пределами этих полей в так называемых «мертвых» зонах объект не испытывает достаточного для разрушения воздействия.

В табл. 1 представлены результаты расчетов полей давления волн сжатия, генерируемых электроразрядами, при обработке печатных плат в их активной зоне в зависимости от емкости накопителя (C) и расстояния до канала разряда (r).

Сопоставляя прочность печатных плат и максимальное давление волн сжатия в пределах канала разряда, размер радиуса реактора ограничен в пределах 0,2 м, а интервал величины емкости накопителей для исследований с учетом прочности плат составляет $1 \cdot 10^{-6}$ Ф $\leq C \leq 4 \cdot 10^{-6}$ Ф.

На рис. 3 представлена собранная для экспериментов электроразрядная установка.

В табл. 2 представлены основные параметры электроразрядной установки для разрушения печатных плат.

Опыты по оптимизации параметра y проводились в режиме варьирования диапазонов значений параметров электроразрядной установки в интервалах, изложенных в табл. 3.

Оптимизация параметра y для каждого опыта производилась путем взвешивания массы загруженных однотипных плат и выгруженных после обработки, с фиксированием относительной массы отделившихся компонентов.

В табл. 4 представлены результаты оптимизации параметра y.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Полученный в результате опытов статистический материал дает возможность установить степень влияния параметров электроразряда на параметр y.

Анализ результатов (табл. 4) показывает, что для разделения компонентов печатных плат оптимальным вариантом является запасенная энергия электроразряда W = 2,5 кДж. Увеличение энергии (W) в два раза, до 5,0 кДж, обеспечивает увеличение параметра y не более чем на 5%. При этом, как показали эксперименты, степень отделения компонентов зависит от размеров частиц дробления печатных плат.

На рис. 4 показаны образцы печатных плат до и после электроразрядной обработки.

На рис. 5 показана зависимость параметра y от фракционного состава дробления образцов печатных плат.

На рис. 6 представлена экспериментально установленная зависимость параметра y от удельных затрат энергии. Наиболее целесообразная оптимизация процесса разделения компонентов печатных плат возможна при удельных затратах энергии 85 кВт·ч/т.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электроразрядную технологию можно использовать для утилизации печатных плат любого типа с пластмассовой основой толщиной не более 0,5 мм.

В отличие от других механизмов электроразряд обеспечивает разделение компонентов без использования химических реагентов с соблюдением всех норм экологии.

Для утилизации плат с пластмассовой основой толщиной более 0,5 мм требуются дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лолейт С.И., Стрижко Л.С. *Извлечение благородных металлов из электронного лома*. М.: Руда и металлы, 2009. 156 с.
2. *Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы*. Под ред. Ю.А. Карпова. М.: Госкомдрагмет. Гиналмаззолото, 1996. 290 с.
3. Медведев А.М., Арсеньев С.М. *Компоненты и технологии*. 2008, (10), 153–159.

4. Чернюк О.В., Шуляк Т.И., Козловский К.П., Пластовец А.В. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2008, (244), 62–64.

5. Гетманов В.В., Каблуков В.И. *Электролитическая переработка отходов средств вычислительной техники, содержащей драгоценные металлы*. МГТУ «Экологические проблемы современности». 2009.

6. Самсонов А.И. Козловский К.П., Пластовец А.В. *Металургія: наукові праці ЗДІА*. Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2004, (9), 56–59.

7. Локшин Э.П., Ворончук С.И., Кузьмич О.В., Ковалевский В.П. *Цветные металлы*. 2010, (9), 67–69.

8. Козловский, К.П., Пластовец Т.И., Шуляк А.В. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2003, (4), 74–75.

9. Williams D.P., Drekc P. *Recovery of ptecious metals from electronic scrap*. Proc. 6th Int. Precious Metals Conf. Newport Beach, Calif June 1982. Toronto, Pergamon Press. 1983, 555–565.

10. Шевченко В.И., Кривашина Е.С., Осипов В.И. и др. *Переработка отходов продукции радиоэлектронных и электротехнических отраслей в СССР и за рубежом*. Обзор НИОКР и информ.-патент. матер. М.: Радио и связь, 1990. 317 с.

11. Бредихин В.Н., Кожанов В.А., Маняк Н.А., Кушнеров А.Ю. *Благородные металлы*. Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2009. 525 с.

12. Ризун А.Р., Цуркин В.Н. *ЭОМ*. 2002, (1), 83–85.

13. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.

14. Лысенко М.П. *Состав и физико-механические свойства грунтов*. М.: Недра, 1980. 272 с.

Поступила 28.12.15
После доработки 20.07.16

Summary

This paper proposes a new process for the separation of components in the disposal of waste printed circuit boards and possibly other electronic waste production.

Keywords: electric discharge, printed circuit boards, electrode system, disposal.