

И.В. Яковец\*, С.П. Ющенко\*\* \*\*, А.И. Дикусар\* \*\*

## ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СМЕШАННОЙ КИНЕТИКИ

\*Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,

ул. 25 октября, 128. г. Тирасполь, Молдова

\*\*Институт прикладной физики АН РМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

В работе [1] предложен метод определения рассеивающей (локализирующей) способности (РС) электролитов при интенсивных режимах электролиза с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ). Метод основан на использовании понятия поля поляризации [1, 2] (см. также рис. 1) и прилагается к анализу распределения плотностей тока (толщин электроосажденных слоев) на вращающемся цилиндрическом электроде, расположенном в диэлектрическом кожухе с определенным соотношением геометрических размеров (диэлектрического экрана и электрода, а также других составляющих электрохимической ячейки [1]).

Использование контролируемых гидродинамических условий ВЦЭ позволяет достигать высоких значений скоростей ионного массопереноса и благодаря этому существенно повысить скорость электроосаждения. Отличительной особенностью ВЦЭ является, с одной стороны, возможность расчета скорости ионного массопереноса (катодного предельного тока электроосаждения), а с другой – равномерность толщин диффузионных слоев вдоль поверхности вращающегося цилиндра, то есть равнодоступность в диффузионном отношении поверхности катода.



Рис. 1. Схема определения РС с использованием ячейки Хулла (пояснения в тексте)

Отличительной особенностью ячейки Хулла с ВЦЭ является возможность расчета первичного распределения тока для заданной геометрии ячейки (рис. 1, а также [3]). Известно, что РС, определяемое данным методом, имеет следующий физический смысл: оно равно отношению локального изменения тока при вторичном распределении (по сравнению с первичным) к такому же локальному изменению в случае равномерного вторичного распределения. В этом случае РС определяется из кривых первичного ( $AB$ ), экспериментально измеренного ( $CD$ ) и идеально равномерного ( $MN$ ) (рис. 1.) распределения тока и рассчитывается следующим образом [2]:

$$PC = \frac{S_{AOC} + S_{AOD}}{S_{AO'M} + S_{O'NB}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Величина предельного диффузионного тока  $i_d$  для этих условий распределяется как

$$i_d = 0,079nFC_0\omega r \left( \frac{\omega r^2}{\nu} \right)^{-0,3} \left( \frac{\nu}{D} \right)^{-0,644}, \quad (2)$$

где  $C_0$  – концентрация электроактивных частиц,  $\omega$  – частота вращения цилиндра,  $r$  – его радиус,  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора,  $D$  – коэффициент диффузии,  $F$  – константа Фарадея,  $n$  – число переносимых электронов. На рис. 2 приведена зависимость  $i_d$  от скорости вращения ВЦЭ для случая электроосаждения меди из медно-сульфатного электролита (0,5M CuSO<sub>4</sub> + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Если учесть, что рабочая плотность тока  $i \approx \frac{i_d}{2}$  [2], то использование скоростей вращения  $\sim 1000$  об/мин позволяет осуществлять электроосаждение со скоростью ее на порядок величины более высокой, чем при естественной конвекции ( $\sim 0,2$  А/см<sup>2</sup>, область В на рис. 2, при естественной конвекции область оптимальных значений  $i \sim 3\text{--}6$  мА/см<sup>2</sup> для этого состава раствора [4]).

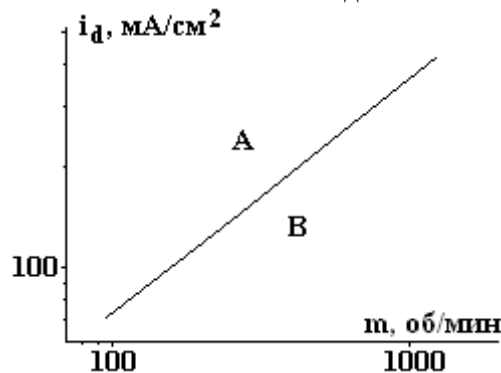


Рис. 2. Зависимость предельного диффузионного тока  $i_d$  для электроосаждения меди из 0,5 М CuSO<sub>4</sub> + 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от скорости вращения ВЦЭ при 25°C. В – область скоростей вращения и плотностей тока, в которой происходит электроосаждение, в области А электроосаждение компактных осадков отсутствует

Целью настоящей работы является анализ влияния катодной поляризуемости на РС электролитов в условиях ее измерения с использованием ячейки Хулла с ВЦЭ. Высокие значения катодной поляризуемости обычно обеспечивают высокие показатели равномерности электроосаждения. Кроме того, учитывая, что при  $i \approx \frac{i_d}{2}$  важную роль начинают играть эффекты ионного массопереноса, кажется очевидным, что эти эффекты существенным образом должны влиять и на РС.

Если пренебречь парциальной анодной составляющей (для условий, при которых рабочая плотность тока существенно превышает плотность тока обмена), то выражение для поляризуемости при сочетании тафелевской и концентрационной поляризаций (то есть при смешанной кинетике) имеет вид [2]

$$\beta = \frac{RT}{\alpha n F i} \cdot \frac{i_d}{(i_d - i)}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Обычно влияние поляризуемости рассматривается с учетом среднего значения плотности тока  $i_{cp}$ . В этом случае можно записать, что

$$\beta_{cp} = \frac{RT}{\alpha n F i_{cp}} \cdot \frac{i_d}{(i_d - i_{cp})}. \quad (4)$$

В общем же случае  $\beta$  зависит от местоположения на поверхности электрода и необходимо рассматривать локальное значение  $|\beta|$ :

$$|\beta| = \frac{RT}{\alpha n F |i|} \cdot \left( \frac{i_d}{i_d - |i|} \right), \quad (5)$$

где  $|i|$  – локальное значение плотности тока. Очевидно, что при  $i_d$ , не зависящем от местоположения на электродной поверхности (равнодоступная в диффузионном отношении поверхность, как в случае ВЦЭ), локальное значение  $|\beta|$  будет определяться только локальным значением  $|i|$ .

При тафельской зависимости ( $i \ll i_d$ ) можно записать, что

$$\beta = \frac{RT}{anFi}. \quad (6)$$

С использованием соотношений (3) – (6) проанализируем экспериментальные данные работы [1], в которой были определены значения РС в зависимости от изменения средней плотности тока ( $12,6 - 25 \text{ мА/см}^2$ ) при скорости вращения 96 об/мин для медно-сульфатного электролита ( $0,5 \text{ М CuSO}_4 + 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4, i_d = 53,7 \text{ мА/см}^2$ ).

В работе [1] эксперименты проводились при  $i_{cp}/i_d$ , изменяющемся от 0,23 до 0,47\*. Соответствующие этим значениям величины  $\beta$ , рассчитанные по (4), приведены на рис. 3. Там же дается распределение  $\beta$  в интервале изменения  $|i| / i_{cp} = 0,2 - 3$  ( $0,2 - 2,1$ ), которое рассчитывалось по (5). Такое изменение  $|i| / i_{cp}$  следует из особенностей первичного распределения тока в ячейке вышеуказанного типа (рис. 1), из которого следует, что в интервале изменения  $x/h = 0,1 - 0,9$ ,  $|i| / i_{cp}$  изменяется от  $\sim 0,2$  до  $\sim 3$ , а величины РС определялись в [1] по измерениям толщины осажденной меди именно в интервале  $x/h = 0,1 - 0,9$ . Для значений  $i_{cp}/i_d > 0,4$  было невозможно рассчитать  $\beta$  по (5), поэтому для этих значений  $i_{cp}/i_d$  верхний предел  $|i|/i_{cp}$  принимался равным 2,3 (для  $i_{cp}/i_d = 0,42$ ) и 2,1 (для  $i_{cp} / i_d = 0,47$ ).

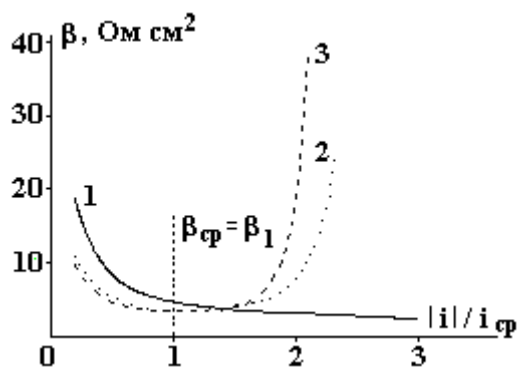


Рис. 3. Распределение поляризуемости в зависимости от изменения локальной плотности тока при электроосаждении меди из  $0,5 \text{ М CuSO}_4 + 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  на вращающемся со скоростью 96 об/мин цилиндрическом электроде при средней плотности тока  $\text{мА/см}^2$ : 12,6 (1), 22,5 (2), 25 (3) и  $i_{cp}/i_d$ : 0,23 (1); 0,42 (2); 0,47 (3)

Данные численных расчетов, приведенных на рис. 3, соответствуют величинам катодного тафельского наклона ( $\frac{RT}{anFi}$ , формулы (3) – (6)), равному 45 мВ, как это следует из [3] для исследуемой электрохимической системы.

Кажется очевидным (рис. 3), что учет поляризуемости только исходя из величины  $\beta_{cp}$  может привести к серьезным ошибкам в поведении системы, особенно в тех случаях, когда осаждение происходит при высоких значениях  $i_{cp} / i_d$ . В этом случае целесообразно использовать среднее интегральное значение поляризуемости, которое можно определить следующим образом:

$$\beta_{\Sigma} = \frac{\int_{(i/i_{cp})_{x/h=\min}}^{(i/i_{cp})_{x/h=\max}} \beta_x dx}{(i/i_{cp})_{x/h=\max} - (i/i_{cp})_{x/h=\min}}. \quad (7)$$

Оно может быть чувствительно к интервалу используемых значений  $|i|/i_{cp}$ . Так, в таблице приведены значения  $\beta$ , рассчитанные по средней плотности тока  $\beta_1$ , и средние интегральные значения ( $\beta_{\Sigma}$ ), причем  $\beta_{\Sigma}$  отличается интервалом значений  $|i|/i_{cp}$ , использованных в расчетах.

\* Представленные значения  $i_{cp} / i_d$  являются уточненными по сравнению с опубликованными в [1].

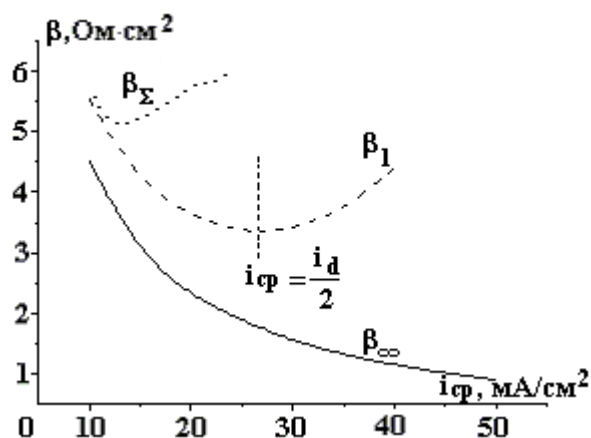


Рис. 4. Влияние средней плотности тока на поляризуемость медного ВЦЭ, рассчитанную различными методами при скорости вращения ВЦЭ 96 об/мин. Остальные пояснения в тексте

Как видно из данных, приведенных в таблице (см. также рис. 4), при  $i_{cp}/i_d \sim 0,2$   $\beta_1 \approx \beta_\Sigma$ , то есть в тех случаях, когда эффекты ионного массопереноса (концентрационной поляризации) незначительны, среднее и среднее интегральное значения поляризуемости практически совпадают. При повышении плотности тока (и постоянной скорости перемешивания)  $\beta_1$  значительно возрастает (сравни значения  $\beta_1$  и  $\beta_\infty$ , которые соответствуют расчету по (6) при тафельской зависимости перенапряжения от плотности тока и отсутствии влияния концентрационной поляризации), но еще больше возрастают значения  $\beta_\Sigma$  (таблица, рис. 4). Возрастание  $\beta$  должно существенно сказаться на величине рассеивающей способности.

Таблица. Влияние средней плотности тока на рассчитанные значения средней ( $\beta_1$ ) и средней интегральной ( $\beta_\Sigma$ ) поляризуемости для электроосаждения меди из 0,5 М  $CuSO_4$  + 1М  $H_2SO_4$  на ВЦЭ при  $t = 96$  об/мин

$i_{cp}$ , МА/см <sup>2</sup>	$i_{cp}/i_d$	$\beta_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$\beta_\Sigma$ , Ом·см <sup>2</sup>
12,6	0,23	4,67	4,82
22,5	0,42	3,44	5,77
25	0,47	3,37	6,24

Рассчитанные значения  $\beta$  могут быть использованы для расчета РС и сравнения с экспериментальными значениями, опубликованными в [1].

Согласно [2, стр. 215] можно записать, что

$$PC = \frac{\beta \kappa}{l + \beta \kappa}, \quad (8)$$

где  $\kappa$  – удельная электропроводность электролита (Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), а  $l$  – характерный линейный размер (согласно данным [3]  $\kappa = 0,267$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для исследуемого раствора).

В выражении (8)  $l$  представляет собой некую усредненную по всем точкам величину электрода, которая может быть рассчитана из экспериментальных данных РС при тафельской зависимости перенапряжения от плотности тока (45 мВ на порядок). Из (8) следует, что

$$l = \frac{\beta \kappa}{PC} - \beta \kappa. \quad (9)$$

Расчет по экспериментальным данным значений РС [1, 3] дал постоянное в интервале 10 – 100 МА/см<sup>2</sup> значение  $l = 0,70 \pm 0,02$  см. Это значение использовано для расчета РС при различных  $i_{cp}$  и других методах расчета  $\beta$  (рис. 5). Видно, что экспериментальные данные при  $i_{cp}/i_d > 0,4$  существенно превышают рассчитанные при учете только тафельской зависимости. Это является показателем значительного влияния эффектов ионного массопереноса для этих условий. Что же касается методов расчета  $\beta$ , то, исходя из имеющихся экспериментальных данных, лучшее согласие наблюдается в том случае, когда используются значения  $\beta$ , рассчитанные по (4).

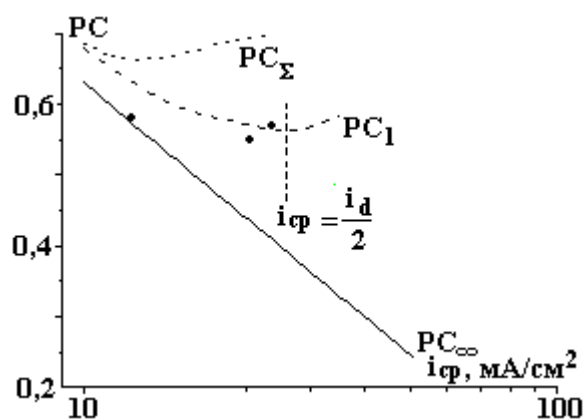


Рис. 5. Влияние средней плотности тока на РС медно-сульфатного электролита (0,5 М CuSO<sub>4</sub> + 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, скорость вращения ВЦЭ 96 об/мин, 25°С). Экспериментальные значения РС (точки) взяты из [1]. Остальные пояснения в тексте

Тем не менее, ряд наблюдений заслуживают особого внимания.

1. Интегральные поляризуемости имеют существенно более высокие значения, а, следовательно, РС при высоких  $i_{cp}/i_d$  должно быть существенно выше, чем это следует из простого расчета с учетом  $\beta$  по (3) или (4).

2. Минимальные значения  $\beta$  и РС должны смещаться в область меньших плотностей тока по сравнению с  $i_{cp} = \frac{i_d}{2}$  в том случае, когда для расчета используются средние интегральные значения  $\beta$  (в условиях высоких значений  $i_{cp}/i_d$ ) (рис. 4, 5). В какой степени эти факторы могут сказаться на оптимизации (с точки зрения равномерности распределения локальных скоростей обработки) должны дать дополнительные исследования РС в более широком интервале параметров электроосаждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 4.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
3. Madore C., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Primary and Secondary Current Distribution in a Rotating Cylinder Hull Cell // J. Appl. Electrochem. 1992. V. 22. P. 1155.
4. Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т. Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 15. М., 1979. С. 179.

Поступила 03.01.04

## Summary

Different variants of the account of cathode polarizability influence in presence of ionic mass-transfer effects (polarizability calculated taking into account average current density; different variants of average integrated polarizability) have been offered by example of Cu electrodeposition from copper sulfate electrolyte (0,5 М CuSO<sub>4</sub> + 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on copper rotating cylindrical electrode (RCE) at measurement of electrolyte throwing power in Hull cell with RCE. It is shown that at essential influence of ionic mass-transfer effects the TP increase and displacement of cathode polarizability minimum are observed depending on average current density in area of lower average current densities.

И.Г. Дьяков, С.Ю. Шадрин, П.Н. Белкин

## ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО НАГРЕВА ПРИ ДВИЖЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТА В РЕЖИМЕ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ

*Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова,  
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия*

### Введение

Проблемой анодной химико-термической обработки является стабилизация температуры детали-анода, связанная с перегревом рабочего электролита в прианодной области. Для устранения этого перегрева в стандартных гидродинамических схемах применяется вертикальное обтекание обрабатываемой детали с переливом электролита через верхний край рабочей камеры, обычно имеющей форму цилиндрического сосуда. Перегретый раствор электролита поступает в теплообменник для охлаждения до приемлемой температуры и после этого подается в рабочую камеру. В данной схеме воспроизводимость результатов измерений при выполнении научных исследований или качество обработки партии деталей в производственных условиях зависят от стабильности работы насоса, не всегда удовлетворительной.

Ранее установлено, что устойчивый катодный нагрев возможен в условиях естественной конвекции [1]. Образцы фиксированной длины из латуни, меди, сталей 35 и 40 погружались на различные глубины, при этом их токоподвод изолировался керамической трубкой. Температура электролита составляла 40°C. Согласно большинству публикаций она близка к оптимальной для катодного нагрева, не требующего охлаждения рабочего электролита. В предлагаемой работе предпринята попытка изучения возможностей анодного нагрева для случая свободной конвекции рабочего электролита без его принудительного движения.

### Эксперимент

При рассмотрении теплового баланса в стационарных условиях нагрева предполагалось, что теплота, выделяемая в парогазовой оболочке, расходовалась на нагрев электролита и его испарение. Поток тепла из оболочки в анод пренебрегалось. Рабочей камерой служил цилиндрический пластмассовый сосуд диаметром 110 и высотой 255 мм, внутри которого размещался охлаждаемый водопроводной водой теплообменник (двойной змеевик) (рис. 1). Змеевик изготавливался из трубки нержавеющей стали 12Х18Н10Т диаметром 12 мм, общей длиной 6,5 м и подключался к отрицательному полюсу источника питания, то есть служил катодом. Объем рабочего электролита составлял 1,5 л. Составы электролитов – 15% водные растворы хлорида или нитрата аммония. Для приготовления растворов использовались водопроводная вода и химикаты технической чистоты, концентрации растворов определялись денсиметром. Стальные цилиндрические образцы диаметрами 8 и 15 мм погружались в электролит на глубину 10 или 30 мм. Температура нагреваемых образцов измерялась хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в глухое осевое отверстие на расстоянии 1 мм от торца образца. Эффективные значения тока и напряжения измерялись амперметром и вольтметром (класс точности 0,5). Температура водопроводной воды на входе и выходе из теплообменника также измерялась хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к мультиметру TRZ-80 с классом точности 0,5.

Плотность теплового потока, возникающего в парогазовой оболочке за счёт прохождения через нее электрического тока, определялась следующим образом:

$$q = IU/2\pi Rh, \quad (1)$$

где  $I$  – ток,  $U$  – напряжение,  $R$  – радиус образца-анода,  $h$  – глубина его погружения.

Плотность теплового потока из парогазовой оболочки в раствор электролита определялась по разности температур воды  $\Delta T$  на входе и выходе из теплообменника:

$$q_l = cm\Delta T/2\pi Rht, \quad (2)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость воды,  $t$  – время, за которое фиксированная масса воды  $m = 5$  кг прошла через теплообменник.

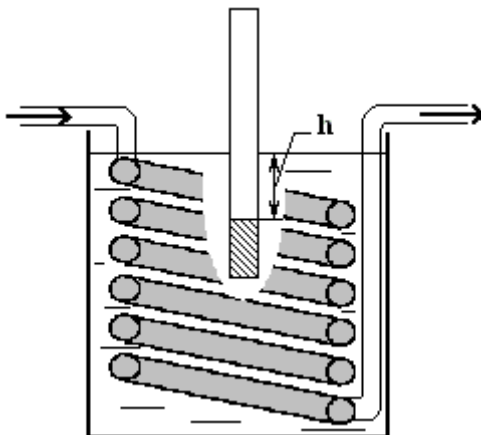


Рис. 1 Рабочая камера с вертикальным нагреваемым анодом и змеевиком-теплообменником (стрелками показано движение охлаждающей воды)

Плотность теплового потока, расходуемого на испарение электролита, определялась согласно формуле

$$q_s = \rho\psi\Delta V/2\pi Rht, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность раствора,  $\psi$  – удельная теплота его парообразования,  $\Delta V$  – изменение объема электролита за указанное выше время  $t$ . Объем электролита измерялся мензурками с точностью 1 мл, для уменьшения ошибки измерений перед началом эксперимента рабочая камера вместе с теплообменником смачивались электролитом. Продолжительность нагрева измерялась секундомером.

Отметим, что стационарное состояние системы достигалось не при всех экспериментах. Поэтому измерения тока и температуры воды на выходе из теплообменника проводились дважды. Вначале после прохождения 1 л воды измерялись ток  $I_1$  и температура воды на выходе из теплообменника  $T_1$ . Повторные измерения тока  $I_2$  и температуры выходящей воды  $T_2$  выполнялись перед окончанием опыта вместе с определением температуры образца-анода  $T_A$ . Разность температур воды, выходящей из теплообменника  $T_1$  и  $T_2$ , может служить иллюстрацией приближения к стационарному состоянию. В табл. 1 даны средние данные по двум измерениям. Температура воды на входе в теплообменник  $T_0 = 6^\circ\text{C}$ .

Таблица 1. Характеристики нагрева образцов диаметром 15 мм, погружённых на 30 мм в 15% раствор хлорида аммония

№ опыта	$U$ , В	$T_1$ , °С	$T_2$ , °С	$I_1$ , А	$I_2$ , А	$T_A$ , °С	$t$ , с	$\Delta V$ , мл
1	120	21,5	40,0	7,0	7,5	590	853	6,5
2	160	19,5	27,0	6,0	7,0	660	459	5,5
3	200	23,3	32,0	6,0	6,5	715	498	9,0
4	240	22,0	27,0	5,5	5,5	780	374	10,0
5	280	22,5	27,0	5,0	5,0	700	352	12,5

При оценке тепловых потоков использовались средние значения тока и температуры воды по двум измерениям, то есть:

$$I = (I_1 + I_2)/2 \text{ и } \Delta T = (T_1 + T_2)/2 - T_0. \quad (4)$$

Скорость испарения раствора хлорида аммония изменялась от 8 до 120 мл/ч пропорционально приложенному напряжению. Линейно зависит от напряжения и соответствующая плотность теплового потока, расходуемого на испарение раствора (рис. 2). Влияние диаметра образца на плотность теплового потока в пределах достигнутой точности ( $\pm 1 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> при доверительной вероятности 90%) не обнаружено.

Средняя скорость убыли раствора нитрата аммония, составляющая 54 мл/ч, не зависит ни от напряжения, ни от размеров образцов в указанном выше диапазоне изменения условий. Формальный

пересчет потерь раствора в плотность теплового потока, определяющего испарение, дает величины, зависящие только от размеров образцов при всех напряжениях.

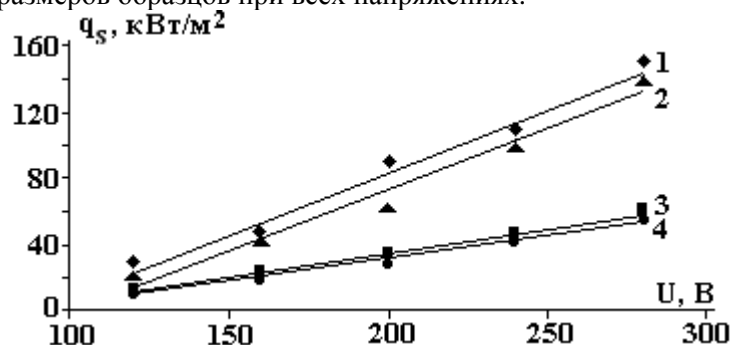


Рис. 2. Влияние напряжения на плотность теплового потока, расходуемого на испарение 15% раствора хлорида аммония. Диаметр образцов, мм: 8 (1; 3) и 15 (2; 4). Глубина погружения образцов, мм: 10 (1; 2) и 30 (3; 4)

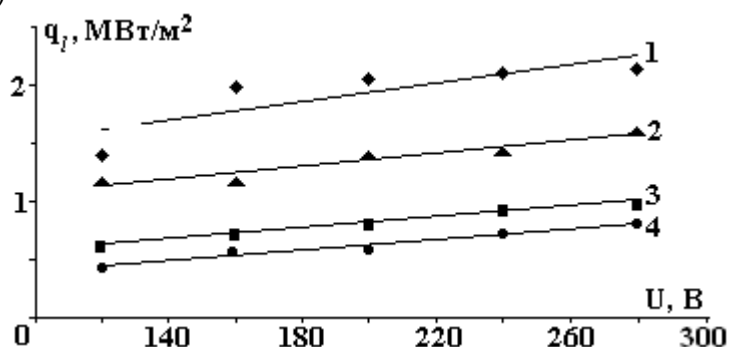


Рис.3. Зависимость плотности теплового потока из оболочки в раствор (15 % хлорида аммония) от напряжения нагрева. Диаметр образца, мм: 8 (1; 3); 15 (2; 4). Глубина погружения, мм: 10 (1; 2); 30 (3; 4)

Таблица 2. Плотности потоков тепла ( $10^4$  Вт/м<sup>2</sup>), расходуемого на испарение 15% водного раствора нитрата аммония

Диаметр образца 8 мм	Диаметр образца 15 мм
Глубина погружения 10 мм	
14	7
Глубина погружения 30 мм	
4	2

Доля тепла, затраченного на испарение обоих растворов, даже с учетом оговоренного завышения, не превышает 8% от полной потребляемой мощности. Плотность теплового потока, направленного из парогазовой оболочки в раствор хлорида аммония, зависит как от напряжения, так и от размеров образцов (рис. 3).

### Обсуждение результатов

Доля тепла, поступающего в раствор, составляет от 67,3 до 91% общей потребляемой мощности. Эта величина меньше обычно регистрируемой в стационарном состоянии [2], что также указывает на недостаточную стабилизацию нагрева. Абсолютные значения плотностей тепловых потоков, полученные для условий свободной конвекции, составляют 0,43 – 2,14 МВт/м<sup>2</sup> для раствора хлорида аммония, что ниже регистрируемых при обычном анодном нагреве с продольным обтеканием детали (1,3–2,4 МВт/м<sup>2</sup>) [3]. Еще меньшие значения (0,32 – 1,72 МВт/м<sup>2</sup>) получены для раствора нитрата аммония. По нашему мнению, это связано с дополнительным перегревом верхнего слоя электролита при свободной конвекции по сравнению с применяемыми на практике гидродинамическими условиями (продольным вертикальным обтеканием). Иначе говоря, для условий свободной конвекции характерна меньшая степень недогрева жидкости до насыщения, что приводит к заметному снижению тепловых потоков в раствор.

Плотность теплового потока из оболочки в раствор  $q_l$  в условиях естественной конвекции может быть аппроксимирована в интервале напряжений 120–280 В следующим выражением:



$$q_l = a + b U, \quad (5)$$

где  $U$  – напряжение нагрева,  $a$  и  $b$  – эмпирические постоянные (табл.3).

Таблица 3. Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  для 15% раствора хлорида аммония ( $D$  – диаметр образца,  $h$  – глубина его погружения)

$D$ , мм	$h$ , мм	$a$ , МВт/м <sup>2</sup>	$b$ , МВ/м <sup>2</sup> В
8	10	1,14	0,0040
8	30	0,34	0,0024
15	10	0,81	0,0028
15	30	0,17	0,0023

Аналогичная зависимость, полученная для продольного обтекания цилиндрической детали [3], использовалась в расчете толщины парогазовой оболочки. Это позволило получить расширяющийся вверх профиль, подтвердить зависимость средней толщины оболочки от скорости течения электролита и напряжения нагрева, а также рассчитать вольт-температурную характеристику анодного нагрева, совпадающую с экспериментальными данными в пределах 20 – 25% [4].

Эмпирическая зависимость (5) позволяет оценить толщину парогазовой оболочки при нагреве в условиях естественной конвекции. Если пренебречь затратами энергии на испарение раствора и потоками тепла в анод, то плотность теплового потока из оболочки в раствор  $q_l$  будет связана с объемной мощностью источников тепла в оболочке  $w$  следующим соотношением:

$$q_l = w\delta, \quad (6)$$

где  $\delta$  – толщина парогазовой оболочки. Выделение тепла в оболочке связано с прохождением через нее электрического тока плотностью  $j$ , откуда

$$w = jU / \delta = \sigma U^2 / \delta^2, \quad (7)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность парогазовой оболочки. Здесь предполагается, что прохождение тока через оболочку описывается законом Ома и влияние пространственных зарядов не слишком велико. Из (5) – (7) следует, что

$$\delta = \frac{\sigma U^2}{a + bU}. \quad (8)$$

С другой стороны, если пренебречь прохождением тока через утолщенную оболочку на торце анода, то из закона Ома следует, что

$$U = IR = I\delta / \sigma \pi D h, \text{ откуда } \delta = \pi D h \sigma U / I. \quad (9)$$

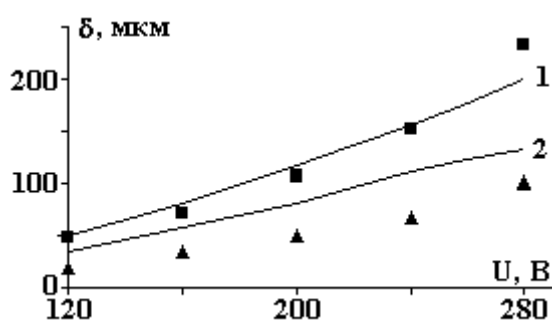


Рис. 4. Зависимость толщины парогазовой оболочки при нагреве в 15% растворе хлорида аммония от напряжения. Диаметр образцов, мм: 1–15, 2–8. Глубина погружения 10 мм. Сплошные кривые – расчет согласно формуле (8); точками изображены значения, соответствующие формуле (9) по результатам измерений тока и напряжения

Выражения (8) и (9) дают возможность оценить зависимость толщины парогазовой оболочки от напряжения двумя способами. Согласно [5] предположим, что удельная электропроводность анодной парогазовой оболочки не зависит от напряжения, и в качестве ее среднего значения примем  $\sigma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Наилучшее соответствие получено для образцов диаметрами 8 и 15 мм, погружаемых на глубину 10 мм (рис. 4). При глубине погружения всех образцов 30 мм расхождения данных, получаемых по формулам (8) и (9), составляют десятки процентов. Толщина оболочки для глубины погружения 30 мм, определяемая по измерениям тока и напряжения (9), превышает таковую, расчи-

тываемую по плотности теплового потока (8), особенно при больших напряжениях. Такое расхождение может быть вызвано невысокой точностью измерений или существованием пока необнаруженной зависимости электропроводности оболочки от напряжения.

Абсолютные значения толщины парогазовой оболочки при нагреве в условиях естественной конвекции составляют от 20 до 500 мкм по оценкам обоими методами в изученном диапазоне переменных. По теоретическим оценкам для условий продольного обтекания толщина оболочки ~100 мкм и почти не зависит от напряжения, если пренебречь зависимостью коэффициента теплопроводности пара от температуры [4]. Учет этой зависимости приводит к увеличению толщины оболочки от 25 до 45 мкм при изменении напряжения от 140 до 250 В [4]. В обеих моделях использовалась нелинейная зависимость тока от напряжения через парогазовую оболочку, учитывающая роль пространственных зарядов. Другая оценка толщины оболочки также для условий продольного обтекания образца в 13% растворе хлорида аммония дает значения от 10 до 24 мкм при увеличении напряжения от 100 до 250 В [6]. Этот результат также получен на основе нелинейной зависимости тока от напряжения через оболочку, то есть с учетом пространственных зарядов. Кроме того, здесь использовались оценочные значения подвижности ионов хлора и напряженности поля в оболочке, равной  $5 \cdot 10^6$  В/м. Очевидное превышение толщины парогазовой оболочки при анодном нагреве в условиях естественной конвекции над известными данными можно объяснить меньшим недогревом раствора до температуры насыщения.

#### **Выводы**

1. Условия естественной конвекции позволяют достичь температуру, достаточную для нитрозакалки среднеуглеродистых сталей, при анодном нагреве деталей или образцов с площадью поверхности до  $15 \text{ см}^2$  даже при небольших глубинах погружения.

2. Определена скорость испарения рабочих электролитов (15% водные растворы хлорида или нитрата аммония) при анодном нагреве в условиях естественной конвекции, достигающая 120 мл/ч в растворе хлорида аммония.

3. Плотность теплового потока из парогазовой оболочки в раствор при анодном нагреве в условиях естественной конвекции линейно зависит от напряжения нагрева и составляет  $0,5\text{--}2,5 \text{ МВт/м}^2$ , что несколько ниже величин, полученных при обтекании анода раствором со скоростями  $0,3\text{--}1,4 \text{ м/с}$ . Обнаруженное отличие объясняется меньшей степенью недогрева электролита до температуры насыщения в условиях естественной конвекции.

4. Получена возрастающая зависимость толщины парогазовой оболочки от напряжения нагрева. Численные значения толщины, составляющие  $20\text{--}500 \text{ мкм}$ , превосходят известные данные для условий продольного обтекания образца, что объясняется меньшей степенью недогрева раствора до температуры насыщения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант Т02-08.0-3151).

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Мурас В.С.* О связи между температурой и напряжением тока при электролитном нагреве металлов // *Машиностроитель Белоруссии*. Минск, 1955.
2. *Белкин П.Н., Ганчар В.И., Товарков А.К.* Теплообмен между анодом и парогазовой оболочкой при электролитном нагреве // *Инженерно-физический журнал*. 1986. Т. 51. № 1. С. 154 – 155.
3. *Белкин П.Н., Товарков А.К.* Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах // *Вестник Костромского государственного университета имени Н.А. Некрасова*. 2001. № 3. С. 8–12.
4. *Белкин П.Н., Дьяков И.Г.* Профиль парогазового слоя при анодном нагреве вертикальной поверхности // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. Серия «Энергетика». Вып. 7.2. Воронеж, 2002. С. 35–38.
5. *Дьяков И.Г., Товарков А.К., Белкин П.Н.* Толщина парогазовой оболочки при анодном нагреве вертикально погруженного цилиндра // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 4. С. 43–49.
6. *Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И.* Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // *Электронная обработка материалов*. 1994. № 4. С. 51–56.

*Поступила 22.04.04*

#### **Summary**

The rate of the electrolyte evaporation and heat flow densities, as a function of the voltage and heated samples dimensions are determined. The dependence of the vapor-gas shell thickness on the voltage is estimated.

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВОДА АЗОТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ, КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СТАЛЕЙ

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

В обычном металлургическом способе легирования для получения сплавов с более высокими противокоррозионными и механическими свойствами, как правило, используются дорогостоящие и дефицитные легирующие компоненты. Однако, поскольку коррозионно- и износостойкость металлов определяется в основном свойствами поверхностных и близлежащих слоев, обычное металлургическое легирование по всему объему металла является весьма расточительным. Поэтому экономически целесообразны и перспективны способы поверхностной обработки, такие как азотирование с использованием лазерного воздействия [1], электролитной плазмы [2–6], ионной имплантации [7–10]. В работе сопоставлены свойства металлических поверхностей после трех способов азотирования, а также после импульсного облучения в воздушной среде мощной газоразрядной ксеноновой лампой.

### **Методика**

Лазерным способом азотировали плоские образцы из стали 45 в состоянии поставки. Струю азота подавали соосно с лучом лазера через сопло. Газовое давление незначительно превышало атмосферное. Использовали неодимовый лазер с длиной волны  $\lambda = 1,06$  мкм (длительность импульса  $\tau = 20$  нс, частота следования  $f = 12,5$  Гц, плотность энергии  $3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, площадь пятна  $S = 0,15$  см<sup>2</sup>).

В воздушной среде такие же образцы импульсно облучали газоразрядной ксеноновой лампой марки ИФП–800 со следующими параметрами: энергия вспышки 800 Дж, рабочее напряжение до 1600 В, частота следования вспышек 1 Гц, длительность вспышки  $600 \pm 50$  мкс, число вспышек 20, длина волны  $\lambda = 300 - 1000$  нм ( $\lambda < 400$  нм – УФ–излучение,  $\lambda = 400 - 700$  нм – излучение оптического диапазона и  $\lambda > 700$  нм – ИК–излучение).

В электролитной плазме на деталь из сталей 35, 45 или 40Х (состав представлен в табл. 1), включенную как анод, подавали напряжение 150 – 220 В. Плотность тока составляла 1 – 2 А/см<sup>2</sup>. Использовали два электролита: 1) 10% NH<sub>4</sub>Cl + 5% NH<sub>4</sub>OH (нашатырно-аммиачный) с pH ~ 9 (электролит 10/5); 2) 11% NH<sub>4</sub>Cl + 11% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (нашатырно-аммониево-нитратный) с pH ~ 5 (электролит 11/11). В процессе азотирования электролит в прианодной области вскипал и отделялся от детали сплошной парогазовой оболочкой. Часть энергии расходовалась на разогрев анода, температуру которого можно было плавно регулировать в пределах 400–950<sup>0</sup>С, но поддерживалась она в основном (кроме особо оговоренных случаев) на уровне 750<sup>0</sup>С. Высокая температура обработки и локализация реакции диссоциации аммиака вблизи поверхности детали позволяют в десятки раз сократить продолжительность технологического цикла. В отличие от ранее известного катодного процесса электролитного нагрева [11] здесь дуговые импульсные разряды отсутствуют, что исключает разрушение поверхности и снижает ее шероховатость. Для коррозионных и электрохимических испытаний использовали образцы цилиндрической формы диаметром 8 и высотой 10 мм. Время обработки 3–7 мин.

Исследования на выносливость проводились на образцах из стали 35, которые предварительно подвергались нормализации, а затем механической обработке (точение и шлифование). Усталостные свойства определялись на гладких образцах длиной 68 мм и диаметром рабочей части 7,5 мм, а также на образцах с диаметром 10 мм с различными типами концентраторов напряжений [12]. Азотирование осуществлялось в электролите 11/11 при 650 и 750<sup>0</sup>С в течение 3–9 мин с последующей закалкой в этом электролите. После азотирования образцы подвергались тонкой механической шлифовке.

Таблица 1. Химический состав сталей, мас. %

Элементы	40X	45	35	1X17H2	X17H13M3T	X25T
C	0,36 – 0,44	0,42 – 0,50	0,32 – 0,40	0,11 – 0,17	0,1	0,15
Cr	0,80 – 1,10	0,25	не > 0,25	16,0 – 18,0	16,0 – 18,0	24,0 – 27,0
Ni	0,30	0,25	–	1,50 – 2,50	12,0 – 14,0	–
Mn	0,50 – 0,80	0,50 – 0,80	0,50 – 0,80	0,8	1,0 – 2,0	0,8
Ti	–	–	–	–	0,3 – 0,6	0,5 – 0,8
Mo	–	–	–	–	0,3 – 0,6	–
Si	0,17 – 0,37	0,17 – 0,37	0,17 – 0,37	0,8	0,8	1,0
P	0,035	0,035	–	–	0,035	0,030

Длительные испытания на многоцикловую усталость, в том числе методом ступенчатого нагружения, проводились при чистом изгибе с вращением на машине МУИ–6000 с частотой 50 Гц. Остаточные напряжения определялись измерением прогиба цилиндрического образца диаметром 10 и длиной 100 мм при постепенном стравливании слоев металла с его полуцилиндрической поверхности, погруженной в электролит до осевой плоскости. Удаление слоев проводилось в электролите, содержащем 150 г/л NaCl и 50 г/л HCl при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup> и температуре 24<sup>0</sup>С со скоростью 3,5 мкм/мин.

Глубину  $h$  и твердость азотированного слоя  $H_{\mu}$  определяли на приборе ПМТ-3. Предел прочности  $\sigma_b$ , относительное удлинение  $\delta$  и ударную вязкость  $a_n$  определяли стандартными методами, пластичность диффузионного слоя  $\eta$  – на приборе УПМ-1 (конструкция ИМАШ РАН) [12].

Для измерения толщины диффузионных слоев использовали также металлографический анализ. Содержание азота определяли с помощью химического и локального рентгеноспектрального анализов.

Поскольку нитридный слой обладает малой толщиной [2, 4], для исследования механических свойств модифицированной поверхности сталей были выбраны микротвердость ( $H_{\mu}$ ) и акустическая эмиссия (АЭ) при микроиндентировании, так как эти параметры характеризуют прочностные свойства (твердость и хрупкость) именно тонких приповерхностных слоев исследуемого материала. Микротвердость нитридного слоя и зоны внутреннего азотирования определяли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 0,2 Н, а основного металла 0,5 Н.

Акустическая эмиссия – явление испускания деформированным телом упругих волн, вызванное динамической локальной перестройкой его дефектной структуры, и содержит информацию о динамике развития пластической деформации и разрушения. В литературе [14 – 18] чаще всего возникновение сигналов АЭ связывают с процессами трещинообразования, имеющими место при нагружении или разгрузке испытываемого материала.

Установка для возбуждения и приема сигналов АЭ состояла из микротвердомера ПМТ-3 и приспособления для регистрации суммарного счета сигналов АЭ, возникающих в процессе микроиндентирования. Приспособление позволяло регистрировать упругие волны при внедрении индентора в материал ( $N_1$ ) и за полный цикл микроиндентирования (нагружение–разгружение) ( $N$ ). Это давало возможность определить число сигналов АЭ, возникающих в процессе разгрузки (подъем индентора) ( $\Delta N$ ):  $\Delta N = N - N_1$ .  $\Delta N$  вызвано процессами релаксации материала при разгрузке. Введенный коэффициент  $K = \Delta N / N$  оценивает степень релаксации упругих напряжений деформированного материала при разгрузке. Таким образом, параметры  $N$ ,  $N_1$  и  $\Delta N$  связаны с эволюцией развития деформационной структуры (скоплением дислокаций, трещин) при микроиндентировании и скорее всего характеризуют хрупкость исследуемого слоя [14, 17, 19]. Нагрузка на индентор выбиралась в пределах 0,2 – 2,0 Н. Измерения проводились при комнатной температуре.

Рентгенофазовые исследования проводили на универсальных дифрактометрах HZG–4В и ДРОН–3М с использованием  $\text{CoK}_{\alpha}$ -излучения. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме  $\Theta$ – $2\Theta$ , а также методику со скользящей геометрией падения рентгеновского луча. Морфологию модифицированной поверхности изучали на электронном микроскопе Mini–sem. Микроструктура полученного диффузионного слоя исследовалась на оптическом микроскопе Neofot–30. Микрошлифы травились 4% раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

Имплантиацию ионов азота в образцы армко–железа и ряда промышленных сталей (табл. 1) проводили при энергии частиц 100 кэВ и плотности тока до 10 мкА/см<sup>2</sup> дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Обраба-

тывалась шлифованная торцевая поверхность цилиндрического образца диаметром 10 мм. Профиль концентрации имплантированных ионов по глубине определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Электрохимическое поведение азотированных образцов оценивали по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с), снятым на потенциостате П-582-7М в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  различной концентрации и 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и по значениям потенциала коррозии  $\varphi_{\text{кор}}$ . Значения потенциалов даны по отношению к водородному электроду.

Коррозионное поведение азотированной стали изучали методами: 1) полного погружения образцов в 0,1 Н раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2) выдержки в эксикаторе над 3% раствором  $\text{NaCl}$ . Потери от коррозии определяли гравиметрически. Продолжительность испытаний до 120 часов. Промежуточные съемы образцов проводили через 8, 24, 48 и 96 часов. Опыты вели при 18 – 20<sup>0</sup>С в спокойных растворах при доступе воздуха. Образцы перед опытом обезжиривали этиловым спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Для изучения электрохимического и коррозионного поведения нитридной зоны поверхностную оксидную пленку удаляли наждачной бумагой 63-5П. Удаление оксидного слоя контролировали визуально, металлографически, измерением микрометром. Механически удаленный слой обычно не превышал 5–6 мкм. При этом, несомненно, частично затрагивался азотированный слой, но в незначительной степени, учитывая его более высокую твердость. Принимая во внимание, что толщина нитридного слоя составляет не менее 20–40 мкм, механическая зачистка не должна существенно влиять на его свойства.

### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

*Физико-механические свойства поверхности.* Поверхностный лазерный нагрев выше температуры плавления металла приводил к растворению и химическому взаимодействию азота с расплавом с образованием зон желтоватого и голубоватого цвета. На облученной поверхности рентгенофазовый анализ обнаруживает нестехиометрический нитрид железа, смесь оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (упрочнение происходило с доступом воздуха) и линии железа. По совокупным результатам фазовый анализ отражает малую толщину нитридного слоя. Измерить ее точнее не удалось.

Микротвердость в центре облученной поверхности возрастает до 3600 МПа (по сравнению с 2320 МПа у необработанного металла), а по мере передвижения индентора к периферии плавно снижается до исходной. Если сканировать поверхность лазерным лучом и соосной с ним струей азота, то ее свойства до известной степени выравниваются, хотя местами встречаются зоны отпуска с микротвердостью, близкой к исходной. Износостойкость облученной поверхности обусловлена ее повышенной прочностью и способностью к пластической деформации в условиях изнашивания. Интересно отметить, что продолжительное время выдержки образцов способствует релаксации поверхностных свойств до уровня исходных до облучения.

Число сигналов АЭ на облученной поверхности меньше, чем на исходной (табл. 2). Это свидетельствует о том, что хрупкость приповерхностного слоя образца уменьшилась в результате лазерного облучения и последующего отдыха. Известно, что охрупчивание материала, как правило, сопровождается увеличением микротвердости [14–20]. Можно предположить, что в данном случае хрупкость в результате облучения снизилась не только за счет уменьшения количества одного и того же вида трещин (их залечивания), но и за счет изменения механизма процесса трещинообразования (изменение типа трещин, их размеров, кристаллографии и т.д.) [20]. Например, наряду с кристаллографически направленными трещинами (срединные, радиальные) возникают извилистые, разветвленные, короткие.

Интересными являются изменения коэффициента  $K$ , свидетельствующие о степени релаксации упругих напряжений, возникших при внедрении индентора и при его разгрузке. Результаты показывают, что релаксация интенсивнее в облученной области:  $K_{\text{обл}} > K_{\text{необл}}$  (табл. 2). Это свидетельствует о том, что при микроиндентировании облученного участка образца в зоне отпечатка остаточные упругие напряжения значительно выше, чем на необлученной поверхности, то есть при одних и тех же условиях индентирования доля (накопление) упругой деформации (упругих напряжений) выше в облученном слое. С этим связан, по-видимому, тот факт, что суммарное количество сигналов АЭ меньше в первом случае, то есть количество трещин, ответственных за АЭ, образуется меньше, а доля (накопление) упругих напряжений выше в облученном образце. Последнее приводит к более интенсивной релаксации при разгрузке, к росту коэффициента  $K$ . Это хорошо согласуется с тем фактом, что в результате облучения поверхностный слой образца упрочняется, что позволяет оказывать большее упругое сопротивление внедрению индентора и проявлять значительную релаксацию при разгрузке.

Поверхностное облучение импульсной газоразрядной ксеноновой лампой образцов из стали 45 в воздушной атмосфере при выбранных параметрах процесса приводило к определенному

разогреву поверхности образца, степень которого нами не определялась. Однако этого разогрева недостаточно для появления нитридной фазы. Наблюдается только некоторое изменение параметров тонкой структуры металла, что, по-видимому, свидетельствует о повышении степени кристалличности в поверхностном слое, уменьшении микроискажений и плотности дислокаций. На поверхности ряда образцов фиксируется образование островков кубического оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2. Влияние лазерной обработки образцов стали 45 на число сигналов акустической эмиссии ( $P = 1,0 \text{ Н}$ )

№ образца	$N$		$N_1$		$K = \Delta N/N$	
	обраб.	необраб.	обраб.	необраб.	обраб.	необраб.
1	740	1090	202	380	0,73	0,65
2	1080	1208	328	428	0,71	0,65

Наблюдается некоторое изменение микротвердости, определяемое рабочим напряжением на лампе и величиной нагрузки на индентор (табл. 3). Микротвердость уменьшается с ростом внешнего деформирующего усилия  $P$  на облученной и необлученной поверхностях при  $U_{\text{раб}} = 1600 \text{ В}$ , но при  $U_{\text{раб}} = 1400 \text{ В}$  изменяется сложнее, имея пик при  $P = 0,5 \text{ Н}$ . При этом микротвердость  $H_{\mu}$  облученной поверхности в большинстве случаев выше, чем необлученной, и свидетельствует о том, что облучение приводит к упрочнению поверхности, что особенно четко проявляется при большем значении  $U_{\text{раб}}$ .

Таблица 3. Влияние нагрузки на индентор на микротвердость образцов, облученных лампой при  $U_{\text{раб}} = 1400 \text{ В}$  (числитель) и  $U_{\text{раб}} = 1600 \text{ В}$  (знаменатель)

$P, \text{ Н}$	$H_{\mu}, \text{ МПа}$	
	необлученная	облученная
0,2	2235	2090/2270
0,5	2210	2240/2250
1,0	2050	2210/2190
2,0	1990	1900/2140

Регистрация сигналов АЭ при микроиндентировании показала, что их число на облученной поверхности стало меньше, чем на необлученной. Этот эффект четко прослеживается при всех использованных нагрузках (табл. 4). Видно, что нешлифованная поверхность при всех  $P$  звучит интенсивнее:  $N_1$  и  $N$  больше этих параметров для шлифованной поверхности. Облучение также вызывает уменьшение количества сигналов АЭ, причем чем выше рабочее напряжение лампы, тем значительнее эффект. Одновременно установлено, что величина нагрузки  $P$  на индентор существенно влияет на количество сигналов АЭ, увеличивая их с ростом  $P$ . При этом зарождения трещин вокруг отпечатков индентора не обнаружено.

Таблица 4. Влияние обработки поверхности на сигналы акустической эмиссии при микроиндентировании.

Тип обработки поверхности	$P, \text{ Н}$					
	0,5		1,0		2,0	
	$N_1$	$N$	$N_1$	$N$	$N_1$	$N$
Не шлифована, не облучена	77	540	155	490	2195	4010
Полирована, не облучена	67	440	90	445	2415	2990
Полирована, облучена при $U_{\text{раб}} = 1400 \text{ В}$	40	196	28	250	2090	4040
Полирована, облучена при $U_{\text{раб}} = 1600 \text{ В}$	10	62	56	180	1120	1965

Подобные эффекты, возможно, объясняются повышением дефективности материала (точечных и линейных), вызванной обработкой поверхности (шлифовка, облучение). Точечные дефекты

закрепляют дислокации и они становятся менее подвижными. Последнее сопровождается меньшей вероятностью срывов дислокационных ансамблей и соответственно уменьшением АЭ. Возможно также, что облучение изменяет механизм образования трещин, меняется их тип.

Технологические преимущества азотирования при электролитном нагреве по сравнению с азотированием в печах заключаются в следующем:

1. Продолжительность обработки сокращается в десятки, а то и в сотни раз.
2. Сравнительно легко осуществляется локальное упрочнение изделий. Погружение в электролит заданной поверхности либо перемещение по ней струи спрейера позволяет исключить операции по защите мест, не подлежащих азотированию.
3. Закалка детали осуществляется при выключении напряжения после обработки. При этом паровая оболочка вокруг детали схлопывается и закалка происходит в том же электролите.
4. Анодная поляризация обрабатываемой детали исключает разрушение ее поверхности импульсными дуговыми разрядами, наблюдаемыми при катодной обработке, и снижает ее шероховатость за счет растворения, тем самым ликвидируются концентраторы напряжений.

Особенностью азотирования в электролитной плазме является совмещение процессов внедрения азота в металл и окисления его поверхности кислородом, образующимся при прохождении электрического тока через парогазовую оболочку. В этом случае кислород может глубоко проникать в металл. В результате в диффузионной зоне образуются дисперсные оксидные включения типа  $Fe_2O_3$ , которые совместно с нитридами участвуют в повышении микротвердости диффузионного слоя (табл. 5).

Таблица 5. Микротвердость  $H_u$  (МПа) сталей 40X и 45, азотированных в электролитной плазме ( $T = 750^{\circ}C$ , 5 мин)

Электролит	Охлаждение	Азотированный слой	Основа	
			у границы	диффузионная зона
Сталь 40X				
10/5	В электролите	5500	9250	6450
10/5	там же	4120	6450	6450
Сталь 45				
10/5	На воздухе	9250	2860	2860
11/11	там же	4120	4120	2570
11/11	В электролите	3620	7650	7650

Насыщающим компонентом, по-видимому, в обоих электролитах является аммиак, который непосредственно содержится в электролите 10/5 и образуется в электролите 11/11 в результате взаимодействия ионов  $NH_4^+$  с  $OH^-$ . Разогрев электролита вблизи анода до температуры кипения приводит к испарению аммиака в оболочку, где он диссоциирует на водород и азот, адсорбирующийся на поверхности обрабатываемого образца.

Приблизительные оценки коэффициента диффузии азота при азотировании стали 40X в условиях электролитного нагрева в обоих электролитах показали, что его величина не более чем в несколько раз превосходит данные для печного азотирования, поэтому интенсификацию процесса нельзя объяснить только ускоренной диффузией. Должно быть, основной причиной этого является сравнительно высокая концентрация активного азота, адсорбированного на поверхности образца за счет процессов в оболочке [21]. Наиболее вероятно, что малая толщина оболочки, не превышающая десятки микрометров, способствует локализации реакции распада аммиака по аналогии с азотированием при нагреве токами высокой частоты. Таким образом, кинетика азотирования среднеуглеродистых сталей, а также характер образования фаз зависят от специфических условий транспортировки аммиака при анодном процессе электролитного нагрева.

Характер защитных покрытий, полученных в электролитах 10/5 и 11/11 (охлаждение на воздухе или в электролите), различен до и после снятия оксидной пленки и зависит от режима обработки. После обработки в электролите 10/5 нитридный слой получается сплошным, а в 11/11 – пористым (рис.1).

Результаты рентгенофазового анализа содержатся в табл. 6 – 8. В скобках приведены относительные интенсивности  $I/I_1$  наиболее интенсивных линий соответствующих фаз: I – (110)  $\alpha$ -Fe; II – (111)  $\gamma$ -Fe; III – (111)  $\gamma'$ - $Fe_4N$ ; IV – (101)  $\epsilon$ - $Fe_3N$ ; V – (100)  $\epsilon$ - $Fe_{2.3}N$ ; VI – (200) FeO; VII – (311)

$Fe_3O_4$ ; VIII – (104)  $\alpha-Fe_2O_3$ ; IX – (020)  $\gamma-FeOOH$ . Буквами «п» и «ч» обозначено соответственно полное или частичное (последовательное) удаление оксидного слоя с поверхности образца после обработки, а «н» – отсутствие удаления.

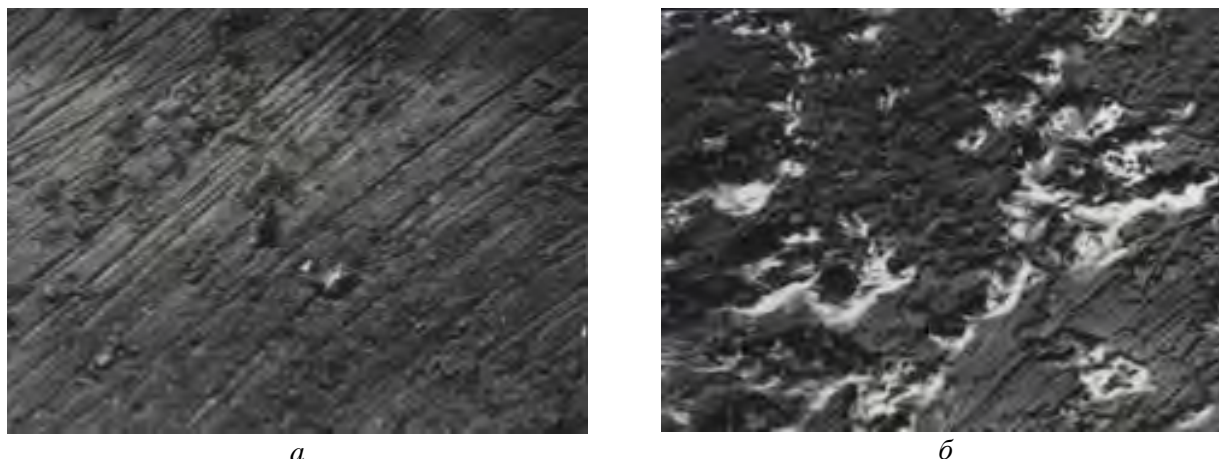


Рис. 1. Морфология поверхности стали 45, азотированной в электролитах 10/5 (а) и 11/11 (б)  $\times 400$

Таблица 6. Фазовый состав поверхностного слоя образцов, азотированных в электролитной плазме и охлажденных в электролите

Электролит	Характеристика поверхности	Фазовый состав
Сталь 45		
–	–	I (100)
10/5	п	IV (100), II (7)
10/5	ч	II (100), VI (94), VII (81), I (21)
10/5	п	IV(100), II(83), I(20), III(5)
10/5	п	IV(100)
10/5	ч	IV(100), VII(19), II(6), VI(3)
10/5	ч	IV(100), VII(23), VI(14)
11/11	п	I(100), II(1)
11/11	н	I(100), VII(3), II(2)
11/11	н	VII(100), I(33), VI(27), VIII(23)
11/11	п	I(100), VI(7)
11/11	н	VII(100), I(95), VI(80), VIII(15), II(6)
11/11	ч	I(100), VI(38), VII(26), VIII(3)
Сталь 40X		
–	–	I (100)
11/11	Светлый участок	I (100), V (74), II(21), III(4)
11/11	Темный участок	I (100), V (52), VIII(35), VII (23), II(10), III(3)
11/11	Участок с ржавчиной	I(100), IX(41), II(4), V(1)
11/11	То же	I(100), IX(4), V(2)
11/11	Участок без ржавчины	I(100), II(9), VI(3), V(2)
11/11	Темный участок	I(100), V(46), VIII(21), II(18), VII(12), III(9)
10/5	ч	I(100), II(6), V(2), VI(2)
10/5	н	II(100), VII(43), I(30), VIII(7), III(2), VI(2)
10/5	н	I(100), VII(95), II(73), VI(19), VIII(11), V(10), III(2)
10/5	н	II(100), I(35), V(12), IX(9), VI(12), VII(2)

Данные таблиц позволяют сделать вывод о том, что в результате азотирования в электролитной среде в поверхностном слое на основном металле (в направлении наружу) формируются три зоны: А – внутреннего азотирования, Б – нитридная, В – оксидная (рис. 2). Фазовый состав защитного конверсионного покрытия (при всех технологических режимах) примерно одинаков. Наиболее протяженная зона – зона внутреннего азотирования (от 240 до 800 мкм в зависимости от состава электролита).



Таблица 7. Фазовый состав поверхностного слоя образцов, азотированных в электролитной плазме и охлажденных на воздухе

Электролит	Характеристика поверхности	Фазовый состав
Сталь 45		
10/5	п	II (100), I (71)
10/5	н	VI (100), VII (89), II (59), I (28), VIII(13)
10/5	н	II(100), I(58), VII(34), VI(25), V(7), VIII(6)
10/5	н	I(100), VII(43), II(32), VI(12), VIII(2)
10/5	н	VII(100), VI(86), VIII(13), I(9), II(3)
10/5	н	II(100), I(51), VII(23), VI(14)
10/5	н	II(100), VII(83), VI(76), I(32), VIII(22)
11/11	н	VII(100), VI(58), VIII(10), I(7)
11/11	п	I(100)
11/11	н	VII(100), VI(77), II(24), I(13), VIII(10)
11/11	ч	VII(100), VI(96), I(40), VIII(16), II(8)
11/11	ч	VII(100), VI(81), I(35), II(6)
11/11	ч	I(100), II(15), VI(6), VII(2)
11/11	н	VII(100), VI(62), VIII(15), I(11)
Сталь 40X		
10/5	ч	II(100), I(10), VII(8)

Таблица 8. Соотношение составляющих кристаллических фаз по зонам в поверхностном слое образцов после обработки в электролитной плазме

Электролит	Зона	Охлаждение	
		в электролите	на воздухе
Сталь 45			
10/5	А	$\gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe} \geq \alpha\text{-Fe}$
	Б	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N} \gg \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (немного, редко)
	В	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
11/11	А	$\alpha\text{-Fe} \gg \gamma\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe} > \gamma\text{-Fe}$
	Б	Нет	Нет
	В	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > FeO > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Сталь 40X			
10/5	А	$\gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe} > \alpha\text{-Fe}$
	Б	$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} > \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	Нет
	В	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-FeOOH}$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
11/11	А	$\alpha\text{-Fe} > \gamma\text{-Fe}$	Нет данных
	Б	$\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} > \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$	
	В	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-FeOOH}$	

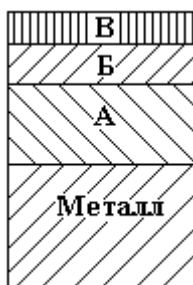


Рис. 2. Схема расположения зон поверхностного слоя образца после электролитного нагрева: А – внутреннего азотирования, Б – нитридная, В – оксидная

Металлографический анализ показывает, что толщина нитридного слоя может достигать 20–40 мкм (рис. 3). Толщина оксидного слоя, установленная послыльным рентгеноструктурным анализом, находится в пределах 5–30 мкм. В зоне внутреннего азотирования в большинстве случаев нахо-

дятся азотистый мартенсит и азотистый аустенит. Количественное соотношение фаз  $\alpha$ -Fe /  $\gamma$ -Fe в диффузионной зоне зависит в основном от состава электролита азотирования и условий охлаждения. Так, после азотирования в электролите 10/5, независимо от способа охлаждения, в зоне внутреннего азотирования  $\gamma$ -Fe-фазы больше, чем  $\alpha$ -Fe-фазы, но по мере углубления в образец начинает преобладать  $\alpha$ -Fe-фаза.



Рис. 3. Структура азотированной стали: а – сталь 45 ( $\times 320$ ): I – нитридный слой ( $\epsilon$ -фаза  $Fe_3N$  и  $\gamma'$ -фаза  $Fe_4N$ ); II – перлитно-ферритная структура; б – сталь 40X ( $\times 500$ ), I – нитридный слой, II – обогащенный нитридами мартенсит

Иное соотношение этих фаз в зоне внутреннего азотирования наблюдается после обработки в электролите 11/11. Чаще всего  $\alpha$ -фазы много больше, чем  $\gamma$ -фазы. При этом благодаря разной степени и скорости растворения в них азота в  $\gamma$ -фазе его содержание в более чем десять раз выше, чем в  $\alpha$ -фазе [22, 23]. Очевидно, после обогащения азотом  $\gamma$ -фаза становится более устойчивой и в значительном количестве сохраняется в диффузионной зоне охлажденного образца. Так, после обработки в электролите 10/5 глубина изменения структуры металла составила  $\sim 0,8$  мм.

Изменение способа охлаждения также влияет на структуру как зоны внутреннего азотирования, так и основного металла и существенно отражается на механических свойствах азотированной стали. Например, при охлаждении в электролите из-за образования азотно-углеродистого мартенсита, возможно упрочненного мелкодисперсными нитридами, твердость на границе основного металла и нитридного слоя значительно возрастает по сравнению со сталью, азотированной в том же электролите, но затем охлажденной на воздухе (табл. 5). Некоторое понижение микротвердости на поверхности образца можно объяснить наличием сплошной оксидной пленки над твердой мартенситной фазой [24].

Различные технологические режимы дают возможность варьировать механические свойства нитридных покрытий и зоны внутреннего азотирования (табл. 5).

Толщина нитридного слоя, полученного при азотировании в электролите 11/11, при изученных технологических режимах меньше, чем в образцах, обработанных в 10/5. Параметры технологического процесса влияют на структуру нитридного слоя, но при их постоянстве в электролите 10/5 этот слой получается более напряженным и хрупким, чем в электролите 11/11, что, по-видимому, связано с более высоким содержанием в нем азота [25, 26]. В свою очередь, нитридный слой, полученный в электролите 11/11, содержит больше трещин и несплошностей из-за более высокой скорости охлаждения, что связано с меньшей устойчивостью парогазовой оболочки в хлоридно-нитратном растворе. В исследуемых образцах нитридная зона включает фазы  $\epsilon$ - $Fe_{2,3}N$ ,  $\epsilon$ - $Fe_3N$  и  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , при этом количественно преобладают  $\epsilon$ - $Fe_{2,3}N$ - и  $\epsilon$ - $Fe_3N$  фазы.

Наружный оксидный слой состоит из оксидов  $FeO$ ,  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  и лепидокрокита  $\gamma$ - $FeOOH$ . Количественное соотношение фаз в этом слое может колебаться и некоторые из указанных фаз могут отсутствовать. При послойном удалении наружного слоя прилегающей к нитридной зоне иногда оказывается  $FeO$ -фаза, что отражает стадийность окислительного процесса при азотировании в электролитной плазме. Для сравнения отметим, что при газовом азотировании в атмосфере, содержащей кислород, химический анализ оксидного слоя обнаруживает лишь смесь фаз  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  [27].

При этом высокие скорости разогрева, насыщения и охлаждения детали в процессе азотирования в электролитной плазме вызывают структурные и термопластические изменения, что приводит не только к изменению механических свойств материала, но и возникновению остаточных напряжений [12]. Так, в обоих электролитах с ростом напряжения на электродах и температуры процесса уве-

личиваются глубина азотированного слоя  $h$ , микротвердость конверсионного покрытия, предел прочности  $\sigma_b$  (табл. 9). Однако при этом наблюдается уменьшение относительного удлинения  $\delta$ , ударной вязкости  $a_n$  и пластичности диффузионного слоя  $\eta$ . Интересно отметить факт более высоких механических свойств деталей, обработанных в электролите 10/5.

Таблица 9. Влияние параметров азотирования в электролитной плазме (5 мин) на механические свойства стали 45

Электролит	$U$ , В	$t$ , °С	$h$ , мм	Микротвердость, МПа	$\sigma_b$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$a_n$ , кгсм/см <sup>2</sup>	$\eta$ , %
10/5	130	650	0,4	5600–6000	73	14	21	85
10/5	140	700	0,8	8000–9000	82	11	12	83
10/5	150	750	1,0	8000–9000	90	10	–	75
11/11	110	650	0,4	5500–6500	74	12	22	80
11/11	120	700	0,8	8500–9500	88	6	13	76

Для всех азотированных в электролитной плазме гладких образцов характерно повышение усталостной прочности по сравнению с нормализованной сталью. Однако степень его зависит от температурных и временных условий процесса [12]. Увеличение длительности насыщения при 650°С снижает эффект упрочнения на ~ 15%, снижается также и микротвердость покрытия. Этот эффект, по-видимому, связан с уменьшением концентрации азота в поверхностном слое. Более высокая температура обработки (750°С), наоборот, способствует увеличению пределов выносливости упрочненных образцов с возрастанием времени насыщения. Так, азотирование в течение 9 мин повышает предел выносливости в 2,1 раза, так же изменяется и твердость. Например, при обработке в течение 3 мин микротвердость упрочненной поверхности стали 35 составляет 8500 МПа (сердцевина – 6100 МПа), для 9 мин – уже 9900 МПа (сердцевина – 7300 МПа).

Положительное влияние азотирования на выносливость валов с концентраторами напряжений (повышение предела выносливости на 70 – 100%) связано с повышением прочности и возникновением остаточных сжимающих напряжений [12]. В зависимости от режимов азотирования величина остаточных напряжений и глубина их распространения существенно изменяются. На поверхности образцов, охлажденных после азотирования на воздухе, возникают остаточные растягивающие напряжения. Применение закалки в электролите после насыщения азотом позволяет резко изменить величину и характер их распределения. В этом случае в упрочненных слоях действуют остаточные сжимающие напряжения, переходящие в растягивающие на глубине ~ 0,3 – 0,35 мм. По абсолютной величине сжимающие напряжения выше при температуре азотирования 650°С, тогда как при 750°С глубина их перехода в растягивающие увеличивается до 0,45–0,6 мм.

Знак и величина остаточных напряжений зависят от особенностей способа охлаждения и определяются взаимодействием структурных и термопластических процессов, связанных с неравномерным разогревом и протеканием фазовых превращений [12]. Возникновение термических напряжений в поверхностных слоях вызвано быстрым разогревом. Внутренние, слабо разогретые слои препятствуют расширению наружного слоя, поэтому в нем появляются термические напряжения, достигающие при температуре насыщения величины предела текучести. После медленного охлаждения на воздухе в поверхностных слоях возникают растягивающие напряжения. При быстром охлаждении в электролите появляются структурные напряжения, связанные с мартенситным превращением. Поверхностные слои стремятся расширить свой объем и в них возникают напряжения сжатия из-за препятствия расширению нижележащих слоев. В процессе дальнейшего охлаждения мартенситное превращение передвигается в более глубокие слои, где образующийся мартенсит уже растягивает наружный слой, и тем самым снижает первоначальные остаточные напряжения сжатия. В зависимости от величины и градиента объемных термических напряжений, противоположных по знаку действия структурным, происходят перераспределение напряжений и сдвиг их максимума в глубину слоя.

Для одновременного замера микротвердости  $H_u$  и сигналов АЭ были использованы плоские образцы из стали 40Х (размер обрабатываемой части 25×10×2 мм), подвергнутые электролитному нагреву в электролитах 10/5 и 11/11, а затем охлаждению в электролите либо на воздухе. Обработка в обоих электролитах влияет на твердость поверхностного слоя стали ( $H_u$ ) и упругие свойства ( $N$  – количество сигналов АЭ). При этом оба параметра в основном возрастают (табл.10). Следует отметить определенную зависимость эффекта от состава электролита: степень возрастания параметров выше

для электролита 11/11 (табл. 11). Согласованное изменение микротвердости и числа сигналов АЭ, возникающих при микроиндентировании (табл. 10), вполне соответствуют известным из литературы [14–20] закономерностям: акустическая эмиссия интенсивнее при деформировании более твердых материалов. Однако данные, полученные при охлаждении на воздухе образца, обработанного в электролите 11/11, противоречат этому выводу:  $H_{ц}$  в этом случае достигает максимальных значений, а число сигналов АЭ, наоборот, является минимальным (табл. 10). Последнее свидетельствует о том, что эффект воздействия при анодном электролитном нагреве определяется не только составом электролита, но и режимом, и способом охлаждения. Режим охлаждения особенно сказывается на эмиссии упругих волн (АЭ), возникающих при индентировании. Различные способы охлаждения после обработки в электролите 11/11 вызывают противоположные изменения числа сигналов АЭ: увеличение значений  $N$  при охлаждении в электролите и их уменьшение при охлаждении на воздухе. Однако  $H_{ц}$  в обоих случаях увеличивается. Изменения, аналогичные  $N$ , испытывают и значения величин  $N_1$  и  $\Delta N$  (табл. 10, 11).

Таблица 10. Влияние обработки стали 40Х в электролитной плазме на микротвердость и число сигналов акустической эмиссии ( $P = 1,0 \text{ Н}$ )

Вид обработки	$H_{ц}$ , МПа				$N$			
	Электролит 10/5		Электролит 11/11		Электролит 10/5		Электролит 11/11	
	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе
	1	2	3	4	5	6	7	8
Обработанный	4460	4590	4730	5900	3960	3660	4240	2130
Необработанный	415				248			

(продолжение таблицы)

$N_1$				$\Delta N$				$K = \Delta N/N$			
Электролит 10/5		Электролит 11/11		Электролит 10/5		Электролит 11/11		Электролит 10/5		Электролит 11/11	
Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в электролите	Охлаждение на воздухе
9	10	11	12					13	14	15	16
3490	3160	3750	1740	47	50	49	39	0,12	0,14	0,11	0,18
207				41				0,17			

Повышение микротвердости поверхностного диффузионного слоя стали качественно согласуется и с данными табл. 5 и 9, полученными на других образцах. Более существенный рост микротвердости после обработки в электролите 11/11 при охлаждении на воздухе (табл. 10, 11), возможно, определяется особенностью распределения азота и стабильностью его положения в этом слое. При медленном охлаждении вероятнее всего формируются более стабильные и более прочные границы зерен нитридного и оксидного слоев<sup>1</sup>, усиливается граничное натяжение между ними. Это увеличивает степень блокировки дислокаций внутри зерен и сопротивление деформированию [28, 29], вызывая упрочнение (рост  $H_{ц}$ ) и значительные упругие напряжения при деформировании, и сопровождается заметной релаксацией последних при разгрузке. Как видно из табл. 10, значение  $K = 0,18$  (электролит 11/11, охлаждение на воздухе) является максимальным по сравнению со значениями этого параметра для других режимов обработки ( $K = 0,11 - 0,14$ ). Этот факт свидетельствует о том, что

<sup>1</sup> Рассматриваются оксидный и нитридный слои диффузионного слоя стали, так как глубина проникновения индентора Виккерса при нагрузке 1,0 Н не превышает 10 мкм, что меньше толщины этих слоев (~ 40 мкм).

при обработке в электролите 11/11 и охлаждение на воздухе диффузионный слой стали приобретает большую упругость и более значительные прочностные свойства по сравнению с другими режимами обработки.

Таблица 11. Относительные изменения микротвердости и сигналов АЭ обработанных образцов к необработанным

$H_{\mu}^{\text{обр}}/H_{\mu}^{\text{необр}}$				$N_{\text{обр}}/N_{\text{необр}}$				$N_1^{\text{обр}}/N_1^{\text{необр}}$				$K_{\text{обр}}/K_{\text{необр}}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1,07	1,11	1,14	1,42	1,6	1,5	1,7	0,86	1,7	1,5	1,8	0,84	0,7	0,8	0,65	1,06

Поверхность металла, модифицированная имплантацией азота, имеет свои особенности. Изменение структурных характеристик различных марок сталей до и после обработки пучком ионов азота представлены в табл. 12. Параметры кристаллической решетки меняются очень мало. Следовательно, имплантация ионов азота затрагивает тонкий поверхностный слой. Видимо, в результате обработки (при данной температуре поверхности образца в условиях вакуума) остаточная плотность атомов азота сосредоточена в тонком поверхностном слое, и основные изменения параметров решетки и внутренних напряжений происходят именно в нем.

Таблица 12. Рентгеноструктурные характеристики сталей до (числитель) и после (знаменатель) ионной имплантации

Марка стали	Параметр решетки, $a$ (Å)	Фаза	Полуширина (220) $K_{\alpha 1}$ – линии (град.)
X17H13M3T	3,5965/3,5971	$\gamma$ -Fe	0,42/0,32
Армко-железо	2,8672/2,8666	$\alpha$ -Fe	0,38/0,36
X25T	2,8723/2,8723	$\alpha$ -Fe	0,59/0,32
40X	2,8672/2,8672	$\alpha$ -Fe	0,30/0,24
1X17H2	2,8742/2,8672	$\alpha$ -Fe	0,56/0,32

После обработки лучше проявляются расщепление  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  и уменьшение полуширины  $K_{\alpha 1}$  (220) линий. Степень изменения этих характеристик определяется условиями облучения, размерами образцов и свойствами материала. Рост упорядочения структуры является результатом отжига в условиях вакуума.

Определение профиля концентрации имплантированных ионов по глубине с помощью вторично-ионной масс-спектропии показало, что ионы имеют гауссовское распределение с максимумом концентрации на глубине 0,1 мкм. В слоях с имплантированным азотом обнаружены различные нитриды (в основном  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ), с появлением которых и связано увеличение сопротивления изнашиванию. Выделяющиеся нитриды закрепляют дислокации как генерируемые во время имплантации, так и возникающие во время последующей работы, упрочняют ферритную фазу.

При этом наблюдается определенное разупрочнение поверхностного слоя:  $H_{\mu}^{\text{облуч}} < H_{\mu}^{\text{необлуч}}$  (табл. 13). Причем степень разупрочнения тем выше, чем ближе измеряемая область образца к поверхности:  $\Delta H_{\mu} = H_{\mu}^{\text{необлуч}} - H_{\mu}^{\text{облуч}}$  больше при  $P = 0,2$  Н, то есть когда индентор проникает на глубину меньшую, чем при  $P = 1$  Н.

Противоположным образом ведет себя АЭ:  $N$ ,  $N_1$  и  $\Delta N$  значительно выше на облученной поверхности. При этом, чем глубже внедряется индентор в образец, тем существеннее различие:  $N_{\text{облуч}} > N_{\text{необлуч}}$  приблизительно в два раза при  $P = 0,2$  Н, но уже в шесть раз при  $P = 1,0$  Н (табл.13).

Таблица 13. Влияние имплантации азотом и величины нагрузки на индентор на значения микротвердости и АЭ стали 1X17H2

Параметр	$P = 0,2$ Н		$P = 1,0$ Н	
	имплантированный	неимплантированный	имплантированный	неимплантированный
$N$	1844	822	6012	1088
$N_1$	1668	780	5527	989
$\Delta N$	176	42	485	99
$K$	0,1	0,05	0,08	0,09
$H_{\mu}$	2410	3050	2240	2340

*Электрохимическое и коррозионное поведение азотированных сталей.* Способ и условия ввода азота определяют не только структуру и механические свойства, но и электрохимическое и коррозионное поведение модифицированной поверхности. Это прежде всего характеризуется сдвигом потенциала коррозии  $\Phi_{кор}$  в положительную сторону и снижением токов анодного растворения во всех электролитах, использованных для изучения электрохимических свойств азотированной стали (рис. 4, 5). Видно, что азотированный слой наименее устойчив в 1%  $H_2SO_4$  (рис. 5, кривые 1' и 3'). Подобно ведет себя и азотированный слой, полученный в печах [25]. Наибольшее различие в электрохимическом поведении азотированных и неазотированных сталей наблюдается в 0,05 М растворе  $Na_2SO_4$  (рис. 4 и 5, кривая 2'). Например, для стали 45  $\Delta\Phi = 0,367$  В плотность токов анодного растворения изменяется на 4 – 5 порядков. Это и обусловило выбор раствора для изучения влияния таких параметров азотирования в электролитной плазме, как состав электролита и условия охлаждения (рис. 6).

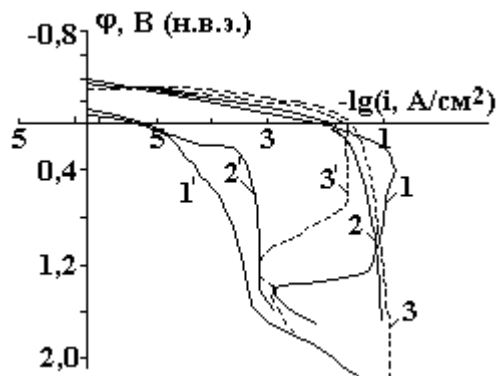


Рис. 4. Поляризационные кривые для азотированной в электролитной плазме стали (со штрихом) и без термообработки (без штриха): 1 и 1' – 0,5 М  $Na_2SO_4$ ; 2 и 2' – 0,05 М  $Na_2SO_4$ ; 3 и 3' – 1%  $H_2SO_4$

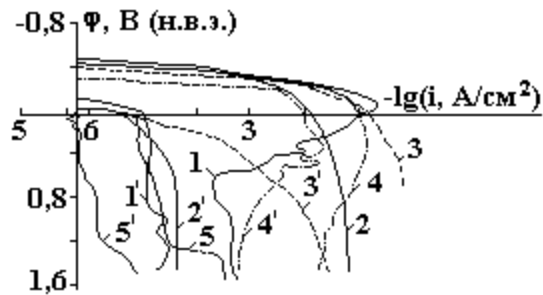


Рис. 5. Поляризационные кривые для азотированной в электролитной среде стали 45 (со штрихом) и без термообработки (без штриха): 1 и 1' – 0,5 М  $Na_2SO_4$ ; 2 и 2' – 0,05 М  $Na_2SO_4$ ; 3 и 3' – 0,1 М  $NaCl$ ; 4 и 4' – 1%  $H_2SO_4$ ; 5 и 5' – боратный буферный раствор с pH 8,4

Видно, что поведение азотированной стали значительно отличается от поведения стали, не подвергнутой химико-термической обработке. При азотировании как в электролите 10/5, так и в 11/11 наиболее благоприятно отражается на защитных свойствах покрытия охлаждение образца на воздухе (рис.6,а, кривые 1 и 3), что обусловлено наличием толстого оксидного слоя. Более положительные значения  $\Phi_{кор}$  и меньшие токи на потенциодинамических кривых сталей, азотированных и охлажденных в электролите 10/5 (кривая 2) по сравнению с 11/11 (кривая 4), обусловлены лучшими защитными свойствами оксидной пленки, сформированной при охлаждении в щелочном электролите. Большая кислотность электролита 11/11 приводит к образованию оксидной пленки с меньшими защитными свойствами.

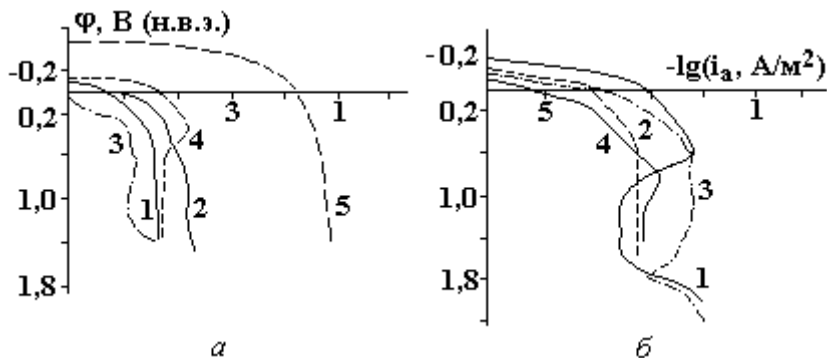


Рис. 6. Поляризационные кривые для стали 45(5), азотированной по технологическим режимам: с оксидной пленкой (а) и после ее удаления (б), при охлаждении на воздухе после обработки в электролитах 10/5 (1) и 11/11 (3) и при охлаждении в электролитах 10/5 (2) и 11/11(4)

При охлаждении на воздухе раскаленная поверхность стали окисляется дополнительно, при этом увеличиваются толщина оксидной пленки и ее защитные свойства. При поляризации такого образца в области положительных потенциалов происходит его пассивация. Лучшие защитные свойства

оксидной пленки, образовавшейся на воздухе после обработки в электролите 11/11 (рис. 6,а, кривая 3), по сравнению с электролитом 10/5 (кривая 1), по-видимому, могут быть объяснены наличием в электролите 11/11 ионов  $\text{NO}_3^-$ , которые сохраняются в порах азотированного слоя и способствуют эффективному окислению азотированной поверхности.

Снятие оксидной пленки (рис.6,б) приводит к увеличению токов анодного растворения во всех случаях. Наибольшую устойчивость при анодной поляризации (токи в активной области от  $-0,2$  до  $+0,4$  В) показывает азотированный слой, полученный при охлаждении в электролите 10/5 (кривая 2), несколько хуже – в 11/11 (кривая 4). Для образцов, обработанных в электролите 11/11 с последующим охлаждением на воздухе (кривая 3), анодные токи значительно выше, и пассивация при положительных потенциалах не наблюдается. Это может быть вызвано большей пористостью азотированного слоя, полученного в электролите 11/11 по сравнению с электролитом 10/5 (рис.1). Большая проницаемость первого объясняется и тем, что толщина его значительно меньше, чем у нитридного слоя, полученного в электролите 10/5. Наиболее низкие анодные токи, соответствующие образцам, азотированным в электролите 10/5 и охлажденным в нем, обусловлены, по-видимому, очень малой пористостью азотированного слоя вследствие дополнительного окисления пор при выдержке в растворе с более высоким рН.

В табл. 14 приведены потенциалы свободной коррозии и плотность тока анодного растворения различно обработанных электродов при потенциале 0,3 В в 0,05М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 20<sup>0</sup>С. Потенциал анодного растворения выбран произвольно (как максимальный), ни один образец при нем не пассивировался. При удалении оксидной пленки  $\phi_{\text{кор}}$  становится отрицательнее, а плотность тока анодного растворения увеличивается. Характернее всего это видно на стали 45, азотированной в электролите 11/11, а также в электролите 10/5, при охлаждении на воздухе. Можно отметить и защитную роль нитридных слоев, особенно полученных в электролите 10/5 (охлаждение в растворе).

Таблица 14. Влияние условий азотирования стали 45 и состояния поверхности образцов на потенциал коррозии  $\phi_{\text{кор}}$  и плотности тока при потенциале 0,3 В (н.в.э.)

Охлаждение	Оксидная пленка	$\phi_{\text{кор}}$ , В	$i_a$ , А/м <sup>2</sup>
Электролит 10/5			
Воздух	Есть	- 0,075	0,21
То же	Нет	- 0,315	35,0
Электролит	Есть	0,000	0,48
То же	Нет	- 0,095	1,80
Электролит 11/11			
Воздух	Есть	+0,130	0,12
То же	Нет	-0,190	23,0
Электролит	Есть	-0,130	1,35
То же	Нет	-0,170	2,40
Без обработки		-0,420	330,0

Выводы по результатам исследования потенциодинамических зависимостей азотированной стали 45 подтверждены потенциостатическими изменениями тока во времени при  $\phi = 0,3$  В (рис.7). Это подтверждено и весовым определением скорости растворения. Преимущества защитных свойств теряются с увеличением потенциостатической выдержки в области активного растворения.

Потенциал коррозии стали с имплантированным азотом в 1% растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис.8,а) почти на 0,15 В положительнее, чем необработанной, а предельный ток анодного растворения ниже примерно на три порядка величины. Азотирование в электролитной плазме снижает ток растворения примерно в десять раз слабее, а потенциал коррозии повышает на 50 – 70 мВ. Сталь, азотированная в струе азота, демонстрирует практически ту же поляризационную кривую, что и обработанная в электролитной плазме с последующим снятием оксидной пленки (хотя следы оксидов в первом случае на рентгенограммах заметны).

В 0,5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 8, б) потенциал коррозии стали 40Х с имплантированным азотом положительнее, чем у необработанной, почти на 0,35 В, а у азотированной в электролите – всего на 0,20 В. Соответственно предельный ток анодного растворения ниже, чем у необработанной стали в первом случае, на три порядка величины, во втором – на два с небольшим. Сталь, азотированная в струе азота, занимает промежуточное положение между двумя состояниями стали, азотированной в

электролитной плазме: с оксидной пленкой и без нее. Подобная же картина наблюдается и в растворе 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 8, в).

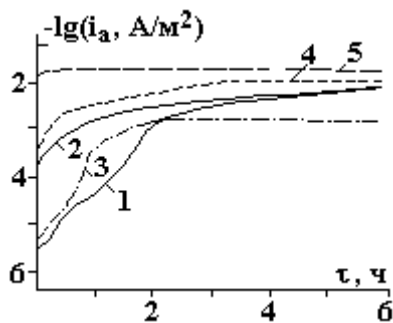


Рис. 7. Характер изменения тока во времени в потенциостатических условиях в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при  $\varphi = 0,3$  В для стали 45. Обозначения те же, что и на рис.6

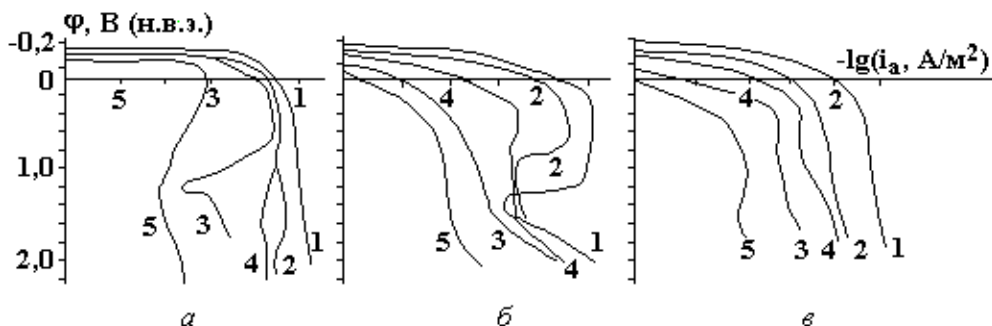


Рис. 8. Поляризационные кривые стали 40X неазотированной (1) и азотированной (2–5). Способ азотирования: 2– в электролитной среде с последующим удалением оксидов, 3– то же без зачистки, 4– в струе азота, 5– ионной имплантацией

При коррозионных испытаниях в 0,05 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выяснилось (табл. 15), что неазотированная сталь покрыта сплошным равномерным слоем продуктов коррозии темно-коричневого и коричневого цвета. На азотированных образцах коррозии подвергается только металл в порах. Коррозия неравномерная – в виде точек и пятен, в то время как остальная поверхность остается без изменений (рис. 9).

Таблица 15. Площадь коррозионных поражений (%) на образцах из сталей 45 и 40X после испытаний в 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при T = 20°C

Электролит	Технологический режим	Продолжительность испытаний, ч			
		8	24	48	96
10/5	Охлаждение на воздухе	8	14	16	21
11/11	Охлаждение на воздухе	7	11	14	17
	Без азотирования	93	98	100	100



Рис. 9. Морфология поверхности стали 45 после коррозии в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 96 часов: неазотированной (а) и азотированной в электролите 10/5 (б) x 700

При коррозионных испытаниях в растворе 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> скорость коррозии стали, азотированной в электролите (без зачистки оксидной пленки), втрое меньше, чем у необработанной. Преимущества стали с имплантированным азотом еще больше (рис. 10). Сталь, азотированная в струе



азота, практически эквивалентна азотированной в электролите, с которой удалена оксидная пленка. Коррозионное поведение первой из них определяется, очевидно, неравномерностью обработки, а коррозионные повреждения прежде всего проявляются в местах отпуска, где микротвердость и содержание нитридов ниже.

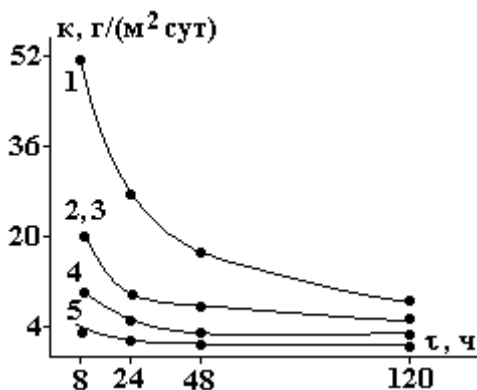


Рис. 10. Скорость коррозии стали 40X в 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 – без обработки, 2 – азотирование в струе азота, 3 – в электролитной плазме с зачисткой, 4 – то же без зачистки, 5 – с имплантированным азотом

Скорость коррозии всех образцов максимальна в первые часы испытаний, а затем падает до стационарной. Наименьшая высота максимума, а соответственно и наименьший спад в случае стали с имплантированным азотом свидетельствует о ее наиболее однородной поверхности.

О вкладе оксидной пленки в защитные свойства полученного конверсионного покрытия свидетельствуют результаты анализа коррозионных сред на содержание в них ионов аммония, образующихся при растворении нитридов железа при коррозионных испытаниях образцов азотированной стали 45 в 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 11). Фоном служил 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии 0,2 M раствора K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> и 5% раствора формальдегида. Железо (III) на этом фоне восстанавливается при φ<sub>n</sub> = -0,33 В (относительно Hg – дно), пик продукта взаимодействия ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> с формальдегидом регистрировали при φ<sub>n</sub> = -1,1 В (относительно Hg – дно) (рис. 12). Пропорциональные зависимости величин токов восстановления метиленимина от концентрации NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в пределах 2,5·10<sup>-5</sup> – 1·10<sup>-3</sup> M и железа от его концентрации в пределах 1·10<sup>-6</sup> – 1·10<sup>-4</sup> M использовали для их одновременного определения в коррозионных средах. Проведена метрологическая оценка полярографического определения ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в модельных растворах (табл. 16).

Из данных рис.11 видно, что разрушение азотированного слоя лимитируется наличием на его поверхности оксидной пленки. Если пленка присутствует (кривые 2, 3), то концентрация NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в растворе невелика и остается примерно постоянной в течение всего времени экспонирования. При удалении пленки (кривая 1) скорость растворения нитридов становится выше и наблюдается меньшее торможение их растворения во времени по сравнению с азотированными сталями с оксидными пленками, что свидетельствует о растворении нитридов через поры оксидной пленки.

Таблица 16. Метрологическая характеристика полярографического определения ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в модельных растворах.

Взято с·10 <sup>4</sup> , M	Найдено $\bar{X}$ ·10 <sup>4</sup> , M	N	S·10 <sup>4</sup>	Sr	( $\bar{X} \pm \delta$ )·10 <sup>4</sup>
Для ионов NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>					
5,7	5,69	4	0,265	0,047	5,69±0,42
3,4	3,34	3	0,091	0,027	3,34±0,23
Для ионов Fe <sup>3+</sup>					
2,4	2,37	5	0,027	0,011	2,37±0,03
0,96	0,98	5	0,019	0,019	0,98±0,02

Азотированные стали более стойкие при испытании в эксикаторе над 3% раствором NaCl. При этом у азотированной стали независимо от наличия оксидной пленки коррозионных потерь не наблюдалось (10 баллов по шкале ГОСТ 13819-69), тогда как скорость коррозии неазотированных сталей 40X и 45 составляет ~ 0,197 г/м<sup>2</sup>·сутки (6 баллов).

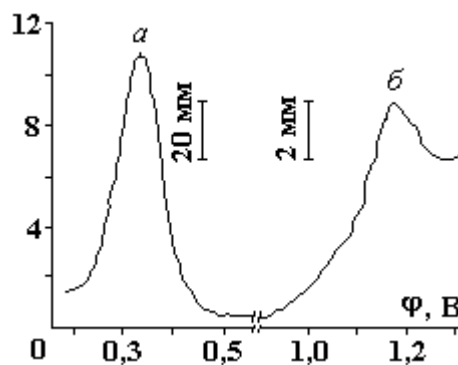
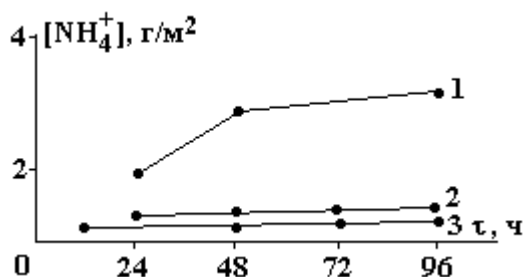


Рис. 11. Влияние продолжительности коррозионных испытаний на содержание  $\text{NH}_4^+$  в коррозионной среде. Сталь 45 азотированная ( $T = 750^\circ\text{C}$ , 5 мин) в электролите: 10/5, охлаждение на воздухе после снятия оксидной пленки (1) и без снятия (3); 11/11, охлаждение на воздухе (2)

Рис. 12. Полярограмма переменного тока коррозионной среды, полученной после испытания азотированной стали 45 (а – пик аммония,  $M = 10$  мВ/см; б – пик железа,  $M = 100$  мВ/см)

**Экспресс-способы оценки коррозионной стойкости покрытий.** Одновременно нами разработаны простые, быстрые и надежные способы оценки коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей с защитными нитридными покрытиями в нейтральных средах и атмосферных условиях [30, 31]. При этом учитывалось, что для определения стойкости металлов и сплавов ранее широко использовались ускоренные методы коррозионных испытаний [32], которые однако трудоемки, сравнительно продолжительны и не позволяют контролировать качество защитных покрытий. Измерения с применением более экспрессных электрохимических способов [33, 34], предназначенные для определения стойкости нержавеющей сталей к межкристаллитной, питтинговой коррозии, проводили в сильноагрессивных кислых средах, которые нельзя использовать для оценки защитных свойств покрытий, получаемых на сталях при химико-термической обработке.

Для достижения поставленной цели нами осуществлено одновременное проведение электрохимических измерений и коррозионных испытаний образцов из одной и той же стали и подвергнутых одному виду химико-термической обработки. Сопоставление полученных значений скорости коррозии и результатов электрохимических исследований позволило выбрать основные критерии коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей с защитными нитридными покрытиями при электрохимических измерениях.

Коррозионные испытания проводили по вышеуказанной методике, однако потенциодинамические поляризационные кривые снимали при скорости 10 – 15 В/ч, поскольку этот интервал скоростей обеспечивал экспрессность проведения анализа при хорошей воспроизводимости результатов. Образцы из сталей 40X и 45 без химико-термической обработки подвергали азотированию методом электролитного нагрева в растворе 10/5 при температуре  $750^\circ\text{C}$  и продолжительности 5 мин. Охлаждение образцов проводили не вынимая образец (отключением напряжения на ячейке), в электролите (температура  $30^\circ\text{C}$ ), где осуществлялось азотирование.

Коррозионные испытания и электрохимические исследования проводили в растворах сульфата натрия концентрацией 0,05 – 0,5 М. Ее нижний предел определяется необходимой электропроводностью раствора, ниже которой значительно возрастает время выдержки образцов в электролите, снижается точность метода. Верхний порог концентрации обусловлен выпадением кристаллов сульфата натрия, что может неблагоприятно сказаться на точности измерений.

1. *Способ определения коррозионной стойкости среднеуглеродистых сталей и защитных нитридных покрытий по [30].* В стеклянную электрохимическую ячейку с хлорид-серебряным электродом (х.с.э.) сравнения без разделения катодного и анодного пространств заливали 0,5 М (или 0,05 М) раствор сульфата натрия. В него погружали стальные образцы и высокоомным вольтметром измеряли потенциал коррозии при времени выдержки в электролите от 2 до 5 мин (рис.13,а). Затем образцы оставляли в растворе в течение 120 ч в состоянии полного погружения, периодически повторяя измерение потенциала коррозии и отбирая образцы для определения скорости коррозии (табл. 17).

Как видно, самая высокая скорость коррозии соответствует наиболее отрицательному потенциалу, так что для определения защитной способности покрытия достаточно измерить потенциал

коррозии относительно х.с.э. в растворе сульфата натрия концентрацией от 0,05 до 0,5 М. Если  $\varphi_{кор}$  отрицательнее  $-0,50$  В, то покрытие неудовлетворительно, если же  $\varphi_{кор}$  положительнее  $-0,35$  В, то защитные свойства покрытия в 0,05 до 0,5 М растворах сульфата натрия достаточны.

Таблица 17. Потенциал коррозии  $\varphi_{кор}$  и скорость коррозии  $k$  образцов из сталей 40Х и 45 без покрытий (б) и азотированных (а). Продолжительность испытаний 120 ч,  $T = 20^{\circ}\text{C}$

Сталь	Концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , М	Время выдержки, мин	$\varphi_{кор}$ , В (х.с.э.)	$k$ , $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$
40Х(а)	0,05	2	- 0,179	3,2
	0,05	5	- 0,240	3,2
40Х(б)	0,05	2	- 0,597	17,8
	0,05	5	- 0,598	17,8
45(а)	0,05	2	- 0,273	3,35
	0,05	5	- 0,276	3,35
45(б)	0,05	2	- 0,610	15,45
	0,05	5	- 0,643	15,45
40Х(а)	0,5	2	- 0,290	4,2
	0,5	5	- 0,315	4,2
40Х(б)	0,5	2	- 0,580	39,7
	0,5	5	- 0,583	39,7
45(а)	0,5	2	- 0,295	5,67
	0,5	5	- 0,297	5,67
45(б)	0,5	2	- 0,650	68,0
	0,5	5	- 0,655	68,0

В целях экономии материалов и времени наиболее удобно использовать 0,05 М раствор при времени измерения потенциала 2 мин.

2. Способ определения коррозионной стойкости защитных покрытий по [31]. В электрохимическую ячейку, описанную в предыдущем способе, но со вспомогательным платиновым электродом, заливали 0,05 М раствор сульфата натрия (рис. 13, б). В нее погружали образцы из среднеуглеродистой стали, прошедшей химико-термическую обработку, и снимали их анодную потенциодинамическую кривую (14,4 В/ч) от  $\varphi_{кор}$  до 1,0 В; для этого участка характерна независимость плотности тока от потенциала, а указанные точки являются граничными. Выбор критерия защитных свойств покрытий, полученных при азотировании, осуществляли, сравнивая плотность анодного тока  $i_a$  со средней скоростью за 24 часа коррозии таких же образцов при полном погружении в 0,05 М раствор сульфата натрия при  $20^{\circ}\text{C}$  (табл. 18).

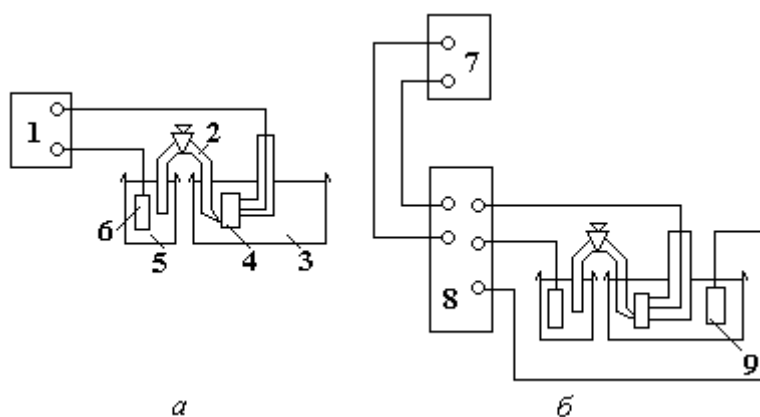


Рис. 13. Схемы измерения потенциала коррозии (а) и снятия анодных поляризационных кривых (б): 1 – высокоомный вольтметр; 2 – электролитический ключ; 3 – электрохимическая ячейка с раствором электролита; 4 – исследуемый электрод; 5 – стакан с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ ; 6 – электрод сравнения; 7 – регистрирующий прибор; 8 – потенциостат; 9 – вспомогательный электрод (Pt)

Как видно, наиболее высокая скорость коррозии соответствует значениям плотности анодного тока, лежащим в пределах  $10 \text{ А}/\text{м}^2$  и выше. Аналогичные результаты получены и в 0,5 М растворе сульфата натрия.

Таблица 18. Плотность анодного тока  $i_a$  и скорость коррозии  $k$  образцов из сталей 40X и 45, азотированных (а) и необработанных (б). Продолжительность испытаний 120 ч,  $T = 20^\circ\text{C}$

Образец	$i_a$ , А/м <sup>2</sup>	$k$ , г/м <sup>2</sup> ·ч
40X(а)	0,37	3,2
40X(б)	340	17,8
45(а)	2,8	3,35
45(б)	340	15,45

Из исследований следует, что для определения защитных свойств покрытия, полученного при азотировании, достаточно снять анодную потенциодинамическую кривую в 0,05 – 0,5 М растворе сульфата натрия от  $\varphi_{\text{кор}}$  до  $\varphi = 1,0$  В. Если плотность тока при  $\varphi = +0,1$  В составляет 1 – 0,1 А/м<sup>2</sup>, то покрытие обладает хорошими защитными свойствами. При плотности тока  $\geq 10$  А/м<sup>2</sup> покрытие плохо защищает металл от коррозии.

#### Выводы

Поверхностное обогащение азотом среднеуглеродистых сталей, независимо от способа введения азота, повышает их пассивируемость в нейтральных средах и коррозионную стойкость в условиях, близких к атмосферным. Особенно эффективно введение азота методами ионной имплантации и электролитного нагрева, обеспечивающими наибольшую однородность слоя, обогащенного нитридами.

При этом существенное повышение выносливости валов с различными концентраторами напряжений и ряд других вышеуказанных преимуществ позволяет использовать азотирование при анодном электролитном нагреве для упрочнения деталей машин и инструментов.

А разработанные экспресс-методы дают возможность быстро (за 10–20 мин) и эффективно оценить коррозионную стойкость азотированных среднеуглеродистых сталей. Эти способы можно рекомендовать для оценки защитной способности нитридных покрытий; по [30] – непосредственно в производственных условиях для контроля химико-термического процесса получения защитных покрытий; способ по [31] – для ускоренных лабораторных испытаний защитных покрытий в нейтральных средах. Кроме того, эти методы можно использовать для контроля качества азотированных покрытий среднеуглеродистых сталей, находящихся в процессе эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Узлов А.А., Гребенников В.А., Панаев В.Г. и др. Особенности лазерного упрочнения металлов в струе азота // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 2. С. 3–6.
2. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Париутин В.В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в электролитной плазме // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 408–411.
3. Ревенко В.Г., Париутин В.В., Чернова Г.П. и др. Влияние азотирования при электролитном нагреве на электрохимическое и коррозионное поведение стали 45 // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 56–59.
4. Ревенко В.Г., Чернова Г.П., Париутин В.В. и др. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 204–210.
5. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. № 5. С.12–16.
6. Париутин В.В., Пышкин С.Л. Исследование свойств модифицированной поверхности стали // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 3. С. 276–281.
7. Ионная имплантация / Под ред. Дж.К. Хирвонена: Пер. с англ. М., 1985.
8. Рассел Х., Руге И. Ионная имплантация. М., 1983.
9. Bereza V.V., Parshutin V.V., Bonora P.L. et al. Electrochemical and corrosion behaviour of Armco iron and a number of chromium steels, implanted with nitrogen ions // International Conference on surface Modification of Metals by Ion Beams. Riva del Garda. Italy. 12–16 september 1988. University of Trento, 1988. P. 131–134.

10. Байрамов А.Х. Ионное легирование и коррозия металлов // Итоги науки и техники. Сер. кор. и защита от кор. М., 1983. Т. 9. С. 139–172.
11. Ясногородский И.З. Электролитный нагрев металлов // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. Л., 1971. С. 117–168.
12. Игнатков Д. А., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. и др. Повышение усталостной прочности деталей азотированием в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 65–68.
13. Александров В.Н., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. и др. Физико-механические свойства стали 45, азотированной в электролитной плазме // Электронная обработка материалов. 1982. № 2. С. 17–18.
14. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986.
15. Milman Yu.V., Goncharuc V.A., Danilov V.A. The study of ceramic mechanical properties by acoustic emission method // Ceramics. 1994. V.45. Polish Ceramic Bulletin. V. 7. P. 197–211.
16. Олих Я.М. Акустическая эмиссия в халькогенидном стекле // ФТТ. 1998. Т.40. № 9. С. 1623–1626.
17. Zhitaru R., Rahvalov V. Influence of the stress of pradeformed InP crystals on acoustic emission under microindentation // Proceedings of SPIE Sixth Symposium on Optoelectronics. 1999. V. 4068. P. 65–71.
18. Fanikella B.V., Stottergoud Ronald O. Acoustic emission in failure process under indentation // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N. 6. P. 1698–1702.
19. Мурашинов К.Л., Глазов А.Л. Теоретическое и экспериментальное исследование фотоакустического и электронно-акустического эффектов в твердых телах с внутренними напряжениями // ЖЭТФ. 2000. Т. 70. № 8. С. 69–76.
20. Kwang Yul Kim, Wolfgang Sachse. Characteristics of acoustic emission signals of Hertzian and unloading cracks in glass // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N. 8. P. 2847–2856.
21. Белкин П.Н., Бурбелко А.А., Пасинковский Е.А. и др. Кинетика азотирования технического железа и стали 40Х в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1984. № 2. С. 68–70.
22. Лахтин Ю.М. Физические основы процесса азотирования. М., 1958.
23. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.М., Козина Л.Н. Азот в металлах. М., 1976.
24. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Поверхностная твердость сталей, азотированных в условиях электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1986. № 4. С. 27–29.
25. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М., 1976.
26. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. М., 1982.
27. Fujii Shin, Fushimi Shingi, Hashimoto Masachi. Анализ поверхности термостойкой стали, подвергнутой оксизазотированию // J. Jap. Soc. Heat. Treat. 1982. V. 22. N. 2. P. 105.
28. Копань В.С., Рево С.Л. Закономерности формирования структуры и свойства сверхмелкозернистых материалов // Физика прочности и пластичности металлов и сплавов: Тез. докл. XII Всесоюз. конф. Куйбышев, 1989. С. 241.
29. Перевезенцев В.Н., Щербань М.Ю., Власов В.П. Влияние типа границ и условий предварительной деформации на ориентацию зерен, зарождающихся при отжиге // Там же. С. 263.
30. А.с. СССР № 1185188. МКИ<sup>4</sup> G 01N17/00. Способ определения коррозионной стойкости сталей / Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Береза В.В. и др. Заявлено 16.03.84; опубликовано 15.10.85. Бюл. № 38.
31. А.с. СССР №1241107. МКИ<sup>4</sup> G 01N17/00. Способ определения коррозионной стойкости азотированных среднеуглеродистых сталей / Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Ревенко В.Г. и др. Заявлено 29.05.84; опубликовано 30.06.86. Бюл. № 24.
32. Тодт Ф. Коррозия и защита металлов от коррозии. Л., 1967.
33. А.с. СССР № 655940. МКИ<sup>2</sup> G 01N17/00. Способ определения склонности нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии / Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Руттен М.Я. Заявлено 16.08.76; опубликовано 05.04.79. Бюл. № 13.
34. А.с. СССР №694796. МКИ<sup>2</sup> G 01N17/00. Способ определения коррозионной стойкости нержавеющей сталей / Фрейман Л.И., Харитонова Л.Я. и др. Заявлено 08.06.76; опубликовано 30.10.79. Бюл. № 40.

Поступила 05.12.03

### Summary

The influence of the nitrogen treatment under the laser action in nitrogen flow, under xenon lamp irradiation in the air medium, in electrolytic plasma or at ion implantation on mechanical, electrochemical as well as corrosion properties of the treated steel surface is considered.

It is shown that the enrichment of the surface layers by nitrogen independently on the way of the nitrogen doping promotes to an increase of the microhardness as well as to the passivation in neutral media of the steels having a moderate carbon concentration. It has been noticed that the treatment leads to a considerable increase of the corrosion resistance.

Corrosion resistivity of the surface layers turns to be considerable more for the nitrogen implanted steel comparing with the steels nitrided both in the electrolytic plasma or the nitrogen flow. Obviously, the latter is a consequence of the uniform nitrogen distribution along the surface provided by the ion implantation.

Substantial increase of the corrosion resistance allows to use nitriding in anode electrolytic heating for hardening of machine parts and tools.

The developed express methods allow to estimate the corrosion resistance of nitrided steels fast and effectively.

---

А.И. Григорьев, С.О. Ширяева, Д.Ф. Белоножко, А.В. Климов

## **О ФОРМЕ “КОНУСА ТЕЙЛОРА” И ХАРАКТЕРНОМ ВРЕМЕНИ ЕГО РОСТА**

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

Исследование физических закономерностей реализации неустойчивости заряженной плоской поверхности жидкости представляет интерес в связи с многочисленными академическими, техническими и технологическими приложениями [1, 2]. Однако несмотря на значительный интерес к этому феномену до сих пор не изучен физический механизм формирования “конусов Тейлора” – выступов на заряженной поверхности жидкости, образующихся на нелинейной стадии реализации ее неустойчивости, с вершин которых идет сброс избыточного заряда путем эмиссии высокодисперсных сильно заряженных капелек [1–4]. Качественная модель формирования таких выступов предложена еще в [5]. В [6] предпринята попытка их численного расчета, мало что давшая для понимания феномена. Но до сих пор никто не пытался построить “конус Тейлора” в рамках представлений о нелинейной эволюции мод капиллярных волн на неустойчивой по отношению к поверхностному заряду плоской поверхности жидкости и оценить характерное время его формирования. Этому вопросу и посвящено настоящее рассмотрение, проведенное по схеме, использовавшейся ранее при анализе нелинейных стадий развития сильно заряженной [7, 8] и незаряженной капелек в однородном внешнем электростатическом поле большой величины [9].

Пусть идеальная несжимаемая электропроводная жидкость с плотностью  $\rho$  заполняет в поле тяжести  $\vec{g} \parallel -\vec{n}_z$  полупространство  $z \leq 0$  в декартовой системе координат ( $\vec{n}_z$  – орт оси  $z$ ), а ее невозмущенная волновым движением равновесная плоская поверхность (совпадающая с плоскостью  $XOY$ ) подвержена действию сил поверхностного натяжения с коэффициентом  $\gamma$  и несет однородно распределенный электрический заряд плотностью  $\sigma$ . Капиллярное волновое движение в жидкости, генерируемое уже тепловым движением ее молекул, будет приводить к деформации равновесной плоской свободной поверхности. При достаточно большой поверхностной плотности электрического заряда некоторые из тепловых капиллярных волн могут стать неустойчивыми и их амплитуды будут увеличиваться со временем.

В рамках линейной модели [10, 11] критические условия реализации неустойчивости такой поверхности определяются условием прохождения через ноль квадрата частоты виртуальной волны и условием обращения в ноль производной от частоты по волновому числу (условие экстремальности инкремента неустойчивости для данного волнового числа) имеют вид

$$W_* = \alpha k_* + (\alpha k_*)^{-1} = 2; \quad k_* = \alpha^{-1}. \quad (1)$$

где  $W$  – безразмерный параметр Тонкса–Френкеля, характеризующий устойчивость свободной поверхности жидкости по отношению к поверхностному заряду:  $W = 4\pi\sigma^2 / \sqrt{\rho g \gamma}$ ;  $k$  – волновое число;  $\alpha$  – капиллярная постоянная жидкости:  $\alpha = \sqrt{\gamma / \rho g}$ .

Если при имеющемся на поверхности жидкости электрическом заряде величина параметра Тонкса–Френкеля будет больше, чем необходимо для реализации неустойчивости волны с  $k_* = \alpha^{-1}$ , то есть выполнится условие  $W > 2$ , то максимальным инкрементом неустойчивости будет обладать волна с волновым числом, определяющимся соотношением [10, 11]:

$$k_* = \left( W + \sqrt{W^2 - 3} \right) / (3 \cdot \alpha). \quad (1a)$$

Если задаться вопросом о расчете профиля нелинейной капиллярно-гравитационной волны, бегущей по плоской заряженной поверхности жидкости, то решая такую задачу в третьем порядке малости по амплитуде волны (считающейся малой по сравнению с капиллярной постоянной жидкости), можно найти профиль капиллярно-гравитационной волны в виде [12]

$$\begin{aligned}\xi &= a \cdot \cos \left[ k \cdot x - (\omega + a^2 \cdot \delta_2) \cdot t \right] + a^2 \cdot X_{22} \cdot \cos [2k \cdot x - 2\omega \cdot t] + \\ &\quad + a^3 \cdot X_{33} \cdot \cos [3kx - 3\omega \cdot t]; \\ \omega^2 &= kg(1 + \alpha^2 k^2 - \alpha kW); \\ \delta_2 &= \frac{gk^3(16\alpha^2 k^2 W^2 - 16\alpha^3 k^3 W + 2\alpha^4 k^4 - 16\alpha kW + \alpha^2 k^2 + 8)}{16\omega(1 - 2\alpha^2 k^2)}; \\ X_{22} &= \frac{k(1 + \alpha^2 k^2 - 2\alpha kW)}{2(1 - 2\alpha^2 k^2)}; \\ X_{33} &= \frac{k^2(6 - 32\alpha kW + 21\alpha^2 k^2 + 32\alpha^2 k^2 W^2 - 32\alpha^3 k^3 W + 6\alpha^4 k^4)}{16(1 - 2\alpha^2 k^2)(1 - 3\alpha^2 k^2)}.\end{aligned}\tag{2}$$

Наличие нелинейной поправки к частоте в третьем порядке по амплитуде волны (по малому параметру  $\varepsilon \equiv (a_0/\alpha)$  – отношению амплитуды волны  $a_0$  к капиллярной постоянной  $\alpha$  приводит к появлению зависимости критической величины параметра  $W$  от амплитуды волны  $a_0$  (от малого параметра  $\varepsilon$ ) [12]:

$$W_* \approx 2 - \beta \cdot \varepsilon^2 \equiv 2 - \beta \cdot (a_0/\alpha)^2; \quad \beta = 11/8.\tag{3}$$

Проследим эволюцию во времени капиллярно-гравитационной волны с  $k_* = \alpha^{-1}$ , потерявшей устойчивость при выполнении условия (1), то есть при  $W = W_* = 2$ , принимая во внимание то обстоятельство, что с ростом амплитуды волны критическое значение параметра  $W_*$  согласно (3) снижается, и пренебрегая на этом этапе зависимостью длины наиболее неустойчивой моды  $k_*$  от величины напряженности электрического поля у его поверхности.

Невозмущенная капиллярным волновым движением равновесная в поле силы тяжести и электростатических сил плоская заряженная поверхность жидкости при  $W = 2$  устойчива. Ее неустойчивость проявится, если на плоской поверхности жидкости появится виртуальная волна как угодно малой амплитуды  $a_0$ . В таком случае существующее значение параметра Тонкса–Френкеля  $W = 2$  согласно (3) для волны станет закритическим и согласно теории [5, 7–10] амплитуда этой волны начнет нарастать во времени по экспоненциальному закону  $a(t) = a_0 \cdot \exp(\chi \cdot t)$  с инкрементом  $\chi$ , пропорциональным корню квадратному из разности между существующим значением  $W = 2$  и критическим для виртуальной волны, определяемым по соотношению (3), то есть

$$\chi = (a_0/\alpha) \sqrt{(\beta \cdot g/\alpha)}.\tag{4}$$

Такой экспоненциальный рост с инкрементом, пропорциональным начальной амплитуде, будет обеспечен волне лишь на коротком интервале времени: пока прирост начальной амплитуды  $\Delta a$  не выйдет за пределы условия  $\Delta a \ll a_0$ . Затем в выражении для инкремента (4) следует заменить  $a_0$  на  $a_0 + \Delta a$  и рассмотреть экспоненциальный рост амплитуды на следующем коротком интервале времени и т.д. В итоге (детальные рассуждения вывода можно найти в работах [7–9], посвященных исследованию временной эволюции капель, неустойчивых по отношению к собственному либо поляризованному зарядам) для отыскания амплитуды неустойчивой волны получим нелинейное интегральное уравнение

$$a(t) = a_0 \cdot \exp \left( \int_0^t \frac{a(t)}{\alpha} \sqrt{\beta \frac{g}{\alpha}} \cdot dt \right),$$



решение которого имеет вид

$$a(t) = \frac{a_0}{1 - (a_0/\alpha)\sqrt{\beta \cdot g/\alpha} \cdot t} \equiv \frac{a_0}{1 - \chi \cdot t} . \quad (5)$$

Из (5) несложно видеть, что характерное время реализации неустойчивости  $t_*$ , определяемое как характерное время неограниченного приближения к нулю знаменателя (5), полностью характеризуется инкрементом неустойчивости в начальный момент реализации неустойчивости  $t_* = \chi^{-1}$ , хотя весь процесс является существенно нелинейным. Отметим только, что смысл  $\chi$  в рассмотренном нелинейном росте амплитуды неустойчивой волны со временем и в экспоненциальном росте, характерном для линейной теории, различен: в линейной теории за время  $\chi^{-1}$  амплитуда волны увеличивается в  $\approx 2,73$  раза, а в рассмотренном нелинейном процессе за то же время амплитуда достигает бесконечно больших значений. То, что закон нарастания амплитуды волны со временем (5) обеспечивает большую скорость роста по сравнению с экспоненциальным, легко увидеть, раскладывая (5) и  $\exp(\chi t)$  при  $\chi t \ll 1$  по степеням  $\chi t$  и сравнивая их между собой.

Минимально возможное значение  $a_0$  определяется амплитудой капиллярных волн, порождаемых тепловым движением молекул жидкости  $a_0 \approx \sqrt{\kappa T/\gamma}$  ( $\kappa$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура жидкости). Амплитуда таких волн для подавляющего большинства реальных жидкостей при разумных (в смысле возможности существования жидкости) температурах будет иметь величину около половины ангстрема и, следовательно, характерное время развития неустойчивости будет весьма большим. Так, при  $a_0 = 10^{-8} \text{ м}$  характерное время реализации неустойчивости  $t_*$ , например, для заряженной поверхности воды, граничащей с вакуумом, приближается к восьми часам. С ростом начальной амплитуды  $a_0$  характерное время  $t_*$  уменьшается  $\sim a_0^{-1}$  и уже при  $a_0 \approx 10^{-3} \text{ м}$  измеряется единицами секунд. В итоге отмечаем, что для получения в экспериментах при  $W = W_* = 2$  характерных времен реализации неустойчивости, измеряемых секундами, необходимо виртуальные волны  $k \cdot \alpha = 1$ , с которых начинается неустойчивость, создавать искусственно.

Сказанное означает, что в экспериментах по проверке справедливости критерия неустойчивости заряженной поверхности жидкости [13, 14] характерное время ожидания реализации неустойчивости должно зависеть от способа задания виртуальной волны. Поскольку в работах [13, 14] это обстоятельство не упоминалось, остается предположить, что в экспериментах виртуальные волны возникали либо из-за теплового движения молекул, но тогда время ожидания реализации неустойчивости должно быть весьма большим, либо генерировались в результате случайных сотрясаний установки, а их амплитуда не контролировалась. Впрочем, в [3] имеется прямое указание на длительность линейной стадии подготовки разряда: так, там упоминается, что примерно из 15 м киноплёнки, на которую фиксировался эксперимент с момента подачи напряжения, сам акт выброса струйки жидкости при реализации неустойчивости зафиксирован лишь на одном кадре. В [14] о времени задержки разряда вообще не упоминается. Есть еще одно возможное объяснение: в экспериментах [13, 14] использовалось напряжение, превышавшее критическое, и эксперимент происходил при наличии за критичности параметра Тонкса–Френкеля  $\Delta W$  по сравнению с критическим значением  $W = W_* = 2$ , определяемым (1), что и сказалось на величине характерного времени реализации неустойчивости.

Пусть в начальный момент времени величина параметра Тонкса–Френкеля превышает критическую для плоской поверхности жидкости на  $\Delta W$  и равна  $W_* + \Delta W$ . В такой ситуации величина инкремента неустойчивости в начальный момент ее реализации будет зависеть как от величины начальной амплитуды виртуальной волны  $a_0$ , так и от степени за критичности  $\Delta W$  и в соответствии с традиционными представлениями [1, 7–10] задается соотношением

$$\chi = \sqrt{\frac{g}{\alpha} \left[ \Delta W + \beta \left( \frac{a_0}{\alpha} \right)^2 \right]} .$$

Зависимость же амплитуды неустойчивой волны от времени определится как решение нелинейного интегрального уравнения

$$a(t) = a_0 \cdot \exp \left( \int_0^t \sqrt{\frac{g}{\alpha} \left[ \Delta W + \beta \left( \frac{a(t)}{\alpha} \right)^2 \right]} \cdot dt \right) ,$$

решение которого имеет вид

$$a(t) = \frac{2 \cdot \exp(\sqrt{g \cdot \Delta W / \alpha} \cdot t) \cdot (1 + \delta)}{(1 + \delta)^2 - (a_0 / \alpha)^2 \cdot \exp(2 \cdot \sqrt{g \cdot (\Delta W / \alpha)} \cdot t)}; \quad \delta \equiv \sqrt{\left(1 + \left(\frac{\beta}{\Delta W}\right) \cdot \left(\frac{a_0}{\alpha}\right)^2\right)}. \quad (6)$$

Характерное время реализации неустойчивости, определяемое данной зависимостью, получается из условия обращения в ноль знаменателя  $a(t)$  в виде

$$t_* = \sqrt{(\alpha / g \cdot \Delta W)} \cdot \ln[\delta \cdot (\alpha / a_0)]. \quad (7)$$

Из (7) видно, что основной вклад в величину характерного времени реализации неустойчивости дает закритичность параметра Тонкса–Френкеля  $\Delta W$ , а влияние величины начальной амплитуды виртуальной волны  $a_0$  более слабо (см. рис.1). Принимая во внимание, что величина капиллярной постоянной  $\alpha$  для большинства жидкостей измеряется единицами миллиметров, из (7) несложно найти, что уже при  $\Delta W \approx 10^{-3}$  независимо от величины  $a_0$  характерное время реализации неустойчивости будет измеряться секундами. Применительно к экспериментам [13, 14] сказанное позволяет предположить, что в обоих случаях измерения проводились при определяющем влиянии на характерное время реализации неустойчивости закритичности параметра Тонкса–Френкеля.

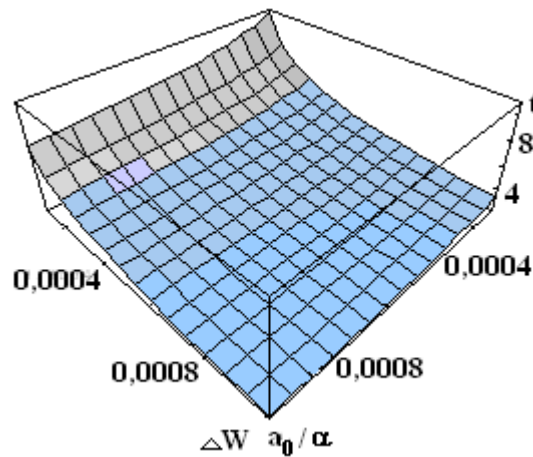


Рис. 1. Зависимость характерного времени реализации неустойчивости  $t_*$  от величины начальной амплитуды волны  $a_0$  при ее изменении от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  см и степени закритичности параметра Тонкса–Френкеля  $\Delta W$ , изменяющейся от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$

Интересно отметить, что при рассмотрении закономерностей реализации неустойчивости капли по отношению к собственному и индуцированному зарядам [7–9] зависимость характерного времени реализации неустойчивости от амплитуды начального возмущения равновесной формы капли  $\zeta_0 \cdot P_2(\cos \theta)$  (здесь  $P_2(\cos \theta)$  – полином Лежандра) маскируется его сильной зависимостью от радиуса капли  $R$ , имеющей вид  $t_* \sim (R^4 / \zeta_0)$ . При  $R \approx 10^{-2}$  см (а именно для капель таких размеров проводились экспериментальные исследования их устойчивости по отношению к поверхностному заряду [2]) и  $\zeta_0 \approx 10^{-8} \text{ мВ}$  получим  $(R^4 / \zeta_0) \approx 1$ . Поэтому обнаруженная в проведенном рассмотрении сильная зависимость характерного времени развития неустойчивости от величины начальной амплитуды на пороге критичности параметра Тонкса–Френкеля свойственна именно плоской заряженной поверхности жидкости.

Обратим внимание на то, что с увеличением амплитуды неустойчивой волны, нарастающей со временем по закону (6) или (5), локальная плотность электрического заряда, а с ней и локальная величина параметра Тонкса–Френкеля на свободной поверхности жидкости в местах с возросшей кривизной также будут расти. Следовательно, согласно (1а) с увеличением амплитуды волны будет расти и величина волнового числа наиболее неустойчивой волны: то есть на вершине растущей волны с  $k = \alpha^{-1}$  будут по мере увеличения поверхностной плотности электрического заряда претерпевать не-

устойчивость все более короткие волны. В итоге форма эмиссионного выступа (форма конуса Тейлора) определится суперпозицией всех волн, претерпевших неустойчивость.

Следует, однако, отметить, что сказанное выше относится к локальным значениям поверхностной плотности заряда, параметра Тонкса–Френкеля и волнового числа, а «локальность» для волны подразумевает характерный линейный размер пространства, в котором можно говорить о локальности порядка половины длины волны. Теория реализации неустойчивости заряженной плоской поверхности жидкости при непрерывно изменяющейся от точки к точке поверхностной плотности заряда пока не разработана. В этой связи в нижеследующих рассуждениях будем оперировать усредненными по полупериоду волны с  $k = \alpha^{-1}$  значениями параметра Тонкса–Френкеля и именно по ним находить согласно (1а) величины волновых чисел наиболее неустойчивых волн.

Итак, зададимся целью проследить закономерности пространственного формирования конуса Тейлора, принимая, что в начальный момент времени при  $W = 2$  претерпела неустойчивость волна с волновым числом  $k = \alpha^{-1}$  и ее амплитуда нарастает по закону (6).

Выражение для величины параметра Тонкса–Френкеля как функции времени и координаты свободной поверхности волны с  $k = \alpha^{-1}$ , если ограничиться только главным слагаемым в (2), то есть

$$\xi \approx a \cdot \cos \left[ k \cdot x - (\omega + a^2 \cdot \delta_2) \cdot t \right], \quad (8)$$

легко находится и имеет вид [15]

$$W = W_0 \left( 1 + 2a \cdot k \cdot \cos \left( k \cdot x - (\omega - a^2 \cdot \delta_2) \cdot t \right) \right),$$

где  $W_0$  – величина параметра  $W$  у невозмущенной капиллярным волновым движением плоской равновесной поверхности жидкости, когда квадрат частоты волны  $z^2 = (\omega - a^2 \cdot \delta_2)^2$  проходит через ноль и волна претерпевает неустойчивость. При этом зависимость  $W$  от координаты определится соотношением

$$W = W_0 \left( 1 + 2a \cdot k \cdot \cos(k \cdot x) \right) = W_0 \left( 1 + 2\varepsilon \cdot (k \cdot \alpha) \cdot \cos(k \cdot x) \right), \quad (9)$$

а зависимость  $W$  от времени определится через  $a = a(t)$ . Усредняя (9) по половине длины волны с  $k = \alpha^{-1}$ , получим

$$\bar{W} = W_0 \cdot (1 + 1,27 \cdot \varepsilon).$$

Подставляя это соотношение в (1а), найдем зависимость волнового числа наиболее неустойчивой волны от ее амплитуды (от  $\varepsilon$ ):

$$k_* = \alpha^{-1} (1 + 2,54 \cdot \varepsilon - 3,29 \cdot \varepsilon^2) \equiv k_0 \left( 1 + 2,54 \cdot \left( \frac{a}{\alpha} \right) - 3,29 \cdot \left( \frac{a}{\alpha} \right)^2 \right). \quad (10)$$

Подставим это выражение в (8) и полагая, что с начала потери волной устойчивости и во все последующие моменты времени квадрат частоты равен нулю (то есть  $(\omega - a^2 \cdot \delta_2)^2 = 0$ ), а зависимость амплитуды волны от времени определяется соотношением (5), получим

$$\xi \approx a(t) \cdot \cos \left[ \left( 1 + 2,54 \cdot \frac{a(t)}{\alpha} - 3,29 \cdot \left( \frac{a(t)}{\alpha} \right)^2 \right) \cdot \left( \frac{x}{\alpha} \right) \right] \equiv a(t) \cdot \cos \left[ k(a(t)) \cdot x \right]; \quad (11)$$

$$a(t) = \frac{a_0}{1 - (a_0/\alpha) \sqrt{\beta \cdot g/\alpha} \cdot t}.$$

Из этого выражения видно, что от времени зависит и амплитуда эмиссионного выступа и его характерный поперечный размер. Рассмотрим эволюцию во времени выступа на поверхности жидкости, описываемого соотношением (11).

В начальный момент времени, при  $t = 0$ , будем иметь

$$\xi = a_0 \cdot \cos \left[ x/\alpha \right] \equiv a_0 \cdot \cos \left[ k_0 \cdot x \right].$$

По прошествии малого интервала времени  $\Delta t_1$  форма выступа изменится:

$$\xi_1 = a_0 \cdot \cos \left[ x/\alpha \right] + \frac{da}{dt} \cdot \Delta t_1 \cdot \cos \left[ \left( k_0 + \frac{dk}{dt} \cdot \Delta t_1 \right) \cdot x \right].$$

По прошествии следующего малого интервала времени  $\Delta t_2$  она изменится еще больше:

$$\xi_2 = a_0 \cdot \cos\left[\frac{x}{\alpha}\right] + \frac{da}{dt} \Delta t_1 \cdot \cos\left[\left(k_0 + \frac{dk}{dt} \Delta t_1\right)x\right] + \frac{da}{dt} \Delta t_2 \cdot \cos\left[\left(k_0 + \frac{dk}{dt} \Delta t_1 + \frac{dk}{dt} \Delta t_2\right)x\right].$$

Повторяя проведенную процедуру  $n$  раз, получим

$$\xi_n = a_0 \cdot \cos\left[x/\alpha\right] + \sum_{j=1}^n \left( \frac{da}{dt} \cdot \Delta t_j \cdot \cos\left[\left(k_0 + \sum_{j=1}^n \left(\frac{dk}{dt} \cdot \Delta t_j\right)\right) \cdot x\right] \right).$$

В пределе  $n \rightarrow \infty$  суммирование в этом соотношении можно заменить интегрированием:

$$\begin{aligned} \xi &= a_0 \cdot \cos\left[x/\alpha\right] + \int_{a_0}^a \left( \frac{da}{dt} \cdot \cos\left[\left(k_0 + \int_{k_0}^k \left(\frac{dk}{dt} \cdot dt\right)\right) \cdot x\right] \cdot dt \right) \equiv \\ &\equiv a_0 \cdot \cos\left[x/\alpha\right] + \int_{a_0}^a \left( \frac{da}{dt} \cdot \cos\left[k(a(t)) \cdot x\right] \cdot dt \right) \equiv a_0 \cdot \cos\left[x/\alpha\right] + \int_{a_0}^a \left( \cos\left[k(a) \cdot x\right] \cdot da \right). \end{aligned}$$

Подставляя в это соотношение выражение  $k = k(a)$  из (10) и интегрируя по  $a$ , получим

$$\begin{aligned} \xi &= a_0 \cdot \cos\left[x/\alpha\right] + \frac{0,69 \cdot \alpha}{\sqrt{x/\alpha}} \cdot \left\{ \cos\left(1,49 \cdot \frac{x}{\alpha}\right) \cdot \left[ C\left[0,22 \cdot \sqrt{x/\alpha} \left(-2,54 + 6,58 \left(\frac{a}{\alpha}\right)\right)\right] \right] \right|_{a_0}^a + \\ &+ \sin\left(1,49 \cdot \frac{x}{\alpha}\right) \cdot \left[ S\left[0,22 \cdot \sqrt{x/\alpha} \left(-2,54 + 6,58 \left(\frac{a}{\alpha}\right)\right)\right] \right] \right|_{a_0}^a \left. \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

В этом соотношении  $C[z]$  и  $S[z]$  – интегралы Френеля [16].

На рис.2 кривой 1 представлена зависимость  $\xi = \xi(x)$ , рассчитанная при  $a = 0,25\alpha$ , кривой 2 зависимость:  $\xi = a \cdot \cos(x/\alpha)$  при  $a = 0,25\alpha$ . Несложно видеть, что при равенстве амплитудных значений обеих кривых зависимость (12) дает заметно большую кривизну вершины по сравнению с обычной косинусоидой.

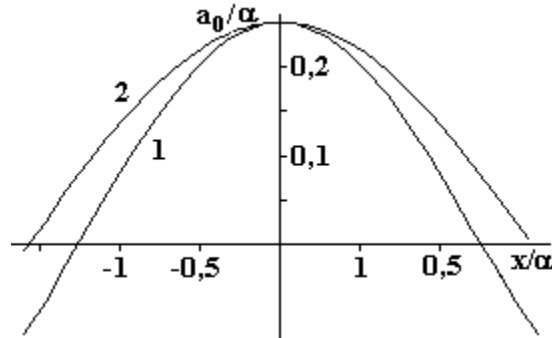


Рис. 2. Форма образующей эмиссионного выступа, рассчитанная по (12), дается внутренней кривой. Для сравнения приведена зависимость  $\xi = a \cdot \cos(x/\alpha)$  (наружная кривая)

Напомним, что расчеты основаны на учете лишь главного члена разложения (2). Если учесть и добавки различных порядков малости, то кривизна вершины эмиссионного выступа еще больше увеличится и, кроме того, увеличится его амплитуда. Однако такое исследование существенно более громоздко по сравнению с проведенным и нуждается в отдельном рассмотрении.

Характерное время реализации неустойчивости плоской заряженной поверхности идеальной несжимаемой электропроводной жидкости  $t_*$  определяется начальной амплитудой  $a_0$  виртуальной волны, с которой начинается неустойчивость, и степенью превышения параметром Тонкса–Френкеля критического для волны данной длины значения (то есть закритичностью  $\Delta W$ ). Влияние закритичности  $\Delta W$  на величину  $t_*$  при  $\Delta W \neq 0$  является преобладающим. При  $\Delta W = 0$  характерное время  $t_*$  обратно пропорционально  $a_0$  и при достаточно малых  $a_0$  может достигать весьма больших величин в силу медленности нарастания амплитуды на линейной стадии неустойчивости. Так, если виртуальная

волна порождается тепловым движением молекул жидкости и  $a_0 \approx 10^{-8} \text{ м}$ , то  $t_*$ , например, для воды приближается к восьми часам.

Учет зависимости волнового числа наиболее неустойчивой моды от величины напряженности электрического поля у заряженной поверхности жидкости приводит к искажению формы растущего на неустойчивой поверхности жидкости эмиссионного выступа (конуса Тейлора) по сравнению с чисто косинусоидальным в сторону увеличения кривизны его вершины.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-01-00760 и гранта Президента РФ № МК 929.2003.01.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Габович М.Д.* Жидкометаллические источники ионов // УФН. 1983. Т. 140. №.1. С. 137–151.
2. *Григорьев А.И.* Неустойчивости заряженных капель в электрических полях // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
3. *Taylor G.I.* Disintegration of water drop in an electric field // Proc. Roy. Soc. London, 1964. V. 280A. P. 383–397.
4. *Шевченко С.И.* О потенциале образования конусного мениска на поверхности проводящей жидкости в электрическом поле // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 2. С. 54–58.
5. *Tonks L.* A theory of liquid surface rupture by uniform electric field // Phys. Rev. 1936. V. 48. P. 562–571.
6. *Allen J.E.* A note on the Taylor cone // J. Phys. D: Appl. Phys. 1985. V. 18. P. 59–62.
7. *Ширяева С.О., Григорьев А.И., Григорьева И.Д.* Характерное время развития неустойчивости сильно заряженной капли // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 9. С. 39–45.
8. *Ширяева С.О.* Характерное время развития неустойчивости сильно заряженной маловязкой капли // ПЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 4. С. 5–8.
9. *Григорьев А.И.* Об инкременте неустойчивости заряженной капли в однородном электростатическом поле // Там же. 1998. Т. 24. Вып. 24. С. 36–40.
10. *Френкель Я.И.* К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. № 4. С. 348–350.
11. *Григорьев А.И., Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О.* О некоторых закономерностях реализации неустойчивости плоской заряженной поверхности жидкости // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 15–22.
12. *Белоножко Д.Ф., Климов А.В., Григорьев А.И.* О нелинейных поправках к частоте капиллярно-гравитационных волн на заряженной поверхности жидкости и к критическим условиям реализации ее неустойчивости // ПЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 24. С. 41–45.
13. *Taylor G.I., McLwan A.D.* The stability of a horizontal fluid interface in vertical electric field // J. Fluid Mech. 1965. V. 22. Part. 1. P. 1–15.
14. *Шутов А.А.* Генерация электрогидродинамических волн на границе раздела жидкость–вакуум // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 126–130.
15. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* О нелинейных капиллярно-гравитационных волнах на заряженной поверхности идеальной жидкости // Изв. РАН. МЖГ. 2003. № 6. С. 102–109.
16. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции. М., 1968.

Поступила 05.01.04

## Summary

Nonlinear integral equation for time evolution of nonlinear unstable wave amplitude on the plane surface of ideal noncompressible liquid is derived and solved. It was found out that characteristic time of instability realization is defined by the initial amplitude of a virtual wave from which the instability is started and by the value of Tonks-Frenkel parameter.

## РЕЛАКСАЦИЯ ОБЪЕМНЫХ ЗАРЯДОВ В ОДНОМЕРНОМ СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОТОКЕ

*Государственный аграрный университет Молдовы,  
ул. Мирчеица, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова*

**1. Вводные замечания.** Одномерные течения в электрогидродинамике (ЭГД) служат основой ее наиболее важных практических приложений, в частности, в целях преобразования гидродинамической энергии в электрическую (ЭГД–генераторы) или, наоборот, электрической в гидродинамическую (ЭГД–насосы) [1]. В этих и других аналогичных случаях возникают вопросы о динамике установления или исчезновения стационарного режима течения, представляющей как теоретический, так и практический интерес. Другими словами, речь идет о нестационарных переходных процессах, называемых релаксационными [2, 3].

В данной работе рассматривается релаксация объемных зарядов, инжектируемых извне в некоторый начальный момент времени ( $t = t_0$ ) в стационарный поток диэлектрической (слабопроводящей) жидкости. При этом пренебрегаем влияние электрического поля на гидродинамику потока, полагая распределение скорости известным, например, из решения гидродинамической задачи.

**2. Постановка задачи.** Известно [3, 4], что релаксация объемных зарядов возникших по какой-либо причине в однородной неподвижной среде, описывается экспоненциальной классической зависимостью

$$\rho = \rho_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где  $\rho_0 = \rho|_{t=0}$  – начальное распределение зарядов,  $\tau = \varepsilon/\sigma$  – время (максвелловское) электрической релаксации,  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость,  $\sigma$  – удельная электропроводность.

Этот закон – простейшее решение системы уравнений электродинамики

$$\rho = \varepsilon \nabla \vec{E}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad \nabla \vec{j} = 0 \quad (2)$$

при  $\varepsilon = \text{const}$  и  $\sigma = \text{const}$ .

Следует, однако, заметить, что второе уравнение содержит некоторую неточность. В нем не учитывается ток, обусловленный самими объемными зарядами плотностью  $\rho$ . Полагая, что их подвижность равна  $k$ , уточненное уравнение для плотности тока должно иметь вид

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + k \rho \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (3)$$

Одновременно наличие второго слагаемого в правой части (3) вносит коррекцию и на распределение самого поля. Решение релаксационной задачи, то есть уравнения (3), с учетом данного обстоятельства в однородном случае приводится в работе [5], где показано, что закон релаксации носит более сложный характер, чем формула (1), в частности, релаксационный процесс распространяется с некоторой скоростью  $\vec{u}$ .

Второе слагаемое в (3) можно формально выделить в произвольной системе зарядов, исходя их общего определения удельной электропроводности и плотности объемных зарядов:

$$\sigma \equiv \sum_{i=1}^m k_i^+ \rho_i^+ + \sum_{i=1}^n k_i^- \rho_i^-, \quad \rho \equiv \sum_{i=1}^m \rho_i^+ - \sum_{i=1}^n \rho_i^-. \quad (4)$$

Введя систему средних значений (обозначений)

$$\begin{cases} k^+ \equiv \left( \sum_{i=1}^m k_i^+ \rho_i^+ \right) / \sum_{i=1}^m \rho_i^+; & \rho^+ \equiv \sum_{i=1}^m \rho_i^+; \\ k^- \equiv \left( \sum_{i=1}^n k_i^- \rho_i^- \right) / \sum_{i=1}^n \rho_i^-; & \rho^- \equiv \sum_{i=1}^n \rho_i^-; \end{cases} \quad (5)$$

многокомпонентную систему сводим к двух компонентной:

$$\sigma \equiv \hat{e}^+ \rho^+ + \hat{e}^- \rho^-, \quad \rho = \rho^+ - \rho^-. \quad (6)$$

Отсюда, исключив  $\rho^+$ , можно выделить в общей проводимости нескомпенсированный заряд

$$\sigma = \sigma_0 + \hat{e} \rho, \quad (7)$$

где

$$\sigma_0 \equiv (\hat{e}^+ + \hat{e}^-) \cdot \rho^-; \quad \hat{e} \equiv \hat{e}^+. \quad (8)$$

В формуле (5)  $\sigma_0$  – собственная проводимость в отличие от  $k\rho$ , которая обычно может появляться за счет примесей. Однако в электрогидродинамике, как правило, объемные заряды создаются с помощью коронного разряда и возникают естественным путем (речь идет о газах) за счет нейтрализации более быстрых электронов [1], поэтому трудно говорить о  $\sigma_0$  как о “собственной” проводимости, отделив ее от  $k\rho$ . В дальнейшем в (7) опустим индекс при  $\sigma_0$ , то есть за основу примем формулу (3), в которой под  $\rho$  будем подразумевать нескомпенсированную часть заряда (его избыток или дефицит).

Выражение (3) относится по-прежнему к неподвижной среде, если же она движется, то в правой части (3) следует добавить ток конвекции  $\rho \vec{v}$  и таким образом получим окончательную формулу для плотности тока:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + k\rho \vec{E} + \rho \vec{v} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (9)$$

где  $\vec{v}$  – конвективная (переносная) скорость движения среды.

Следует заметить, что и это выражение не является самым общим. В нем отсутствуют диффузионная составляющая, а при наличии магнитного поля – еще индуцированная составляющая ( $\vec{E}_{\text{эф}} \sim \vec{v} \times \vec{H}$ ). Однако, как показывают оценки, этими составляющими можно пренебречь.

Вводя полную скорость движения носителей зарядов

$$\vec{u} \equiv \vec{v} + k\vec{E} \quad (10)$$

и принимая среду несжимаемой ( $\nabla \vec{v} = 0$ ) с учетом первого уравнения (2), получим основное уравнение для полной скорости  $\vec{u}$ :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}(\nabla \vec{u}) + \frac{1}{\tau} \vec{u} = \frac{k}{\varepsilon} \vec{j} + \frac{1}{\tau} \vec{v}. \quad (11)$$

**3. Решение задачи.** Уравнение (11) решено [5] при нулевой правой части, то есть для неподвижной среды ( $\vec{v} \equiv 0$ ) и чисторелаксационного процесса ( $\vec{j} \equiv 0$ ). В нашем случае, однако, правая часть отлична от нуля, даже если  $\vec{j} \equiv 0$ , так как  $\vec{v} \neq 0$ . Если же учесть  $\vec{j} \neq 0$ , то неизвестно, по какому закону меняется  $\vec{j}$  со временем, поэтому в (11) посредством операции  $\text{div}$  перейдем к уравнению для плотности объемных зарядов.

Учитывая равенство

$$\rho = \frac{\varepsilon}{k} \nabla \vec{u}, \quad (12)$$

найдем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{u} \nabla \rho = -\frac{1}{\tau} \rho (1 + \beta \rho), \quad (13)$$

где

$$\beta \equiv \frac{k\tau}{\varepsilon} \equiv \frac{k}{\sigma}. \quad (14)$$

Основная трудность решения уравнения (13) связана с наличием  $\bar{u}$  в качестве коэффициента при  $\nabla\rho$ . Для ее преодоления заметим, что в одномерном случае  $\vec{v} = \vec{i}v_x$ , вследствие  $\nabla\vec{v} = 0$  имеем  $v_x \equiv v(y, z)$ . Рассматривая типичный случай зарядки (инжекции) путем наложения (продольного) электрического поля, то есть  $\vec{E} = \vec{i}E_x = \vec{i} \cdot E$ , получим  $E = E(x, t)$ , так как  $E_y = -\frac{\partial\phi}{\partial y} = 0$ ;  $E_z = -\frac{\partial\phi}{\partial z} = 0$ . Следовательно,  $\rho = \rho(x, t)$  в силу первого уравнения системы (2).

Далее, усреднив уравнение (13) по поперечному сечению потока, то есть по координатам  $(y, z)$ , получим

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial\rho}{\partial x} = -\frac{1}{\tau}\rho(1 + \beta\rho), \quad (15)$$

где среднее значение  $\bar{u}$  согласно (10)

$$\bar{u} = \bar{v} + kE, \quad (16)$$

где  $\bar{v} = \text{const}$ ,  $E = E(x)$ , причем учтем, что среднее по  $(y, z)$  функций от  $x$  равно этим функциям. Если продольная протяженность потока велика по сравнению с максимальным поперечным размером, то

$$E(x) \cong U/L = \text{const}, \quad (17)$$

где  $U$  – разность потенциалов на торцах канала длиной  $L$ .

Тогда в (16), а следовательно, и в (15) можно принять  $\bar{u} = \text{const}$ , тем более это допустимо, так как обычно  $\bar{v} \gg kE$ .

С учетом сказанного уравнение (15) равносильно системе обыкновенных уравнений (черту при  $\bar{u}$  опускаем)

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{u} = \frac{d\rho}{-\frac{1}{\tau}\rho(1 + \beta\rho)}, \quad (18)$$

у которой следующие два интеграла:

$$x - ut = \psi_1, \quad \frac{\rho e^{t/\tau}}{1 + \beta\rho} = \psi_2. \quad (19)$$

Общее решение задачи, то есть уравнения (15), – произвольная функция от  $\psi_1$  и  $\psi_2$ :

$$F(\psi_1, \psi_2) = 0. \quad (20)$$

Дальнейшая задача состоит в построении решения задачи Коши при начальном

$$\rho(x, t)|_{t=0} = f(x), \quad x \in (x_0, L) \quad (21)$$

или граничном

$$\rho(x, t)|_{x=x_0} = F(t), \quad t \in (0, \infty) \quad (22)$$

условиях, где  $f(x)$  и  $F(t)$  предполагаются заданными функциями.

Следуя общим правилам построения решений [6], применительно к (21) подставляем в (19)  $t = 0$ :

$$\begin{cases} x = \bar{\psi}_1 \\ \frac{\rho}{1 + \beta\rho} = \bar{\psi}_2 \end{cases} \Rightarrow \frac{\psi_2}{1 - \beta\psi_2} = f(\psi_1).$$

Отсюда получим первое решение

$$\rho(x, t) = \frac{e^{-t/\tau} f(x - ut)}{1 + \beta(1 - e^{-t/\tau}) f(x - ut)}, \quad (23)$$

причем область определения представлена неравенствами

$$x_0 < x - ut < L \Leftrightarrow x_0 + ut < x < L. \quad (24)$$



Аналогично, подставив в (19)  $x = x_0$  и используя граничное условие (22), находим

$$\frac{\Psi_2}{e^{(x_0 - \Psi_1)/\tau u} - \beta \Psi_2} = F\left(\frac{x_0 - \Psi_1}{u}\right).$$

Откуда второе решение

$$\rho(x, t) = \frac{e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}} F\left(t - \frac{x-x_0}{u}\right)}{1 + \beta \left(1 - e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}}\right) F\left(t - \frac{x-x_0}{u}\right)}, \quad (25)$$

причем область определения будет

$$0 < t - \frac{x-x_0}{u} < \infty \Leftrightarrow x_0 < x < x_0 + ut. \quad (26)$$

Объединяя (23) – (26), окончательно получим

$$\rho = \begin{cases} \frac{e^{-\frac{t}{\tau}} f(x-ut)}{1 + \beta \left(1 - e^{-t/\tau}\right) f(x-ut)}, & x_0 + ut < x < L \\ \frac{e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}} F\left(t - \frac{x-x_0}{u}\right)}{1 + \beta \left(1 - e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}}\right) F\left(t - \frac{x-x_0}{u}\right)}, & x_0 < x < x_0 + ut \end{cases} \quad (27)$$

Следовательно, эта формула дает решение задачи во всей области ее определения.

**4. Частные случаи.** а) Поток первоначально не заряжен, то есть

$$\rho(x, t)|_{t=0} = f(x) = 0, \quad x_0 < x < L, \quad (28)$$

в начальной плоскости  $x = x_0$  инжестируется постоянный объемный заряд плотностью

$$\rho(x, t)|_{x=x_0} = F(t) = \rho_0 \equiv \text{const} \neq 0, \quad 0 < t < \infty. \quad (29)$$

Подстановка (28), (29) в (27) дает

$$\rho = \begin{cases} 0, & x_0 + ut < x < L \\ \frac{\rho_0 e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}}}{1 + \beta \left(1 - e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}}\right) \rho_0}, & x_0 < x < x_0 + ut \end{cases} \quad (30)$$

Для этого случая распределение зарядов представлено на рис. 1. Фронт заряда движется со скоростью  $u$  от левого к правому торцу канала, причем правая часть области, то есть  $x \in (x_0 + ut, L)$ , не заряжена. В момент времени  $t$ , определяемый равенством

$$x_0 + ut_1 = L \Leftrightarrow t_1 = \frac{L - x_0}{u}, \quad (31)$$

зарядовый фронт достигает правого конца канала. При этом заряд распределен согласно формулам (30), то есть

$$\rho(x) = \frac{\rho_0 e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}}}{1 + \rho_0 \beta \left(1 - e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}}\right)}, \quad x \in [x_0; L]. \quad (32)$$

Это и есть стационарное решение задачи, в чем можно убедиться непосредственной подстановкой (32) в (15) при  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ .

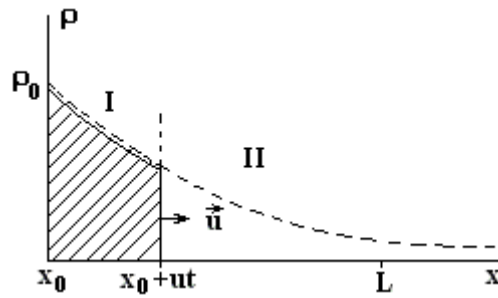


Рис. 1

Интегрируя выражение (30), получим распределение напряженности поля

$$E(x) = E_0 + \frac{\tau u}{\varepsilon \beta} \ln \left[ 1 + \rho_0 \beta \left( 1 - e^{-\frac{x-x_0}{\tau u}} \right) \right], \quad x \in (x_0, x_0 + ut). \quad (33)$$

При  $x > x_0 + ut$  напряженность постоянна.

Соответствующее распределение  $E(x)$  показано на рис. 2. В пределах  $x \in (x_0, x_0 + ut)$  напряженность возрастает, а в остальной области решения задачи она постоянна.

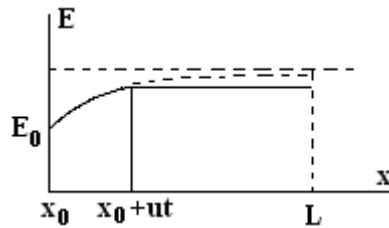


Рис. 2

В момент времени, определяемый равенством (31), устанавливается монотонно возрастающая напряженность поля, согласно (33). Если положить  $x_0 = 0$ ,  $u \approx v$ , то согласно этой формуле фронт заряда, перемещаясь со скоростью потока, устанавливается через время  $t_1 \approx L/v$ . Например, положив  $L \approx 1$  м,  $v = 1$  м/с, получаем  $t_1 \approx 1$  с, то есть всего за секунду устанавливается стационарное распределение заряда и поля.

б) Экспоненциальный рост заряда в начальной плоскости

$$\rho(x, t) \Big|_{x=x_0} = F(t) = \rho_\infty \left( 1 - e^{-\gamma t} \right), \quad t \in [0; \infty), \quad (34)$$

где  $\gamma$  – некий коэффициент.

Это реальная ситуация при зажигании коронного разряда. Область  $x \in (x_0 + ut, L)$  по-прежнему считаем свободной от зарядов.

Заменим в (34)  $t \rightarrow t - (x - x_0)/u$ :

$$F\left(t - \frac{x - x_0}{u}\right) = \rho_\infty \left[ 1 - e^{-\gamma \left(t - \frac{x - x_0}{u}\right)} \right]. \quad (35)$$

Отсюда

$$F\left(t - \frac{x - x_0}{u}\right) \Big|_{t=0} = \rho_\infty \left( 1 - e^{-\frac{\gamma(x-x_0)}{u}} \right). \quad (36)$$

На рис. 3 пунктиром показана кривая 1 ( $t_1 = 0$ ). Кривые 2 – 5 соответствуют различным моментам времени:  $t_2 = L/5u$ ;  $t_3 = 2L/5u$ ;  $t_4 = L/u$ ;  $t_5 = 6L/5u$ . Фронт распределения  $\rho_0(x)$  перемещается вправо со скоростью  $u$ . В каждой плоскости  $x = \text{const}$  плотность возрастает со временем, стремясь при  $t \rightarrow \infty$  к  $\rho_\infty$ . Подстановка (35) во вторую формулу (27) с последующим устремлением  $t \rightarrow \infty$  приводит

к стационарному распределению (32), в котором вместо  $\rho_0$  будет фигурировать  $\rho_\infty$  (плотность на «бесконечности»).

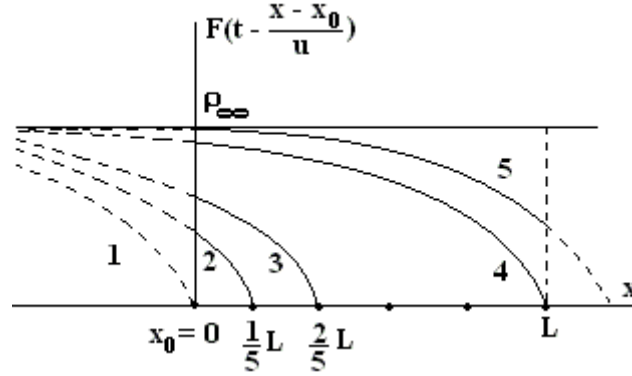


Рис. 3

Эволюция заряда в плоскости  $x = L$  может быть прослежена из второй формулы (27), положив  $x = L$ :

$$\rho(L, t) = \frac{\rho_\infty e^{-\frac{L-x_0}{u}} \left[ 1 - e^{-\gamma \left( t - \frac{L-x_0}{u} \right)} \right]}{1 + \beta \left( 1 - e^{-\frac{L-u}{u}} \right) \left[ 1 - e^{-\gamma \left( t - \frac{L-x_0}{u} \right)} \right]}. \quad (37)$$

При  $t \rightarrow \infty$ , как отмечалось, получаем стационарное значение плотности (на коллекторе), совпадающее со значением, полученным при  $x = L$ , из формулы (32).

Наконец заметим, что для определенности везде подразумеваются положительные величины  $\rho > 0$ ,  $E > 0$ , что типично для ЭГД-насосов.

в) *Релаксация зарядов в момент отключения поля.* Пусть стационарное распределение зарядов описывается формулой (32), и в начальный момент времени  $t = t_0$  поле отключено. Требуется установить закономерности рассасывания зарядов (поля).

В данном случае следует принять

$$\rho(x, t)|_{t=0} = f(x) = \frac{\rho_0 e^{-\frac{x}{u\tau}}}{1 + \rho_0 \beta \left( 1 - e^{-\frac{x}{u\tau}} \right)}, \quad x \in (0; L), \quad (38)$$

где для простоты положено  $x_0 = 0$ . При этом  $F(t)$  в начальной плоскости получается из верхней формулы (27), положив  $f(0) = \rho_0$ :

$$\rho(x, t)|_{x=0} = F(t) = \frac{\rho_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{1 + \rho_0 \beta \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)}, \quad t \in (0; \infty). \quad (39)$$

Эта формула дает почти экспоненциальный закон релаксации заряда в начальной плоскости. Из (38) и (39) находим

$$f(x - ut) = \frac{\rho_0 e^{-\frac{x-ut}{u\tau}}}{1 + \rho_0 \beta \left( 1 - e^{-\frac{x-ut}{u\tau}} \right)}, \quad ut < x < L,$$

$$F\left(t - \frac{x}{u}\right) = \frac{\rho_0 e^{-\left(t - \frac{x}{u}\right)/\tau}}{1 + \rho_0 \beta \left( 1 - e^{-\left(t - \frac{x}{u}\right)/\tau} \right)}, \quad 0 < x < ut.$$

Поставив эти формулы в (27), получим

$$\rho = \begin{cases} \frac{\rho_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{1 + \beta \rho_0 (1 - e^{-t/\tau})}, & 0 < x < ut, \\ \frac{\rho_0 e^{-\frac{x}{\tau u}}}{1 + \beta \rho_0 (1 - e^{-\frac{x}{\tau u}})}, & ut < x < L. \end{cases}$$

Это распределение имеет вид рис. 4, то есть в области I заряд почти экспоненциально падает, оставаясь однородным, а в области II он не меняется, лишь сама область сужается. При этом граница перемещается вправо со скоростью  $u$ .

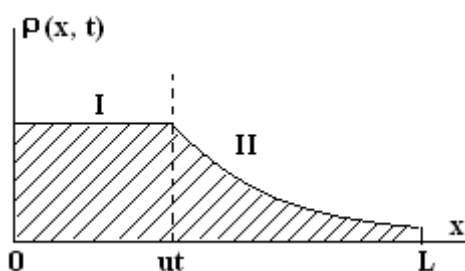


Рис. 4

Таким образом, решена задача о релаксации объемных зарядов в одномерном ЭГД–потоке. На трех примерах показано, что процесс релаксации идет независимо в двух смежных областях, граница между которыми перемещается приблизительно с постоянной скоростью потока. Вследствие этого одна зона увеличивается за счет уменьшения другой. Длительность переходного процесса равна времени перемещения релаксационного фронта вдоль всего канала, через который течет жидкость.

Полученные результаты смогут быть применены при расчетах ЭГД–преобразователей энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рубашов И.Б., Бертников Ю.С. Электрогазодинамика. М., 1971.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964.
3. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. Т. 1. М., 1971.
4. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и газодинамических полей. М., 1979.
5. Цырлин Л.Э. О нестационарных токах в телах с малой собственной проводимостью // Вопросы математической физики. Л., 1976.
6. Матвеев Н.М. Дифференциальные уравнения. Минск, 1968.

Поступила 15.01.04

## Summary

The process of space charge relaxation in steady flow of dielectric liquid taking into account the following electric currents intrinsic conductivity, space charges, convection, and displacement is investigated. It is shown that the area of relaxation is subdivided into two adjacent regions, in which the relaxation processes take place independently, a boundary between these regions moves along the flow with velocity of space charge carriers. Duration of relaxation processes is defined by the time of displacement of the boundary along the whole channel.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК И МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ГРАФИТОВЫХ ПРОВОДНИКОВ. ЧАСТЬ II

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

Данная работа является продолжением [1].

Характеристики и особенности электровзрыва (ЭВ) цилиндрических стержней из прессованного поликристаллического графита (графитовых проводников) диаметром  $d = 0,3; 0,5$  и  $0,7$  мм, длиной  $l = 10 - 40$  мм при их удельной электропроводности  $\sigma_0$  более  $10^5$  См/м и изменении запасенной энергии конденсаторной батареи  $W_0$  от 12 до 570 Дж рассмотрены в [1].

Целью настоящей работы является определение особенностей, характеристик и механизма процесса ЭВ графитовых проводников при более низких значениях удельной электропроводности  $\sigma_0$  тех же размеров, что и в [1], а также более толстых ( $d = 2$  мм) проводников.

### 1. Особенности и характеристики ЭВ

Уменьшение  $\sigma_0$  от  $2 \cdot 10^5$  до  $2,6 \cdot 10^4$  См/м (при диаметре  $d = 0,7$  мм) и до  $8,6 \cdot 10^3$  См/м (при  $d = 0,5$  мм) привело к значительному увеличению начального сопротивления проводника  $R_0$ . Так, для проводника  $d = 0,5$  мм,  $l = 40$  мм сопротивление  $R_0$  возросло от 1 до 23,6 Ом, что существенно отразилось на осциллограммах разрядного тока  $I(t)$  и напряжения на разрядном промежутке  $U(t)$ .

Приведены (рис. 1) осциллограммы  $I(t)$  и  $U(t)$  ЭВ проводников  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м длиной от 10 до 40 мм при зарядном напряжении конденсаторов  $U_0 = 20$  кВ, запасенной энергии  $W_0 = 187$  Дж и индуктивности разрядного контура  $L = 2,3$  мкГн.

На приведенных в настоящей работе осциллограммах верхняя кривая – напряжение, нижняя – ток,  $m_t$ ,  $m_U$  и  $m_I$  – значения время, напряжение и ток соответственно.

Осциллограммы  $I(t)$  и  $U(t)$ , приведенные на рис. 1, а, б, соответствуют режиму, названному в [2] «режимом, подобным пробую». Осциллограммы  $U(t)$  похожи на полученные при электрическом разряде в жидкости с предпробивной стадией процесса, за время которой формировался канал разряда. В [2] полагалось, что ЭВ графитового проводника происходит путем нагрева, испарения и перехода в плазменное состояние углерода в локальной приэлектродной области. Постепенное расширение вдоль проводника этого процесса приводит к замыканию межэлектродного промежутка плазменным каналом, по которому затем проходит мощный импульс тока.

Увеличение нами чувствительности осциллографа по току, по сравнению с [2], для тех же режимов позволило установить, что «режим подобный пробую» есть не что иное, как ЭВ графитового проводника без пика напряжения с токовой паузой и наличием вторичного пробоя (см. [1]). Снижение напряжения  $U_0$  с 20 до 15 кВ привело к исчезновению вторичного пробоя. Тем не менее, проводник оказался полностью разрушенным. Следовательно, формирование плазменного канала при вторичном пробое происходит в уже разрушенном проводнике иным, по сравнению с предложенным в [2] механизмом.

В табл. 1 приведены характеристики ЭВ графитовых проводников, соответствующие осциллограммам, представленным на рис. 1. Высокое сопротивление  $R_0$  при меньшей электропроводности  $\sigma_0$  привело к более высокому напряжению начала токовой паузы  $U_{ост}$  (напряжению «обрыва» тока канала разряда). Так, для  $d = 0,5$  мм,  $l = 40$  мм,  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м напряжение  $U_{ост}$  в 3,5 раза больше, чем при  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м, и близко к  $U_0$ , в то время как для  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м отношение  $U_{ост}/U_0 \cong 0,2$ . Максимальные значения тока  $I_1$ , мощности  $N_1$  и магнитного давления на оси проводника  $P_m$  за время первого импульса тока для  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м при  $U_0 = 20$  кВ соответственно в 4,6; 2,6 и 21,0 раза меньше, чем для  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м (см. [1]).

Таблица 1. Характеристики ЭВ графитовых проводников при изменении длины  $l$  и напряжения  $U_0$

$\frac{d}{l}$ , мм	$\frac{\sigma_0}{R_0}$ , $\frac{\text{См/М}}{\text{Ом}}$	$W_0/W_1$ , Дж	$U_0/U_m$ , кВ	$N_1/N_2$ , МВТ	$I_1/I_1^*$ , кА	$I_2$ , кА	$W_s$ , Дж	$\Pi_1$	$\Pi_2$	$P_m$ , МПа
$\frac{0,5^{**}}{40}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{23,6}$	$\frac{187}{71}$	$\frac{20}{20}$	$\frac{30}{31}$	$\frac{1,7}{4,0^*}$	5,5	530	15,0	6,5	1,5
$\frac{0,5^{**}}{30}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{17,7}$	$\frac{187}{60}$	$\frac{20}{20}$	$\frac{37}{30}$	$\frac{2,0}{4,0^*}$	5,5	397	11,3	6,5	1,9
$\frac{0,5^{**}}{20}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{11,8}$	$\frac{187}{67}$	$\frac{20}{20}$	$\frac{49}{33}$	$\frac{2,5}{4,0^*}$	8,1	265	7,6	6,5	3,4
$\frac{0,5}{10}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{5,9}$	$\frac{187}{84}$	$\frac{20}{15,8}$	$\frac{67}{17}$	$\frac{4,4}{4,0^*}$	8,7	132	3,8	6,5	10,0
$\frac{0,5}{40}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{23,6}$	$\frac{420}{91}$	$\frac{30}{26,7}$	$\frac{92}{101}$	$\frac{4,5}{5,1^*}$	12,0	530	12,8	12,5	10,4
$\frac{0,5}{40}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{23,6}$	$\frac{747}{171}$	$\frac{40}{33,8}$	$\frac{71}{144}$	$\frac{2,1}{5,8^*}$	16,6	530	12,8	22,1	2,2
$\frac{0,5}{15}$	$\frac{8,6 \cdot 10^3}{8,9}$	$\frac{751}{87}$	$\frac{40,1}{30}$	$\frac{201}{212}$	$\frac{7,1}{5,8^*}$	19,7	199	4,9	22,2	25,8
$\frac{0,5}{15}$	$\frac{5 \cdot 10^3}{15,3}$	$\frac{747}{78}$	$\frac{40}{24,3}$	$\frac{178}{71}$	$\frac{6,2}{5,1^*}$	19,2	225	9,6	38,8	19,9
$\frac{0,5}{12}$	$\frac{5 \cdot 10^3}{12,2}$	$\frac{747}{71}$	$\frac{40}{26,1}$	$\frac{121}{188}$	$\frac{4,9}{5,1^*}$	20,5	180	7,7	39,1	12,2
$\frac{0,7^{**}}{40}$	$\frac{2,6 \cdot 10^4}{3,9}$	$\frac{420}{157}$	$\frac{30}{30}$	$\frac{104}{80}$	$\frac{3,8}{8,9^*}$	9,3	966	2,5	1,3	3,8

Примечание.  $I_1^* = 0,5U_0\Pi_2^{-1/4}\sqrt{C/L}$  – расчетные значения  $I_1$ ; две звездочки соответствуют режимам с токовой паузой

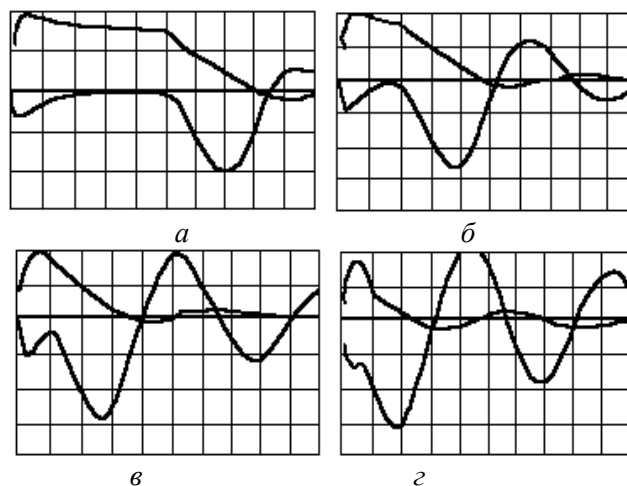


Рис. 1. Осциллограммы ЭВ графитовых проводников различной длины:  $U_0 = 20$  кВ,  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м,  $t_i = 5$  мкс/дел,  $t_u = 10$  кВ/дел,  $t_l = 2,62$  кА/дел  $l$ , мм: а – 40; б – 30; в – 20; г – 10

Уменьшение длины графитового проводника при  $U_0 = 20$  кВ (см. рис. 1) от 40 до 10 мм привело к уменьшению длительности токовой паузы вплоть до ее исчезновения (см. рис. 1, г). В дуговой стадии ЭВ, особенно когда  $l < 30$  мм, разряд носил ярко выраженный колебательный характер. Это свидетельствует о малой доле энергии, израсходованной на разрушение за счет процессов локального испарения материала проводника во время первого импульса тока. Отношение  $W_0/l$  увеличилось в

4 раза, а первая  $I_1$ , вторая  $I_2$  амплитуды тока и мощность  $N_1$  выросли в 2,2; 1,6 и 2,2 раза соответственно (см. табл. 1). Энергия  $W_1$ , выделенная за время первого импульса тока, при таких ЭВ составила 31 – 45% от  $W_0$ , а  $P_m$  было значительно меньше давления  $P^* = 20$  МПа, соответствующего плавлению графита [1],  $P_m = (0,075 - 0,5)P^*$ . Для сравнения: энергия  $W_1$  при  $l = 40$  мм и  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м при том же режиме составляла 91,5% от  $W_0$  (см. [1, табл. 1]), а  $P_m > P^*$ . Следовательно, при меньшей  $\sigma_0$  механизм разрушения проводника при прочих равных условиях менее энергоемкий, что свидетельствует о сильном влиянии электропроводности  $\sigma_0$  на механизм процесса ЭВ и его характеристики.

Кривые мощности  $N(t)$ , соответствующие осциллограммам, приведенные на рис. 1, имеют крутой передний фронт. Максимальная мощность  $N_1$  достигалась за время  $t \cong 1$  мкс (рис. 2), как и время достижения максимального напряжения  $U_m$ . Это свидетельствует о высокой скорости процессов испарения, происходящих в проводнике. По мере уменьшения длины  $l$  мощность  $N_1$  выросла в 2,2 раза, а максимум второго импульса мощности  $N_2$  уменьшился в 1,8 раза. Минимальный ток во время токовой паузы составлял 0,15 до 0,25  $I_1$ .

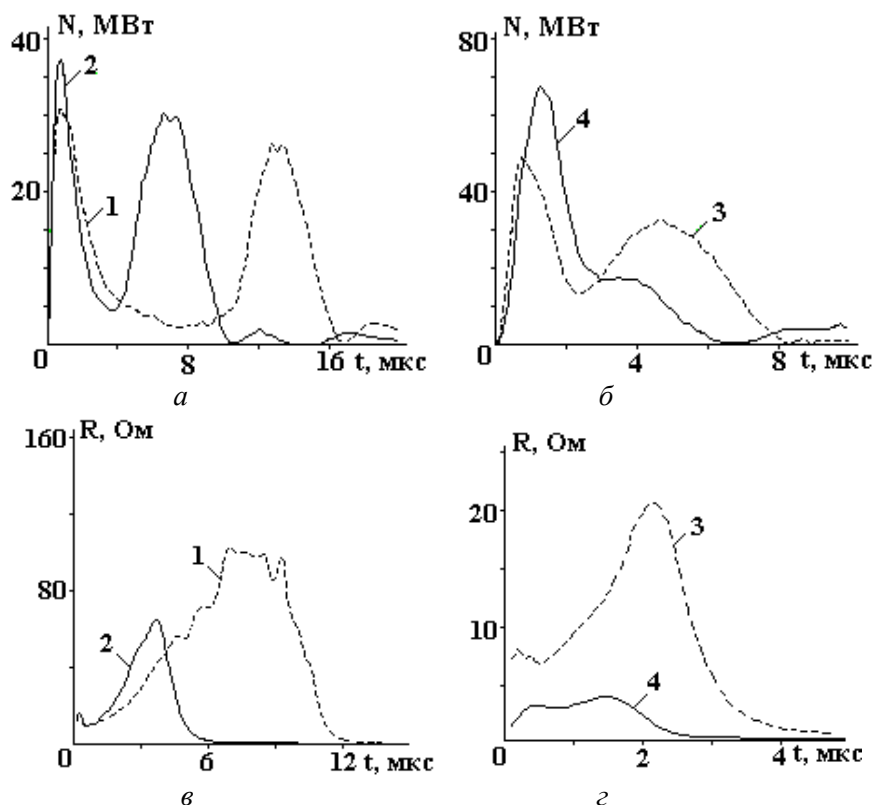


Рис. 2. Мощность (а, б) и сопротивление (в, з) при ЭВ графитовых проводников различной длины:  $U_0 = 20$  кВ,  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м.  $l$ , мм: 1 – 40; 2 – 30; 3 – 20; 4 – 10

Активное сопротивление  $R(t)$  во время токовой паузы (см. рис. 2) в 4 – 5 раз выше исходного  $R_0$ . При  $l = 10$  мм, когда токовая пауза отсутствовала, максимальное сопротивление  $R_m = 0,8 R_0$ .

Как показано в [1, 3], удельная энергия сублимации графита  $W_s^{уд}$  зависит от концентрации в углеродном паре одно- и многоатомных молекул углерода. В качестве  $W_s^{уд}$ , как и [1], принята величина  $W_s^{уд} = 2,9 \cdot 10^7$  Дж/кг.

Предпринята попытка перейти от механизма разрушения проводника, полученного для  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м, к такому, как при  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м (с пиком напряжения), путем выполнения условия  $W_0 > W_s$  и  $P_m > P^*$ . Для этого увеличивали энергию  $W_0$  и уменьшали длину  $l$ .

Повышение напряжения  $U_0$  при  $d = 0,5$  мм,  $l = 40$  мм с 20 до 30 кВ, а затем и до 40 кВ (рис. 3,а) привело к уменьшению времени появления дуговой стадии ЭВ с 10 до 3 мкс от начала процесса. Энергия  $W_0$  увеличилась в 4 раза, однако энергия первого импульса тока  $W_1$  выросла незначительно, в 1,3 раза. Основная доля энергии выделилась за время первого полупериода колебаний тока дуговой стадии. Магнитное давление  $P_m < P^*$ , следовательно, смены механизма ЭВ не произошло (см. табл.1).

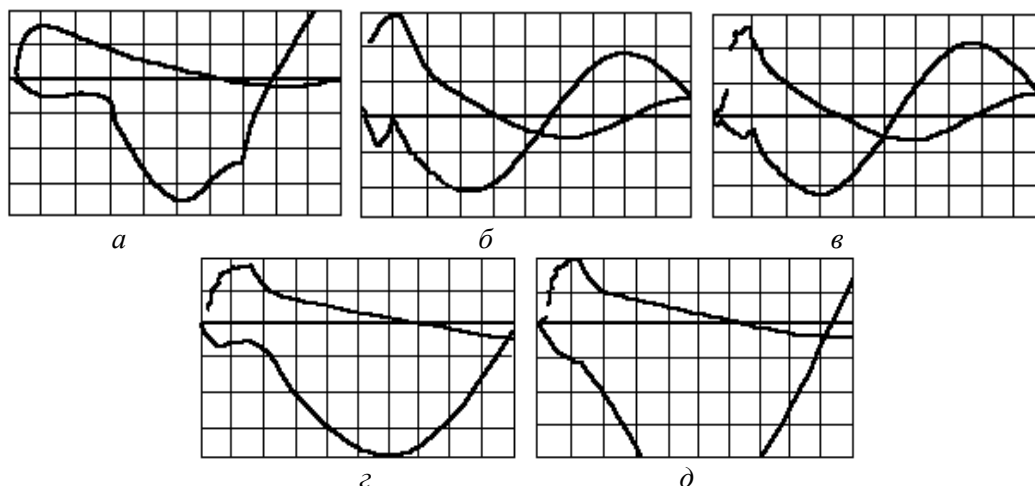


Рис. 3. Осциллограммы ЭВ графитовых проводников  $d = 0,5$  мм при изменении их длины и параметров генератора:  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м (а, б, в),  $\sigma_0 = 5 \cdot 10^3$  См/м (г, д),  $U_0 = 40$  кВ (а, б, в),  $U_0 = 20$  кВ (г),  $U_0 = 25$  кВ (д),  $C = 1$  мкФ (а, б, в),  $C = 3$  мкФ (г, д),  $m_t = 1$  мкс/дел,  $m_u = 25$  кВ/дел (а),  $m_u = 10$  кВ/дел (б, в, г, д),  $m_I = 4,63$  кА/дел (а, г, д),  $m_I = 8,9$  кА/дел (б, в);  $l$ , мм: а) 40; б) 15; в) 12; г) 10

Уменьшение длины проводника от 40 – 15 и 12 мм при  $U_0 = 40$  кВ (рис. 3, б, в) привело к уменьшению энергии  $W_s$  и сокращению времени появления дуговой стадии ЭВ до 1 мкс. Несмотря на то, что энергия  $W_0/W_s = 3,8$  и давление  $P_m = 1,3P^*$  получить осциллограмму с острым пиком напряжения, как при  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м, не удалось (см. рис. 3, б). При этом энергия  $W_1$  составляла лишь 11,6% от  $W_0$ .

Увеличение емкости  $C$  от 1 до 3 мкФ (см. рис. 3, г, д) при  $l = 10$  мм,  $\sigma_0 = 5 \cdot 10^3$  См/м и напряжении  $U_0 = 20$  и 25 кВ не привело к существенному изменению вида осциллограмм, а, следовательно, и механизма процесса.

С ростом энергии  $W_0$  интенсивно увеличивалась амплитуда тока дуговой стадии, а амплитуда  $I_1$ , от которой зависит механизм процесса, возрастала незначительно вследствие высокого  $R_0$ .

В табл. 1 приведены также значения критериев подобия (безразмерных комплексов)  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ , и расчетные значения  $I_1^*$  тока  $I_1$  (см. [1]), полученные по формуле, используемой для расчета ЭВ металлических проводников:

$$I_1 = 0,5 \Pi_2^{-1/4} U_0 \sqrt{C/L}, \quad \text{где} \quad \Pi_2 = \frac{C U_0^2 \sqrt{C/L}}{d^4 \rho_0 \sigma_0 W_s^{yl}}. \quad (1)$$

Для  $d = 0,5$  мм критерии  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  на один–два порядка больше приведенных в [1] при  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м. Расчетные значения  $I_1$  ближе к экспериментальным для беспаузных режимов. Исключение составляет режим ЭВ при  $d = 0,5$  мм,  $l = 40$  мм,  $U_0 = 40$  кВ (см. рис. 3, а), когда наблюдалось anomalous поведение  $I_1$ , причины которого не установлены.

Как и при  $\sigma_0 > 10^5$  См/м (см. [1]), для режимов с малой длиной  $l$  и напряжением  $U_0 > 25$  кВ практическое совпадение  $I_1$  и  $I_1^*$  получается при  $W_s^{yl} = 5,9 \cdot 10^7$  Дж/кг. Такая энергия сублимации соответствует преимущественному содержанию в углеродном паре одноатомных молекул.

Для режимов с паузой тока (в отличие от  $\sigma_0 > 10^5$  См/м) значения  $I_1^*$  ближе к  $I_1$  при использовании в (1) коэффициента 0,25.

## 2. Анализ фотограмм, механизм ЭВ

Проведен анализ фотограмм ЭВ графитового проводника (на фоне подсветного импульса), полученных с помощью высокоскоростного фоторегистратора СФР-2М в режиме лупы времени и приведенных в [2]. Время между кадрами по вертикали четырехрядной фотограммы составляло 1 мкс.

Для большей наглядности нами выделены по горизонтали и увеличены несколько характерных кадров этих фотограмм (рис. 4). На кадрах (а, б) показан ЭВ графитового проводника  $d = 0,3$  мм,  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м в период первого (а) и второго (б) импульсов тока. Кадры (в) соответствуют образованию дуговой стадии ЭВ проводника  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м. Длина проводников 40 мм,  $U_0 = 22$  кВ,  $C = 1$  мкФ.

Из фотограмм (а, б) следует, что при ЭВ проводника  $d = 0,3$  мм во время первого импульса тока образовался канал разряда, светящийся относительно однородно по длине. После «обрыва» тока



свечение канала прекратилось, но продукты взрыва продолжали расширяться под действием энергии  $W_1$ . Когда давление в газообразных продуктах взрыва уменьшилось настолько, что стала возможной ударная ионизация, произошел пробой межэлектродного промежутка внутри газовой полости за время менее 1 мкс. Это привело к дуговой стадии ЭВ, когда через образовавшийся канал разряда выделяется энергия, оставшаяся в конденсаторной батарее. Подобное развитие процесса характерно и для ЭВ тонких металлических проводников [4].

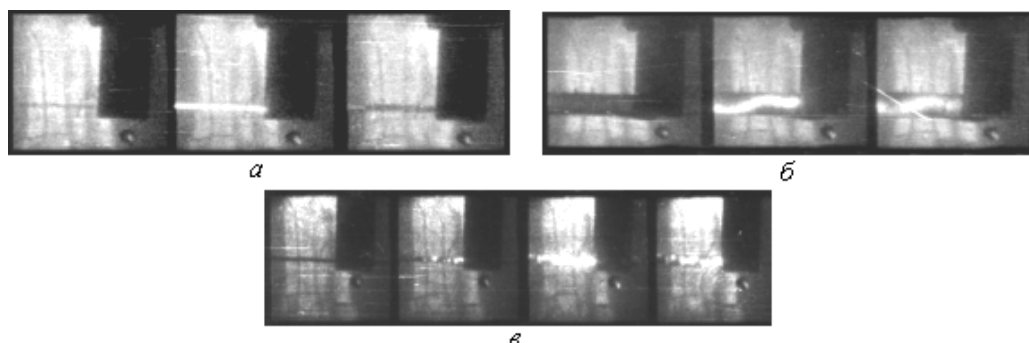


Рис. 4. Фотограммы ЭВ графитовых проводников:  $U_0 = 22$  кВ,  $C = 1$  мкФ,  $l = 40$  мм: время между кадрами 4 мкс:  $d = 0,3$  мм,  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м (а, б);  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м (в)

На фотограмме ЭВ проводника  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м, когда  $R_0$  велико и осциллограмма процесса имела вид, как на рис. 1, а свечения канала разряда за время первого импульса тока не зафиксировано. Поэтому приведены только кадры после токовой паузы, соответствующие образованию дуговой стадии ЭВ (см. рис. 4, в).

Вследствие малой энергии  $W_1$  канал за время токовой паузы к моменту времени возникновения дуговой стадии ЭВ расширился примерно в 5 раз меньше, чем в описанном выше ЭВ при  $d = 0,3$  мм. Это привело к принципиально иному механизму образования канала дуговой стадии.

Из фотограммы (рис. 4, в) следует, что канал токовой паузы представлял собой чередующиеся черные (графит) и серые (пар) участки. Между черными участками за время менее 1 мкс образовались яркие локальные свечения – электродуги, которые затем слились в сквозной светящийся канал разряда. Появление плазмы в виде дуг привело к резкому снижению сопротивления, увеличению разрядного тока и к дуговой стадии ЭВ.

Характерно, что первоначальная яркость свечения дуг была неравномерной по длине – более яркой у одного из электродов. Это при малом увеличении кадров фотограммы создавало иллюзию постепенно распространяющегося вдоль проводника плазменного канала.

Прекращение разрядного тока (см. рис. 4, в) вновь выявило первоначальное локальное свечение канала разряда, свидетельствующее о неоднородности структуры и температуры различных его участков. Подобное развитие процесса наблюдали и при ЭВ толстых металлических проводников без токовой паузы [4]. Однако до образования микродуг металлический проводник весь находился в жидком состоянии, а рассматриваемый графитовый состоял из частиц графита в газовой оболочке.

Исследование продуктов ЭВ графитового проводника  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м при несколько меньшем напряжении  $U_0$ , когда после токовой паузы вторичный пробой не возникал, показало, что за время первого импульса тока проводник полностью разрушался за счет частичного локального испарения. Однако за это время вследствие высокой плотности разрушенного проводника и недостаточной для поддержания горения дуг энергии  $W_1$  микродуги между частицами графита не развились.

Как следует из фотограммы процесса (см. рис. 4, в), возникновению дуговой стадии ЭВ способствовало “стратообразование” – образование чередующихся участков частиц графита и газовых промежутков. Расширение за время токовой паузы газовых промежутков при наличии достаточного напряжения на емкости  $C$  обеспечивало выполнение условия, необходимого (по закону Пашена) для возникновения ударной ионизации в газе. Это и привело к образованию микродуг и канала дуговой стадии ЭВ. Чем больше энергия, выделенная за время первого импульса тока  $W_1$ , тем быстрее расширяются продукты электровзрыва и короче токовая пауза, вплоть до ее исчезновения (см. рис. 1, в; рис. 3).

Детальное рассмотрение увеличенных кадров канала разряда первого импульса тока ЭВ проводника  $d = 0,3$  мм показывает, что и он образовался за счет слияния микродуг, однако расстояние между ними мало. Разбиение проводника на темные и светлые участки наблюдалось до времени до-

стижения пика напряжения  $t_n$  (см. [1, рис. 1]), соответствующего образованию ярко светящегося канала разряда на фотограмме. Однако для появления вторичного пробоя в этом случае стратообразование не использовалось из-за значительно большей энергии  $W_1$  и меньших размеров частиц углерода.

Следует отметить, что при ЭВ проводника  $d = 0,3$  мм,  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м, поскольку наблюдался пик напряжения  $U_n$  и  $P > P^*$  [1], до момента  $t = t_n$  проводник (или его центральная часть) находился в жидком состоянии, но при ЭВ проводника  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 8,6 \cdot 10^3$  См/м, так как пик напряжения отсутствовал и  $P < P^*$ , за время первого импульса тока жидкой фазы не образовалось. Тем не менее, стратообразование наблюдалось в обоих случаях.

Очевидно, при  $\sigma_0 > 10^5$  См/м токовая пауза возникает из-за образования газовой фазы в канале разряда и увеличения при этом сопротивления  $R(t)$  вследствие процессов испарения.

При низких  $\sigma_0$  микродуги за время первого импульса тока могут не развиваться, а если разовьются, то это приведет к дуговой стадии ЭВ без токовой паузы (см. рис. 3).

### 3. Модели стратообразования

Расслоение металлического проводника при ЭВ на отдельные макроскопические участки (“отрезки”, “диски”, “страты”) при нагревании его током плотностью  $j \geq 10^6$  А/см<sup>2</sup> – явление широко известное, но до сих пор не имеющее общепризнанного объяснения [5, 6]. Предложено много гипотез. Причиной появления страт в жидком металле может быть:

- возникновение магнитогидродинамических (МГД) неустойчивостей [7], вызванных наличием азимутального магнитного поля и связанного с ним радиального магнитного давления (приводят к нарушению геометрии проводника);

- локальное объемное парообразование вследствие неравномерного по объему нагрева (из-за наличия макро- и микронеоднородностей) проводника мощным импульсом тока, заканчивающееся взрывообразным выходом паров наружу [8];

- разрушение в жидком металле части связей и наличие в нем продольных упругих колебаний, возникающих на предыдущих стадиях нагревания [9, 10] и пр.

Сам факт, что, несмотря на многочисленные исследования, отсутствует общепризнанная точка зрения на механизм процесса ЭВ металлических проводников, свидетельствует о сложности этого процесса и зависимости его от условий ЭВ. Это характерно для ЭВ графитовых проводников, теплофизические свойства которых изучены весьма слабо [11] и сведений по ЭВ которых крайне мало.

Для рассмотренного режима ЭВ графитовых проводников  $d = 0,3$  мм,  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м,  $l = 40$  мм при  $U_0 = 20$  кВ максимальная плотность  $j_m$  в первом импульсе тока составляла  $0,82 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup>. Такой режим входит в диапазон стратообразования металлических проводников [5, 6], а ЭВ таких проводников при  $U_0 = 35$  кВ, когда  $j_m = 1,2 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup>, относится к однородному ЭВ. Очевидно, что для графитовых и металлических проводников диапазоны стратообразования должны быть различными.

Для  $d = 0,5$  мм,  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м,  $U_0 = 20$  кВ (см. табл. 1) при изменении длины  $l$  от 40 до 10 мм плотность тока  $j_m$  увеличилась от  $0,87 \cdot 10^6$  до  $0,22 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup>, что близко к нижнему пределу диапазона стратообразования при ЭВ металлических проводников. Очевидно, что к этому типу ЭВ графитовых проводников больше подходит модель стратообразования за счет неравномерного по объему нагрева проводника импульсом тока с возникновением локальных перегревных областей из-за наличия включений: газов, примесей, царапин и пр.

### 4. Электровзрыв толстых проводников

ЭВ толстых графитовых проводников ( $d = 2$  мм) представляет интерес в связи с исследованием механизма и характеристик ЭВ неметаллических материалов, а также с возможностью получения новых веществ из продуктов взрыва графитовых проводников.

Исследовалось влияние напряжения  $U_0$  на ЭВ графитовых проводников  $d = 2$  мм,  $l = 40$  мм,  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  и  $6 \cdot 10^3$  См/м. Напряжение  $U_0$  изменялось от 15 до 40 кВ, энергия  $W_0$  – от 112,5 до 747 Дж при индуктивности  $L = 2,3$  мкГн. Осциллограммы и характеристики ЭВ таких проводников приведены на рис. 5 (а, б, в) и в табл. 2.

На осциллограммах  $U(t)$  при изменении  $U_0$  от 25 до 40 кВ наблюдался пик напряжения, близкий к  $U_0$ , хотя при этом давление  $P_m \ll P^*$  (см. табл. 2). Кривые мощности  $N(t)$  и сопротивления  $R(t)$  имели такой же характер и особенности, как и при ЭВ рассмотренных в [1] тонких графитовых проводников с относительно высокой электропроводностью (рис. 6).

Несмотря на то, что электропроводность  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м соответствует рассмотренным выше, однако осциллограмм, подобных приведенным на рис. 1, а, для  $d = 2$  мм,  $l = 40$  мм,  $U_0 = 20$  кВ не

наблюдалось. Это объясняется сравнительно малым сопротивлением  $R_0$  проводников с большим поперечным сечением. Действительно,  $R_0$  составляло 0,57 и 2,1 Ом для  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  и  $6 \cdot 10^3$  См/м соответственно. Отношение  $U_m/U_0$  изменялось от 0,7 до 0,95.

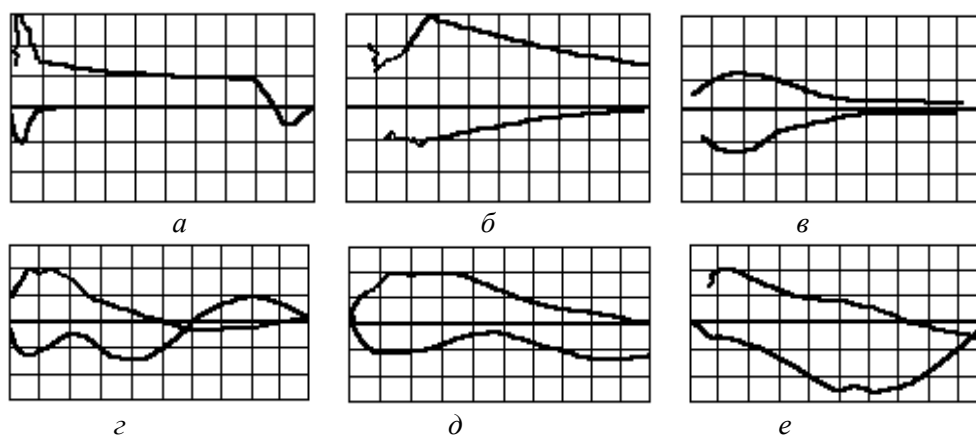


Рис. 5. Осциллограммы ЭВ графитовых проводников ( $d = 2$  мм) при изменении параметров проводника и разрядного контура:  $t_u = 10$  кВ/дел,  $t_i = 8,74$  кА/дел (а, б, г, д),  $t_i = 4,37$  кА/дел (в),  $C = 1$  мкФ,  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м,  $l = 40$  мм: а –  $U_0 = 40$  кВ,  $t_i = 5$  мкс/дел; б –  $U_0 = 30$  кВ,  $t_i = 0,5$  мкс/дел; в –  $U_0 = 15$  кВ,  $t_i = 1$  мкс/дел;  $C = 3$  мкФ,  $U_0 = 25$  кВ; г –  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м,  $l = 15$  мм,  $t_i = 2$  мкс/дел; д –  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м,  $l = 20$  мм,  $t_i = 1$  мкс/дел; е –  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м,  $l = 20$  мм,  $t_i = 1$  мкс/дел

Таблица 2. Характеристики ЭВ графитовых проводников ( $d = 2$  мм,  $l = 40$  мм) при различных  $\sigma_0$  и  $U_0$

$U_0$ , кВ	$\sigma_0$ , См/м	$W_0$ , Дж	$W_1$ , Дж	$U_m$ , кВ	$I_1$ , кА		$N_1$ , МВт	$\Pi_1$	$\Pi_2$	$P_m$ , МПа
					Эксперимент	Расчет				
40**	$2,2 \cdot 10^4$	747	409	36,6	6,0	5,3	218	0,46	0,05	1,16
30**	$2,2 \cdot 10^4$	420	190	27,0	4,3	4,6	101	0,46	0,03	0,59
30**	$6 \cdot 10^3$	420	198	28,4	2,6	3,3	70,8	1,44	0,10	0,21
25**	$2,2 \cdot 10^4$	292	127	21,1	3,4	4,5	68,5	0,46	0,02	0,38
20**	$2,2 \cdot 10^4$	187	91,5	14,5	3,0	3,8	43,0	0,46	0,01	0,29
20**	$6 \cdot 10^3$	187	66,9	13,9	1,29	2,7	15,9	1,43	0,05	0,05
15	$2,2 \cdot 10^4$	105	81,1	12,0	2,8	3,3	34,0	0,46	0,01	0,03

Примечание.  $I_1^* = 0,1 U_0 \Pi_2^{-1/4} \sqrt{C/L}$  – расчетные значения  $I_1$ ; две звездочки соответствуют режимам с токовой паузой

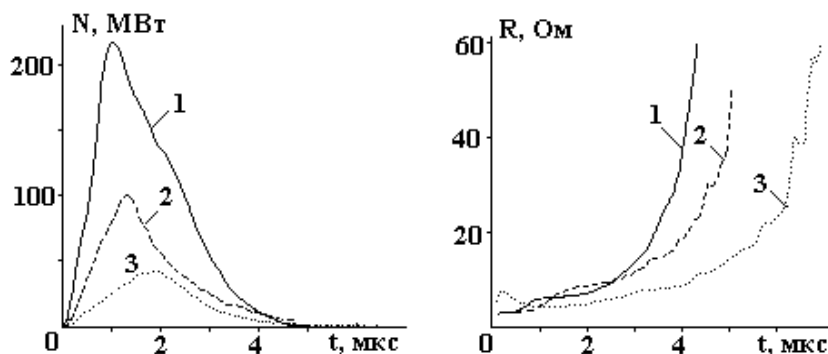


Рис. 6. Мощность (а) и сопротивление (б) ЭВ графитового проводника ( $d = 2$  мм,  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м,  $l = 40$  мм) при изменении напряжения  $U_0$ , кВ: 1 – 40; 2 – 30; 3 – 15

Вторичный пробой наблюдался (см. рис. 5, а) при  $U_0 = 40$  кВ, а до  $U_0 \leq 30$  кВ он не возникал, и энергия, оставшаяся в конденсаторной батарее после первого импульса тока, стекала за время  $\sim 100$  мкс.

Характерной особенностью взрыва толстых проводников ( $d = 2$  мм), в отличие от ранее рассмотренных, является значительное превышение энергии  $W_s$  над  $W_0$  (в табл. 1, если  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м, то  $W_s = 7369$  Дж, а если  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м, то  $W_s = 7069$  Дж). Так, при  $U_0 = 25$  и 40 кВ отношение  $W_s/W_0$  (при  $W_s^{уд} = 2,9 \cdot 10^7$  Дж/кг) равнялось 25,2 и 9,9 соответственно. Это свидетельствует о частичном испарении графита при ЭВ.

Значения  $I_1$ ,  $N_1$  и  $W_1$  для рассмотренных проводников одного порядка, а давление  $P_m$  на один – два порядка меньше, чем для более тонких. Очевидно, при меньшем напряжении и отсутствии пика напряжения происходит лишь разрушение проводника за счет процессов локального испарения и разлета частиц, начиная с поверхности, а микродуги не успевают развиться до “обрыва” тока.

В диапазоне напряжений  $U_0$  15 – 17 кВ проводник  $d = 2$  мм либо разрушался на мелкие частицы-иголочки ( $P_m \cong 0,25$  МПа), либо ломался на 4 – 6 частей ( $P_m = 0,024$  МПа). Причем диаметр их меньше исходного и различный ( $U_0 = 17$  кВ), либо диаметр частей равен исходному ( $U_0 = 15$  кВ).

На внешней поверхности оставшихся частей проводника при  $U_0 = 17$  кВ видны продольные бороздки различной длины. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения толстого графитового проводника начинался с испарения его поверхности неоднородно как по радиусу, так и по длине.

Снижение напряжения  $U_0$  до 10 кВ привело к стеканию заряда конденсаторной батареи в аperiодическом режиме через визуально неповрежденный проводник в течение 10 – 13 мкс с выделением основной доли энергии в первые 5 мкс. Осциллограммы  $I(t)$  и  $U(t)$  имели такой же вид, как и при  $U_0 = 15$  кВ (см. рис. 5, в), и колебательного характера осциллограмм, как при разряде по поверхности проводника, не наблюдалось.

Характерно, что при  $U_0 \leq 30$  кВ после ЭВ толстых проводников вода в камере оставалась относительно прозрачной. После ЭВ с вторичным пробоем при  $U_0 = 40$  кВ вода в рабочей камере стала черной вследствие значительного уменьшения размеров образовавшегося золя углерода.

На рис. 7 приведены фотоснимки продуктов ЭВ проводника  $d = 2$  мм, полученных при разных  $U_0$  (18 – 40 кВ) с помощью оптического микроскопа “Неофот-32” с увеличением 25.

При пороговом режиме ( $U_0 = 18$  кВ) продукты ЭВ представляли собой как мелкие, так и крупные частицы графита в основном удлиненной формы (иголочки). Увеличение напряжения  $U_0$  до 40 кВ привело к уменьшению размеров частиц в несколько раз, форма которых стала близкой к сферической. Уменьшение размеров проводника и увеличение энергии  $W_0$  ведут к еще большему измельчению продуктов взрыва.

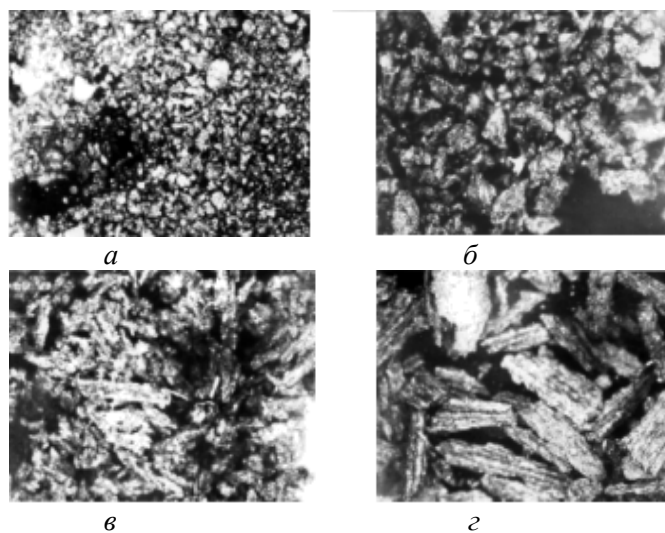


Рис. 7. Фотографии продуктов ЭВ графитовых проводников ( $d = 2$  мм,  $l = 40$  мм). Увеличение  $\times 25$ :  $C = 1$  мкФ: а –  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м,  $U_0 = 40$  кВ; б –  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м,  $U_0 = 30$  кВ; в –  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м,  $U_0 = 30$  кВ; г –  $\sigma_0 = 6 \cdot 10^3$  См/м,  $U_0 = 18$  кВ

На рис. 5, з, д, е приведены осциллограммы ЭВ графитовых проводников  $d = 2$  мм,  $l = 25$  мм при  $C = 3$  мкФ,  $U_0 = 25$  кВ. Отличие осциллограмм (5, д) и (5, е) свидетельствует о сильной зависимости характеристик и механизма ЭВ от электропроводности  $\sigma_0$ . Чем меньше  $\sigma_0$ , тем выше  $R_0$ , меньше ток  $I_1$  и энергия  $W_1$ .

В табл. 2 приведены значения критериев  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , а также расчетные величины тока  $I_1$ . Несмотря на низкие  $\sigma_0$ , критерий  $\Pi_1$  имеет близкие значения, а критерий  $\Pi_2$  – на порядок ниже полученных для тонких проводников при  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$  См/м (см. [1]). Расчетные величины тока  $I_1^*$ , в отличие от

предыдущих расчетов, получены при замене в формуле (1) экспериментального коэффициента 0,5 на 0,1. А для беспаузных режимов (см. рис. 5,  $z$ ,  $\delta$ ,  $e$ ) коэффициент в формуле (1) следует принять 0,25.

Для проводников  $d = 2$  мм,  $l = 40$  мм,  $\sigma_0 = 2,2 \cdot 10^4$  См/м, когда напряжение  $U_0$  изменялось от 20 до 40 кВ, плотность тока  $j_m$  составляла от  $0,95 \cdot 10^5$  до  $1,9 \cdot 10^5$  А/см<sup>2</sup>. Это на 1–2 порядка ниже, чем для рассмотренных ЭВ более тонких проводников. Внешние силы МГД происхождения не играют существенной роли.

Очевидно, что толстый графитовый проводник при испарении примесей распадается на частицы, размеры которых тем меньше, чем выше энергия  $W_1$ . При этом разлету частиц из внутренних слоев проводника препятствует наличие внешних, что приводит к различной температуре слоев и размерам разлетающихся частиц.

Поперечное расслоение проводника на страты в этом случае возможно за счет взрывообразного выхода наружу паров из более прогретой центральной части проводника после предварительного частичного испарения наружных слоев.

Накопление экспериментальных данных, особенно по высокоскоростной киносъемке, позволит внести уточнения и дополнения по характеристикам и механизму ЭВ графитовых проводников.

### 5. Заключение

Получены экспериментальные данные по характеристикам и механизму ЭВ графитовых проводников диаметром от 0,3 до 2 мм с удельной электропроводностью  $\sigma_0 \geq 5 \cdot 10^3$  См/м при изменении параметров проводника и разрядного контура. Показано, что между ЭВ металлических и графитовых проводников имеется много общего. Обнаружены также существенные различия, вызванные отличием их фазовых диаграмм, теплофизических свойств, структуры и пр.

Наблюдалось изменение механизма ЭВ графитовых проводников в зависимости от начальной электропроводности, размеров проводника и параметров разрядного контура. Показана возможность расчета амплитуды разрядного тока и магнитного давления в проводнике с целью нахождения необходимых для различных применений режимов ЭВ графитовых проводников.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ищенко Ж.Н., Куприн Д.Е., Кускова Н.И.* Экспериментальные исследования характеристик и механизма электровзрыва графитовых проводников. Часть I // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 3. С.
2. *Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Петриченко В.Н., Хайнацкий С.А.* Электрический разряд в графите и его особенности // *Электронная обработка материалов.* 2002. № 3. С. 32 – 38.
3. *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы. М., 1973.
4. *Взрывающиеся проволоки* / Под ред. А.А. Рухадзе. М., 1963.
5. *Балуев А.А., Дихтер Н.Я., Зейгарник В.А.* Страты при электрическом взрыве цезиевых проволок при критических давлениях // *Журн. техн. физики.* 1978. Т. 48. Вып. 10. С. 2088 – 2096.
6. *Столович Н.Н.* Электровзрывные преобразователи энергии. Минск, 1983.
7. *Абрамова К.Б., Златин А.А., Перегуд Б.П.* МГД неустойчивости жидких и твердых проводников. Разрушение проводников электрическим током // *Журн. техн. физики.* 1975. Т. 69. Вып. 6(12). С. 2007.
8. *Гревцов Н.В., Золотухин В.Д., Кошурников Ю.М., Лятегин В.А., Махорин Б.И.* О характере вскипания меди при импульсном нагреве проходящим током // *Теплофизика высоких температур.* 1977. Т. 15. № 2. С. 362 – 369.
9. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Об исчезновении электропроводности металла вследствие сильного нагревания электрическим током большой плотности // Там же. 1970. Т. 8. № 3. С. 524 – 531.
10. *Лебедев С.В.* О механизме электрического взрыва металла // Там же. 1980. Т. 18. № 2. С. 273 – 279.
11. *Шейндлин Н.А., Сенченко В.Н.* Экспериментальное исследование термодинамических свойств графита в окрестности точки плавления // *ДАН СССР.* 1988. Т. 293. № 6. С. 1383 – 1386.

*Поступила 03.11.03*

### Summary

The peculiarities are determined and the characteristics of electrical explosion (EE) of graphitic conductors from 0.3 mm to 2 mm in diameter, ranging in length from 10 mm to 40 mm are obtained at the variation of their initial electrical conductivity in the range from  $5 \cdot 10^3$  Sm/m to  $2,4 \cdot 10^5$  Sm/m and stored energies of capacitors from 12 to 940 J. On the basis of the photographs analysis of the process a mechanism of EE of such conductors, dependent on parameters of a conductor and the generator, is proposed. The possibility of calculation of the amplitude of the first current pulse as well as magnetic pressure in the conductor is shown.

## ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

### 1. Введение

Действие газового разряда на водные растворы электролитов инициирует протекание в них окислительно-восстановительных процессов, которые могут быть использованы и используются для очистки воды и реализации ряда технологических процессов [1–4]. Одним из активных агентов, образующихся в указанных условиях в растворах и инициирующих окислительные процессы, является пероксид водорода. Его накопление в растворах в условиях тлеющего разряда пониженного давления исследовано довольно подробно [5–7]. В то же время химические процессы, инициируемые тлеющим разрядом атмосферного давления, имеющим большие перспективы практического применения, изучены очень мало. Исследование накопления пероксида водорода в водных растворах электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления явилось целью настоящей работы.

### 2. Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. При исследованиях образования пероксида водорода под действием разряда в инертном газе (Ar) использовалась герметичная ячейка (рис.2), позволявшая барботировать аргон через раствор в течение 10–15 мин перед зажиганием разряда. В случае горения разряда в воздухе крышка на ячейке отсутствовала. Все эксперименты проводились при положительной полярности расположенного в газовой фазе электрода. Анод изготавливался из медной проволоки диаметром 2 мм. В качестве материала катода использовались медь, алюминий, нержавеющая сталь и титан. Ток разряда во всех экспериментах изменялся в пределах 5–50 мА при напряжении на ячейке, не превышавшем 5 кВ.

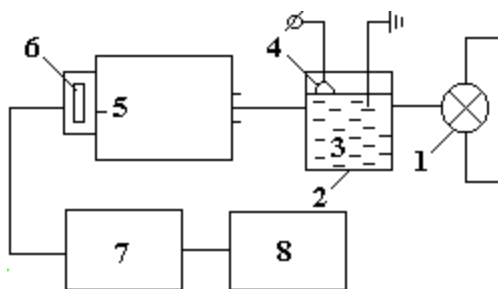


Рис. 1. Принципиальная схема установки для фотометрического измерения пероксида водорода. 1 – источник излучения, 2 – экспериментальная ячейка, 3 – раствор электролита, 4 – зона плазмы, 5 – монохроматор, 6 – фотозэлемент, 7 – усилитель, 8 – потенциометр

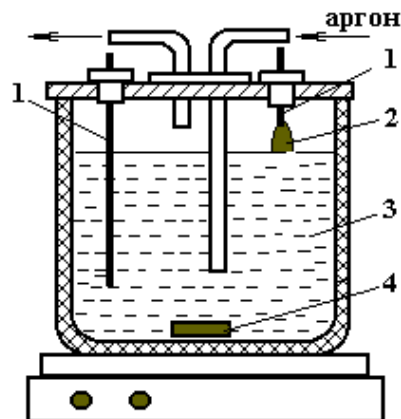


Рис. 2. Экспериментальная ячейка для изучения влияния плазмообразующего газа на накопление пероксида водорода. 1 – электроды, 2 – зона плазмы, 3 – раствор электролита, 4 – магнитная мешалка

Образование пероксида водорода изучалось методом йодометрического титрования с молибдатом аммония [8, 9] и фотометрически. Во втором случае в качестве ячейки использовалась сфери-

ческая кварцевая колба, служившая одновременно линзой, фокусирующей излучение ртутной лампы ДРТ-2 на входную щель зеркального монохроматора с дифракционной решеткой. Для контроля образования пероксида водорода измерялось поглощение раствора на длине волны 254 нм излучения линии ртути. Калибровка измерительной схемы производилась по растворам пероксида водорода с известной концентрацией и требуемыми значениями pH. В качестве рабочих растворов использовались 0,01М, 0,1М, 0,5М водные растворы КОН, а также 0,1 М растворы хлорида калия и сульфата натрия. Время обработки растворов электролитов составляло от 60 до 90 мин.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Влияние условий проведения процесса на выход пероксида.

В наших экспериментах варьировались ток разряда, состав электролита и его концентрация, pH раствора, объем ячейки. Сопоставление полученных нами результатов с данными для тлеющего разряда пониженного давления проведено в табл.1. Влияние концентрации и природы электролита, а также кислотности среды проиллюстрировано данными табл. 2–4.

Таблица 1. Влияние условий эксперимента на выход пероксида водорода

N	Условие эксперимента	Разряд пониженного давления [7]	Разряд атмосферного давления
1	Ток разряда	При токах 50, 75 и 100 мА удельные характеристики процесса близки	При увеличении тока разряда от 10 до 40 мА начальный выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> уменьшается
2	Объем электролита	Изменение объема электролита в пределах 25, 50, 75, 100 мл на удельные характеристики не влияет	Изменение объема электролита в пределах 80–500 мл влияет на выход пероксида водорода. Экспериментальные результаты не обобщаются в координатах количество пероксида – прошедшее количество электричества (рис. 3)
4	Площадь поверхности раствора	При площадях поверхности 10, 19, 38 см <sup>2</sup> результаты близки	Не исследовалась
5	Расстояние между металлическим анодом и поверхностью раствора	При расстояниях 0,75, 1,0, 1,5 и 2,0 см выход пероксида водорода одинаков	При изменении расстояния в пределах 1–3 мм его влияния на выход пероксида не наблюдалось
6	Материал и форма электродов	Платиновые аноды в виде прямой и L-образной проволоки и в виде диска дали одинаковые выходы пероксида, выход не изменился при использовании анодов из Pt, W, Ni, Cu, С, нихрома	Влияние материала и формы анода на выход пероксида не наблюдалось
7	Природа первичного плазмообразующего газа	Исследованы воздух, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O в статической системе и в потоке	Исследованы Ar и воздух. Начальные выходы H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> составляют соответственно 0,69 и 0,66 молекул/ион для аргона и воздуха соответственно. При больших временах наблюдается тенденция более быстрого накопления H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в атмосфере аргона (рис. 4)
8	Давление газа над раствором	Наблюдается небольшой спад выхода пероксида с ростом давления	Эксперименты проводились при атмосферном давлении
9	Природа электролита	Влияет	Влияет (см. ниже)
10	Концентрация электролита	Рост концентрации электролита независимо от его природы ведет к небольшому повышению выхода пероксида водорода	Рост концентрации электролита приводит к повышению выхода пероксида (табл. 2)
11	Температура раствора	Рост температуры раствора от 20 до 40 <sup>0</sup> С немного увеличивает выход пероксида	Не исследовалась

12	Катализаторы разложения пероксида	Добавки 0,01М MnSO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub> к 0,05 М раствору K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ведут к слабому падению выхода H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Наличие ионов Cl <sup>-</sup> катализирует разложение образовавшейся в растворе перекиси, использование медного катода приводит к уменьшению выхода продукта
----	-----------------------------------	---	--

Таблица 2. Зависимость выходов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (молекул/ион) от концентрации электролита (30 мА, объем раствора 200 мм, без перемешивания)

Концентрация Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л	0,5	0,1	0,05	0,01	0 (H <sub>2</sub> O)
Выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/фарадей	1,18	0,90	0,85	0,69	0,64

Таблица 3. Выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочной среде (объем раствора 450 мл, ток разряда 8 мА)

Концентрация КОН, моль/л	0,01	0,1	0,5
Выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/фарадей	6,6	3,0	2,3

Таблица 4. Выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в электролитах разной природы (объем раствора 450 мл, ток разряда 8 мА)

Электролит (0,1М)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	KOH
Выход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/фарадей	9,75	3,0	1,63

### 3.2. Процессы, сопровождающие образование пероксида водорода.

По существующим представлениям, основанным прежде всего на результатах радиационно-химических исследований, пероксид водорода образуется в процессе димеризации радикалов OH – продуктов диссоциации молекул воды под действием ионной бомбардировки [6]. Другие пути образования пероксида в воде и водных растворах в литературе по радиационной химии, как правило, не обсуждаются. Это значит, что выходы пероксида, определяемые как число молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, образующихся в расчете на один попадающий из плазмы в раствор ион, не могут превышать выход радикалов OH. Анализ литературных данных показывает, что, как правило, это условие выполняется.

Область образования радикалов ограничена тонким слоем катодного пятна. Толщина этого слоя определяется длиной пробега ионов, бомбардирующих раствор. По данным работы [10] катодное падение потенциала в условиях наших экспериментов составляет 500 – 700 В. При этом длина пробега ионов заведомо не превышает 0,03 мкм [11]. Используя в качестве грубого приближения кинетические коэффициенты для радикалов OH, измеренные при комнатной температуре, несложно показать, что радикалы OH не только образуются в области катодного пятна, но в этой же области димеризуются и во многих случаях вступают в окислительно-восстановительные реакции, конкурирующие с образованием пероксида водорода. К таким процессам можно отнести взаимодействие ионов OH с Cl<sup>-</sup>, ведущее к образованию атомов хлора и ионов ClOH<sup>-</sup> [12]. Возможно, именно в этом состоит известное [13] ингибирующее действие этих ионов на образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Бомбардировка положительными ионами поверхности раствора, служащего катодом, вызывает перенос компонентов раствора в зону плазмы – процесс, аналогичный хорошо известному в физике тлеющего разряда пониженного давления катодному распылению. Коэффициент переноса молекул растворителя (воды) в случае разбавленных растворов достигает 1000 [14]. Это говорит о существовании достаточно интенсивного неравновесного потока пара от поверхности электролита. Оценки показывают, что линейная скорость этого потока может составлять 100 – 1000 см/с. Он должен вызывать компенсирующий поток в жидкой фазе с линейной скоростью от 0,1 до 1 см/с. Эксперимент показывает, что такие конвективные потоки в объеме раствора действительно возникают, причем их характер зависит от геометрии ячейки и параметров разряда.

Таким образом, судьба пероксида водорода (как и любого другого продукта, образующегося в пределах катодного пятна) даже при отсутствии принудительного перемешивания может быть следующей.

1. Разрушение под действием ионной бомбардировки до выхода за пределы катодной области.
2. Перенос в газовую фазу.
3. Унос потоком в основную зону раствора с вступлением в химические реакции при средней температуре раствора.



Наличие перемешивания влияет, прежде всего, на переход продуктов в неактивируемую область раствора. При этом, как показывает опыт, изменение измеряемого накопления пероксида зависит от конкретных условий эксперимента.

3.2. Возможности обобщенного описания накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления пероксида водорода, построенные по результатам наших измерений, а также по данным разных авторов [6, 15–17] для тлеющего и контактного разрядов. Различия в токах разряда в указанных экспериментах были относительно невелики. В то же время предельные концентрации различаются почти на два порядка величины, причем максимальное различие наблюдалось для одного типа разряда – контактного. Таким образом, причиной этого различия не может быть тип разряда сам по себе. В качестве аппроксимации данных рис. 3 используем известное экспоненциальное соотношение

$$C = C_{\infty} (1 - e^{-at}). \quad (1)$$

Здесь  $C, C_{\infty}$  – текущее и предельное (стационарное) количество образовавшегося пероксида водорода (моль),  $I$  – ток разряда,  $t$  – время. Величину  $a$  можно рассматривать как эффективную “константу скорости” распада пероксида под действием разряда.

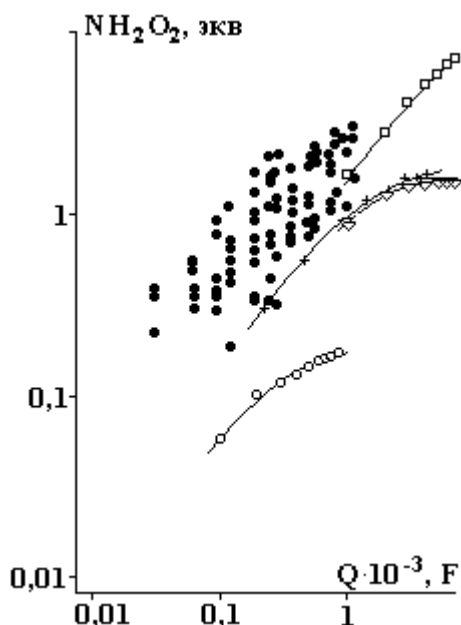


Рис. 3. Кинетические кривые накопления пероксида водорода в растворах под действием газового разряда. • – 0,5М сульфат натрия, тлеющий разряд, 1 атм, 10–40 мА, 80–200 мл, о – 0,05 М сульфат калия, контактный разряд, 1 атм, ▽ – 0,4 М серная кислота, тлеющий разряд, 75 мА, 50 торр + – 0,05 М гидрофосфат натрия, контактный разряд, 100 мА, 50 торр, □ – 0,04 серная кислота, контактный разряд, 110 мА, 1 атм

Очевидно, что

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = C_{\infty} a I.$$

Учтя, что  $I = eJ$ , где  $J$  – поток ионов,  $e$  – элементарный заряд,  $N_A$  – число Авогадро, из последнего выражения получим:

$$G_0 = N_A C_{\infty} a e, \quad (2)$$

где  $G_0$  – начальный выход пероксида водорода.

Обработка данных, приведенных на рис. 3, показывает, что при существенно различающихся стационарных концентрациях пероксида водорода его начальный выход во всех указанных экспериментах близок и составляет около 1,5.

Из соотношений (1) и (2) следует, что в случае независимости от тока разряда и объема раствора в ячейке начального выхода пероксида и коэффициента его распада, инициируемого потоком ионов, результаты измерений с разными объемами раствора, в разных ячейках и при разных токах должны обобщаться в координатах количество накопленного пероксида – количество прошедшего электричества.

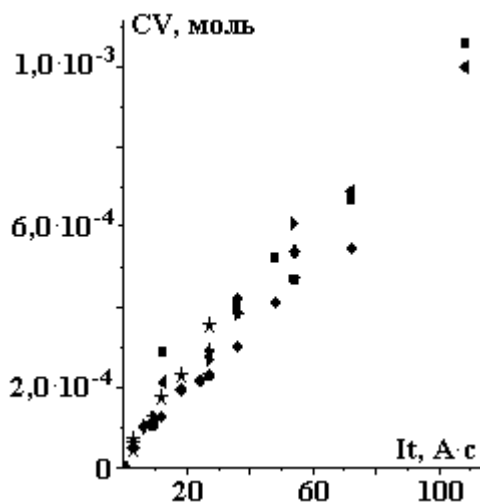


Рис. 4. Обобщенная зависимость накопления пероксида водорода в растворе сульфата натрия от количества прошедшего через систему электричества (без перемешивания). Условия горения разряда: объем раствора – 80–500 мл, ток разряда – 10–40 мА

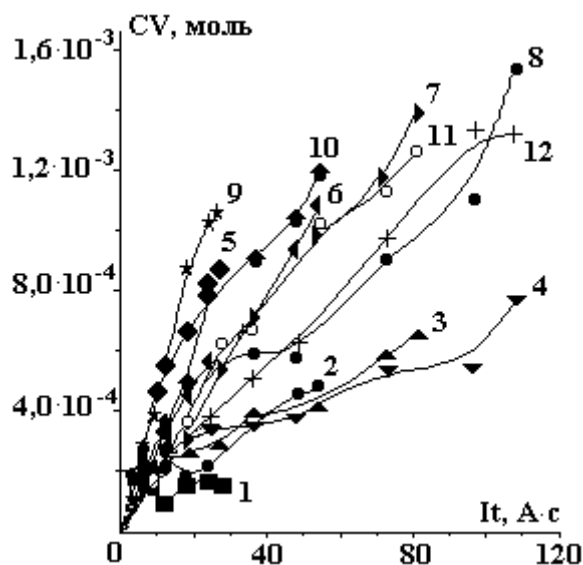


Рис. 5. Кинетические кривые накопления пероксида водорода в обобщенных координатах при перемешивании. 1 – 80 мл–10 мА, 2 – 80 мл–20 мА, 3 – 80 мл–30 мА, 4 – 80 мл–40 мА, 5 – 200 мл–10 мА, 6 – 200 мл–20 мА, 7 – 200 мл–30 мА, 8 – 200 мл–40 мА, 9 – 500 мл–10 мА, 10 – 500 мл–20 мА, 11 – 500 мл–30 мА, 12 – 500 мл–40 мА

На основе измерений накопления  $H_2O_2$  в ячейках разного объема, при разных токах разряда и времени обработки мы попытались проверить возможность обобщения всех результатов в координатах количество образовавшегося пероксида – прошедшее количество электричества. Полученные результаты представлены на рис. 4, 5. Как видно из приведенных данных, при отсутствии перемешивания во время горения разряда все данные удовлетворительно обобщаются в единую зависимость (рис. 4). В то же время использование перемешивания приводит к тому, что количество накапливающегося пероксида несколько возрастает, но данные, полученные для разных условий, не обобщаются (рис. 5). Первое позволяет утверждать, что перемешивание заметным образом увеличивает долю продукта, успевающего переходить из области катодного пятна в основной объем раствора. В то же время потерю возможности обобщения результатов мы связываем с (резкой) зависимостью соотношения естественных конвективных потоков и потоков принудительного перемешивания от геометрии системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ampilov A.M., Barkhudarov E.M., Bark Yu.B. // J. Phys D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 993–999.
2. Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Christofi N. // Letters in microbiology 2002. № 35. P. 90–94.
3. Hoeven W.F.L.M., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R. // Plasma sources Sci. Technol. 2000. № 9. P. 361–369.
4. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudes I. // 13 Symp. on Application of Plasma Processes. 2001. P. 136–137.
5. Hickling A., Linacre J.K. // J. Chem. Soc. 1954. N2. P. 711–720.
6. Hickling A., Ingram M.D. // Journ. Electroanalytical Chemistry. 1964. V.8. P. 65–81.
7. Klemenc A., Kalisch H. // Z. Phys. Chem. 1938. Bd A 182, S. 91–102.
8. Baxendale J.H. Radiat. Res. 1962. №17. P. 312
9. Bark Yu.B., Barkhudarov E.M. // Source Sci. Technol. 1998. №7. P. 141 – 148.

10. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
11. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М., 1988.
12. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М., 1982.
13. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., 1958. С. 373–429.
14. Хлюстова А.В., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 35–40.
15. Davies R.A., Hickling A. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3595–3602.
16. Denaro A.R., Hough K.O. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. № 3. P. 549–559.
17. Sengupta S.K., Sighn O.P. // Journal of electroanalytical chemistry. 1994. V. 369. № 1/2. P. 113–120.

*Поступила 29.12.03*

### **Summary**

The aim of this study was to investigate the hydrogen peroxide formation in aqueous solutions under the action of glow discharge of atmospheric pressure in dependence on composition of solution and gas phase, pH and discharge current. The kinetics of formation and main characteristics of the process were shown to be close to those for the low pressure discharge. The influence of processes initiated by the discharge at the kinetics of peroxide formation was analyzed, including the transfer of solution components into gas phase. It was shown that properties of electrolyte solution in the active zone, formed by the action of ion bombardment in the cathode spot area, play the key role.

---

Т.И. Шахтагинский

## **О ВЛИЯНИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ НА РАЗРЯДНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ ГАЗОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ**

*Азербайджанская государственная нефтяная академия,  
пр. Азадлыг, 20, г. Баку, Az1010, Азербайджан*

Анализ экспериментальных данных о пробивных напряжениях в различных газах под давлением показывает, что с увеличением давления газа между плоскопараллельными электродами в области больших давлений наблюдается отклонение прямолинейности характеристики зависимости разрядного напряжения от давления: рост пробивного напряжения замедляется [1–3]. В настоящее время причиной наблюдаемого отклонения от закона подобия разрядов в газах считают влияние микроскопических шероховатостей на поверхности электродов на начальной стадии развития разряда. При этом действие шероховатостей при больших давлениях (соответственно при больших напряженностях) связывают с интенсификацией автоэлектронной эмиссии с поверхности катода [4, 5], или возрастанием удельного значения столкновений частиц, попадающих в зону локально усиленных полей микроскопических выступов [3, 6, 7].

В настоящее время с целью уменьшения влияния микровыступов на электрическую прочность газов при повышенных давлениях поверхность электродов покрывается тонким слоем оксидной, полиэтиленовой изоляции или тонким слоем оксидной пленки [8, 9]. Однако из литературы [8, 10] известно, что в большинстве случаев наблюдается обратное явление: при больших давлениях газа разрядное напряжение между электродами с покрытой поверхностью оказывается меньше, чем у непокрытых электродов.

Эксперименты методом моделирования условия, при котором возрастает удельная роль микровыступов на поверхности электродов в ионизационном процессе газового разряда при повышен-

ных давлениях, позволили в определенную ясность в явление, кажущееся на первый взгляд “парадоксальным”.

Для количественной оценки влияния шероховатости на поверхности плоскопараллельных электродов на значение пробивного напряжения в работе [3] предполагается, что на поверхности катода имеется выступ в виде полуэллипсоида вращения (рис. 1).

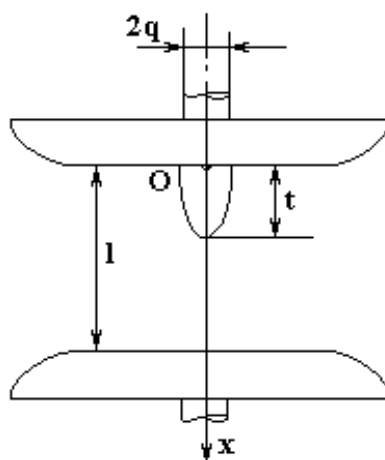


Рис.1. Система электродов полуэллипсоид вращения на плоскости–плоскость.  $t$  и  $q$  – большая и малая полуоси эллипса;  $l$  – расстояние между электродами

Такая система электродов называется полуэллипсоид вращения на плоскости–плоскость. Зная изменение напряженности электрического поля  $E$  вдоль центральной силовой линии в функции межэлектродного расстояния  $l$  и размеров большой и малой полуосей эллипса  $t$  и  $q$  и пользуясь условием самостоятельности разряда и параболической аппроксимацией для зависимости  $\alpha/p = f(E/p)$ , где  $\alpha$  – коэффициент ударной ионизации,  $p$  – давление газа, авторы [3] определяют разрядное напряжение промежутка  $U_p$  в функции  $pl$ .

На рис.2 представлены относительные расчетные значения разрядного напряжения воздуха в промежутке электродов полуэллипсоид вращения на плоскости–плоскость в функции  $pl$  при постоянном значении  $l = 5 \cdot 10^{-3}$  м и параметров выступа  $t = 2 \cdot 10^{-5}$  м,  $t/q = 2,5$ , взятой из [3] (сплошная кривая).

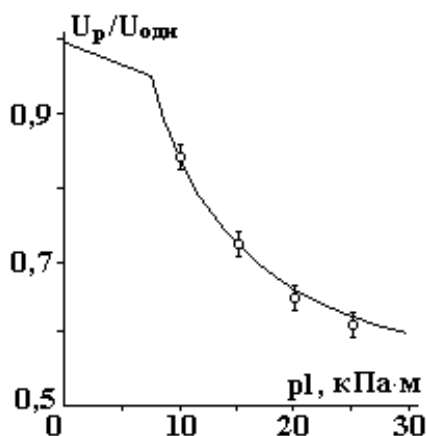


Рис. 2. Относительные значения разрядного напряжения воздуха в промежутке электродов полуэллипсоид вращения на плоскости–плоскость” в зависимости от произведения давления  $P$  и межэлектродного расстояния  $l = 5 \cdot 10^{-5} = const$  ( $t=2 \cdot 10^{-3}$  и  $t/q = 2,5$ ). Точки экспериментальные. Вместо увеличения давления пропорционально увеличилась высота выступа  $t$  при  $P=10^5$  Па = const. Напряжение – переменное с частотой 50 Гц

Расчетная кривая взята за основу для моделирования условия, при котором возрастает удельная роль микровыступов в ионизационном процессе при повышенных давлениях газа. Например, согласно рассматриваемой кривой зависимости  $U_p/U_{одн} = f(pl)$  значению  $pl = 15$  кПа·м при  $l = 5 \cdot 10^{-3}$  м

соответствует  $p = 30 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , то есть 30 атм. Тогда при атмосферном давлении высота выступа на поверхности электрода, при условии сохранения постоянства числа столкновений частиц, попадающих в зону усиленного поля микровыступа с высотой 20 мкм, должна составлять  $t = 20 \cdot 30 = 600 \text{ мкм}$ .

Эксперименты проводились следующим образом. В центральной части одного из плоскопараллельных электродов с закругленными краями диаметром 55 мм в открытую щель вставлялся выступ в виде полуэллипсоида вращения из стали. Для сохранения соотношения  $t/q \approx 2,5$  при различных значениях  $t$  диаметр щели в центральной части электрода изменялся согласно размеру малой оси выступа  $2q$ . При постоянном межэлектродном расстоянии  $l = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  для каждого значения  $t$  и  $t/q \approx 2,5$  определялись разрядные напряжения промежутка в воздухе при переменном напряжении. В качестве источника высокого переменного напряжения использована испытательная установка АИМТИ-60. Напряжение измерялось с помощью омического делителя напряжения и астатического вольтметра с классом точности 0,5. Скорость подъема напряжения составляла 1–2% в секунду от ожидаемого значения пробивного напряжения. Следует отметить, что при этом наблюдались большие разбросы в значениях измерений – до 20% от среднеарифметического. После обработки не менее 15 измерений для каждого  $U_p$  значения  $U_p/U_{одн}$  с доверительной вероятностью 95% приведены на рис. 2 для соответствующих значений. В диапазоне давлений экспериментальные точки в пределах доверительного интервала хорошо согласуются с расчетной кривой зависимости  $U_p/U_{одн} = f(pl)$ .

Полученные результаты не только убедительно подтвердили идеи, заложенные в основу интерпретации механизма влияния микрошероховатостей поверхности электродов на разрядное напряжение газов при больших давлениях, но и способствовали более подробному исследованию путей устранения влияния микровыступов на  $U_p$  в облегченных условиях эксперимента – в условиях атмосферного давления.

Эксперименты по вышеизложенной методике показали, что если металлический выступ остается под диэлектрическим покрытием, электрическая прочность воздуха между плоскопараллельными электродами поднимается до значения, соответствующего  $U_p$  между электродами без выступа.

Эксперименты проводились следующим образом. При постоянном межэлектродном расстоянии  $l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  (без учета  $t$ ) для различных значений  $t$  определялись разрядные напряжения промежутка в воздухе при переменном напряжении. Результаты с доверительной вероятностью 95% в виде зависимости  $U_p = f(t)$  представлены на рис. 3 (кривая I, точки 1).

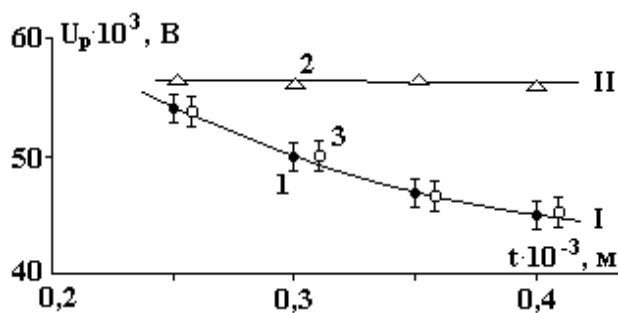


Рис. 3. Разрядное напряжение  $U_p$  между электродами полуэллипсоид вращения на плоскости-плоскость в зависимости от высоты выступа  $t$ . 1 – электрод с выступом без покрытия; 2 – с эпоксидным покрытием; 3 – на поверхности покрытия выступ из эпоксида. Расстояние между электродами  $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ;  $t/q \approx 2,5$ ; напряжение переменное – 50 Гц

Эксперименты проводились и с нанесением на поверхность электродов с полуэллипсоидальным выступом диэлектрического покрытия из эпоксидного компаунда ЭД-5. При этом выступ полностью исчезал под покрытием. Значения  $U_p$  определялись как среднеарифметическое из результатов пяти измерений. Разбросы  $U_p$  не превосходили 3% от среднеарифметического значения. Результаты эксперимента приведены на рис. 3 (кривая II, точки 2).  $U_p$  между электродами полуэллипсоидальный выступ на плоскости–плоскость при наличии над выступом диэлектрического покрытия увеличивается до значения  $U_p$  между плоскопараллельными электродами без выступа.

Предполагалось, что аналогично роли металлических выступов в отклонении от прямолинейности характеристики  $U_p = f(pl)$  играют роль диэлектрические выступы (шероховатости) на поверхности изоляционного покрытия. Для подтверждения предположения после нанесения диэлектрического покрытия на центральной части поверхности электрода устанавливался полуэллипсоидальный

выступ из материала покрытия. Результаты экспериментов, проведенных по вышеизложенной методике, показали, что при наличии на поверхности покрытия диэлектрического выступа полуэллипсоидальной формы с теми же параметрами, что и металлический,  $U_p$  газа снижается до уровня  $U_p$  промежутка электродов с выступом без покрытия (кривая 1, точки 3). Это свидетельствует о том, что причиной относительного снижения  $U_p$  с повышением давления между электродами с покрытой поверхностью является наличие на поверхности диэлектрического покрытия микровыступов, которые практически могут быть более крупных размеров, чем металлические выступы на полированной металлической поверхности.

#### **Выводы**

1. При нанесении диэлектрического покрытия на поверхность электродов, если металлические выступы, имеющиеся на поверхности электродов, остаются под покрытием, – электрическая прочность газа между электродами достигает значения, соответствующего прочности между теми же электродами без выступов.

2. При наличии на поверхности покрытия диэлектрического выступа с теми же параметрами, что и металлический, разрядное напряжение снижается до уровня разрядного напряжения промежутка электродов с выступами без покрытия.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков (область сильных полей). М., 1958.
2. *Мик Дж., Крегс Дж.* Электрический пробой в газах / Пер. с англ. М., 1960.
3. *Разевиг Д.В., Соколова М.В.* Расчет начальных и разрядных напряжений газовых промежутков. М., 1977.
4. *Левитов В.Н., Ляпин А.Г., Щербина О.В.* О влияние тренировки электродов разрядами на напряжение пробоя и перекрытия в однородном поле // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. 1969. № 2. С. 130–133.
5. *Авилов Э.А., Белкин Н.В.* Электрическая прочность азота и водорода при больших давлениях // ЖТФ. 1974. Т. 44. № 12. С. 2620–2622.
6. *Авруцкий В.А.* Влияние шероховатости электродов на пробивное напряжение и их разброс // Там же. 1973. Т. 43. № 4. С. 620–627.
7. *Шахтактинский Т.И.* Оценка влияния неоднородности, обусловленной шероховатостью поверхности электрода, на напряжение зажигания разряда в газе при больших давлениях // Известия вузов и энергетических объединений СНГ. Энергетика. 1997. № 1–2. С. 54–57.
8. *Полтев А.И.* Конструкция и расчет электрогазовых аппаратов высокого напряжения. Л., 1979.
9. *Borin V.N., Bortnik I.M.* Dielectric coatings for gas insulated high voltage equipment // IEE 6-th Intern. Conf. Gas Discharges. London, 1980. P. 208–211.
10. *Rein A., Kulsetas T.* Impulse breakdown of SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> insulation. Influence of electrode covering. Polarity effect // Gaseous Dielectr. III. 1982. New York: Pergamon Press. P. 315–321.

*Поступила 07.01.04*

#### **Summary**

The influence of microroughness on electric strength of gases at the increased pressures was confirmed experimentally. It is shown that the presence of both conductive and dielectric microprotuberances on the surface of electrodes leads to the increase of discharge gap.

---

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ВОЛНОВЫХ ТЕЧЕНИЙ В ТОНКИХ СЛОЯХ ЖИДКОСТИ С ЗАРЯЖЕННОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ. ЧАСТЬ II. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ В ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

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

**1. Введение.** Движение жидкости со свободной поверхностью, а в частности волны на поверхности жидкости и капиллярные колебания капель издавна являются предметом исследования теоретической гидродинамики. Большая часть корректных результатов, полученных в этой области, относится к задачам первого порядка малости по амплитуде осцилляций свободной поверхности, решенных в приближении идеальной жидкости. Немногочисленные корректно решенные задачи о нелинейных периодических капиллярно-гравитационных волнах: волнах Стокса, волнах Герстнера (решения найдены в XIX веке), или о нелинейных осцилляциях капель и пузырей (решения найдены в конце XX века), также выполнены в приближении идеальной жидкости [1–12]. Учет вязкости в задачах о расчете движения жидкости со свободной поверхностью до недавнего времени был корректно проведен лишь в линейном приближении по амплитуде [13–17]. Что же касается расчета нелинейных волн на свободной поверхности вязкой жидкости, то до конца XX века они были возможны лишь для тонких слоев жидкости, когда отношение толщины жидкого слоя к длине волны можно было считать малым параметром (приближение «мелкой воды») [18–22]. Однако и в этом случае единого строгого подхода к отысканию решений не было выработано, и при поиске решений приходилось использовать различной степени аргументированности дополнительные физические предположения [18–22]. Задача же расчета нелинейных осцилляций капли вязкой жидкости не решена до сих пор. Расширение области применимости задач рассматриваемого класса дополнительным учетом наличия на свободной поверхности жидкости электрического заряда делает их привлекательными для многочисленных технических, технологических и академических приложений, но отнюдь не упрощает процедуры отыскания решения.

В данной статье основной акцент будет направлен на обоснование возможности строгого учета вязкости в задачах о нелинейных капиллярно-гравитационных волнах и отыскание строгого решения задачи о нелинейных периодических волнах на заряженной свободной поверхности слоя вязкой жидкости конечной глубины без введения дополнительного требования малости толщины слоя по сравнению с длиной волны. Уединенные волны рассматриваться не будут, так как по этому вопросу в последние годы опубликовано множество монографий, в том числе подробный обзор [23].

В нижеследующем анализе существующих методов учета вязкости в задачах о нелинейных колебаниях свободной заряженной поверхности жидкости кроме весьма узкого круга задач, обозначенных в названии работы, будут рассмотрены и задачи из смежных областей, в которых реализуются идеи и алгоритмы, помогающие задать направление разработки строгих методов решения задачи о расчете нелинейных капиллярно-гравитационных волн в слоях вязкой жидкости конечной толщины, допускающие непрерывный предельный переход к тонким слоям.

**2. О возможности учета вязкости в задачах о нелинейных периодических волнах и осцилляциях конечных объемов жидкости.** Методы решения задач о расчете нелинейных периодических волн в жидкости произвольной глубины и нелинейных осцилляций капель вязкой жидкости (аналитические и численные) до конца не разработаны, а известные решения конкретных задач выполнены различных приближениях. Исключением является гидродинамика тонких пленок, в которой изучаются разложения основных уравнений гидродинамики вязкой жидкости по малой безразмерной толщине пленки [18–22]. Однако в большей части работ по этому во-



просу исследования нелинейных волн сводятся к выводу нелинейных уравнений, имеющих солитонные решения: нелинейного уравнения Шредингера в общем случае слабо нелинейных волн [24], уравнения Бюргерса для волн на поверхности раздела в двухслойных потоках Куэтта и Пуазеля [25]; обобщения уравнений Бюргерса и Кортвега-де-Фриза для волн при наличии поверхностного заряда [26] или образующихся при стекании пленки по наклонной плоскости [27]. Список подобных примеров весьма широк. Нелинейные аналитические исследования по теории тонких пленок заключаются в анализе уравнений, общее решение которых, как правило, неизвестно. В качестве результатов таких исследований рассматривается предсказание режимов движения жидкости (главным образом, установившихся), найденных при качественном исследовании уравнений. Вопросы о зависимости характера движения от начальных условий или эволюции формы нестационарного профиля волны остаются в стороне. Таким образом, несмотря на кажущуюся глубокую разработанность, существующие нелинейные модели гидродинамических движений в тонких пленках вязких жидкостей не приспособлены для определения непосредственно формы и направления изменения свободной поверхности во времени по заданным начальным условиям. Кроме того, приближение тонкой пленки невозможно в силу особенностей математической процедуры их получения обобщить на случай слоя жидкости конечной (не малой) толщины, который важнее с точки зрения практики и возможности экспериментальной проверки.

В жидкости с плотностью  $\rho$  и кинематической вязкостью  $\nu$ , подверженной действию внешнего потенциального силового поля  $\vec{F}(\vec{r}, t)$ , поле скоростей течения жидкости  $\vec{U}(\vec{r}, t)$  и давление в ней  $p(\vec{r}, t)$  связаны уравнением Навье–Стокса:

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + (\vec{U} \cdot \nabla) \vec{U} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{U} + \vec{F}, \quad (1)$$

При  $\nu = 0$  уравнение (1) превращается в уравнение Эйлера, изучаемое в теории движения идеальной жидкости. Отношение конвективного члена  $(\vec{U} \cdot \nabla) \vec{U}$  к вязкому  $\nu \Delta \vec{U}$  дает число Рейнольдса  $Re$ . Если в (1) опустить конвективный член, то получится приближение бесконечно малых значений  $Re$ . Этим приближением традиционно пользуются, например, при решении задач об определении формы поверхности двух сталкивающихся капелек (см. [28] и цитируемую там литературу). Кроме того, приближение  $Re \rightarrow 0$  выделяет область применимости теории диссипативных волн и колебаний бесконечно малой амплитуды, разработанной еще в начале двадцатого века [1–6].

Решение нелинейных гидродинамических задач со свободной поверхностью, когда число Рейнольдса и вязкость отличны от нуля, связано со значительными трудностями. Встречаются ситуации, при которых исследователи отрицают саму возможность сравнения своих результатов с расчетами по другой методике. Например, авторы [28] утверждают, что их принцип численного расчета формы сталкивающихся в вязкой среде пузырьков и капель при бесконечно малых числах Рейнольдса невозможно сравнивать с аналогичными расчетами при конечных числах Рейнольдса "ввиду различия физики" этих приближений. Имеются работы и с очевидными ошибками, как, например, статья [29], где для функции тока, появляющейся в результате скаляризации задачи о распространении волны конечной амплитуды на поверхности бесконечно глубокой жидкости, ошибочно записывается то же уравнение, что и в теории волн бесконечно малой амплитуды.

Наиболее правдоподобные расчеты нелинейной эволюции формы свободной поверхности вязкой жидкости при ненулевом значении числа Рейнольдса выполнены в приближении малой вязкости на основании упрощения задачи с помощью теории пограничного слоя [3, 30, 31]. Суть этого подхода будет отражена достаточно точно, если назвать его "методом модификации граничных условий". Идея подхода состоит в том, чтобы выполнить предельный переход в уравнениях пограничного слоя [30], устремляя к нулю толщину пограничного слоя (это равносильно приближению  $\nu \rightarrow 0$ ). Полученные предельные выражения определяются на поверхности, в которую стягивается расчетная область для уравнений пограничного слоя. В результате получаются уравнения для вязких добавок к потенциальной скорости и давлению на поверхности. Вне пограничного слоя движение считается потенциальным. Поэтому оставшийся после предельного перехода объем жидкости становится областью гармоничности потенциала скорости, как и в случае невязкой жидкости. Получается, что изменения в постановке задачи, связанные с появлением малой вязкости, затрагивают только граничные условия: появляются уравнения для поправок к полю скоростей и давлению на свободной поверхности. Эти поправки прибавляются к величинам, ответственным за потенциальное течение. Кинематическое условие и условие для давления на свободной поверхности записываются относительно подправленных величин. Уравнения пограничного слоя, как известно

[30], – главная часть асимптотического разложения уравнений Навье–Стокса и неразрывности по целым степеням малого параметра  $Re^{-1/2}$  (членами порядка  $Re^{-1/2}$  пренебрегают), когда линейный масштаб в направлении по нормали к ограничивающей жидкостью поверхности растянут в  $Re^{1/2}$  раз. Параметр  $Re^{1/2}$  характеризует отношение характерного масштаба длины (например, длины волны или размера капли) к толщине пограничного слоя. Таким образом, метод модификации граничных условий является инструментом решения гидродинамических задач в приближении  $Re \rightarrow \infty$ .

Оценим степень пригодности приближения пограничного слоя для изучения распространения волны по поверхности бесконечно глубокой жидкости и капиллярных колебаний уединенной капли. Для оценки числа Рейнольдса можно воспользоваться формулой [13]

$$Re = (a \cdot L \cdot \omega) / \nu; \quad (2)$$

где  $a$  – амплитуда колебательного движения,  $L$  – характерный линейный масштаб,  $\omega$  – частота колебательного движения,  $\nu$  – кинематическая вязкость. В случае волны за  $L$  принимается длина волны, а за  $a$  – ее амплитуда. В случае колебаний капли  $L$  можно положить равной радиусу капли, а амплитуду отклонения колеблющейся капли от сферической формы взять в качестве  $a$ . Известно, что частота движения и в случае капли, и в случае волны по порядку величины оценивается по формулам линейной теории [13]:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{8\pi^3\gamma}{\rho\lambda^3} + \frac{2\pi g}{\lambda}}; \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{8\gamma}{\rho R^3}}.$$

Здесь  $\omega_1$  – частота волны с длиной  $\lambda$  ( $g$  – ускорение свободного падения);  $\omega_2$  – частота основной моды капиллярных колебаний капли радиуса  $R$ . В обеих формулах  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, а  $\rho$  – ее плотность. Для воды  $\rho = 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $\gamma = 72 \text{ дин}/\text{см}$ ;  $\nu = 0,01 \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ .

Несложно подсчитать, что при уменьшении радиуса  $R$  капли воды от 1 мм до 10 мкм при амплитуде ее колебаний  $0,3R$  число Рейнольдса уменьшается от 228 до 22,8. Поэтому для исследования нелинейных колебаний капель размером в сотни микрометров и меньше (диапазон размеров, представляющий наибольший интерес для физики жидкокапельных систем естественного происхождения: облаков, осадков, туманов) точность приближения пограничного слоя невысока.

Для волны на поверхности бесконечно глубокой жидкости с длиной, равной капиллярной постоянной  $b = \sqrt{\gamma/\rho g}$ , можно найти, что число Рейнольдса при  $a = 0,3$  имеет порядок  $10^3$ , и приближение пограничного слоя должно давать хорошие результаты. Для меньших же длин волн, представляющих значительный интерес в практических приложениях, связанных с волнообразованием на поверхности твердых тел (металлов и полупроводников) при их расплавлении мощным лазерным импульсом [33] или пучком ионов [34], когда образуются волны с длинами  $\sim 0,1 - 1 \text{ мкм}$ , приближение пограничного слоя опять становится весьма грубым.

Значительный интерес вызывают гидродинамические задачи со свободной поверхностью, претерпевающей различные типы неустойчивостей. Для примера рассмотрим применимость приближения пограничного слоя к моделированию неустойчивости свободной поверхности по отношению к распределенному на ней электрическому заряду. В случае неограниченно глубокой идеальной несжимаемой жидкости, граничащей с вакуумом, это явление называется неустойчивостью Тонкса–Френкеля, в случае капли идеальной несжимаемой жидкости в вакууме говорят о неустойчивости Релея. В обоих случаях существует критическое значение поверхностной плотности заряда, выше которой электрические силы превосходят лапласовские, и поверхность начинает сбрасывать заряд в виде маленьких сильно заряженных капелек [14]. Сброс заряда происходит с вершин эмиссионных выступов, образующихся на заряженной поверхности. Математическая модель формирования таких выступов до недавнего времени имела лишь качественные варианты. Последние достижения в этом направлении связаны с построением равновесных форм, образующихся на поверхности невязкой заряженной проводящей жидкости методами теории функции комплексного переменного [34], а также с прямым численным моделированием самого процесса образования эмиссионного выступа на поверхности невязкой проводящей жидкости [35]. Для диэлектрической жидкости имеются расчеты формы равновесной длинноволновой структуры, образующейся под воздействием сильного внешнего электрического поля [36].

Рассмотрим ситуацию, когда плоский слой жидкости несет поверхностный заряд с плотностью, немного большей критической. Известно, что в этом случае движение становится аperiодическим [14], и вместо характерного масштаба времен  $\omega^{-1}$  "включается" характерный временной масштаб аperiодического движения. В случае малой вязкости согласно [1] в качестве

такого масштаба можно взять  $\tau = 1/vk^2$ , где  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число. Подставляя  $vk^2$  вместо  $\omega$  в (2), можно оценить число Рейнольдса по порядку величины:  $Re \sim a/\lambda < 1$ . Аналогичную оценку можно провести для движения поверхности заряженной капли с зарядом, близким к критическому.

Приведенный пример показывает полную непригодность приближения пограничного слоя для моделирования режимов движения заряженной поверхности жидкости, когда поверхностная плотность заряда близка к критической, выше которой начинает развиваться электрогидродинамическая неустойчивость.

Метод модификации граничных условий используется как для численных, так и для аналитических расчетов. В англоязычных изданиях существует следующая терминология. Определение гидродинамического потенциала посредством численного интегрирования поля вихрей, образующих на поверхности невязкой жидкости вихревой слой, обозначают терминами Boundary Integral Method (Algorithm, Technique) или Generalised Vortex Method (см., например, [28, 37–41]). Этими же терминами пользуются, имея в виду численный вариант метода, названного здесь модификацией граничных условий, когда потенциальная часть поля скоростей определяется методом интегрирования поверхностного вихревого слоя. В настоящей работе вместо перечисленных выше названий используется термин "метод модификации граничных условий", чтобы подчеркнуть, что это не конкретный способ численного или аналитического анализа, а идея, которую можно реализовать по-разному.

Работам по обсуждаемой теме, выполненным в приближении пограничного слоя, не достает в одних случаях строгости рассуждений (см., например, [42–45]), в других – физической правдоподобности результатов [37].

Метод модификации граничных условий применялся совместно с принципами асимптотических разложений для аналитического исследования распространения нелинейных волн по поверхности бесконечно глубокой слабовязкой жидкости [42], покрытой упругой пленкой, а также для изучения закономерностей нелинейных колебаний капель и пузырьков в приближении малой вязкости [43–45]. В перечисленных работах модификация граничного условия для давления сводится к искусственному дописыванию вязких слагаемых без корректного обоснования. Кинематическое граничное условие не модифицируется вообще, и для доказательства корректности отбрасывания в кинематическом граничном условии "непотенциальных" поправок к скорости никаких оценок не проводится. В результате ни одну из моделей, развитых в [43–45], нельзя считать корректным следствием уравнений гидродинамики ньютоновской жидкости.

Метод модификации граничных условий применялся для численного моделирования колебаний слабовязкой капли [37] и численного решения задачи об определении профиля стационарной периодической волны, распространяющейся по поверхности бесконечно глубокой маловязкой жидкости под влиянием ветровой нагрузки [46–47]. Хотя эти работы связаны с численными исследованиями, интересно проанализировать полученные в них результаты, чтобы яснее представить степень приемлемости идеи модификации граничных условий для построения моделей реальных физических явлений. В [37, 46–47], в отличие от [43–45] уделено внимание правдоподобию обоснованию метода, но есть моменты, благодаря которым ни на одну из работ [37, 46, 47] нельзя смотреть как на дающую инструмент, удобный для исследования таких задач как, например, изучение нелинейных стадий развития электрогидродинамических неустойчивостей.

Так, некоторые результаты [37] с физической точки зрения выглядят как курьез. В частности, колебания капли авторам удается рассчитывать, если начальная деформация капли не превышает  $\sim 0,3$  ее радиуса. При больших деформациях интегрирование по времени предсказывает деформацию капли в фигуру, обволакивающую каплеобразный выступ. Границы этих образований в определенный момент времени начинают касаться, и само понятие поверхности капли теряет смысл. В то же время без вязкости численный алгоритм не дает ничего подобного даже при начальных деформациях порядка размера капли. Расчеты в [37] проведены при  $Re = 2000$ , когда теория пограничного слоя должна работать, казалось бы, хорошо.

В [46, 47] в обосновании метода слабым местом является соглашение о независимости затухания различных мод, что не очевидно и может быть принято лишь для маловязкой жидкости в приближении отсутствия взаимодействия волн. Тем не менее, авторы показали хорошее согласие теории с экспериментом для волн на поверхности воды с длиной  $\sim 5$  см. Вычисления в [46, 47] проведены при  $Re \sim 1000$ . Нужно отметить, что учет в [46, 47] влияния ветровой нагрузки на распространение волны не усложнение, как кажется на первый взгляд, а в определенной степени упрощение задачи, потому что для определения стационарного профиля бегущей волны в системе отсчета, двигающейся вместе с ней, нужно решать уравнения установившегося движения. Поэтому

вычислительная схема, предложенная в [46, 47], не годится для описания эволюции волны при отсутствии ветровой нагрузки или при реализации какого-либо типа гидродинамической неустойчивости.

Недоработанность и неуниверсальность метода модификации граничных условий заставляет искать другие пути решения задачи. Освещенные в научной литературе достижения в этом направлении связаны с применением прямых численных методов. Судя по публикациям конца 90-х годов прямое решение уравнений Навье–Стокса пока освоено для чисел Рейнольдса значительно меньших тех, при которых происходят реальные волновые движения свободной поверхности (см. [48] и указанную там литературу). Ясно, что правильность работы численного алгоритма в этом случае сложно проверить экспериментально. Некоторые численные методы, например, обобщение метода интегрирования поля вихрей (Generalised Vortex Method) на случай конечных чисел Рейнольдса, находятся на стадии разработки [49].

Модификация граничных условий – один из многочисленных вариантов работы с теорией пограничного слоя. Приведенный критический материал направлен именно на метод модификации граничных условий. Важность самой теории пограничного слоя не вызывает сомнений. Это можно проиллюстрировать следующим примером.

Известно, что виртуальные колебания границы раздела двух идеальных жидкостей неустойчивы, если на поверхности раздела имеется тангенциальный скачок скорости. Эта неустойчивость становится пороговой, если имеются стабилизирующие факторы, такие как поверхностное натяжение и поле тяжести. Неустойчивость тангенциального разрыва поля скоростей для идеальных жидкостей, заполняющих верхнее и нижнее полупространства и находящихся в поле тяжести – классический пример неустойчивости Кельвина–Гельмгольца (нижняя жидкость гораздо тяжелее верхней, которая движется с постоянной скоростью). Для границы раздела вода–воздух реализация неустойчивости происходит, если скорость ветра превышает значение примерно 650 см/сек. Модель неустойчивости Кельвина–Гельмгольца невозможно распространить на случай вязких жидкостей без использования методов теории пограничного слоя. Реальная физическая задача, учитывающая вязкость, подразумевает, что верхняя жидкость имеет конечную скорость на бесконечности и малую порядка скорости виртуальных движений, на границе раздела. Профиль скоростей с такими свойствами не может быть точным решением уравнений гидродинамики вязкой жидкости. Поэтому течение верхней жидкости является турбулентным, и профиль его скорости невозможно построить без привлечения дополнительных гипотез о движении жидкости, в частности, без гипотезы о существовании пограничного слоя. Если использовать известный логарифмический профиль скоростей для турбулентного течения в верхней жидкости, то обнаруживается неустойчивость, называемая неустойчивостью Майлса [50, 51]. Теория Майлса предсказывает возможность генерации волн, если скорость ветра превышает минимальное значение фазовой скорости гравитационно-капиллярной волны (23 см/с для воды).

Интересно отметить, что теории этих неустойчивостей разрабатываются параллельно. Встречаются случаи, когда при одной и той же скорости ветра они рассматриваются как два различных механизма пенообразования на поверхности океана [52]. Отдельной от неустойчивостей Кельвина–Гельмгольца и Майлса является неустойчивость капиллярных колебаний вязкоупругой среды при падении на ее свободную поверхность потока импульса, передаваемого неким материальным пучком [33, 53]. В отличие от двух предыдущих она, кроме колебательного, имеет и апериодический режим реализации. Все три неустойчивости, казалось бы, связаны с одним и тем же явлением – движением одной среды относительно другой, однако способ учета вязкости слишком сильно влияет на характер явления. Приведенный пример показывает, что гидродинамическое движение существенно усложняется при учете влияния вязкости.

Известно, что с нелинейными решениями невязких задач связано открытие большого количества новых гидродинамических эффектов (см., например, [41, 54–58]). Вязкость – фактор, усложняющий физическое явление. Поэтому очевидно, что корректное аналитическое исследование нелинейных задач гидродинамики вязкой жидкости со свободной поверхностью обещает получение еще более интересных результатов. С другой стороны, как показывает проведенный краткий обзор, в XX веке аналитические методы так и не превратились в корректный инструмент исследования эволюции свободной поверхности вязкой жидкости. Тем не менее, вполне реальна корректная аналитическая формулировка задачи распространения волны на поверхности бесконечно глубокой вязкой жидкости в приближении, квадратичном по амплитуде волны, которая и предлагается в нижеследующем изложении. Кроме обозначенной цели корректной аналитической формулировки задачи об исследовании временной эволюции нелинейных волн на поверхности вязкой жидкости в

нижеприведенных рассуждениях преследовалась также цель построения схемы аналитических вычислений, пригодной для исследования нелинейной стадии апериодических неустойчивостей свободной поверхности жидкости.

**3. О корректном учете вязкости жидкости в задачах о нелинейных капиллярно-гравитационных волнах в бесконечно глубокой жидкости.** *A priori* очевидно, что искомый метод решения задачи расчета нелинейных капиллярно-гравитационных волн в слое вязкой жидкости конечной толщины должен быть развит в рамках существующих аналитических методов теории возмущений, поскольку только такой подход к нелинейным задачам обладает достаточной универсальностью.

Существующие методы разложения по малому параметру наиболее детально разработаны для решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Для нижеследующего важно то обстоятельство, что в классических монографиях по теории возмущений [59–61] методы решения формулируются для уравнений, в которых и нелинейность и диссипация считаются малыми величинами, например для уравнений вида

$$\ddot{u} + \omega^2 u = \varepsilon f(u, \dot{u}). \quad (3)$$

Даже если вязкая диссипация входит в уравнение линейно:

$$m\ddot{u} - 2\mu\dot{u} + \omega^2 u = \varepsilon g(u), \quad (4)$$

то формулируется условие малости диссипации, проводится обезразмеривание задачи и замена переменных, преобразующие ее в (3). Интересно, что простая идея решить (4) в предположении конечности диссипации, характеризуемой параметром  $\mu$ , проводя разложения по малому параметру, отвечающему только за нелинейность, в классических монографиях по методам возмущений [59–61] не реализована. Конечно, анализ (4) в этом случае более громоздок, чем для задачи типа (3), но не настолько, чтобы не довести его до конца. Диссипативный член входит в уравнение линейно, и линейные уравнения, из которых он не исключен, легко решаются. На самом деле, указанный пробел в литературе по методам возмущений не существенен для анализа дифференциальных уравнений ввиду того, что в практически важных случаях вязкие члены в них, такие как  $-2\mu\dot{u}$  в (4), сносятся в малые величины без ущерба для структуры решения, в частности это не меняет порядок исходного уравнения.

В стандартной методике обучения методам возмущений сначала осваиваются методы возмущений применительно к дифференциальным уравнениям и лишь потом осуществляется переход к нелинейным краевым задачам. Поэтому манера сводить задачу к виду, в котором и диссипация, и нелинейность малы, часто без должного продумывания механически переносится на более сложные математические модели. Видимо, именно по этой причине во всех цитированных работах по нелинейным движениям свободной поверхности вязкой жидкости решения проводятся в предположении, что и вязкость, и нелинейность являются малыми величинами. Однако в уравнениях гидродинамики «снесение» диссипативного члена  $\sim \nu \Delta u$  в малые связано с уменьшением порядка уравнения по пространственным переменным, а значит, с потерей существенных черт решения, для восстановления которых требуется применение специальных приемов, например метода пограничного слоя. Методы последнего вблизи свободной поверхности в настоящее время находятся на стадии разработки и существенно отличаются от хорошо известных методов пограничного слоя вблизи твердой поверхности. С другой стороны, диссипативный член  $\sim \nu \Delta u$  входит в уравнения гидродинамики линейно, а для решения линеаризованных уравнений гидродинамики разработаны эффективные методы. Поэтому если «снести» в малые только недиссипативную нелинейность, то задача оказывается громоздкой, но решаемой и в то же время не теряется порядок уравнения по пространственным переменным, а значит, сохраняются основные свойства решения и отпадает необходимость обращения к специальным приемам.

Таким образом, между задачами решения нелинейных дифференциальных уравнений с диссипацией и нелинейной задачей решения уравнений движения вязкой жидкости со свободной поверхностью имеется аналогия. Для обеих задач разработка асимптотических методов решения ведется в предположении малости диссипации и нелинейности. В то же время в обоих случаях существует альтернативный подход, связанный с увеличением громоздкости вычислений, при котором линейные слагаемые, отвечающие за диссипацию, считаются конечными. Для дифференциальных уравнений этот подход не дает заметных преимуществ, поскольку «снесение» диссипативного члена в малые существенно не изменяет свойства решения. Но в случае решения уравнений движения вязкой жидкости со свободной поверхностью предлагаемый подход позволяет уйти от использования еще плохо

разработанных асимптотических методов пограничного слоя вблизи свободной поверхности и в то же время сохранить наиболее важные свойства решения.

В начале нашего века описанная идея решения задач определения движения свободной поверхности вязкой жидкости реализована в серии работ авторов настоящей статьи [62–70], посвященных построению нелинейных профилей периодических бегущих капиллярно-гравитационных волн на поверхности вязкой глубокой жидкости. Ошибочное решение аналогичной задачи опубликовано еще в начале прошлого века [71]. Ввиду громоздкости теоретическое исследование этой задачи получило новый толчок только после массовой компьютеризации и появления современных мощных вычислительных средств [48] и пошло по пути совершенствования алгоритмов численного счета. Наиболее заметный после публикации [71] прогресс в построении корректного аналитического теоретического исследования периодических капиллярно-гравитационных волн связан с работами [62–70]. В них впервые приводятся корректные выражения для профиля периодической бегущей капиллярно-гравитационной волны во втором приближении по амплитуде отклонения поверхности жидкости от равновесной плоской формы. В них исправлена вычислительная ошибка, допущенная в [71], остававшаяся незамеченной в течение целого века. Работы [62–65] посвящены методике построения решения, главная идея которой – считать диссипативный член в уравнениях гидродинамики конечным, а в качестве единственного малого параметра, по которому ведется разложение, использовать отклонение поверхности от равновесной формы. Несмотря на кажущуюся простоту, сформулированная идея до появления работ [62–70] не использовалась в качестве инструмента аналитического исследования. Это связано с тем, что на этапе решения задачи второго порядка малости уравнения и граничные условия при таком подходе представляют соотношения линеаризованной гидродинамики с неоднородностью, описываемой громоздкими выражениями. Общих методов решения таких задач не существует, но в [62–70] показано, что найти частное решение подобных неоднородных задач можно довольно простыми методами: например методом неопределенных коэффициентов. Кроме того, в [62–70] выписывается решение задачи, которое наиболее интересно с точки зрения исследования влияния нелинейности на профиль волны. От решения выписанного в [62–70] несложно перейти к общему решению задачи, но оно будет содержать слагаемые, которые для нелинейного анализа неинтересны. Рассматривать не общий вид решения, а только его составляющую, ответственную за нелинейное взаимодействие, – еще один прием, который использован в [62–70]. Главной трудностью подхода здесь является громоздкость, но она преодолима.

Наиболее важный результат работ [62–65] – описание методики счета. Громоздкость полученных в [62–65] выражений делает их трудоемкими для качественного анализа. Тем не менее, приведенные в [62–65] примеры расчета профилей волн показывают, что использование новой модели особенно актуально для расчета профилей нелинейных периодических бегущих капиллярно-гравитационных волн со значением волнового числа, которое в моделях без диссипации называется резонансным [72]. Для волнового числа, обезразмеренного на капиллярную постоянную жидкости, резонансное значение равно  $1/\sqrt{2}$ . Для капиллярно-гравитационных волн на воде это соответствует волне длиной  $\sim 2,4$  см. Для величин волновых чисел из окрестности резонансного значения асимптотические выражения для амплитуды нелинейной волны, построенные с помощью модели идеальной жидкости, обращаются в бесконечность при любых конечных значениях амплитуды волны первого приближения. Примеры расчетов [62–65] показывают, что при околорезонансных значениях волнового числа даже малая вязкость играет настолько важную роль в формировании профиля нелинейной волны, что любую модель без учета диссипации следует считать совершенно неправильной. При резонансном значении волнового числа выражения для амплитуды нелинейной волны, предложенные в [62–65], при любых значениях амплитуды волны первого приближения дают конечную амплитуду нелинейной волны и адекватно описывают профиль нелинейной волны конечной амплитуды, по крайней мере, когда эта амплитуда достаточно мала. Нелинейные добавки к профилю волны, рассчитанные по формулам [62–65], существенно меньше поправок, рассчитанных в предположении идеальности жидкости.

В [68, 69] методика счета, разработанная в [62–65], использована для построения профиля нелинейной периодической капиллярно-гравитационной бегущей волны на поверхности вязкой жидкости, по которой распределен электрический заряд (жидкость считается идеально проводящей). В [68] впервые теоретически показано, что благодаря наличию поверхностного электрического заряда капиллярные волны могут иметь заострения на вершинах. До этого считалось, что притупленность вершины – характерное свойство капиллярных волн [48, 72]. Волны с заостренной вершиной, пред-

сказанные в [68, 69], являются новым теоретически обнаруженным типом волн и названы в [68, 69] электрокапиллярными.

В [70] материал работ [62–69] подан в новом виде. Для громоздких математических выражений, полученных в [62–69], выписаны асимптотические формулы в приближении малой вязкости. Этот шаг несколько не противоречит начальной идее серии данных работ считать вязкость конечной. На этапе решения это принципиально, так как позволяет в процессе решения не потерять существенные для исследования свойства решения задачи. Переход к малой вязкости в финальных выражениях – корректная операция, представляющая собой переход от громоздкой аналитической формулы к формуле, которая ее асимптотически аппроксимирует. Снесения же диссипативного слагаемого в малые величины на этапе записи уравнений гидродинамики, связанного с изменением типа уравнения в частных производных, при этом удастся избежать. Выражение для профиля волны в пределе малой вязкости [70] удобно для анализа и практического использования. В частности, его анализ позволил на плоскости волновое число – поверхностная плотность заряда выделить области значений физических параметров, в которых капиллярно-гравитационные волны имеют заостренные вершины, и дать аналитический критерий условий реализации неустойчивости электрокапиллярных волн, обнаруженных в [70].

Расчетные приемы, разработанные в [62–70], составляют основу современных аналитических средств асимптотического исследования нелинейных периодических капиллярно-гравитационных волн на поверхности жидкости. Они могут быть успешно использованы для исследования волн на поверхности слоя жидкости конечной толщины, исследования движений в вязкой жидкости, стекающей по наклонной плоскости, и различных вариантов этих задач, усложненных наличием поверхностного электрического заряда, поверхностно-активного вещества и т.п.

**4. Решение задачи о нелинейных капиллярно-гравитационных волнах в жидкости конечной глубины.** Пусть несжимаемая жидкость с плотностью  $\rho$ , кинематической вязкостью  $\nu$ , коэффициентом поверхностного натяжения  $\gamma$  заполняет в поле тяжести  $\vec{g} \parallel -\vec{n}_z$  бесконечный протяженный в горизонтальных направлениях слой  $-d \leq z \leq 0$  в декартовой системе координат ( $\vec{n}_z$  – орт оси  $z$ ). Идеально электропроводная жидкость находится в однородном электрическом поле с напряженностью  $E_0$ , вектор которого направлен вниз ( $\vec{E}_0 \parallel \vec{g}$ ). По поверхности жидкости в положительном направлении оси  $Ox$  распространяется волна малой амплитуды  $a$ , волновое число которой  $k$ . Физические параметры жидкости и окружающей ее среды ( $\rho, \nu, \gamma, g, d, E_0, a, k$ ) считаются постоянными величинами, не зависящими от координат, времени, температуры и давления. Все физические переменные не зависят от  $y$ .

Математическая модель феномена имеет вид

$$\begin{aligned} -d \leq z \leq \xi: \quad \frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + (\nabla \times \vec{U}) \times \vec{U} &= -\nabla \left( \frac{1}{\rho} p + \frac{1}{2} U^2 + gz \right) + \nu \Delta \vec{U}; \quad \nabla \cdot \vec{U} = 0; \quad z \geq \xi: \\ \Delta \Phi &= 0; \quad z = \xi: \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + u \frac{\partial \xi}{\partial x} = w; \quad \vec{\tau} \cdot (\vec{n} \cdot \nabla) \vec{U} + \vec{n} \cdot (\vec{\tau} \cdot \nabla) \vec{U} = 0; \\ \Phi &= 0; \quad p - 2\rho \nu \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \nabla) \vec{U} + \frac{(\nabla \Phi)^2}{8\pi} = -\gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \left( 1 + \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 \right)^{-3/2}; \end{aligned}$$

$z = -d: u = 0; w = 0; z \rightarrow \infty: \nabla \Phi = -E_0 \cdot \vec{n}_z; \xi = \xi(x, t)$  – отклонение свободной поверхности жидкости от равновесной в поле сил тяжести и капиллярных сил плоской формы  $z = 0$ , вызванное капиллярным волновым движением;  $\vec{U} = (u, 0, w)$  – поле скоростей течения жидкости;  $p$  – гидродинамическое давление внутри жидкости;  $\Phi$  – потенциал электрического поля, а  $\vec{n}$  и  $\vec{\tau}$  представляют собой нормальный и касательный к свободной поверхности векторы. В качестве конечной цели исследования поставим отыскание зависимости величины возмущения свободной поверхности  $\xi$  от координаты  $x$  и времени  $t$  в квадратичном по амплитуде волны приближении.

Условия в начальный момент времени, при  $t = 0$ , подбираются таким образом, чтобы получаемое в результате решение имело более простой вид. В качестве такого условия можно использовать требование, чтобы в начальный момент времени возмущение свободной поверхности в первом приближении по малой амплитуде волны  $a$  имело вид бегущей синусоидальной волны при нулевой начальной скорости, то есть

$$t = 0: \quad \xi(x, t) = 2a \cdot \text{Exp}(St - ikx) + O(a^2); \quad (\partial \xi / \partial t) = 0;$$

где  $S$  – комплексная частота волны.

В нулевом приближении свободная поверхность жидкости является невозмущенной, то есть

$$\xi_0(x, t) = 0.$$

Тогда величины поля скоростей, давления и электрического потенциала определяются из граничных условий следующим образом:

$$u_0(x, z, t) = w_0(x, z, t) = 0; \quad p_0(x, z, t) = -\frac{E_0^2}{8\pi} - \rho g z; \quad \Phi_0(x, z, t) = -E_0 z.$$

В первом и втором порядках малости по амплитуде волны решение задачи будем искать в виде разложения неизвестных компонент профиля свободной поверхности жидкости  $\xi$ , поля скоростей  $(u, v, w)$ , давления  $p$  и электрического потенциала  $\Phi$  по степеням малого параметра  $\varepsilon$ , в качестве которого возьмем отношение амплитуды  $a$  к капиллярной постоянной жидкости:  $\varepsilon = (a/\alpha)$ , где  $\alpha \equiv \sqrt{\gamma/g\rho}$ :

$$\begin{aligned} \xi(x, t) &= \varepsilon \xi_1(x, t) + \varepsilon^2 \xi_2(x, t) + O(\varepsilon^3); \\ u(x, z, t) &= \varepsilon u_1(x, z, t) + \varepsilon^2 u_2(x, z, t) + O(\varepsilon^3); \\ v(x, z, t) &= \varepsilon v_1(x, z, t) + \varepsilon^2 v_2(x, z, t) + O(\varepsilon^3); \\ p(x, z, t) &= p_0(x, z, t) + \varepsilon p_1(x, z, t) + \varepsilon^2 p_2(x, z, t) + O(\varepsilon^3); \\ \Phi(x, z, t) &= \Phi_0(x, z, t) + \varepsilon \Phi_1(x, z, t) + \varepsilon^2 \Phi_2(x, z, t) + O(\varepsilon^3). \end{aligned}$$

Подставим эти выражения в математическую формулировку и выделим слагаемые первого и второго порядков по  $\varepsilon$ . В итоге получим краевые задачи для нахождения решений первого и второго порядков малости. Не выписывая их математические формулировки, которые легко получаются после описанной процедуры, приведем готовое решение для профиля капиллярно-гравитационной волны с учетом слагаемых второго порядка малости (строгое решение задачи первого порядка малости можно найти в [15]):

$$\begin{aligned} \xi(x, t) &= a \cdot \text{Exp}(\text{Re } S \cdot t) \cdot \text{Cos}(\text{Im } S \cdot t - k \cdot x) + \\ &+ 2a^2 \cdot |Z_1| \cdot \text{Exp}(2 \text{Re } S \cdot t) \cdot \text{Cos}(2 \text{Im } S \cdot t - 2k \cdot x + \text{Arg } Z_1) \\ Z_1 &= \frac{1}{\Delta_{Z_1}} \left( 2\pi k \nu \rho w_1 (8k(S + 4k^2 \nu) R_{11} + i(S + 8k^2 \nu) R_{13}) + 8\pi k^2 \nu \rho w_1 S R_{22} \cdot \text{Ch} 2dk + \right. \\ &+ 8\pi i k^2 \nu \rho w_1 S R_{21} \cdot \text{Sh} 2dk - 2\pi \rho w_1 S (S + 4k^2 \nu) R_{22} \cdot \text{Ch} d w_1 - 4\pi i k \rho S (S + 4k^2 \nu) R_{21} \cdot \text{Sh} d w_1 - \\ &- 2\pi \rho w_1 ((S^2 + 8k^2 \nu S + 32k^4 \nu^2) R_{11} + i k \nu (S + 8k^2 \nu) R_{13}) \cdot \text{Ch} 2dk \cdot \text{Ch} d w_1 + \\ &+ 4\pi k \rho ((S^2 + 16k^2 \nu S + 32k^4 \nu^2) R_{11} + i k \nu (3S + 8k^2 \nu) R_{13}) \cdot \text{Sh} 2dk \cdot \text{Sh} d w_1 - \\ &\left. - 2\pi k^2 S R_{12} \cdot \text{Ch} 2dk \cdot \text{Sh} d w_1 + \pi k w_1 S R_{12} \cdot \text{Sh} 2dk \cdot \text{Ch} d w_1 \right); \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_{Z_1} &= 32\pi k^2 \nu \rho w_1 S (S + 4k^2 \nu) - 4\pi \rho w_1 S (S^2 + 8k^2 S + 32k^4 \nu^2) \cdot \text{Ch} 2dk \cdot \text{Ch} d w_1 + \\ &+ 8\pi k \rho S (S^2 + 16k^2 \nu S + 32k^4 \nu^2) \cdot \text{Sh} 2dk \cdot \text{Sh} d w_1 + 2k^2 (8\pi k^2 \gamma + 2\pi g \rho - E_0^2 k) S \cdot \text{Ch} 2dk \cdot \text{Sh} d w_1 - \\ &- k w_1 (8\pi k^2 \gamma + 2\pi g \rho - E_0^2 k) S \cdot \text{Sh} 2dk \cdot \text{Ch} d w_1; \quad w_1 = \sqrt{4k^2 + \frac{2S}{\nu}}; \quad q = \sqrt{k^2 + \frac{S}{n}}; \end{aligned}$$

$$R_{11} = \frac{ik^2}{2} \cdot \sigma_1 \cdot \text{Sh} dk - \frac{ikq}{2} \cdot \sigma_1 \cdot \text{Sh} dq + \frac{ikq}{2} \cdot \sigma_2 \cdot \text{Ch} dk - \frac{ikq}{2} \cdot \sigma_2 \cdot \text{Ch} dq -$$



$$\begin{aligned}
& -\frac{kS^2 \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot Chd(k+q)}{4\nu(S(S-4k^2\nu)-8k^3\nu^2(k-q))} + \frac{kS^2 \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot Chd(k-q)}{4\nu(S(S-4k^2\nu)-8k^3\nu^2(k+q))} + \\
& + \frac{k(k+q)S \cdot (k\sigma_1^2 - q\sigma_2^2) \cdot Shd(k-q)}{4(S(S-4k^2\nu)-8k^3\nu^2(k+q))} + \frac{k(k-q)S \cdot (k\sigma_1^2 + q\sigma_2^2) \cdot Shd(k+q)}{4(S(S-4k^2\nu)-8k^3\nu^2(k-q))}; \\
R_{12} = & -\frac{E_0^2 k^2}{8\pi} - \frac{\rho(S+2k^2\nu)}{4\nu} \cdot \sigma_1^2 + \frac{\rho(S+k^2\nu)}{2\nu} \cdot \sigma_2^2 + \frac{ik(S+6k^2\nu)\rho}{2} \cdot \sigma_1 \cdot Chdk - \\
& -ik(2S+3k^2\nu)\rho \cdot \sigma_1 \cdot Chdq + \frac{iq(S+6k^2\nu)\rho}{2} \cdot \sigma_2 \cdot Shdk - ik(2S+3k^2\nu)\rho \cdot \sigma_2 \cdot Shdq + \\
& + \frac{kS(3S+2k(3k-q)\nu)\rho}{2(3k-q)\nu(S+2k(k+q)\nu)} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot Shd(k-q) - \frac{kS(3S+2k(3k+q)\nu)\rho}{2(3k+q)\nu(S+2k(k-q)\nu)} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot Shd(k+q) + \\
& + \frac{k(k+q)(3S+2k(3k-q)\nu)\rho}{2(3k-q)(S+2k(k+q)\nu)} \cdot (k\sigma_1^2 - q\sigma_2^2) \cdot Chd(k-q) + \\
& + \frac{k(k-q)(3S+2k(3k+q)\nu)\rho}{2(3k+q)(S+2k(k-q)\nu)} \cdot (k\sigma_1^2 + q\sigma_2^2) \cdot Chd(k+q); \\
R_{13} = & -k^3 \cdot \sigma_1 \cdot Shdk + k^2 q \cdot \sigma_1 \cdot Shdq - k^2 q \cdot \sigma_2 \cdot Chdk + k^2 q \cdot \sigma_2 \cdot Chdq - \\
& - \frac{iS(k+q)(S+2k(3k+q)\nu)}{8\nu^2(3k+q)(S+2k(k-q)\nu)} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot Chd(k+q) + \frac{iS(k-q)(S+2k(3k-q)\nu)}{8\nu^2(3k-q)(S+2k(k+q)\nu)} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot Chd(k-q) - \\
& - \frac{iS(S+2k(3k-q)\nu)}{8\nu^2(3k-q)(S+2k(k+q)\nu)} \cdot (k\sigma_1^2 - q\sigma_2^2) \cdot Shd(k-q) - \\
& - \frac{iS(S+2k(3k+q)\nu)}{8\nu^2(3k+q)(S+2k(k-q)\nu)} \cdot (k\sigma_1^2 + q\sigma_2^2) \cdot Shd(k+q); \\
R_{21} = & -\frac{ik(S(S-4k^2\nu)-8k^4\nu^2)}{4\nu S(S-8k^2\nu)} \cdot \sigma_1^2 + \frac{2ik^3(S+k^2\nu)}{S(S-8k^2\nu)} \cdot \sigma_2^2;
\end{aligned}$$

$$R_{22} = -\frac{4k^4\nu q}{S(S-8k^2\nu)} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2;$$

$$\begin{aligned}
\sigma_1 = & -\frac{i(qS(S+2k^2\nu)Chdk - 2k^2qS\nu Chdq + q\omega_0^2 Shdk - k\omega_0^2 Shdq)}{k(q(S+4k^2\nu)(1-ChdkChdq) + k(3S+4k^2\nu)ShdkShdq)}; \\
\sigma_2 = & \frac{i(\omega_0^2 Chdk - \omega_0^2 Chdq + S(S+2k^2\nu)Shdk - 2kqS\nu Shdq)}{q(S+4k^2\nu)(1-ChdkChdq) + k(3S+4k^2\nu)ShdkShdq}.
\end{aligned}$$

Комплексная частота  $S$ , определяется как решение дисперсионного уравнения задачи  $Det M = 0$ , где матрица  $M$  задана формулой

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -i \frac{q}{k} & 0 \\ 0 & 1 & -i & 0 & 0 \\ -k Sh dk & -k Ch dk & i k Ch dq & i k Sh dq & S \\ -\nu(k^2+q^2)\rho Ch dk & -\nu(k^2+q^2)\rho Sh dk & 2i \nu \rho k q Sh dq & 2i \nu \rho k q Ch dq & -\frac{\rho}{k} \omega_0^2 \\ -2i k^2 Sh dk & -2i k^2 Ch dk & -(k^2+q^2) Ch dq & -(k^2+q^2) Sh dq & 0 \end{pmatrix};$$

$$\omega_0^2 = gk \left( 1 + \frac{\gamma}{\rho g} k^2 - \frac{E_0^2}{4\pi\rho g} k \right).$$

Отметим, что в [15] дисперсионное уравнение выписано в явном виде после раскрытия определителя.

Полученное решение, конечно, весьма громоздко и неудобно для использования в аналитическом виде, однако оно обладает неоспоримым преимуществом, так как получено в строгой аналитической процедуре и пригодно для слоев жидкости любой толщины. Переходя в полученных выражениях к пределу тонких слоев жидкости, можно получить все результаты, характерные для тонких пленок вязкой жидкости, свободные от характерных для таких задач [18–22, 24–26] допущений: о разновеликости производных по горизонтальной и вертикальной пространственным переменным, о независимости давления от вертикальной координаты и т.п. Найденное выше решение в различных асимптотиках должно давать и нелинейные периодические и уединенные волны.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03–01–00760 и гранта Президента РФ № МК 929.2003.01.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ламб Г. Гидродинамика. Л., 1947.
2. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика / Под ред. И.А. Кибеля Ч. 1. Л., 1963.
3. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А. Механика сплошных сред. Ч. 1. М., 2000.
4. Стокер Дж. Волны на воде. М., 1959.
5. Ле Меоте Б. Введение в гидродинамику и теорию волн на воде. Л., 1974.
6. Уизем Дж. Линейные и нелинейные волны. М., 1977.
7. Tsatoroulos J. A., Brown R. A. Nonlinear oscillation of inviscid drops and bubbles // J. Fluid Mech. 1983. V. 127. P. 519–537.
8. Нестеров С.В. Задача Коши-Пуассона для вынужденных волн конечной амплитуды // Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 4. С. 116–121.
9. Курочкина С.А., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Об устойчивости волновых течений в тонких слоях жидкости с заряженной свободной поверхностью. Волны малой амплитуды // Электронная обработка материалов. 2003. № 3. С. 26–36.
10. Белоножко Д.Ф., Климов В.А., Григорьев А.И. Нелинейные капиллярно-гравитационные волны на заряженной поверхности идеальной жидкости // Там же. 2003. № 6. С. 55–59.
11. Ширяева С.О. Нелинейные осцилляции заряженной капли при многомодовой начальной деформации равновесной формы // Изв. РАН. МЖГ. 2001. № 3. С. 163–174.
12. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В., Коромыслов В.А. О резонансном взаимодействии нелинейных осцилляций заряженной капли, находящейся во внешней электрической среде // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 30–36.
13. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
14. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
15. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Коромыслов В.А., Белоножко Д.Ф. Капиллярные колебания и неустойчивость Тонкса-Френкеля слоя жидкости конечной толщины // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 8. С. 27–33.
16. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О. Неустойчивость плоской границы раздела двух несмешивающихся проводящих вязких жидкостей в нормальном электростатическом поле // Изв. РАН. МЖГ. 1998. № 6. С. 116–123.
17. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Капиллярные колебания вязкоупругой среды под влиянием постоянного внешнего воздействия // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 11. С. 15–23.
18. Chia-Shun Yin. Stability of liquid flow down inclined plane // The Physics of Fluids. 1963. V. 6. № 3. P.321–334.
19. Крылов В.С., Воротилин В.П., Левич В.Г. К теории волнового движения тонких пленок жидкости // ТОХТ. 1969. Т.3. № 4. С.499–507.

20. Демехин Е.А., Каплан М.А., Шкадов В.Я. О математических моделях теории тонких слоев вязкой жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 6. С. 73–81.
21. Бояджиев Х., Бешков В. Массоперенос в движущихся пленках жидкости. М., 1988.
22. Jenn-Sen Lin, Chi-Chuan Hwang. Finite amplitude long-wave instability of power-law films // Int. J. of Non-Linear Mechanics. 2000. V.35. P. 769–777.
23. Ильичев А.Т. Уединенные волны в средах с дисперсией и диссипацией (обзор) // Изв. РАН. МЖГ.. 2000. № 2. С. 3–27.
24. Davy A. Propagation of weak nonlinear wave // J. Fluid Mech. 1972. V. 53. № 4. P. 769–781.
25. Hooper A.P. Nonlinear instability between two viscous fluids // Phys. Fluids. 1985. V.28. № 1. P. 37–45.
26. Gonzalez A., Castellanos A. Kortweg-de-Vries-Burgers equation for surface waves in nonideal conducting liquids // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. № 4. P. 2935–2940.
27. Gonzalez A., Castellanos A. Nonlinear electrohydrodynamic waves on films falling down an inclined plane // Ibid. 1996. V. 53. № 4. P. 3573–3578.
28. Zinchenko A.Z., Rother M.A., Davis R.H. A novel boundary -integral algorithm for viscous interaction of deformable drops // Phys. Fluids. 1997. V.9. № 6. P. 1493–1511.
29. Kim N.C., Dobnath L. Resonance wave interactions in weakly viscous liquid // International Journal of Non-Linear Mechanics. 1999. V. 34. P. 197–220.
30. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика / Под ред. И.А. Кибеля Ч. 2. М., 1948.
31. Богоряд И.Б., Христенко Г.В. О демпфировании нелинейных колебаний вязкой жидкости, частично заполняющей сосуд // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 5. С. 158–162.
32. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.В. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // УФН. 1985. Т. 147. № 4. С. 675–746.
33. Ширяева С.О., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. О влиянии заряда на формирование волнового микрорельефа на поверхности вязкоупругой среды // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 21. С. 12–20.
34. Зубарев Н.М. Точное решение задачи о равновесной конфигурации заряженной поверхности жидкого металла // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 6. С. 1990–2005.
35. Суворов В.Г. К численному моделированию динамики жидкой проводящей поверхности в сильном электрическом поле // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 1. С. 66–70.
36. Колмаков Г.В., Лебедева Е.В. Длинноволновая структура на заряженной поверхности жидкости // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 1. С. 43–49.
37. Lundgren T.S., Mansour N.N. Oscillation of drops in zero gravity with weak viscous effects // J. Fluid Mech. 1988. V. 194. P. 479–510.
38. Baker G.R., Merion D.I., Orzag S.A. Boundary integral methods for axisymmetric and three-dimensional Rayleigh-Taylor problems // Physica D. 1984. № 12. P. 19–31.
39. Baker G.R., Merion D.I., Orzag S.A. Vortex simulations of the Rayleigh-Taylor instability // Phys. Fluids. 1980. V. 23. № 8. P. 1485–1490.
40. Baker G.R., Merion D.I., Orzag S.A. Generalized vortex methods for free-surface flow problems // J. Fluid Mech. 1982. V. 123. P. 477–501.
41. Shi W.T., Apfel R.E. Instability of a deformed liquid drop in an acoustic field // Phys. Fluids. 1995. V.7. № 11. P. 2601–2607.
42. Hasegawa E., Yamashita S. Finite Amplitude Waves on Elastic Plate Horizontally Separating Two Different Fluid Streams // Bull. of JSME. 1986. V. 29. № 249. P. 787–794.
43. Kang I.S., Legal L.G. Small-amplitude perturbation of shape for a nearly spherical bubble in inviscid straining flow (steady shapes and oscillatory motion) // J. Fluid Mech. 1988. V. 187. P. 231–266.
44. Kang I.S. Dynamics of a conducting drop in time-periodic electric field // Ibid. 1993. V. 257. P. 229–264.
45. Feng J.Q., Beard K.V. Resonance of conducting drop in an alternating electric field // Ibid. 1991. V. 222. P. 417–435.
46. Fedorov A.V, Melvil W.K. Nonlinear gravity-capillary waves with forcing and dissipation // Ibid. 1998. V. 354. P. 1–42.
47. Fedorov A.V, Melvil W.K., Rozenberg A. An experimental and numerical study of parasitic capillary waves // Physics of fluids. 1998. V.10. № 6. P. 1315–1323.
48. Yang Y., Tryggvason G. Dissipation of energy by finite-amplitude surface waves // Computer & Fluids. 1998. V. 27. № 7. P. 829–845.

49. *Lundgren T.S., Koumoutsakos P.* On the generation of vorticity at a free surface // *J. Fluid Mech.* 1999. V. 382. P. 351–366.
50. *Miles J.W.* On the generation of surface waves by shear flows // *Ibid.* 1957. V. 3. P. 185–204.
51. *Miles J.W.* Surface-wave generation revisited // *Ibid.* 1993. V. 256. P. 427–441.
52. *Кузнецов Е.А., Лушников П.М.* Нелинейная теория возбуждения волн ветром за счет неустойчивости Кельвина-Гельмгольца // *ЖЭТФ.* 1995. Т. 108. № 2. С. 614–630.
53. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Капиллярные колебания вязкоупругой среды под влиянием постоянного внешнего воздействия // *ЖТФ.* 2000. Т. 70. № 11. С. 15–23.
54. *Shugan I., Voliak K.* On the phase kings, negative frequencies, and other third-order peculiarities of modulated surface waves // *J. Fluid Mech.* 1998. V. 368. P. 321–338.
55. *Юэн Г., Лэйк Б.* Нелинейная динамика гравитационных волн на глубокой воде. М., 1987.
56. *Тюрина А.В., Эль Г.А.* Гидродинамика модулированных волн конечной амплитуды в диспергирующих средах // *ЖЭТФ.* 1999. Т. 115. № 3. С. 1116–1136.
57. *Нелинейные волны / Под. ред. С. Лейбовича и А. Сибасса.* М., 1977.
58. *Нелинейные волновые процессы. Новое в зарубежной науке.* Механика. М., 1987.
59. *Найфэ А.Х.* Введение в методы возмущений. М., 1984.
60. *Найфэ А.Х.* Методы возмущений. М., 1976.
61. *Боголюбов Н.Н., Митропольский О.А.* Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М., 1958.
62. *Ширяева С.О., Белоножко Д.Ф., Световой В.Б., Григорьев А.И.* Формулировка задач об аналитическом расчете нелинейных движений вязкой жидкости со свободной поверхностью. Препринт N.31. ИМИ РАН. Ярославль, 2001.
63. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Асимптотическое решение задачи о нелинейных волнах в вязкой жидкости // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т.28. Вып.19. С. 1–9.
64. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Волны конечной амплитуды на поверхности вязкой глубокой жидкости // *ЖТФ.* 2003. Т.73. Вып. 4. С. 28–37.
65. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Нелинейные движения вязкой жидкости со свободной поверхностью // *Изв. РАН. МЖГ.* 2003. № 2. С. 184–192.
66. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Волны конечной амплитуды на поверхности вязкой глубокой жидкости // *ЖТФ.* 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 28–37.
67. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Нелинейные движения вязкой жидкости со свободной поверхностью // *Изв. РАН. МЖГ.* 2003. № 2. С. 184–192.
68. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Нелинейные электрокапиллярные волны на заряженной поверхности идеальной жидкости // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29. Вып. 18. С. 46–51.
69. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Нелинейные периодические волны на заряженной поверхности вязкой электропроводной жидкости // *ЖТФ.* 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 37–45.
70. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И.* Нелинейные периодические волны на заряженной поверхности глубокой маловязкой, электропроводной жидкости // *Там же.* 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 5–13.
71. *Harison W.J.* // *Proc. London. Math.* 1908. Ser. 2 Vol. 7. P. 107–121.
72. *Nayfeh A.H, Hansan S.D.* The method of multiple scales and non-linear dispersive waves // *J. Fluid Mech.* 1971. V. 48. Part 3. P. 463–475.

*Поступила 02.02.04*

### **Summary**

Survey of existing methods of taking into account liquid viscosity in the problems of calculation of nonlinear capillary-gravitational waves on a free surface of liquids is carried out. Profile of nonlinear capillary-gravitational waves in the layer of viscous liquid of a finite depth have been obtained.

## РЕЗОНАНСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КАТОДНОГО СЛОЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КАТОДАМИ

*Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново,  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново*

### Введение

Спектры излучения газовых разрядов, в которых электродами служат водные растворы электролитов, как правило, включают линии и полосы, обязанные своим происхождением компонентам раствора (продукты диссоциации воды и превращений растворенного вещества) и первичному плазмообразующему газу (азот, кислород) [1–10]. Описанные в литературе исследования посвящены преимущественно разным вариантам тлеющего разряда с электролитными электродами (табл. 1). Исследовано влияние на спектр излучения тока разряда, концентрации и pH раствора, природы первичного плазмообразующего газа. В то же время практически остался без внимания вопрос о механизме формирования наблюдаемых спектров излучения. Так, проблемой является механизм образования в зоне плазмы возбужденных нейтральных атомов щелочных металлов, резонансное излучение которых наблюдается практически во всех экспериментах с растворами их хлоридов. Дело в том, что в растворе имеются лишь положительные ионы соответствующих элементов, которые не могут перейти в зону плазмы ввиду очень высокого тормозящего скачка потенциала у раствора, служащего катодом. В работе [10] была высказана гипотеза о переносе из раствора в зону плазмы под действием ионной бомбардировки раствора молекул хлоридов щелочных металлов (возможно, первоначально в виде контактных ионных пар). Возбуждение этих молекул (ударами ионов) до высоких колебательных состояний приводит к их быстрому переходу на потенциальную кривую ковалентного состояния с последующим распадом на нейтральные атомы.

В то же время резонансное излучение щелочных металлов наблюдается не только в положительном столбе тлеющего разряда, но и тонком слое катодного пятна на поверхности раствора. В работе [4] найдено, что при очень малых токах разряда резонансное излучение щелочных металлов вначале скачком возникает в области катодного пятна и лишь при дальнейшем повышении тока разряда захватывает положительный столб. Отметим также, что если в положительном столбе атомы щелочного металла, образовавшиеся по указанному выше механизму, могут возбуждаться ударами электронов, то в области катодного пятна такая возможность отсутствует ввиду ничтожно малой концентрации электронов. Развивая указанную выше гипотезу, мы предполагаем возможность электронно-колебательного возбуждения молекул хлоридов щелочных металлов с последующей диссоциацией, дающей сразу резонансно-возбужденный атом щелочного металла. При этом ввиду очень быстрого распада колебательно-возбужденных молекул резонансное излучение должно присутствовать практически только на поверхности раствора. Однако наши эксперименты показали, что это не совсем так.

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Схема ячейки представлена на рисунке. Раствор циркулирует по ячейке со скоростью 6 мл/мин, попадая сначала во внутреннюю часть, а затем, переливаясь через края, во внешний стакан. При этом уровень раствора и расстояние между его поверхностью и анодом в ходе эксперимента не менялись. Катод был изготовлен из тонкой медной проволоки. Анод представлял собой заостренный медный стержень диаметром 2 мм.

Исследовались растворы LiCl, NaCl, KCl с концентрацией 0,1 и 0,5 моль/л. Толщину светящегося слоя у поверхности раствора оценивали с помощью катетометра В-630.

Измеренные нами ранее [10] потоки распыляемых компонентов раствора при учете средней

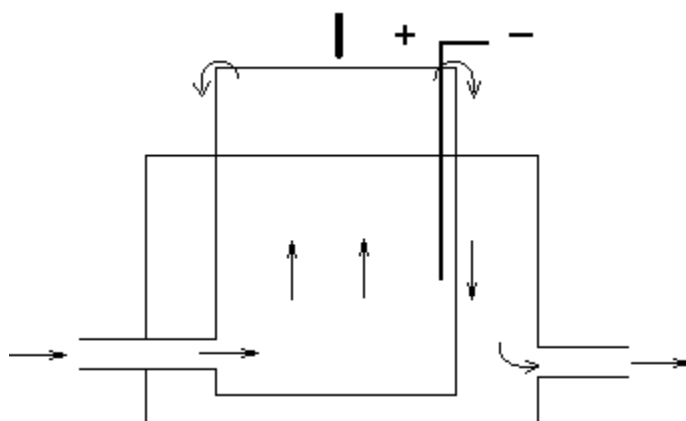
температуры газа в положительном столбе [14] дают возможность найти среднюю линейную скорость распыляемого потока, а отсюда – время прохождения резонансно-возбужденными атомами светящегося катодного слоя. Полученные таким образом результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1. Спектры излучения тлеющего разряда с электролитным катодом

Раствор	Плазмообразующий газ	Вид разряда	Линия элемента	Длина волны, нм	Лит.
3н NaCl, анод медный	–	Контактный тлеющий	Na I	589,56	[1]
			Cl II	588,99	
			Cl II	544,34	
			Cl II	542,32	
			Cl II	521,79	
			Cl II	481,95	
			Cl II	479,45	
			Cu II	455,59	
3н HCl, анод платиновый	–	Контактный тлеющий	H	656,28	[1]
			H	656,27	
			Cl II	609,46	
			Cl II	544,34	
			Cl II	542,32	
			H	486,17	
			O II	464,91	
			O II	441,49	
			O II	434,94	
			H	434,05	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	Микропробой внутри электролитного катода	Na	589,5	[2]
			H	656	
1% NaCl	воздух	Тлеющий	Na	588,9	[3]
			N	358	
H <sub>2</sub> O+Na, Ca	воздух	Тлеющий	Na	589	[6-8]
			Ca	422,8	
	H <sub>2</sub> P=10 <sup>5</sup> Па		–	–	
H <sub>2</sub> O+Na, K, Ca, Mg, Cu, Pb	Ar He воздух	Тлеющий	OH	238	[9]
			OH	306,4	
			O II	419	
			O II	442	
			O II	464	
			H <sub>β</sub>	486,3	
			Ca I	422,7	
			Cd I	228,8	
			Cu I	324,7	
			Cu I	327,4	
			K I	766,5	
			K I	769,9	
			Na I	589	
			Mg I	285,3	
			Pb I	217	
Pb I	405,8				

Разумно допустить, что толщина катодного слоя, в пределах которого наблюдается резонансное излучение атомов щелочных металлов, есть расстояние, которое эти атомы проходят с

потоком за время своей жизни. При этом нужно учитывать, что пленение резонансного излучения увеличивает реальное время жизни возбужденных атомов по порядку величины.



Принципиальная схема ячейки тлеющего разряда

Таблица 2. Время прохождения потоком светящегося слоя катодного слоя. Концентрация растворов 0,1 моль/л, ток разряда 25 мА

Раствор	Толщина светящегося слоя, мм	Линейная скорость распыляемого потока, см/с	Время прохождения потоком светящегося слоя $\tau$ , с
LiCl	0,11	269	$4,1 \cdot 10^{-5}$
NaCl	0,12	263	$4,6 \cdot 10^{-5}$
KCl	0,09	313	$2,9 \cdot 10^{-4}$

Для доплеровского уширения спектральной линии связь между эффективным временем жизни возбужденного атома  $\tau$  и его временем жизни при отсутствии самопоглощения  $\tau_p$  согласно [12] имеет вид:

$$\tau = 2k_0 r \tau_p \sqrt{\ln(k_0 r) + C}, \quad (1)$$

где  $k_0$  – коэффициент поглощения излучения в центре линии;  $r$  – путь излучения в поглощающей среде (в данном случае, равный радиусу катодного пятна);  $C$  – постоянная Эйлера, равная 0,577.

Коэффициент поглощения излучения для случая доплеровского уширения равен:

$$k_0 = \frac{2}{\Delta \nu_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{m_0 c} \cdot f_v \cdot N_0, \quad (2)$$

где  $\Delta \nu_D$  – ширина спектральной линии;  $e$ ,  $m_0$  – заряд и масса электрона,  $c$  – скорость света;  $f_v$  – сила осциллятора,  $N_0$  – концентрация поглощающих атомов.

В свою очередь для ширины линии с доплеровским контуром имеем [13]:

$$\Delta \nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{\mu}}. \quad (3)$$

Здесь  $\nu_0$  – длина волны излучения;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, равная в данном случае 1600 К [14];  $\mu$  – атомная масса.

Таблица 3. Степень диссоциации хлоридов щелочных металлов в светящемся катодном слое

Молекула	LiCl	NaCl	KCl
Концентрация атомов в основном состоянии, $\text{см}^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{15}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{15}$
Степень диссоциации молекул	0,15	0,12	0,04

Используя соотношения (1) – (3), данные табл. 2 и характеристики резонансного излучения атомов щелочных металлов [11], мы рассчитали концентрации невозбужденных поглощающих резонансное излучение атомов в потоке над поверхностью раствора. В то же время, согласно нашим данным [10], доля молекул растворенного вещества в потоке распыления приблизительно пропорциональна их молярной доле в растворе. Это позволяет оценить степень диссоциации молекул хлоридов щелочных металлов в потоке (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 03-03-96465-р2003цчр-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сапрыкин В.Д. Некоторые вопросы, связанные с электролизом в присутствии низкотемпературной плазмы // Химия и физика низкотемпературной плазмы. Труды I межвузовской конференции по химии и физике низкотемпературной плазмы. Изд-во Московского университета. 1971. С. 77–80.
2. Sternberg Z.W. // XII Jugoslav. Summer Sch. And Intern. Symp. Phys. Ionized Gases 84, Sibenik, Sept. 3–7, 1984. Contrib. Pap. And Abstr. Inv. Lect. And Progr. Rep.: Belgrad. P. 392–395.
3. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р. Физика и химия обработки материалов. 1985. № 4. С. 58–64.
4. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
5. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Физико-химические проблемы технологических применений процессов, инициируемых газовым разрядом в растворах // Вестник Харьковского национального университета. Серия химия. Харьков. 1999. № 454. Вып. 4(27). С. 9–22.
6. Cserfalvi T., Mezei P., Apai P. Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water cathode // J. Phys. D. Appl. Phys. V. 26. № 12. 1993. P. 2184–2188.
7. Cserfalvi T., Mezei P. Direct solution analysis by glow discharge: electrolyte-cathode discharge spectrometry // J. Analytical Atomic Spectrometry. 1994. V. 9. P. 345–349.
8. Mezei P., Cserfalvi T., Janossy M. Pressure dependence of the atmospheric electrolyte cathode glow discharge spectrum // J. Analytical Atomic Spectrometry. 1997. V. 12. № 9. P. 1203–1208.
9. Yang S. Park, Soo H. Ku, Sung H. Houn, Hyo J. Kim, E.H. Piepmeier. Fundamental studies of electrolyte-as-cathode glow discharge atomic emission spectrometry for the determination of trace metals in flowing water // Spectrochimica Acta Part B. V. 53. № 6–8. 1998. P. 1167–1179.
10. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в зону плазмы // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 44–46.
11. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М., 1986.
12. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М., 1982.
13. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. Государственное издательство физико-математической литературы М.: Л., 1963.
14. Тумова Ю.В. Физико-химические закономерности инициирования окислительных процессов в растворах электролитов стационарным и скользящими разрядами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иваново, 1999.

Поступила 23.01.04

## Summary

The resonance radiation of alkali metal atoms is investigated when aqueous solutions of LiCl, NaCl, and KCl are used as cathode in glow discharge system at the atmospheric pressure. It is shown that the resonance radiation appears not only in positive column, but in the cathode region near solution surface also. Excited atoms are formed in gas phase as the result of the dissociation of chloride molecules emitted from the solution by ion bombardment. It is supposed that formation mechanism of resonance excited atoms in cathode region is different from that in positive column. In positive column atoms in basic state are formed by dissociation of vibrating excited chloride molecules. These molecules are transferred from potential curve of ion state to covalent state curve, and then they are excited by electron impact. In cathode region excited atoms are formed in one stage by dissociation of electron-vibration excited molecules. In this case, the length of shining cathode layer is determined by the distance, which resonantly excited atoms are passed during their life time. On the base of this hypothesis the estimation of atom concentration in basic state and dissociation power of chloride molecules in the gas phase was carried out.



П.К. Хиженков, Н.В. Добрица, М.В. Нецветов

## СОЧЕТАННОЕ ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОРАСТАНИЕ ЯЧМЕНЯ

*Донецкий национальный университет,  
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина*

### **Введение**

Несмотря на глобальную распространенность электромагнитных полей (ЭМП) в биосфере, электромагнитная экология как раздел факториальной экологии разработана в настоящее время недостаточно. Мало исследовано и взаимодействие ЭМП с другими экологическими факторами, в первую очередь химическими.

Специфика факториальной экологии не всегда позволяет получить достаточный объем информации в природной среде, что заставляет переносить исследования в лабораторию. Это накладывает определенные ограничения на выбор объекта исследований. Опыт работы в экспериментальной экологии как наш, так и других исследователей дает основания считать, что одним из наиболее удобных объектов являются растения [1 – 5]. Находясь в основании трофических цепей, они накапливают из почвы химические вещества – как полезные, так и вредные и таким образом определяют уровень их потребления консументами различных порядков. Одним из следствий антропогенного пресса на экосистемы является значительное (вплоть до нескольких порядков) увеличение концентраций токсических веществ, например соединений свинца [6 – 8] в почве, воде и атмосфере.

Все это подтверждает актуальность проведения всесторонних исследований в данной области факториальной экологии.

Ранее показано, что переменное магнитное поле (ПеМП) напряженностью ~ 60 Э и частотой  $f = 50$  Гц, действующее в период замачивания семян в концентрированных растворах хлорида бария и нитрата свинца, приводит к угнетению последующего роста растений в химически и физически «чистых» условиях [1]. В [2] аналогичные эксперименты проведены на различных частотах ПеМП ( $f = 1,5; 8; 24$  и  $50$  Гц). Показано, что показатели роста (всхожесть и средняя длина ростков) при  $f = 1,5$  и  $8$  Гц уменьшаются, затем ( $24$  Гц) возрастают и вновь уменьшаются ( $50$  Гц). В той же работе ростовые показатели сравнивали с количеством поглощенного семенами свинца, которое определяли атомно-абсорбционным методом. Выявлена четкая противофазная частотная зависимость ростовых и концентрационных показателей – чем выше концентрация свинца, тем ниже ростовые показатели. Исследовали влияние этих частот на ростовые показатели при замачивании семян в растворе стимулятора роста – гумата натрия [3]. Полученная частотная зависимость оказалась зеркально-симметричной по отношению к таковой для солей тяжелых металлов.

Следует отметить, что в работах [1 – 3] одноразовые кратковременные экспозиции в период набухания при изолированном действии химического или физического фактора не давали статистически значимого эффекта; последний наблюдался при сочетанном действии обоих факторов. В связи с этим представляет интерес проследить влияние химической и физической нагрузки не только в период набухания, но и при последующем росте растения.

### **Объект и метод исследования**

Использовали *Hordeum vulgare* L. – вид, занимающий одно из ведущих мест в валовом производстве зерна. Следует отметить, что при расположении сельскохозяйственных угодий вблизи

оживленных автомагистралей или предприятий цветной металлургии концентрация свинца в зернах и зеленой массе может превышать нормальную в восемь и более раз [7]. Исходя из полученных ранее результатов по сравнению ростовых показателей с концентрацией свинца, накопленного в зернах в период набухания семян [2], выбран сорт «прерия».

Известно также, что основным посредником, обеспечивающим биологические эффекты от колебаний солнечной активности, является геомагнитное поле (ГМП) [9], а один из универсальных механизмов передачи информации от ГМП к организму – изменение проницаемости клеточных мембран для ионов металлов и других веществ [10].

В наших экспериментах предварительно определялась докритическая концентрация уксуснокислого свинца в субстрате, при которой около половины семян сохраняли жизнеспособность. Она составляла 1,5%, при этом всхожесть – 50 – 60%, а средние длины – 30% от контроля. Стимулятор роста – гуamat калия – брали в концентрации, предназначенной для полива согласно инструкции выпускающего предприятия. Выборки семян по 100 штук помещали в цилиндрические пластиковые контейнеры диаметром 100 и высотой 120 мм, снабженные негерметичными крышками. Субстратом служила уложенная в четыре слоя на дне контейнера фильтровальная бумага, которая ежедневно увлажнялась поливными растворами в строго одинаковых количествах – по 5 мл. Длительность эксперимента для каждой частоты 6 суток ежедневная экспозиция опытных выборок в ПеМП 3 часа. Рабочие частоты – 1,5; 8; 16; 24; 32; 40 и 50 Гц – задавали с помощью генератора Г6-27, снабженного низкочастотным усилителем. Опытные выборки на время экспозиции помещали внутри соленоида; контрольные – оставались вне действия ПеМП. Основной эксперимент состоял из трех серий. Определяли: 1) эффективность изолированного действия ПеМП на растения, при этом субстрат увлажняли чистой водой; 2) действие ПеМП на растения, субстрат для которых увлажняли раствором уксуснокислого свинца; 3) эффективность ПеМП при поливе субстрата раствором гуамата калия. После окончания эксперимента определяли всхожесть  $n$  и средние длины ростков  $l_{\text{ср}}$ . Для графических построений использовали относительные показатели всхожести  $N = n_{\text{опыт}}/n_{\text{контроль}}$  и длин ростков  $L = l_{\text{ср опыт}}/l_{\text{ср контр}}$ .

### Результаты и обсуждение

Комплексные воздействия химических нагрузок и ПеМП по своей эффективности существенно отличаются от действительности каждого фактора в отдельности и приводят к появлению сложных немонотонных зависимостей абсолютных и относительных величин ростовых показателей от частоты ПеМП.

При поливе растений 1,5% раствором уксуснокислого свинца и одновременной экспозиции в поле наблюдалось достоверное ( $p < 0,001$ ) угнетение всхожести при частотах полевого воздействия 1,5 (30% от контроля), 8 (2%) и 50 Гц (0%). Частоты 16, 32 и 40 Гц неэффективны и по данному показателю могут быть оценены как нейтральные. При  $f = 24$  Гц всхожесть превышает контрольные значения на 30% ( $p < 0,05$ ) (рис. 1).

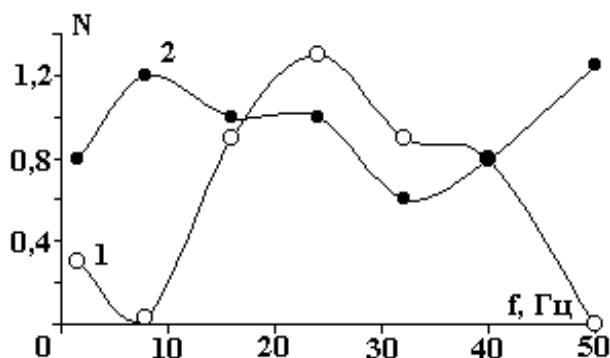


Рис. 1. Частотные зависимости относительной всхожести при действии ПеМП в комплексе с 1,5% раствором уксуснокислого свинца (1) и раствором гуамата калия (2)

Полив растений раствором гуамата калия в условиях действия ПеМП на частотах 1,5 и 40 Гц снижает всхожесть на 20% ( $p < 0,05$ ), а при 32 Гц – на 40% ( $p < 0,01$ ). Эффективность воздействия поля с  $f = 16$  и 24 Гц равна нулю, а при 8 и 50 Гц показатель всхожести превышает контрольные значения на 20 и 25% соответственно ( $p < 0,05$ ) (рис. 1).

На рис. 2 показаны частотные зависимости относительных средних длин ростков  $L(f)$ . При использовании для полива раствора соли свинца статистически достоверное угнетение роста наблюдалось при  $f = 8$  ( $p < 0,001$ ), 32 ( $p < 0,01$ ), 40 ( $p < 0,01$ ) и 50 Гц ( $p < 0,001$ ), а стимуляция – при 16 Гц ( $p < 0,01$ ). Частоты 1,5 и 24 Гц для показателя  $L$  нейтральны. В случае использования гумата калия  $L$  увеличивалось только при  $f = 1,5$  и 8 Гц ( $p < 0,05$ ), все остальные частоты нейтральны.

Оценивая возможные механизмы воздействия ПеМП на живые организмы, следует отметить, что в основе их лежат первичные физико-химические эффекты. При изучении биологического действия ПеМП в качестве основных механизмов рассматриваются следующие: 1) силы Лоренца, то есть изменение траектории движущегося в поле заряда; 2) смещение или вращение частиц, имеющих собственный магнитный момент; 3) поляризация электронов и ядер, приводящая к изменению радикальных химических реакций; 4) наведенная полем ЭДС индукции; 5) изменение структуры воды и, следовательно, ее биологических свойств [11 – 15].

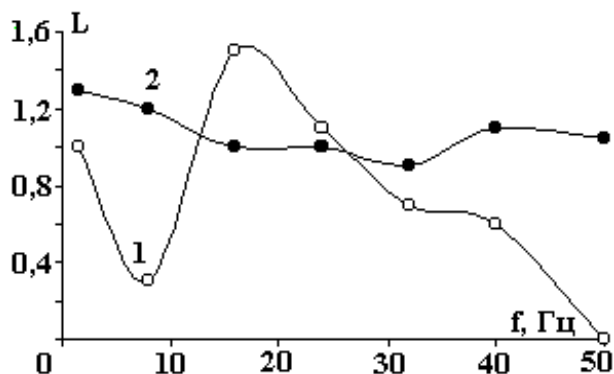


Рис. 2. Частотные зависимости относительных средних длин при действии ПеМП в комплексе с 1,5% раствором уксуснокислого свинца (1) и раствором гумата калия (2)

Наличие многих первичных физико-химических механизмов позволяет только предполагать определенные реакции со стороны биологических систем, однако не может ни предсказать, ни объяснить их. Это связано с тем, что между первичным воздействием ПеМП на вещество или элементы живой системы и реакцией организма как целого имеется множество промежуточных звеньев, большинство из которых не известно. Многие из них охвачены взаимопереплетающимися прямыми и обратными связями, в результате чего при одном и том же первичном эффекте на разных уровнях регистрации биологического проявления может отмечаться его усиление, угнетение или отсутствие всякого изменения [12].

При действии на биосистемы ПеМП острорезонансных по частоте пиков не наблюдается. При этом на отдельных участках частотного диапазона ПеМП величина, а иногда и знак ответной реакции биосистемы заметно отличаются от соседних участков.

Длительное воздействие ПеМП на организм приводит к процессам адаптации и кумуляции, наблюдающимися параллельно. При этом величина отклонений по отдельным признакам уменьшается и постепенно достигает фоновых значений, а общее состояние организма переходит на уровень большей чувствительности к воздействию других факторов [12]. Чувствительность биообъектов к ПеМП зависит от исходного состояния организма: ослабленные или больные организмы более чувствительны [16, 17]; при этом не выявлено минимальной пороговой амплитуды воздействия [18]. Данные особенности эффективности ПеМП определяются исключительной гетерогенностью биологических объектов, их принципиальной нелинейностью, которая выявляется следствием удаленности от термодинамического равновесия и обуславливает нелинейный отклик системы на внешние воздействия [19].

### Выводы

1. В условиях электромагнитного «загрязнения» на определенных частотах повышается чувствительность семян и ростков ячменя к действию различных факторов как естественного, так и антропогенного происхождения, в частности, к повышенному уровню химического загрязнения.

2. Эффективность сочетанного воздействия ПеМП и химических веществ в наибольшей степени выражена для сильных ядов, например водорастворимых соединений свинца.

3. Направленность биологического действия ПеМП в условиях засоления субстрата зависит от частоты поля. Накопление и усвоение химических веществ семенами и ростками ячменя могут возрастать, снижаться или оставаться неизменными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хиженьков П.К., Александрова Н.В., Нецветов М.В. Проницаемость мембран клеток семян растений для ионов тяжелых металлов в условиях действия переменных магнитных полей // Доп. НАНУ. 1999. № 8. С. 166 – 169.
2. Хиженьков П.К., Добрица Н.В., Нецветов М.В., Дрибан В.М. Влияние низко- и сверхнизкочастотных переменных магнитных полей на ионную проницаемость клеточных мембран // Там же. 2001. № 4. С. 161–164.
3. Хиженьков П.К., Нецветов М.В., Кисляк Т.П., Добрица Н.В. Изменение проницаемости мембран клеток семян ячменя для отрицательных органических ионов в зависимости от частоты действующего переменного магнитного поля // Там же. 2001. № 3. С. 179 –180.
4. Аксенов С.И., Грунина Т.Ю., Горячев С.Н. Особенности влияния низкочастотного магнитного поля на набухание семян пшеницы на различных стадиях // Биофизика. 2001. Т. 46. Вып. 6. С. 1127–1132.
5. Белова Н.А., Леднев В.В. Влияние крайне слабых переменных магнитных полей на гравитропизм растений // Там же. Вып. 1. С. 122–125.
6. Головкова Н.П., Шамарин В.Н., Муравьева Г.В. Гигиеническая оценка воздушной среды при эксплуатации автомобилей на сжиженном нефтяном газе // Гигиена и санитария. 1993. № 1. С. 15–16.
7. Никифорова Е.М. Тяжелые металлы вредят биосфере // Химия и жизнь. 1976. № 1. С. 34–37.
8. Курاپова Е. Дорога – экологический барьер // Там же. 1986. № 9. С. 43–45.
9. Владимирский Б.М. О возможных геофизических механизмах влияния солнечной активности на организм // Электромагнитные поля в биосфере. Т. 1. Электромагнитные поля в атмосфере Земли и их биологическое значение. М., 1984. С. 141–150.
10. Казначеев В.П., Михайлова Л.П. Биоинформационная функция естественных электромагнитных полей. Новосибирск, 1985.
11. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики. Киев, 1989.
12. Плеханов Г.Ф. Три уровня механизмов биологического действия низкочастотных электромагнитных полей // Биологические механизмы и феномены действия низкочастотных и статических электромагнитных полей на живые системы. Томск, 1984. С. 3–8.
13. Пономарев О.А., Фесенко Е.Е. Свойства жидкой воды в электрических и магнитных полях // Биофизика. 2000. Т. 45. Вып. 3. С. 389–398.
14. Холодов Ю.А. Мозг в электромагнитных полях. М., 1982.
15. Хиженьков П.К., Макмак И.М., Миронова Г.И., Свирчков В.Н. К механизму действия переменных магнитных полей на живые организмы // Арх. клин. эксп. мед. 1998. Т. 7. № 2. С. 148–150.
16. Соколовский В.В., Павлова Р.Н., Музалевская Н.И. Моделирование нарушений гомеостаза при изучении биологических эффектов слабого низкочастотного магнитного поля // Всесоюз. симп.: Биологическое действие электромагнитных полей. Пущино, 1982.
17. Чижевский А.Л. Об одном виде специфически биоактивного или Z-излучения Солнца // Космический пульс жизни. М., 1995. С. 725–738.
18. Узденский А.Б. О биологическом действии сверхнизкочастотных магнитных полей: резонансные механизмы и их реализация в клетках // Биофизика. 2000. Т. 45. Вып. 5. С. 888–893.
19. Ризниченко Г.Ю., Плюсица Т.Ю. и др. Модель отклика мембранной транспортной системы на переменное электрическое поле // Там же. 1993. Т. 38. Вып. 4. С. 667671.

Поступила 07.03.04

### Summary

The influence of high concentration of lead and potassium humate on barley growth under simultaneous action of alternating magnetic field (AMF) has been investigated. It is shown that the presence of lead in the substrate and the influence of AMF with frequencies  $f = 1.5, 8$  and  $50$  Hz causes a decreasing of germinating capacity up to  $0 - 30\%$ , and the average acrospire length decreases up to  $0 - 70\%$  at  $f = 8, 32, 40, 50$  Hz in comparison with control acrospires (in the absence of AMF). Simultaneous influence of potassium humate and AMF results in decrease of germinating capacity when  $f = 1.5, 32, 40$  Hz, and in increase when  $f = 8, 50$  Hz. The average acrospire length increased at  $f = 1.5$  and  $8$  Hz, others frequencies were not efficient.

---

## ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

---

В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин, Л.И. Онищенко, И.С. Швец

### ОЦЕНКА ДОСТИГНУТОГО УРОВНЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ЗАПАСАЕМОЙ ЭНЕРГИЕЙ

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

Высоковольтные импульсные конденсаторы широко применяются в различных областях науки и техники в качестве накопителей электрической энергии генераторов импульсных токов (ГИТ) и напряжений (ГИН). Во всем мире постоянно ведутся работы по созданию малогабаритных ГИТ и ГИН. Одним из возможных решений поставленной задачи является повышение удельных энергетических характеристик применяемых высоковольтных импульсных конденсаторов, таких как удельные запасаемые энергии по массе и объему, и ресурса.

В настоящее время в энергоемких импульсных конденсаторах в качестве диэлектрика используется, в основном бумажная, бумажно-пленочная изоляция, пропитанная касторовым маслом. Выпускаемые высоковольтные импульсные конденсаторы в зависимости от срока службы, общей энергоемкости, условий эксплуатации имеют предельные удельные характеристики.

Лидирующее положение за рубежом в области создания высоковольтных импульсных конденсаторов с высокой удельной запасаемой энергией принадлежит США – Национальной лаборатории Сандия (штат Нью-Мексико), г. Альбукерке и Электротехнической компании “Максвелл” (штат Калифорния), г. Сан-Диего.

В СНГ созданием высоковольтных импульсных конденсаторов занимаются ОАО СКЗ КВАР, г. Серпухов, Московской обл., СПбГТУ и НИИ ГИРИКОНД, г. Санкт-Петербург, Россия; КБ при ОАО УККЗ, г. Усть-Каменогорск, Казахстан; ИИПТ НАН Украины, г. Николаев, НИПКИ “Молния”, г. Харьков, Украина.

Следует отметить достаточно объективного сравнительного анализа характеристик высоковольтных импульсных конденсаторов, изготавливаемых за рубежом и в СНГ, крайне ограничены предложения по повышению удельной запасаемой энергии высоковольтных импульсных конденсаторов.

Поэтому целью данной работы является определение достигнутого уровня в области создания высоковольтных импульсных конденсаторов, поиск путей повышения их удельных характеристик.

Определенные трудности проведения анализа заключаются в том, что высоковольтные импульсные конденсаторы в отличие от других электрических конденсаторов являются специфическим изделием. Они изготавливаются малыми партиями и по определенному заказу они могут использоваться одновременно как в открытых, так и в закрытых технологиях, и поэтому информация о них носит в основном рекламный характер при отсутствии полной информации о характеристиках конденсаторов.

Нами проведен тщательный обзор имеющихся источников научно-технической литературы и для оценки и сравнения выбраны высоковольтные импульсные конденсаторы, выпускаемые различными фирмами и имеющие наибольший объем информации по техническим характеристикам (см. таблицу).

Сравнивая между собой конденсаторы на номинальное напряжение 50 кВ, средним ресурсом  $10^8$  зарядов-разрядов фирмы “Максвелл”, США, модель 37330 и конденсатор ИК-50-0,5 ИИПТ НАН Украины, видно, что они имеют близкие значения удельных запасаемых энергий по объему и массе.

Технические характеристики высоковольтных импульсных конденсаторов

Страна, фирма	Тип, модель	U <sub>н</sub> , кВ	C <sub>н</sub> , мкФ	W <sub>к</sub> , Дж	W <sub>уд</sub>		L <sub>к</sub> , нГн	Средний ресурс, зарядов-разрядов	Режим работы	I <sub>м</sub> , кА	f, Гц	Габаритные размеры, мм	Масса, кг
					по объему, Дж/дм <sup>3</sup>	по массе, Дж/г							
США "Максвелл" г. Сан-Диего	30665	7,5	20	562,5	189,2	0,125	90	10 <sup>5</sup>	К	25	–	96x116x267	4,5
	30560	15	2	225	165,3	0,12	110	2,5·10 <sup>5</sup>	К	25	–	81x96x175	1,9
	37330	50	0,1	125	29	0,023	15	10 <sup>8</sup>	К	50	–	58x150x495	5,4
	37331	50	0,15	187,5	30,8	0,024	15	8·10 <sup>7</sup>	К	50	–	58x150x699	7,7
	31433	50	0,25	312,5	71,5	0,07	60	3·10 <sup>4</sup>	К	50	–	102x153x280	4,5
	31434	50	1,1	1375	119,5	0,092	60	3·10 <sup>4</sup>	К	25	–	102x153x737	15
Россия ОАО СКЗ КВАР, г. Серпухов	ИК-8-85 УХЛ 4	8	85	2720	99,1	0,054	60	–	К	40	0,0167	310x150x590	50
	ИК1-10-50 УЗ	10	50	2500	91,1	0,05	60	10 <sup>4</sup>	К	40	0,0167	310x150x590	50
	ИК-50-1,35 УХЛ4	50	1,35	1687,5	25,5	0,015	550	10 <sup>7</sup>	А	20	0,033	314x314x670	110
	ИК-50-3,3 УХЛ4	50	3,3	4125	62,4	0,038	35	3·10 <sup>4</sup>	К	200	0,05	3314x314x670	108
	ИКМ-50-6 УХЛ4	50	6	7500	113,5	0,068	20	2·10 <sup>4</sup>	А	60	1-10	314x314x670	110
	ИКМ1-50-9 УХЛ4	50	9	11250	340,6	0,2	60	2·10 <sup>4</sup>	А	60	0,01-1	314x314x335	55
	ИКМ2-50-12 УХЛ4	50	12	15000	227,1	0,15	20	2·10 <sup>4</sup>	А	100	0,01-1	314x314x670	100
Казахстан ОАО УККЗ, г. Усть-Каменогорск	ИМ-5-140 УЗ	5	140	1750	46,4	0,032	–	–	К	–	–	380x120x827	55
	ИЭ-12-50-2 УЗ	12	50	3600	95,5	0,072	–	–	К	–	–	380x120x827	50
Украина ИИПТ НАН Украины, г. Николаев	ИК-6-250	6	250	4500	181	0,12	400	6·10 <sup>4</sup>	К	10	0,2	310x160x500	38
	ИК-10-20	10	20	1000	45	0,032	800	2,7·10 <sup>6</sup>	К	5	0,5	455x150x326	31
	ИК-25-16	25	16	5000	158	0,083	70	10 <sup>5</sup>	К	50	0,016	235x255x550	60
	ИК-50-0,5	50	0,5	625	28,2	0,02	500	10 <sup>8</sup>	К	5	10	455x150x326	31
	ИК-50-1	50	1	1250	56,2	0,04	400	1,5·10 <sup>7</sup>	К	10	2	455x150x326	31
	ИКЭ-100-0,17	100	0,17	850	135	0,139	70	2·10 <sup>3</sup>	К	40	0,016	303x124x142	6
Украина НИПКИ "Молния", г. Харьков	КИМ-77	5	120	1500	105	0,045	50	5·10 <sup>4</sup>	К	120	–	138x405x315	33
	КИМ-70	10	27	1350	135	0,058	60	10 <sup>5</sup>	К	120	–	120x260x440	23
	КИМ-103	10	50	2500	125	0,062	60	5·10 <sup>4</sup>	К	75	–	260x240x490	40
	КИМ-59	50	0,1	125	41,7	0,025	30	3·10 <sup>8</sup>	К	90	–	100x100x300	5
	КИМ-23А	50	7,5	9375	93	0,047	25	7·10 <sup>4</sup>	К	50	–	290x520x880	200
	КИМ-53	100	0,1	500	15	0,014	40	3·10 <sup>4</sup>	К	80	–	85x400x980	36

Так, у конденсатора модели 37330 удельная запасаемая энергия по объему составляет  $29 \text{ Дж/дм}^3$ , по массе –  $0,023 \text{ Дж/г}$ , а у конденсатора ИК-50-0,5 – по объему –  $28,2 \text{ Дж/дм}^3$ , по массе –  $0,02 \text{ Дж/г}$ .

При сравнении конденсаторов с высокими значениями удельной запасаемой энергии следует отметить, что при почти равных значениях удельной запасаемой энергии конденсатор ИК-6-250, созданный ИИПТ НАН Украины, с удельной запасаемой энергией по объему –  $181 \text{ Дж/дм}^3$ , по массе –  $0,12 \text{ Дж/г}$  в сравнении с конденсатором модели 30665 фирмы «Максвелл» с удельными характеристиками соответственно  $189,2 \text{ Дж/дм}^3$  и  $0,125 \text{ Дж/г}$  имеет в 1,67 раза меньший ресурс –  $6 \cdot 10^4$  против  $10^5$  зарядов-разрядов.

При сравнении этого же конденсатора модели 30665 с конденсатором ИК-25-16 ИИПТ, видно, что при равном ресурсе  $10^5$  зарядов-разрядов конденсатор ИК-25-16 имеет удельную запасаемую энергию  $158 \text{ Дж/дм}^3$ , в 1,2 раза меньше по сравнению с  $189,2 \text{ Дж/дм}^3$ .

Возможной причиной различия ресурсов конденсаторов (при условии равенства удельной запасаемой энергии) при использовании в качестве диэлектрика бумажной или бумажно-пленочной изоляции, пропитанной жидким диэлектриком, могут быть конструктивные особенности конденсатора модели 30665 фирмы «Максвелл», приводящие к повышению пробивной напряженности бумажной или бумажно-пленочной изоляции. Повышение пробивной напряженности может осуществляться как за счет изменения приэлектродных условий на границе раздела, металл–диэлектрик, так и за счет выравнивания неравномерности распределения напряжения на последовательно-соединенных секциях.

Применение в качестве пропитывающего диэлектрика бумажной или бумажно-пленочной изоляции жидкости с повышенной электрической прочностью, газостойкостью и стойкостью к частичным разрядам по сравнению с касторовым маслом также может привести к повышению ресурса при условии сохранения равными удельных запасаемых энергий.

Если сравнивать между собой конденсаторы на номинальное напряжение  $50 \text{ кВ}$ , средним ресурсом порядка  $10^7$  зарядов-разрядов ИК-50-1,35, ОАО СКЗ КВАР, и конденсатор ИК-50-1, ИИПТ НАН Украины, то видно, что у конденсатора ИК-50-1 выше значения по удельной запасаемой энергии более чем в 2 раза, а по среднему ресурсу – в 1,5 раза. Так, у конденсатора ИК-50-1,35 удельная запасаемая энергия по объему –  $25,5 \text{ Дж/дм}^3$ , массе –  $0,015 \text{ Дж/г}$ , а у конденсатора ИК-50-1 –  $56,2 \text{ Дж/дм}^3$  и  $0,04 \text{ Дж/г}$ , средние ресурсы соответственно  $10^7$  и  $1,5 \cdot 10^7$  зарядов-разрядов.

ОАО СКЗ КВАР Россия созданы высоковольтные импульсные конденсаторы с высокими значениями удельной запасаемой энергии ИКМ-50-6 с удельной запасаемой энергией по объему –  $113,5 \text{ Дж/дм}^3$ , массе –  $0,068 \text{ Дж/г}$ ; ИКМ1-50-9 с удельной запасаемой энергией по объему –  $340,6 \text{ Дж/дм}^3$ , массе –  $0,2 \text{ Дж/г}$ ; ИКМ2-50-12 с удельной запасаемой энергией по объему –  $227,1 \text{ Дж/дм}^3$ , массе –  $0,15 \text{ Дж/г}$  с малым средним ресурсом  $2 \cdot 10^4$  зарядов-разрядов. Конденсаторы предназначены для работы в режиме аperiodического разряда. Столь высокие значения удельной запасаемой энергии у этих конденсаторов получены за счет значительного снижения среднего ресурса и перехода к облегченному режиму работы – аperiodическому разряду.

НИПКИ «Молния» созданы высоковольтные импульсные конденсаторы с высокими значениями удельной запасаемой энергии КИМ-103 с удельной запасаемой энергией по объему  $125 \text{ Дж/дм}^3$ , массе –  $0,062 \text{ Дж/г}$  с ресурсом  $5 \cdot 10^4$  зарядов-разрядов и КИМ-70 с удельной запасаемой энергией по объему  $135 \text{ Дж/дм}^3$ , массе –  $0,058 \text{ Дж/г}$  с ресурсом  $10^5$  зарядов-разрядов.

Такие результаты получены на основании развитой концепции «напряженного объема», заключающейся в том, что ресурс изоляции есть функция обратно пропорциональная объему изоляции, в котором напряженность электрического поля имеет повышенные значения [1].

По-видимому, для указанных ресурсов, учитывая результаты работы [2], удельные запасаемые энергии конденсаторов с бумажной или бумажно-пленочной изоляцией являются предельными.

С учетом опыта научных результатов бумажные и бумажно-пленочные высоковольтные импульсные конденсаторы будут и дальше использоваться, однако существует чрезвычайный интерес к повышению их удельных характеристик, например при использовании электротехнического оборудования в ограниченных объемах.

Выполненные в ИИПТ НАН Украины предварительные исследования показали, что повышение удельных энергетических характеристик, ресурса и частоты следования импульсов может быть достигнуто применением в качестве рабочего диэлектрика секций конденсаторов чисто пленочной изоляции, пропитанной неполярной жидкостью с высокой газостойкостью и стойкостью к частичным разрядам, с низким тангенсом угла потерь.

Применение чисто пленочной изоляции в конденсаторах позволяет повысить рабочую напряженность электрического поля в диэлектрике и увеличить по сравнению с бумажно-пленочной

удельную запасаемую энергию от 1,3 до 1,8 раза при одновременном увеличении ресурса, который зависит от режима эксплуатации.

Кроме того, применение чисто пленочного полипропиленового диэлектрика в высоковольтных импульсных конденсаторах приведет к существенному снижению потерь энергии в диэлектрике, повышению примерно в 3 раза частоты следования импульсов.

Таким образом проведенный анализ показал, что существуют ограничения по удельной запасаемой энергии и ресурсу при использовании в высоковольтных импульсных конденсаторах бумажного и бумажно-пленочного диэлектрика и требуется проведение дальнейших исследований по поиску новых материалов и путей повышения удельных энергетических характеристик высоковольтных импульсных конденсаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков В.В. Оптимизация конструкции электродных систем по концепции “напряженного объема” / В.В. Рудаков, А.Ю. Скрынник // Материалы XI Международной школы-семинара “Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”, Николаев, август 2003 г. Николаев, 2003. С. 63–65.
2. Рудаков В.В. Опыт создания высоковольтных импульсных конденсаторов в НИПКИ “Молния” НТУ ХПИ / В.В. Рудаков, В.П. Кравченко, О.Ю. Дубийчук, А.Н. Золотухин // Там же. С. 132–133.

*Поступила 29.12.03*

## Summary

Comparative analysis of characteristics of the high-voltage pulse capacitors which are produced by “Maxwell”, USA, “KVAR”, Serpukhov, Russia; “UKKZ”, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan; IPRE NAS Ukraine, Nikolaev, Ukraine; “NIPKI MOLNIA”, Kharkov, Ukraine is carried out

---



---

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

---

Г.Г. Горовенко,

В.Г. Жекул, Д.Н. Ляпис, П.П. Малюшевский, А.Г. Муха, И.С. Швец

### ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ БЕТОНОВ БУРОНАБИВНЫХ СКВАЖИН

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

Расходы материалов, трудозатрат, машин, механизмов и других ресурсов в промышленном и жилищном строительстве зависят в основном от того, насколько эффективно используются прочностные и деформационные свойства грунта. Если удастся создать единую систему свая–грунт, при формировании которой повышается несущая способность сваи по материалу, и одновременно улучшаются строительные свойства исходного грунтового массива, то получается надежный фундамент при минимальном расходе ресурсов.

По мнению ряда разработчиков, здесь весьма велики возможности разрядно-импульсных технологий (РИТ) [1–3].

Сущность РИТ обустройства свай заключается в том, что в скважине, заполненной жидкой бетонной смесью, производят электрические взрывы с определенной частотой посылок. Каждый электрический взрыв (ЭВ) в бетонной смеси порождает волны давления и послевзрывную расширяющуюся полость, воздействующие на стенки скважины. Грунт в зоне такого воздействия уплотняется, а скважина расширяется, причем каждое локальное расширение сразу же заполняется бетонной смесью.

Сваи, созданные по РИТ, обладают особенностями в силу специфики их обустройства. При изготовлении сваи по РИТ происходит уплотнение грунта, прилегающего к скважине, в которой она формируется, поэтому такая свая обладает преимуществами по сравнению с буронабивной или буронабъекционной, изготовленными по традиционным технологиям.

Однако материал сваи, изготавливаемой по РИТ, неизбежно должен изменять свои свойства, поскольку ЭВ оказывает на него сильное физическое и физико-химическое воздействие, а кроме того, в закачиваемый и подвергаемый ЭВ воздействию бетонный раствор неизбежно попадает глинистая составляющая с уплотняемых стенок скважины. До настоящего времени в литературе нет данных о том, каким образом и как интенсивно протекают такие изменения.

*Целью настоящей работы* – выявление основных закономерностей изменения свойств бетонов или их компонентов при электровзрывном воздействии, в том числе при наличии глинистой составляющей.

*Основные методические положения.* Исследования воздействия ЭВ обработки на свойства цементного теста и камня производились на лабораторных установках, состоящих из генераторов импульсных токов и технологических узлов. Генераторы импульсных токов отличались в основном по мощности и состояли из следующих устройств: входного регулировочного, зарядного, зарядной цепи, батареи импульсных конденсаторов, разрядного контура, защиты, измерительных цепей и цепей управления.

В качестве технологических узлов использовались электроразрядные реакторы различной геометрии, порционной или непрерывной обработки.

---

© Горовенко Г.Г., Жекул В.Г., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П., Муха А.Г., Швец И.С., Электронная обработка материалов, 2004, № 4, С. 91 – 95.

В экспериментах применялись цементы Ольшанского завода (М 400) и гидрофобный Белгородского завода (М 400), а также цементы специального помола на клинкере Белгородского завода с удельной поверхностью 5000, 4000 и 1700 см<sup>2</sup>/г. Для исследования влияния ЭВ на глинистую составляющую в качестве объектов обработки выбраны типичные мономинеральные представители кристаллохимических групп глинистых алюмосиликатов слоистой и слоисто-ленточной структур, широко распространенные в природе и используемые в различных технологических операциях – монтмориллонит и палыгоскит Черкасского месторождения, а также каолинит Глуховецкого месторождения. Каолинит резко отличается от монтмориллонита и палыгорскита своей слабой структурообразующей способностью, как большинство местных малоколлоидных глинистых минералов.

Методы испытаний структурно-механических свойств цементного теста и камня – стандартные. Физико-химические превращения в активированном цементном камне изучались методами термо- и петрографического анализов.

Реологические характеристики исследовались на ротационном вискозиметре ВСН-3, коническом пластометре МГУ и консистометре КЦ-3.

В данной работе использован аналогично [4] электроосмотический метод измерения дзета-потенциала, позволяющий рассчитать его величину в статических условиях. Стационарность электроосмотического процесса обеспечивалась постоянством напряжения внешнего электрического поля постоянного тока.

Реакционная способность вяжущих компонентов в цементном камне по отношению к жидкой фазе количественно определялась методом потенциодинамических кривых. Последние измерялись в трехэлектродной электрохимической ячейке, в которой рабочий электрод выполнялся из исследуемого цементного камня; вспомогательный электрод, необходимый для поддержания заданного значения потенциала, – из платинового, а измерения выполнялись относительно электрода сравнения (хлорсеребряного). Использовался потенциостат П-5827М при заполнении трехэлектродной ячейки дистиллированной водой и 5% раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [4].

Все обработки цементного теста выполнялись с использованием оптимальной длины разрядного промежутка в разрядном контуре, которая оценивалась по стандартной методике путем изучения осциллограмм разрядного тока.

Для оценки степени диспергирования твердой фазы активированного цементного теста его обезвоживали стандартным способом и дисперсность цемента изучали с помощью ситового анализа и микроскопа МИН-8, а также методами воздухопроницаемости и низкотемпературной адсорбции азота.

Хранение и испытание бетонных образцов на прочность производились согласно ГОСТ 10180-78.

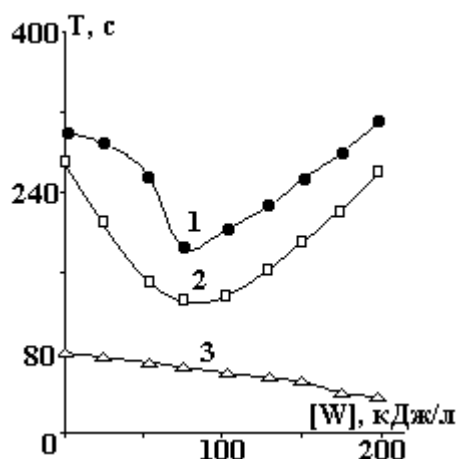
Исследование адгезии заполнителей с водоцементными суспензиями различной эффективной вязкости в период до начала твердения системы осуществлялось на приборе рычажного типа по методу И.А. Киреенко. Прочность адгезионного сцепления минерального заполнителя с цементным камнем в период 7 – 30 суток определялась методом конгломератного склеивания на стандартных образцах-восьмерках. Испытания восьмерок проводились на разрывной машине РЦ-1. Площадь сечения определялась методом фотографии по контуру и взвешиванием получаемых фигур.

Микротвердость контактной зоны измерялась согласно методике НИИЖБ на полированных шлифах, изготавливаемых из цементного камня нормальной плотности и единичных зерен заполнителя твердомером ПМТ-3.

Главным варьируемым фактором ЭВ воздействия выбрана величина удельной энергии воздействия [W], определяемая по формуле  $[W] = W_0 \cdot n / V$  (здесь  $W_0$  – запасаемая энергия на 1 импульс кДж;  $n$  – количество импульсов;  $V$  – объем обрабатываемого раствора, м<sup>3</sup>).

**Результаты исследований.** Цементные частицы, выделенные из активированного ЭВ цементного теста, более однородны по размерам; значительно увеличилось число частиц с размерами меньше 50 мкм, частицы здесь с неровными, угловатыми очертаниями, в то время как в неактивированном цементном тесте цементные частицы имеют форму, близкую к сферической. В активированном ЭВ цементном тесте удельная поверхность твердой фазы составляла в среднем 7000–7500 см<sup>2</sup>/г, тогда как в контрольном образце (неактивированном) – 3000–3300 см<sup>2</sup>/г. Определенная методом низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность составляла в контрольной пробе 29000 см<sup>2</sup>/г и в активированной пробе – 50000 см<sup>2</sup>/г. При активации ЭВ цементного теста происходит изменение технических свойств твердеющего цементного теста, как показано на рисунке. Характерно, что время твердения и время конца твердения имеют минимум в диапазоне  $[W] = 55–70$  кДж/л, в то время как

время начала схватывания по мере увеличения  $[W]$  монотонно убывает. В диапазоне варьирования удельной энергией  $[W]$  от 1 до 100 кДж/л заметно увеличивается скорость твердения и уменьшается время конца твердения.



*Усредненные зависимости технических свойств твердеющего цементного теста от удельной энергии разрядов, вводимых в обрабатываемый объем. 1 – время конца твердения; 2 – время твердения; 3 – время начала схватывания*

Вероятно, активация цементного теста способствует в первую очередь активации самой воды затворения, а вода в таком состоянии – увеличению скорости коагуляции коллоидных растворов, что и ускоряет схватывание – превращение пластичной массы в непластичную. В свою очередь, скорость коагуляции определяет концентрация трехвалентных ионов, которые появляются при растворении продуктов гидратации гидроалюмината кальция. То есть если существует состояние воды, способное влиять на процессы гидратации при затворении цементного раствора, существует и время жизни такого состояния.

На основании результатов испытаний образцов из активированного бетона можно заключить, что прочность цементного камня увеличивается почти на 20%.

Увеличение удельной энергии активации цементного теста до  $[W] = 300 - 400$  кДж/л приводит к относительно медленному увеличению прочности цементного камня почти в два раза – до 40%. Но при  $[W] > 400$  кДж/л в твердеющем цементном тесте гелевая составляющая резко возрастает, что приводит к развитию коагуляционно-кристаллической структуры с многочисленными дефектами за счет механохимической деструкции, и прирост прочности цементного камня становится ничтожным, а затем прочность его резко уменьшается.

Макроскопические флуктуации плотности в цементном тесте существенно определяют микроструктуру цементного камня, повышают его флюидопроницаемость, снижают морозостойкость и усталостную прочность. Процесс образования дефектов структуры активно происходит на фоне и в период водоотделения из цементного теста. Активация ЭВ цементного теста приводит к увеличению его водоудерживающей способности и снижению величины макроскопических флуктуаций плотности в нем.

Установлено, что в процессе ЭВ активации цементного теста происходит и активация физико-химических процессов на поверхности заполнителя при его взаимодействии с цементным вяжущим. При этом увеличивается водопоглощение, а также интенсивность водопоглощения. Кроме того, происходит и деформация кристаллических решеток минералов-заполнителей. Все это способствует увеличению прочности адгезионного сцепления с водоцементными суспензиями как в начальном периоде, так и в завершающем.

Адгезия в неактивированном образце к семи суткам твердения уменьшается, а в активированном образце, наоборот, возрастает по сравнению с величиной адгезии неактивированного камня двух суточного твердения примерно в 3 раза, а по отношению к семи суточным образцам неактивированного бетона – в 5,2 раза.

Активация бетона ЭВ позволяет регулировать реологические характеристики цементного теста.

При  $[W] = 80$  кДж/л время нарастания пластичной прочности коагуляционно-кристаллической структуры цементного теста с соотношением вода/цемент = 0,33 в среднем на 90 мин

больше, хотя в дальнейшем структурообразование в активированных образцах идет значительно быстрее. При  $[W] = 40$  кДж/л структурная вязкость и динамическое сопротивление сдвига цементного теста с отношением В/Ц = 0,6 снижаются по сравнению с неактивированными образцами более чем на 100%.

Улучшение реологических характеристик при  $[W] = 40-100$  кДж/л для цементного теста различного состава связано, вероятно, с разрушением агрегатов цементных зерен, образовавшихся в цементе в период хранения и затворения, более равномерным распределением воды между частицами цемента в тесте и уменьшении вязкости воды при электрических разрядах.

Исследование удобоукладываемости активированной ЭВ бетонной смеси показали, что при одинаковом увеличении расхода воды затворения характер изменения ее подвижности изменяется. Подвижность не растет линейно, как у контрольных образцов, но имеет максимум, и дальнейшее добавление воды не приводит к существенному росту подвижности. Вероятно, это связано с иным водопоглощением активированной ЭВ смеси, но этот фактор существенно повышает удобоукладываемость бетона в условиях свайной скважины, а совместно с другими вышеприведенными факторами позволяет получить бетон с повышенными прочностными характеристиками без дополнительного расхода вяжущего.

Следует отметить, что ЭВ активация цементного теста на основе различных цементов многократно снижает газопроницаемость двухсуточного цементного камня (воздух) и максимальное снижение газопроницаемости достигается при  $[W] = 275$  кДж/л.

Данные рентгенофазового анализа показали на увеличение в образцах активированного ЭВ цементного камня (365 суток твердения) дифракционных отражений, характерных для гидроокиси кальция. В то же время интенсивность отражений  $\text{CaCO}_3$  ниже. Термограммы проб активированного цементного камня 365-суточного твердения позволили установить повышенное количество гидросиликатов – эндозффекта в интервале температур  $100-200^\circ\text{C}$ . Результаты рентгено-фазового и термографического анализов свидетельствуют о том, что в результате ЭВ активации происходит значительное изменение кинетики фазообразования.

Установлено, что при увеличении режимов ЭВ активации ( $[W]$ ) и увеличении удельной поверхности исходного цемента дзета-потенциал цементного теста возрастает.

Образцы цементного камня двухсуточного твердения исследовались в иммерсии на поляризационном микроскопе МИН-8. В неактивированных образцах содержалось около 49% негидратированных частиц, а пористость составляла около 8%. При  $[W] = 80$  кДж/л пористость составила 6%, а количество негидратированных частиц – 35%. При  $[W] = 200$  кДж/л негидратированных частиц оказалось 30%, а пористость – 3% всей площади шлифа.

Водоотдача в цементном тесте до  $[W] = 40$  кДж/л несколько возрастает, при  $[W] > 40$  кДж/л коэффициент водоотделения начинает уменьшаться и при достижении  $[W] = 150$  кДж/л при активации ЭВ более, чем в 5 раз.

Во время ЭВ активации бетонного раствора в скважине в него неизбежно попадает заметное количество глинистых минералов. Концентрация глинистых суспензий может быть от 5 до 20%.

Изучение изменений физико-химических характеристик исследуемых глинистых суспензий с ростом энергии ЭВ воздействия, приведенных в таблице, позволяет утверждать о сильном диспергирующем действии ЭВ на глинистые минералы. Разрушаются связи между глинистыми частицами и дисперсной средой, перераспределяются гидратные оболочки, крупные агрегаты распадаются на мелкие. Главным воздействующим фактором ЭВ здесь явно является электроразрядная нелинейная, объемная кавитация [5]. Захлопывание кавитационных пузырьков на поверхности частиц, а также в зонах, близких к ним, генерирует очень короткие, высокоамплитудные импульсы давления, производящие эффективное разрушение и активацию.

Повышение дисперсности системы глиноминераловода, возрастание свободной поверхностной энергии, активация поверхности частиц вызывают необходимость новых контактов и создания пространственных коагуляционно-тиксотропных структур. Для каолинита и ММКГМ с ростом энергии воздействия наблюдается увеличение гидрофильности и величины набухания, которые при дальнейшем увеличении  $[W]$  достигают насыщения. Видимо, возрастающее число активных частиц минерала создает возможность более частых столкновений, в результате которых образуются как коагуляционные структуры, так и новые агрегаты частиц. То есть параллельно с процессом диспергирования протекает и автокоагуляция, а значит, для обычных местных малоколлоидных глиноминералов эти процессы находятся в некотором динамическом равновесии.

Кроме того, глиноминералы в условиях ЭВ активации увеличивают свою гидрофильность, а значит, связывают излишки воды в цементном тесте, снижая его растекаемость. Изменяя удельную энергию ЭВ воздействия на цементоглинистые растворы, можно получать улучшенные технические характеристики бетона буронабивных свай.

*Изменение гидрофильных свойств и набухающей способности каолинита и ММКГМ при ЭВ активации растворов*

[W]10 <sup>-4</sup> , кДж/м <sup>3</sup>	Каолинит			ММКГМ		
	Q, кДж/кг	S <sub>1</sub> ·10 <sup>-3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	H·10 <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> /кг	Q, кДж/кг	S <sub>1</sub> ·10 <sup>-3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	H·10 <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> /кг
0	5,15	44,4	0,38	5,6	198,0	0,42
10	5,31	48,8	0,42	6,1	202,0	0,44
15	5,65	48,7	0,43	6,5	206,2	0,46
25	5,94	51,2	0,43	7,4	209,8	0,47
35	6,65	57,4	0,44	8,0	215,0	0,46
40	6,77	58,5	0,48	8,4	222,0	0,48

*Примечание. ММКГМ – местные малоколлоидные глинистые материалы; Q – энергия связи воды с поверхностью частиц глинистых материалов (теплота смачивания); H – величина набухания; S<sub>1</sub> – эффективная удельная поверхность*

В итоге должна повышаться и прочность на изгиб затвердевшего цементного камня-бетона сваи, изготавливаемой по РИТ.

Таким образом, при использовании РИТ для уплотнения грунта, окружающего сваю, и самого тела буронабивной сваи, свойства и технические характеристики системы грунт–свая улучшаются.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рытов С.А. Электроразрядная технология устройства свай и анкеров / С.А. Рытов, П.В. Смирнов // Импульсные процессы в механике сплошных сред: Материалы V Международной научной школы-семинара (август, 2003). Николаев, 2003. С. 80–82.
2. Джантмиров Х.А., Крючков С.А., Смирнов П.В. Применение технологии электрического взрыва в геотехническом строительстве // Там же. С. 83–85.
3. Джантмиров Х.А., Кристалев Е.Г., Нистратов В.М., Смирнов П.В. Выбор параметров и разработка электроразрядных установок с электрохимическим взрывом // Там же. С. 85–87.
4. Бережной А.И., Муха А.Г. Экспериментальные исследования электрогидравлического кондиционирования тампонажных смесей // Научные основы получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов. Часть 1. Киев, 1974. С. 182–186.
5. Малюшевский П.П. О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом взрыве в ограниченном объеме // Электронная обработка материалов. 1982. № 3. С. 58–63.

*Поступила 22.12.03*

## Summary

The results of experimental researches of the influence of electrical explosions on basic performances of driven cast-in-place piles concrete are presented. It is shown that under the influence of shockwaves and cavitation of electrical explosions the technical properties of concrete are improved, despite of hit of clay minerals in concrete paste.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

*Институт физики НАН Азербайджанской Республики,  
проспект Г. Джавида, 33, АЗ-1143, Баку, Азербайджан*

Сточные воды предприятий кожевенного и овчинно-мехового производств относятся к многокомпонентным системам и характеризуются содержанием высоких концентраций различного рода органических и неорганических веществ, которые, достаточно сильно загрязняют водные ресурсы. Сточные воды этих предприятий представляют собой сложную смесь различных химических веществ и отходов производства, которые определяются ассортиментом используемых в технологических процессах реагентов.

Технологический процесс обработки кожи заключается в последовательном выполнении следующих операций: отмоки и золения, мездрения сырья и голяя, обеззоливания, мягчения, пикекелевания, дубления, красильно-жировальных процессов, нейтрализации, наполнения, сушильно-увлажнительных процессов, промывки изделия и т.д., требующих применения таких реагентов, как жиры, взвешенные вещества, красители, отделочные препараты, сульфиды, бикарбонат и формиат натрия, соединения хрома, циркония, полимеры кремниевой и фосфорной кислот, пигментные концентраты, аммиак, соли аммония и т.д. В связи с этим технологический процесс очистки сточных вод кожевенного производства представляется достаточно трудоемким, и решение вопроса требует применения комплекса комбинированных физико-химических методов очистки.

В работе приведены результаты исследований по очистке сбросовых вод предприятий «Аз мехшуба» г. Баку.

Использовались комбинированные физико-химические методы очистки, включающие адсорбционную очистку в условиях воздействия озона, электрических полей и разрядов.

Эксперименты проводились с использованием клиноптилолита (цеолит-природные молекулярные сита), большие запасы которых на территории Азербайджанской республики (Ай-дагское месторождение, расположенное в Таузском районе Азербайджана). Адсорбент предварительно подвергался терморегенерации при  $T = 700^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов.

Исследования последних лет существенно расширили диапазон применения природного цеолита, открыв новые технические возможности этого минерала. Адсорбционные, ионообменные способности природного цеолита поглощать электрически заряженные частицы и другие его свойства определяют широкий масштаб использования в научных, технических и технологических целях [1].

Установлено, что электроразрядная активация природных цеолитов способствует более эффективному поглощению примесей из углеводородных жидкостей [2 – 4], цеолиты проявляют барьерную роль в отношении ряда веществ: нефти и нефтепродуктов ксилола, толуола, бензола, фенола и др. Указанные свойства цеолитов, активированных электрическими разрядами, позволяют использовать их для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Воздействие электрического разряда осуществляли в специальном стеклянном реакторе со встроенной электродной системой, образующей в межэлектродном промежутке конфигурацию слабонеоднородного электрического поля с диэлектрическими барьерами. Воздействие барьерным разрядом проводилось при переменном напряжении 15 кВ, разрядном токе 80 мА, время обработки составляло 60 мин. Природный цеолит, предварительно обработанный барьерным электрическим разрядом, загружался в реактор. В опытах использовались электрически необработанные и обработанные образцы природного цеолита.

Некоторые эксперименты проводились с применением воздействий озона на сточные воды,

как отдельно, так и в комбинации с адсорбционными методами [5, 6]. При всех опытах другие физические и технологические параметры, характеризующие процесс очистки, оставались строго идентичными, поэтому представлялась возможность сравнивать результаты различных способов очистки сточных вод.

Для синтеза озона использовалась озонаторная установка, состоящая из озонатора, озомера АФ-2 и компрессора, который обеспечивает подачу кислорода.

Сточные воды кожевенного производства пропускались через озонатор и последовательно включенный цеолитовый фильтр с определенной постоянной скоростью. После очистки каждая проба воды вместе с пробой исходной (неочищенной) воды подвергалась химическому анализу на содержание в них различных примесей.

Результаты анализа различных способов очистки проб сточных вод приведены в таблице.

*Результаты анализа проб исходной воды и очищенной различными способами*

Показатели	Содержание в воде		Обработанная озонем	Предварительная обработка О <sub>3</sub> +клиноптилолит
	исходная	необработанная		
рН	12,5	12,3	12,25	9
Удельная электропроводность, мСм/см	46400	44100	46,30	40400
ТДС (total dissolved solids), мг/л		31000	3100	2000
$\Sigma_{\text{ионов}}$ Минерализация, мг/л	43188	43160	41516	
Сухой остаток (105%), мг/л	42425	40480	39760	36860
Сухой остаток (150%), мг/л	36875	35882	30000	2500
Плотный остаток (600%), мг/л	25285	24610	23550	20860
Потери при прокаливании, мг/л	40,4	39	37,8	30
Мутность (оптическая плотность), ед/см	3,8	2,8	2	0,16
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	18,4	10	0	0
СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	6000	5880	5328	2568
ОН <sup>-</sup> , мг/л	272	170	31,2	0
Са <sup>2+</sup> , мг/л	521	401	400	0
Мg <sup>2+</sup> , мг/л	0	0	0	0
Na <sup>+</sup> , мг/л	17377	17377	16647	8000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	875	209,9	212	0,66
NaHCO <sub>3</sub> , мг/л	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , мг/л	10388	4536	850	90
NaOH, мг/л	196	170	120	90
Ca(OH) <sub>2</sub> , мг/л	592,6	201,6	0	0
NH <sub>4</sub> Cl, мг/л	2598,2	1234,8	48,61	2
Соединения серы, окисляемые йодом (по H <sub>2</sub> S), мг/л	32846	2846,7	1750	0
$\Sigma H_2S + HS^- + S^{2-}$ , мг/л	6166	6091	6234	
S <sup>2-</sup> , мг/л	809	667	600	470
HS <sup>-</sup> , мг/л	5499	5282	5634	123
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	130	130	70	1,4
Хлориды, Cl <sup>-</sup> , мг/л	90000	5167	5148	213,7
Na <sub>2</sub> S, мг/л	167,45	120,5	92,7	60,7
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	8048	8048	7425	10
Фенолфталеин, мг/л			0	0

Из таблицы видно, что количество вредных примесей в очищенной воде существенно уменьшилось по сравнению с исходной водой. Следует отметить фактическое отсутствие в очищенной воде NH<sub>4</sub> в случае применения озонирования воды с последующим пропусканием ее через фильтр, за-

груженный природным цеолитом, предварительно обработанным воздействием электрических разрядов.

Очищенную воду можно использовать в производственных и технических целях в цикле замкнутого водоснабжения.

Кроме того, активация адсорбента и озонирование воды исключают использование реагента, что удешевляет процесс очистки.

Таким образом, результаты исследований позволяют предложить новый технологический процесс очистки сточных вод кожевенных предприятий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды. Адсорбент их получение, свойства и применение / Под ред. М.М. Дубинина. 1976.
2. *Ерматов С.Е.* Радиационно–стимулированная адсорбция. Алма-Ата, 1973.
3. *Джусварлы Ч.М., Дмитриев Е.В., Курбанов К.Б. и др.* Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов // *Электронная обработка материалов*. 1991. № 4. С. 46–47.
4. *Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А., Закиева И.Г.* Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод // *Изв. НАН Азербайджан сер. физ.-мат. и техн. наук. Физика и Астрономия*. 2003. № 2.
5. *Проскураков В.А., Шмидт Л.И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л., 1977.
6. *Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В.* Окислители в технологии водообработки. Киев, 1979. С. 111–120.

*Поступила 03.02.04*

## Summary

The results of researches of process of complex purification of leather manufacture's sewage with application of electrical discharge effect are presented. It is shown that application of electrical discharge of the barrier type and ozonizing significantly raises the efficiency of adsorption purification of sewage. Proposed method represents the very promising purification technology for leather manufacture's sewage.

---