

А.П. Малюшевский, П.П. Малюшевский, В.Е. Рябцев, А.П. Малюшевская, Т.В. Хейдал

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЕРМАНЕНТНОЙ МАРКИРОВКИ ДЕТАЛЕЙ МАШИН (Часть IV. Разработка варианта способа считывания марки)

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина
International Pipe Technology & Management (Norway)*

Ранее авторами был упомянут один из возможных способов считывания пятен маркировок – по изменению микротвердости поверхности. Способ надежный, но неудобный, исходя из того, что маркировку с большой энергией в импульсе (измеряемую в килоджоулях), обеспечивающей большую площадь пятна маркировки, явно следует заменить маркировкой с малой энергией в импульсе для малой площади пятна маркировки.

Изменить локально структуру конструкционной стали в пятнах маркировки диаметром всего 2–3 мм можно при использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе рабочей жидкости технологической разрядной камеры [1–3] и при минимизации энергии в электрическом разряде до единиц джоулей. Активность воздействия на металл следует усилить многоимпульсностью в одну точку маркировки, то есть генерируя пачку импульсов и направляя ее в указанное место на маркируемой трубе или любом другом объекте.

Были выбраны следующие параметры электроразрядной обработки: $U_0 = 3–7$ кВ; $W_0 = 5–10$ Дж; частота посылок импульсов в пачке – 50–80 Гц; длительность пачки – 0,05–0,5 с; длительность паузы между пачками разрядных импульсов – 0,01–1 с. Последние два параметра имеют важнейшее технологическое значение. Маркировались отрезки труб из стали L-80 длиной 150 мм.

Электродная система миниатюризировалась – коаксиально-кольцевой разрядный промежуток ее имел радиус 1,5 мм и выбрасывал на поверхность маркируемой детали череду струек разрядной плазмы и рабочей жидкости, сопровождаемых ударными волнами.

Был рассчитан и подобран такой химический состав поверхностно-активных веществ, который обеспечил значительное изменение структуры металла в пятнах маркировки, имеющих всего 2 мм в диаметре, а их компоненты активизировались электрическим разрядом.

Образцы после обработки разрезали по центру пятна маркировки и изготавливали шлифы, на которых измеряли микротвердость по глубине слоя обработки с помощью микротвердомера ПМТ-3. В данном случае замеры микротвердости производили в центральной зоне образцов по оси. При этом пятно отличалось существенным снижением микротвердости металла строго в площади образовавшихся пятен маркировки.

На рис. 1 приведены зависимости, построенные по результатам этих замеров. Хорошо видно, что при многоимпульсном нагружении образца без нанесения на его поверхность ПАВ микротвердость поверхности плавно повышается с ростом числа нагружающих воздействий (кривая 1). Затем зависимость выходит на насыщение. Нанесение на поверхность марки ПАВ вызывает существенное снижение микротвердости поверхности при первых импульсах нагружения, а с ростом их числа микротвердость повышается (кривая 2), однако остается заметно ниже, чем при деформации без применения ПАВ. Наблюдаемый переход от пластифицирующего к упрочняющему эффекту свидетельствует о том, что при определенном количестве импульсов интенсивность генерирования дислокаций превосходит возможности их аннигиляции за пределы объема металла, так как они блокируются двойниковыми прослойками, образовавшимися в результате предыдущих актов нагружения.

Еще интереснее результаты экспериментов, полученные при введении адсорбционно-активного вещества непосредственно в технологическую среду (кривая 3). Количество вводимого вещества составляло 2–3% от общего объема рабочей жидкости. Такой прием можно рассматривать как непрерывное возобновление ПАВ в процессе обработки. Это усиливает пластифицирующий эффект и обеспечивает его проявление при большем числе воздействующих на пятно маркировки импульсов. Соответственно изменения структуры металла здесь более глубокие.

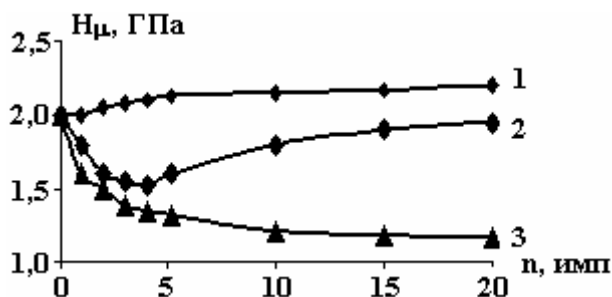


Рис. 1. Изменение микротвердости H_{μ} поверхностных слоев трубных образцов из стали L-80 при варьировании количеством разрядных импульсов (пояснения в тексте)

Физические предпосылки выбора метода считывания марки. Поскольку в пятнах маркировки происходят необратимые изменения физико-химических и физико-механических свойств, то с учетом того, что практически все стали – ферромагнетики, можно предположить возникновение после плазменной обработки заметных изменений магнитных характеристик материала в области пятен марки. Такие изменения могут обнаруживаться компактными, мобильными приборами и легко преобразовываться в электрические сигналы, удобные для компьютерной обработки.

Следовательно, проблему считывания пятен маркировки можно решать, используя один из методов магнитных измерений, поскольку зона марки действительно имеет существенно измененные электрическими разрядами долговременные магнитные характеристики.

Характерная особенность ферромагнетиков состоит в очень большой величине магнитной проницаемости μ_r , которая может достигать значений 10^5 . Кроме того, μ_r находится в сложной зависимости не только от мгновенного значения напряженности магнитного поля H , но и от предыстории материала. Поэтому при характеристике ферромагнетика часто указывают не величину проницаемости, а представляют зависимость магнитной индукции B от H в виде полного цикла кривой намагничивания.

Иногда необходимо применять дифференциальную магнитную проницаемость ($\mu_d = dB/dH$), например в тех случаях, когда напряженность поля колеблется с небольшой постоянной амплитудой.

Для всех ферромагнетиков характерно явление насыщения намагниченности I_s при достаточно высоких полях. Можно считать, что насыщения достигает и магнитная индукция B .

Кривая намагничивания различна для разных веществ и, кроме того, зависит от многих факторов, например от предварительной термической и механической обработки, которая определяет структуру кристалла, от наличия загрязнений, внутренних напряжений и т.п.

С намагничиванием ферромагнитного тела связано изменение его формы – явление, называемое магнитострикцией [4–6].

В современной теории магнетизма магнитострикцию рассматривают как результат проявления основных типов взаимодействий в ферромагнитных телах: электрического обменного и магнитного. В соответствии с этим возможны два вида различных по природе магнитострикционных деформаций кристаллической решетки: за счет изменения магнитных (диполь-дипольных и спин-орбитальных) и обменных сил.

Магнитострикцию относят к так называемым четным магнитным эффектам, так как она не зависит от знака магнитного поля. Величина, знак и графический ход зависимости магнитострикции от напряженности поля и намагниченности зависят от структурных особенностей образца (кристаллографической текстуры, примесей посторонних элементов, термической и холодной обработки). С магнитострикцией связаны различные аномалии упругости в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках. Резкие аномалии модулей упругости и внутреннего трения, наблюдаемые в этих веществах в районе точек Кюри и Нееля и других фазовых магнитных переходов, обязаны влиянию магнитострикции, возникающей при нагреве. Кроме того, при воздействии на ферро-, ферри- и антиферромагнитные

тела упругих напряжений в них даже при отсутствии внешнего магнитного поля происходит перераспределение магнитных моментов доменов (в общем случае изменяется и абсолютная величина самопроизвольной намагниченности домена), что, очевидно, должно проявиться в зоне каждого пятна маркировки независимо от причины возникновения (упрочнение или разупрочнение).

Внутри материала области однородной спонтанной намагниченности называют областями Вейсса, или доменами. Отдельный кристаллит в металле содержит большое число доменов, а перестройка структуры металла изменяет общую плотность и ориентацию доменов. В домене содержится примерно 10^{13} атомов.

Весь металл внутри домена намагничивается только в одном направлении – обычно вдоль одной из главных кристаллических осей. В ненамагниченном металле намагниченность отдельных доменов равномерно направлена по (против) любой из осей кристалла, по-видимому, образуя пространственные циклические доменные семейства. В нашем случае в результате воздействия плазмы разряда и среды его воспроизводства происходят локальное, резко выраженное изменение структуры металла и соответственно локальная перестройка доменных семейств.

В нашем случае домены в пятнах маркировки и в основном металле должны вести себя по-разному: пятна маркировки локально либо больше намагничиваются, либо наоборот – размагничиваются. В любом случае картина магнитного поля образца в зоне постановки пятен маркировки должна заметно отличаться от поля основного материала. Существующие предпосылки резкого изменения магнитных характеристик материала в пятнах маркировки на фоне тех же свойств основного материала должны их “делать видимыми” при использовании магнитно-упругих датчиков.

Выбор и обоснование типа датчика-адаптера. Следует сразу же оговорить, что по своему назначению наши измерения по считыванию маркировки следует отнести к третьей группе – “Технические измерения”. Более того, вполне возможно определение наличия пятна в марке без получения конкретной величины, например остаточных напряжений. Иными словами, нам нужна идентификация “пятно–просвет” или, еще проще, “да–нет” относительно поля марки. Сигнал следует приводить к стандартному виду, удобному для дальнейшей переработки и хранения, преобразуя в электрический. Изменение свойств вещества, отраженное в виде электрических импульсов, сможет фиксироваться в памяти компьютера, которая будет их накапливать, преобразовывать, сортировать, отбирать, а по мере надобности – и выдавать в виде, например, цифровой распечатки.

Всякое измерение любой физической величины сводится к экспериментальному определению отношения данной величины к подобной, принятой за единицу. Так как само понятие “больше–меньше” применимо лишь к однородным величинам, очевидно, что и сравнивать можно только однородные величины – это магнитные свойства не подвергнутого воздействию плазмы разряда металла в сравнении со свойствами металла в пятне маркировки.

Наш первичный измерительный преобразователь (адаптер) относится к группе преобразователей неэлектрических величин в электрические. По виду естественной выходной электрической величины он может быть или в подгруппе генераторных (естественной выходной величиной является э.д.с. или ток), или параметрических (с естественной выходной величиной в виде изменения индуктивности L).

Для решения поставленной задачи необходимо использование в качестве первичного датчика-адаптера магнитоупругих преобразователей. Они могут отвечать всем изложенным требованиям.

Датчик. В целом действие прибора основано на использовании магнитоупругого эффекта, проявляющегося в ферромагнитных материалах под воздействием остаточных механических напряжений, возникающих в области каждого пятна маркировки [4]. При этом в направлении действия напряжений изменяются магнитные характеристики металла. В пятне изменяется и структура материала, существенно отличаясь от основного. Эти изменения контролируются и фиксируются разработанным прибором и накладным магнитоупругим датчиком.

Принцип действия магнитоупругих преобразователей известен давно и основан на изменении магнитной проницаемости μ ферромагнитных тел от возникающих в них механических напряжений $\sigma_{\text{мех}}$ (магнитоупругий эффект), а также изменений микроструктуры.

Магнитоупругий эффект неоднозначен. Для одного и того же материала под действием механических напряжений магнитная проницаемость в слабых полях может возрастать, в то время как в сильных – уменьшаться. Естественно, где-то существует переходная зона, сравнительно нечувствительная к действию магнитного поля определенной величины. (Кстати, в марке для идентификации безразлично, уменьшилась или увеличилась магнитная проницаемость, поскольку это сравнительные изменения по отношению к основному материалу, не подвергнутому упрочнению). Следовательно, важен выбор зондирующего электромагнитного поля датчика.

Относительную чувствительность магнитоупругого материала можно характеризовать коэффициентом тензочувствительности

$$k = (\Delta\mu/\mu) / (\Delta l/l) = \epsilon_\mu/\epsilon_l.$$

Относительной магнитоупругой чувствительностью материала называют относительное изменение магнитной проницаемости $\Delta\mu/\mu$, вызываемое единицей механических напряжений, то есть величину $s = (\Delta\mu/\mu) / \sigma_{\text{мех}}$.

Магнитоупругие преобразователи обычно делят на две основные группы. К первой относятся преобразователи, в которых используется изменение магнитной проницаемости чувствительного элемента в одном направлении. Ко второй – в которых используется изменение магнитной проницаемости одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях или, иначе говоря, магнитная анизотропия материала чувствительного элемента. Для нас и в том и в другом случае необходим разрыв магнитопровода, в который помещается испытуемый материал. Материал маркируемого изделия становится частью магнитоупругого преобразователя, то есть датчика-адаптера.

Преобразователи и той и другой группы могут работать либо как переменное индуктивное сопротивление, величина которого определяется уровнем механических напряжений, либо как трансформаторные преобразователи с переменной взаимоиндуктивностью между обмотками [7].

Однако существует проблема. Из-за начальной магнитоанизотропии материалов К-55 и L-80, из которых изготовлены трубы, даже при отсутствии пятен упрочнения (аналог отсутствия нагрузки) все же на датчик наводится некоторая э.д.с. Для ее уменьшения в датчиках с магнитопроводом из листового материала чередуют листы с взаимно перпендикулярными направлениями проката, кроме этого, специальным образом располагают отверстия, выбирая угол между обмотками, используют дополнительную обмотку или магнитный шунт. Это сильно усложняет решение задачи изготовления и отладки надежного датчика и оправдано только в тех случаях, когда необходимо получить в результате измерения численные значения изменения μ или $\sigma_{\text{мех}}$.

Нашу задачу можно упростить, поскольку требуется получить только сигнал “да” или “нет” в поиске пятна упрочнения на марке, резко отличающегося по свойствам от основного материала трубных изделий. Поэтому целесообразно выбрать преобразователь, работающий как переменное индуктивное сопротивление с катушкой, снабженной разомкнутым магнитопроводом П-образной формы. Замыкание магнитопровода должно происходить через ферромагнитный материал трубного изделия с нанесенными пятнами маркировки.

Одновременно обычными методами решались задачи измерительного кабеля, соединяющего адаптер с прибором считывания.

Приборная реализация предлагаемого способа считывания знаков маркировки. Магнитоупругий метод определения напряжений и деформаций использует простую связь изменения магнитной проницаемости с приложенными напряжениями:

$$\Delta\mu/\mu = \lambda_s \mu_0 \sigma / \pi,$$

где μ – магнитная проницаемость; λ_s – магнестрикция насыщения; σ – напряжение.

Из этой формулы следует, что относительное приращение магнитной проницаемости пропорционально σ .

Положительным свойством магнитоупругого эффекта является его высокая проявляемость в ферромагнитных материалах под воздействием напряжений, которая здесь в сотни раз больше, чем, например, изменение эффекта упругости.

Наибольшую чувствительность имеют ферромагнетики, обладающие большой магнитной восприимчивостью и одновременно высокими магнестрикционными характеристиками. Из-за высокой чувствительности к происходящим изменениям в образце магнитоупругий метод фиксирует даже тонкий переход от упругих деформаций к самым ранним стадиям пластических, тогда как, например, на механической диаграмме этот момент не всегда удается заметить.

Конструктивно прибор выполнен в виде двух отдельных узлов – электронного блока и магнитоупругого датчика, объединенных в измерительную схему электрическим кабелем с разъемом.

Функциональная схема прибора представлена на рис. 2.

Усилитель разностного сигнала формирует сигнал, пропорциональный величине напряжений на вторичных обмотках трансформаторов датчиков.



Рис. 2. Блок-схема прибора считывания

Подключение компаратора к выходу усилителя повышает помехозащищенность устройства и исключает ложные срабатывания ввиду неравномерности свойств материала образца. На выходе компаратора – последовательность импульсов, возникающих при перемещении оператором датчика вдоль маркированного участка образца.

Эти импульсы преобразуются дешифратором в сигналы, подаваемые на блок индикации. Последний отображает информацию, заложенную в маркеры, в удобном виде для считывания оператором.

В качестве детектора участков, на которые воздействовал электрический разряд, применяется электромагнитный датчик, магнитная цепь которого разомкнута. Замыкание магнитной цепи происходит при приближении датчика к исследуемому образцу стали. Ввиду различия в магнитных свойствах участков, подвергавшихся электроразрядному воздействию и не получивших такого воздействия, изменяются и магнитные свойства датчика на различных участках исследуемой поверхности. Материалом магнитного сердечника датчика выбрана электротехническая сталь. Это позволяет говорить о сходном характере магнитных свойств материала сердечника и исследуемых образцов. При таком выборе изменение свойств материала под воздействием электрического разряда имеет ярко выраженное влияние на свойства магнитной цепи "сердечник – образец". Для получения возможности количественной оценки этих изменений на магнитном сердечнике датчика размещается обмотка, на которую подается сигнал от генератора переменного тока. Сигнал, используемый для принятия решения о наличии маркировочной метки на образце, снимается со второй обмотки, намотанной на том же сердечнике. Этот сигнал подается на выпрямитель, нагруженный балластным резистором.

Генератор вырабатывает прямоугольные импульсы с частотой около 200 Гц. Величина выбрана из тех соображений, что на более высоких частотах (единицы кГц) ухудшаются магнитные свойства сталей, что может привести к невозможности отслеживания наличия меток. С другой стороны, понижение рабочей частоты генератора влечет за собой необходимость увеличивать габариты магнитного сердечника датчика и обмоток, расположенных на нем [8, 9].

Схема подключения датчика к генератору и балластному резистору реализует обычную схему однотактного преобразователя с обратным включением выпрямительного диода. Известно, что напряжение на нагрузке такого преобразователя (в разработанном приборе это балластный резистор) пропорционально энергии, запасенной в датчике, то есть его индуктивности. Последняя в свою очередь зависит от магнитных свойств цепи "сердечник – образец". Следовательно, отслеживая изменение напряжения на вторичной обмотке датчика, можно судить о наличии меток на образце.

Генератор, формирующий меандр с частотой 200 Гц, собран на элементах IC1A, IC1B. Длительность коротких импульсов на выходе формирователя на IC1C и IC1D выбрана такой, чтобы даже в случае удаления датчика от исследуемого образца его сердечник не входил в режим насыщения. Ключевой элемент на транзисторах подает импульсы на первичную обмотку. К вторичной обмотке подключен детектор уровня сигнала, напряжение с выхода которого подается на инвертирующий вход компаратора. На инвертирующий вход подается опорное напряжение, уровень которого регулируется потенциометром [8, 9]. Питание на элементы схемы подается через отдельный разъем. Напряжение питания – 6 В; ток, потребляемый от источника питания, колеблется в пределах 40–60 мА в соответствии с режимом измерений.

Экспериментальная проверка. В ходе экспериментов с различными образцами были получены закономерности в изменении напряжения на выходе детектора уровня сигнала (рис. 3, таблица).

На рис. 3 приняты обозначения: 0 – участок с меткой; 1, 2, 3, 4 – участки без метки в радиусе 5–25 мм от ближайшей точки.

Напряжение, измеренное в таком режиме, в таблице обозначено U_d . Напряжения, измеренные в других точках, обозначены соответствующими цифровыми индексами.

Результаты измерений показали значительное отличие значения напряжения U_d в точках, не имеющих маркировки, и на участках с нанесенной маркировкой для образцов из стали К-55, содержание углерода в которой относительно велико и соответственно велико изменение магнитных свойств.

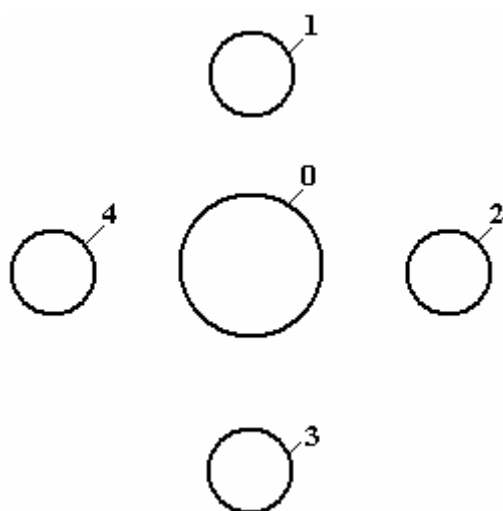


Рис. 3. Схема измерений

Номер образца	U_d , В					
	0	1	2	3	4	х
1	1,83	1,78	1,60	1,60	1,62	2,90
2	1,75	1,56	1,58	1,62	1,60	2,90
3	1,96	1,76	1,85	1,72	1,63	2,90
4	2,09	1,74	1,74	1,77	1,74	2,90

Существенно менее контрастны пятна маркировки на трубчатых образцах из стали L-80, чего следовало ожидать при сравнительно небольшом изменении их магнитных свойств. В стали L-80 мало углерода, но много хрома, который сглаживает процесс коренной локальной перестройки микроструктуры. Вторым отрицательным фактором для образцов группы 5 и при маркировке, и при считывании являлось наличие лакокрасочного покрытия.

В целом результаты измерений показали значительное отличие значения напряжения U_d в точках, не имеющих маркировки, и на участках с маркировкой.

Благодаря такому поведению материала образцов под воздействием электровзрыва реализуется несложный алгоритм работы прибора: подстройкой уровня опорного напряжения потенциометром добиваются того, чтобы в местах с нанесенной маркировкой напряжение на инвертирующем входе компаратора становилось меньше напряжения на выходе детектора уровня сигнала. При этом на выходе компаратора устанавливается уровень логической "1" и светодиод-датчик гаснет. В то же время значительный разброс значений напряжения при переходе от образца к образцу и даже в пределах одного из них при переходе от участка к участку дает основание для наличия маркировки, перехода к дифференциальной схеме измерения напряжения от двух идентичных датчиков с последующим принятием решения о наличии–отсутствии маркировки по разностному сигналу, полученному от этих датчиков.

Порядок декодирования электроразрядной маркировки. Здесь возможно применение методик, используемых при нанесении и считывании штрих-кодов на различные изделия и упаковку. В качестве примера можно рассмотреть код в соответствии со спецификацией EAN-13.

Отличие в случае нанесения меток на изделия из стали состоит в технологической сложности получения на поверхности металла последовательности из маркеров различной ширины, используемой при нанесении штрих-кодов согласно EAN-13. Однако даже упрощенная маркировка изделий последовательностью меток с заранее определенным их количеством позволяет унифицировать процесс нанесения и считывания маркировок для изделий разнообразного назначения, упростить процесс считывания нанесенных меток, дешифрации, обработки и хранения информации.

Допустим, маркировочная последовательность содержит 13 "знакомест" для меток, расположенных вдоль одной линии и через равное расстояние друг от друга. Каждое знакоместо может принимать значение "1" (метка в этом месте нанесена) либо "0" (метка отсутствует). Тогда, равномерно перемещая считывающий прибор вдоль линии маркировки, можно на выходе прибора получить двоичную последовательность электрических импульсов, идентичную маркированному предмету. Полученная последовательность в свою очередь может быть считана компьютером либо специализиро-

ванным микроконтроллером и в дальнейшем обработана любым традиционным для данной сферы приложений способом.

Для корректного считывания маркировки в ее структуру следует ввести стартовые и стоповые разряды. Стартовые разряды займут первые два знакоместа в маркировочной последовательности. Их значение всегда равно 1, то есть метки всегда присутствуют. Считывание маркировки начинается от них. По расстоянию между ними прибор соотносит скорость перемещения считывающего устройства и заданного при нанесении меток расстояния между ними. Таким образом вычисляются интервалы времени, через которые, при соблюдении равномерности в движении считывающего узла, он будет последовательно проходить над знакоместом всех меток в маркировке. Так как общая разрядность метки известна (в нашем примере – 13 разрядов), то для размещения непосредственно кодируемой информации остается 9 разрядов маркировки. Последние 2 разряда (их значения также всегда равны 1) используются для контроля равномерности скорости перемещения считывающего узла, от которой зависит корректность считывания кода. По достижении предпоследней, 12-й метки выполняется процедура, аналогичная вычислению времени прохождения считывающего узла между стартовыми разрядами. Если это время равно величине, полученной при прохождении стартовых разрядов, то кодовая последовательность считана верно. Если же полученный временной интервал отличен, то можно сделать вывод об изменении скорости движения считывающего элемента, а значит, – о возможной некорректности считывания кода в целом. Оператору выдается сигнал об ошибке в считывании, и процедура повторяется.

Выводы. Таким образом созданы система непрерывного электроразрядного нанесения знаков маркировки деталей и узлов машин, а также система считывания и расшифровки нанесенных марок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихтман В.И., Ребиндер П.А., Карпенко Г.В. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М., 1954.
2. Вейлер С.Я., Лихтман В.И. Действие смазок при обработке металлов давлением. М., 1960.
3. Пыжик А.О., Хвищук А.С. Деформационное формообразование деталей электрогидравлическим взрывом. Вісник інженерної академії України, спец.вип. 1998. С. 57–58.
4. Мирдель Г. Электрофизика. М., 1972.
5. Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках, 2-е изд. М.-Л., 1957.
6. Бозарт Р. Ферромагнетизм. М., 1956.
7. Электрические измерения неэлектрических величин. Изд. 5-е / Под ред. проф. П.В.Новицкого. Л., 1975.
8. Эрлар В., Вальтер Л. Электрические измерения неэлектрических величин полупроводниковыми тензорезисторами. Пер. с нем. М., 1974.
9. Сергеев Б.С. Схемотехника узлов источников вторичного электропитания. Справочник. М., 1992.

Поступила 09.09.05

Summary

It is brought results over of researches of spots raising of marking by the electric digits of small energies (to 10 J) in a liquid with the superficially-active matters. Thus electric digits were carried out in a pack with certain frequency of impulses and certain pauses between the parcels of packs. Composition of superficially-active matter is certain, but changeable in the process of marking. Tracks of such marking are reliably read due to the change of picture of the magnetic field of the marked good in the area of raising of spots of marking. Technology of reading of spots is described in a brand and elements of apparatus decisions of devices of reading.

С. А. Силкин^{*}, О. В. Тиньков^{*}, В. И. Петренко^{**},
Н. И. Цынцару^{**}, А. И. Дикусар^{***}

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СО–W: РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ

^{}Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

*^{**}Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

В ряде работ (например, [1–3]) представлены результаты влияния условий электроосаждения на состав и свойства кобальт-вольфрамовых сплавов, полученных из цитратных электролитов. Показана роль состава электролита, pH, температуры, гидродинамических условий [2, 3]. Исследовано влияние условий электроосаждения на механические и коррозионные свойства осадков [2]. Как правило, осаждение из цитратных электролитов приводит к образованию аморфных покрытий [2, 3]. В настоящей статье приведены результаты исследования влияния температуры (объемной и поверхностной) на скорость осаждения, состав и структуру получаемых слоев.

Роль поверхностной температуры в процессах электроосаждения, как правило, является важной при достаточно высоких его скоростях, а также когда оно происходит через поверхностную пленку достаточно сложной природы, определяющую скорость процесса, состав и свойства осажденного слоя (например, при хромировании [4–6]). Электроосаждение металлов группы железа с молибденом и вольфрамом представляет собой именно такой случай [7–9].

В настоящей работе описаны особенности электроосаждения до плотностей тока ~ 30 А/дм², что на порядок величины превосходит скорости осаждения, обычно используемые для осаждения сплавов Со–W [1–3] и близки к ним при хромировании из стандартного электролита.

Методика эксперимента

Осаждение Со–W покрытий проводили из цитратного электролита следующего состава, моль/л: Na₂WO₄ · 2H₂O – 0,05; CoSO₄ · 7H₂O – 0,2; C₆H₈O₇ (лимонная кислота) – 0,04; Na₃C₆H₅O₇ (цитрат натрия) – 0,25. Этот электролит использовали ранее [2, 3]. В [3] показано, что большую роль играет сохранение постоянства pH приэлектродного слоя в процессе осаждения. Поэтому в этот электролит (см. также [3]) вводили буферирующую добавку – борную кислоту H₃BO₃ до концентрации 40 г/л. Осаждение проводили на стационарные дисковые электроды из меди диаметром ~ 10 мм, помещенные в специальную обойму из органического стекла, которая поджимала медную пластинку (толщина $\sim 0,5$ мм) к контакту. В качестве анода использовали графитовый стержень.

Объемную температуру T_0 от 20 до 56°C с точностью 0,5°C поддерживали с помощью термостата, в который помещали ячейку. В ряде экспериментов исследовано изменение поверхностной температуры T_s в процессе электроосаждения по методике, описанной ранее [4, 6]. Электроосаждение проводили при слабом перемешивании раствора магнитной мешалкой, а также без него. Заметного влияния на скорость осаждения и состав сплава обнаружено не было.

Состав и морфологию получаемых сплавов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и локального микрорентгеноспектрального анализа с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN и системы определения химического состава INCA Energy EDX. Положительной особенностью применявшегося метода является возможность осуществления анализа на площади участка диаметром 1–2 мкм глубиной до 2 мкм. Анализ проводили в трех точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения, которые вместе со стандартными отклонениями приведены ниже.

Выход по току (ВТ) определяли весовым методом. При этом использовали среднюю величину электрохимического эквивалента – 0,311 мг/Кл. Это значение дает ошибку определения ВТ не более 1% при изменении состава сплава от чистого кобальта до вольфрама [3].

Как будет показано далее, наряду с кобальтом и вольфрамом в электроосажденной пленке обнаружены также углерод и кислород, поскольку осаждение проводилось из цитратной ванны, содержащей органические комплексообразователи. Их содержание изменялось при изменении плотности тока и температуры. В расчете состава сплава эти элементы не учитывались. Вольфрам определяли относительно общей массы металлической компоненты сплава (C_W / C_{Co+W} , где C_W – содержание вольфрама в сплаве (вес. %), C_{Co+W} – суммарное содержание кобальта и вольфрама в сплаве (вес. %)).

Результаты и обсуждение

Влияние условий электроосаждения на выход по току

Выход сплава по току в зависимости от его плотности при изменении объемной температуры определяли при двух вариантах проведения эксперимента – при постоянной величине пропущенного заряда ($Q = \text{const}$) и постоянном времени опыта ($\tau = \text{const}$). При относительно низких плотностях тока ($i < 7 \text{ А/дм}^2$) в ряде случаев наблюдался значительный разброс получаемых величин ВТ. Так, при плотности тока, равной 3 А/дм^2 , и $T_0 = 20^\circ\text{C}$ в пяти параллельных опытах значения ВТ изменялись от ~ 60 до ~ 90% при среднем значении $78 \pm 7\%$ ($Q = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$, $\tau = 20 \text{ мин}$). В семи параллельных измерениях при той же плотности тока, но при $T_0 = 56^\circ\text{C}$ выход по току изменялся от ~ 55 до 80% ($\eta_{\text{ср}} = 69,0 \pm 3,5$). Во всех экспериментах (при низких и высоких температурах) повышение плотности тока приводило к более воспроизводимым результатам, но выход по току снижался (рис. 1).

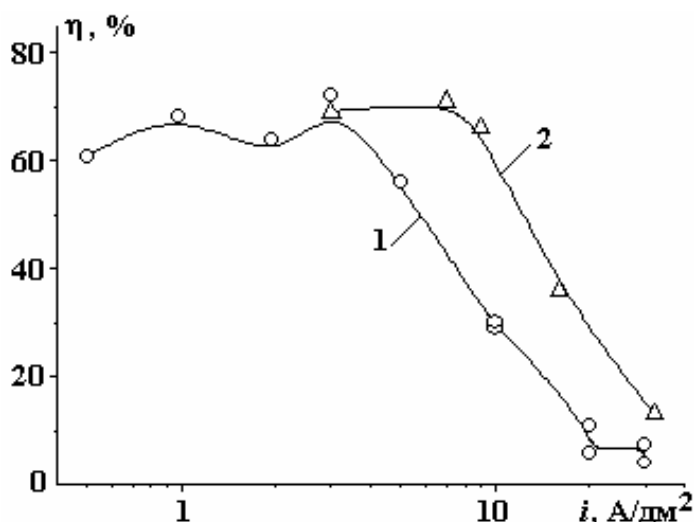


Рис. 1. Зависимость выхода по току от его плотности при электроосаждении сплавов Со–W при объемной температуре 22°C (1) и 56°C (2)

Исследование зависимости ВТ от величины пропущенного заряда при $T_0 = 56^\circ\text{C}$ показало, что при изменении плотности пропущенного заряда от $2,4 \cdot 10^3$ до $1,2 \cdot 10^4 \text{ Кл/дм}^2$ ВТ при 3 А/дм^2 изменялся в тех же пределах (~ 65–80%), где не было какой-то закономерности, а при $i = 9 \text{ А/дм}^2$ и той же объемной температуре он сохранялся постоянным (~ 66%) независимо от величины Q , которая изменялась от $7 \cdot 10^3$ – $2,7 \cdot 10^4 \text{ Кл/дм}^2$.

Возможность существенного непостоянства величины ВТ при определенных условиях следует, в частности, из результатов работы [10]. Было показано, что при осаждении Со–W сплавов на медь их состав сильно варьирует в зависимости от Q (и, следовательно, толщины осадка). Ниже показано, что состав сплава и выход по току взаимосвязаны, а это отражается на величине ВТ. Кроме того, следует учитывать, что ВТ определяли по приросту массы сплава, а в осадок включались и компоненты электролита – углерод и кислород, содержание которых могло изменяться от условий электролиза (см. ниже), вследствие чего выход по току, определяемый в расчете только на осаждение металлических компонентов, превышает реальный.

На рис. 1 приведены зависимости η от i , обобщающие данные в широком диапазоне плотностей тока при различных температурах. Приведенные результаты для $i < 3 \text{ А/дм}^2$ получены при

$\tau = \text{const} = 20$ мин. Видно, что увеличение объемной температуры значительно расширяет возможности достижения высоких значений η (до ~ 10 А/дм² при $T_0 = 56$ °С).

При относительно низких плотностях тока (3 А/дм²) выход по току имеет тенденцию к уменьшению при увеличении объемной температуры, но при более высоких наблюдается практически линейная зависимость выхода по току от объемной температуры (рис. 2).

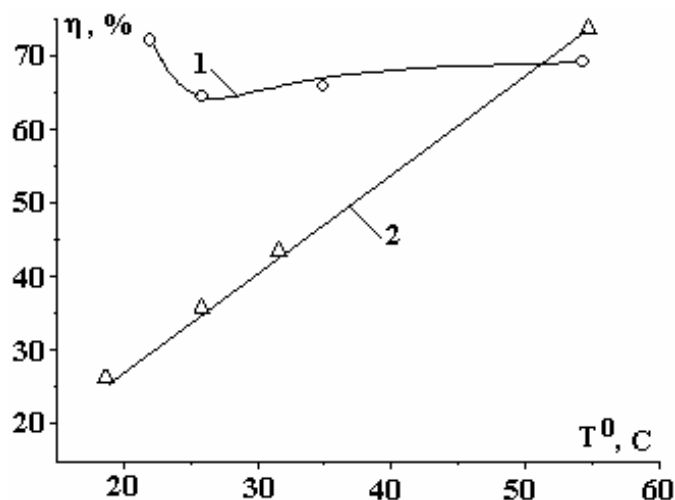


Рис. 2. Зависимость выхода по току от объемной температуры при электроосаждении сплавов Со–W при плотностях тока 3 (1) и 7 (А/дм²) (2)

Состав, структура и морфология сплавов

Увеличение плотности тока, начиная с 3 А/дм², приводит к резкому росту содержания вольфрама в сплаве (см. таблицу). Полученные результаты подтверждают данные работ [3, 10] о том, что содержание вольфрама увеличивается с ростом плотности пропущенного количества электричества.

Действительно, при $i = 3$ А/дм² и указанной активной площади поверхности электрода плотность пропущенного заряда равнялась $\sim 3,6 \cdot 10^3$ Кл/дм² при времени осаждения 20 мин. Рост плотности тока при сохранении времени осаждения приводил соответственно к росту величины пропущенного заряда. В данном случае концентрация вольфрама в металлической части сплава увеличивалась (таблица). Однако при этом увеличивалась и концентрация кобальта за счет уменьшения содержания примесей из органических соединений в электролите, и при плотности тока 20 А/дм² органическая фаза полностью «вытеснялась» из осадка (рис. 3). Следует подчеркнуть, что бор отсутствовал в осажденных слоях при всех условиях осаждения. Это лишний раз подтверждает, что борная кислота играет роль только буферной добавки.

Содержание вольфрама в сплаве (вес. %)

№	i, А/дм ²	T ₀ = 22°С		T ₀ = 56°С
		τ = const = 20 мин	Q = const = 3,6 · 10 ³ Кл/дм ²	Q = const = 3,6 · 10 ³ Кл/дм ²
1	0,5	10,8 ± 1,6	–	–
2	1	11,1 ± 0,5	–	–
3	2	9,0 ± 0,9	–	–
4	3	15,3 ± 0,8	15,3 ± 2,4	19,7 ± 2,7
5	5	20,8 ± 1,1	15,1	–
6	7	–	–	30,0 ± 1,7
7	10	27,7 ± 1,5	25,1	–
8	20	34,1	21,7	–
9	30	30,0 ± 3,3	22,2 ± 2,5	–

Еще большее увеличение концентрации вольфрама в металлической части сплава наблюдается при повышении температуры (таблица). С учетом того, что ВТ для этих значений плотностей тока остается практически постоянным (рис. 1), приходим к выводу, что повышение объемной температуры не только обеспечивает интенсификацию процесса осаждения, но и увеличивает концентрацию вольфрама в сплаве.

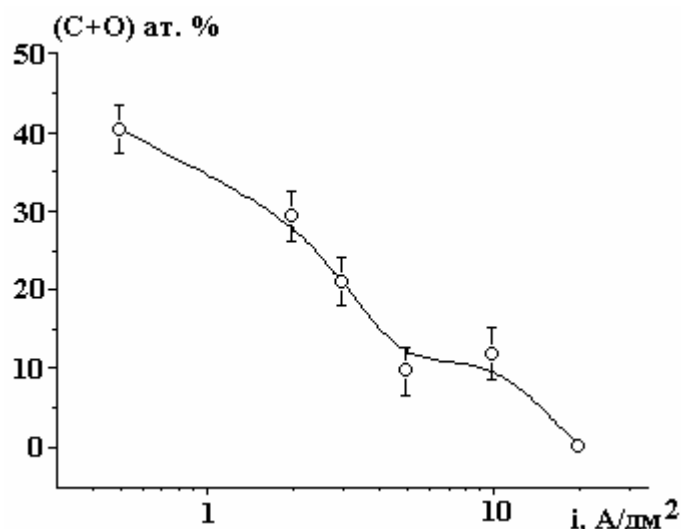
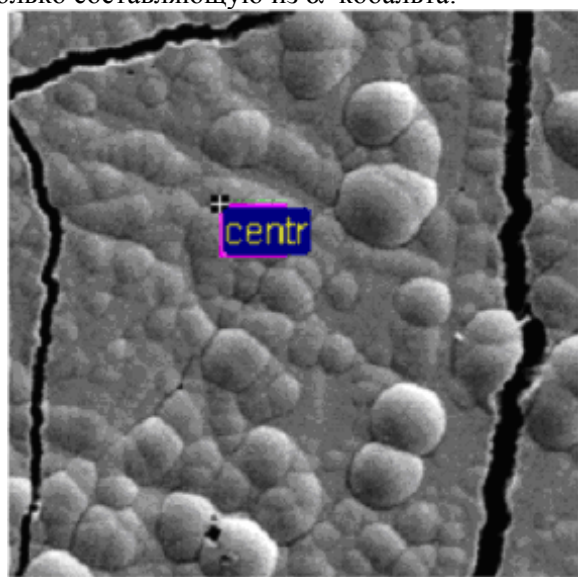


Рис. 3. Зависимость содержания углерода и кислорода в сплаве от плотности тока

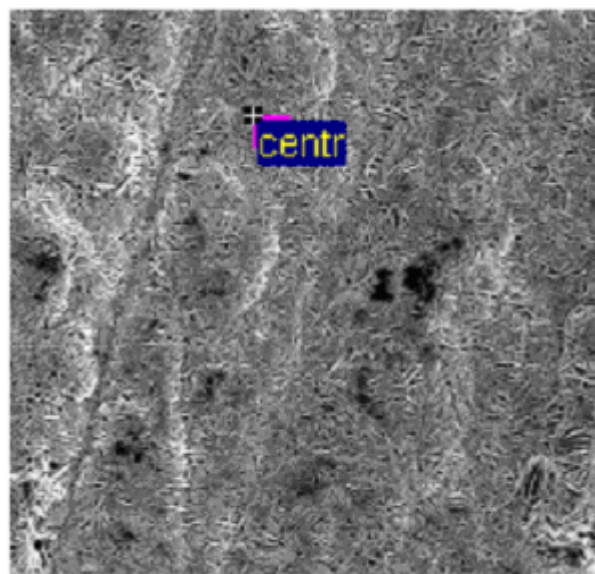
В работе [3], где описаны результаты осаждения сплавов Co–W без буферирующей добавки (борной кислоты) при низких объемных температурах, отмечалась высокая трещиноватость получаемых осадков. В исследуемом электролите такой дефект, как правило, наблюдается при комнатной температуре (рис. 4,а). Однако при повышении температуры до 56⁰С образуются совершенно иные структура и морфология осадка (рис. 4,б, рис. 5). Как показано далее, такая структура обладает кристалличностью, а, учитывая размеры кристаллитов (в увеличенном виде они представлены на рис. 5), можно говорить о получении нанокристаллического осадка. Данные рентгеновской дифрактограммы подтверждают это предположение (рис. 6). Образующийся нанокристаллический слой содержит только составляющую из α -кобальта.



30 μ m

Electron Image 1

а



30 μ m

Electron Image 1

б

Рис. 4. SEM поверхности сплавов Co–W после электроосаждения при постоянной плотности тока 3 A/dm² комнатная температура (а), 56⁰ С (б)

Ранее отмечалось [11], что при электроосаждении вольфрама с металлами группы железа получаемые аморфные сплавы представляют собой наноструктуры с размером кристаллитов ~ 50 Å. Полученные данные свидетельствуют о том, что в определенных условиях могут образовываться наноструктуры гораздо больших размеров (с длиной веретенообразных кристаллов до 5 мкм).

При увеличении плотности тока глобулярная структура сохраняется (рис. 7). Следует отметить, что размеры глобул различны в центре и на краях образца (рис. 7,а,б). Это, очевидно, связано с неравномерным распределением тока, а следовательно, скоростью увеличения глобул. Максимальная плотность тока достигается на краях образца, и в результате размеры глобул увеличиваются. Сравнение морфологии осадков, полученных при различных плотностях тока (рис. 4, 7, 8), показывает, что

размеры глобул увеличиваются не только при возрастании плотности тока, но и при росте толщины осадка. Но во всех случаях при высоких температурах наблюдается отсутствие трещиноватости.

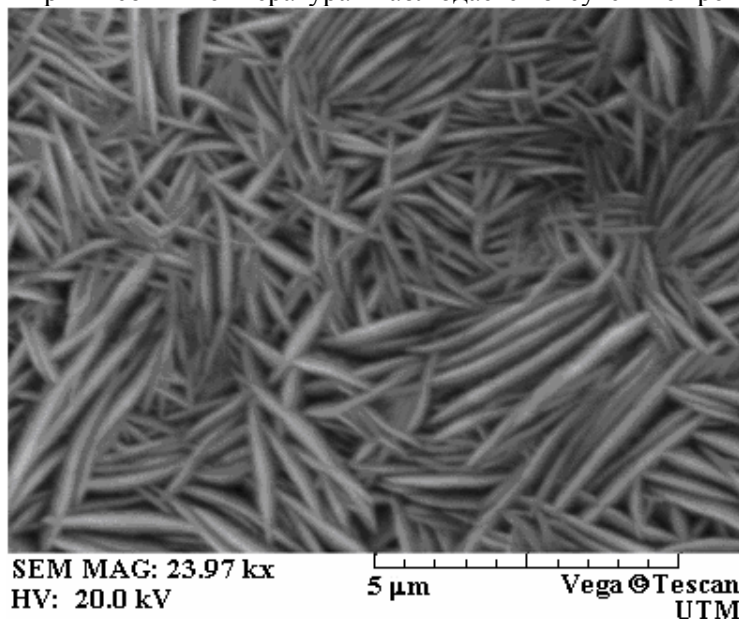


Рис. 5. SEM (большое увеличение) поверхности сплавов Co–W после электроосаждения при постоянной плотности тока 3 A/дм^2 и температуре 56°C

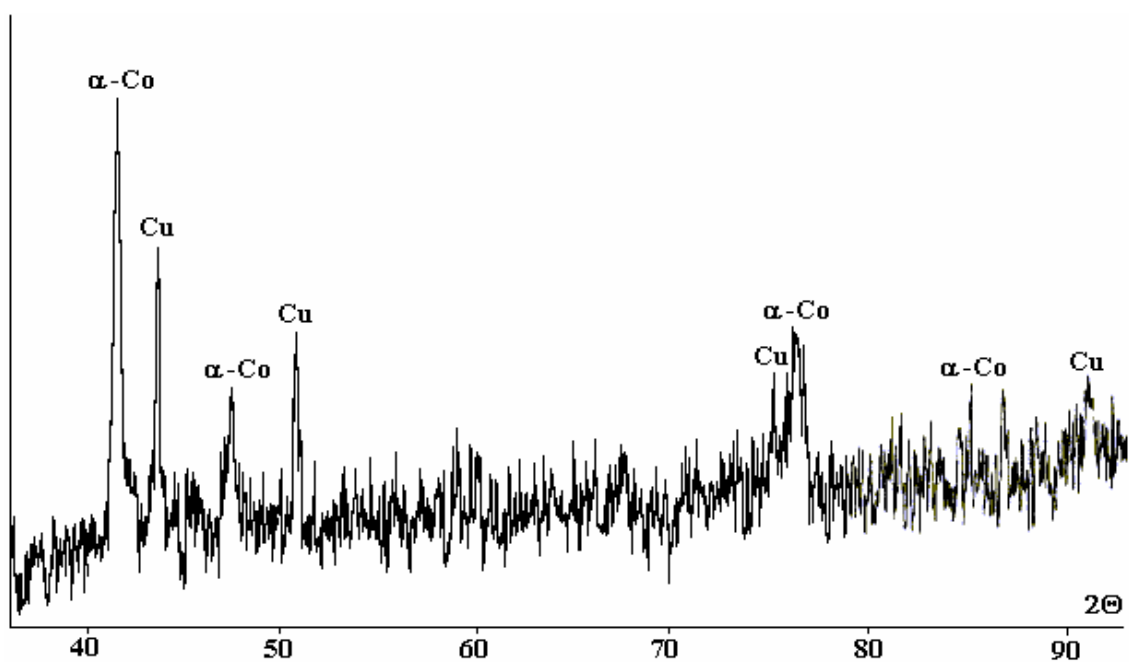


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма сплава Co–W после электроосаждения при плотности тока 3 A/дм^2 и температуре 56°C

Обсуждение причин образования структур, формирующихся при электроосаждении, выходит за рамки настоящей работы. Природа наблюдаемых эффектов требует дальнейших исследований. Однако можно сделать вывод, что использование высоких объемных температур позволяет расширить возможности управления не только скоростью электроосаждения, но и составом и структурой получаемых слоев.

Термокинетические эффекты при электроосаждении

На рис. 9 представлена зависимость прироста поверхностной температуры по сравнению с объемной (ΔT_s) при электроосаждении сплава. Эта, хотя и очень незначительная (не превышает $\sim 1,7^\circ\text{C}$), величина растет во времени, то есть при увеличении толщины осадка. Необходимо особо подчеркнуть, что она не зависит от плотности тока. В этом принципиальное отличие от особенностей

поверхностного тепловыделения, наблюдавшихся ранее при анодном растворении различных металлов [12] и катодном осаждении хрома [4–6].

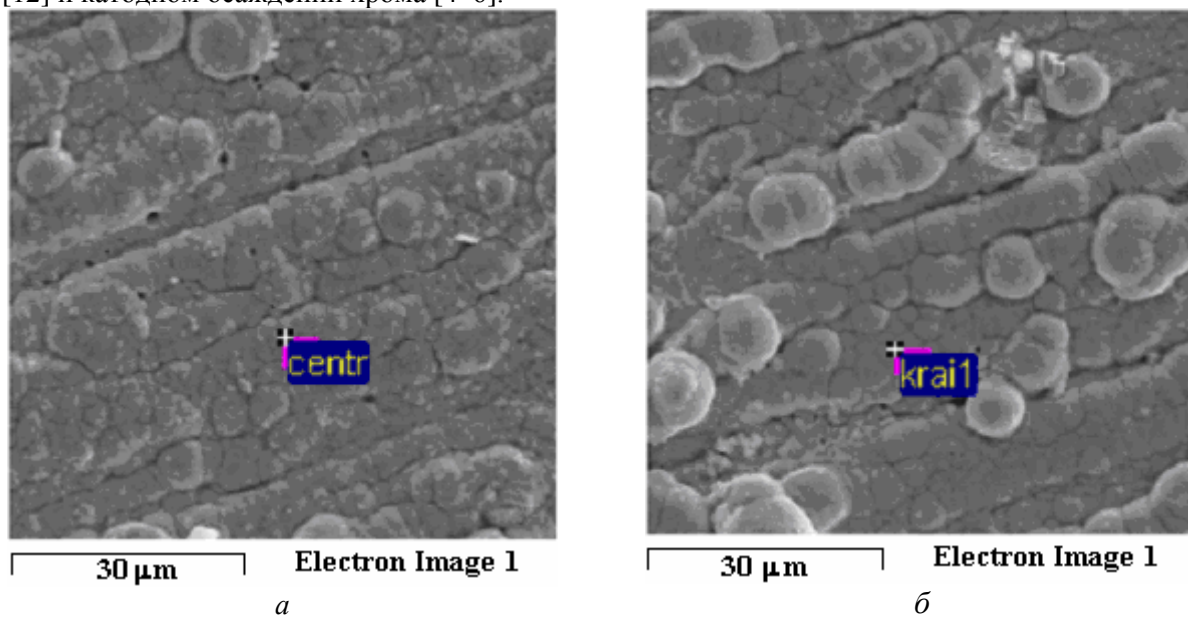


Рис. 7. SEM поверхности сплава Co–W после электроосаждения при плотности тока 7 A/дм^2 и температуре 56°C в центре образца (а) и на его периферии (б)

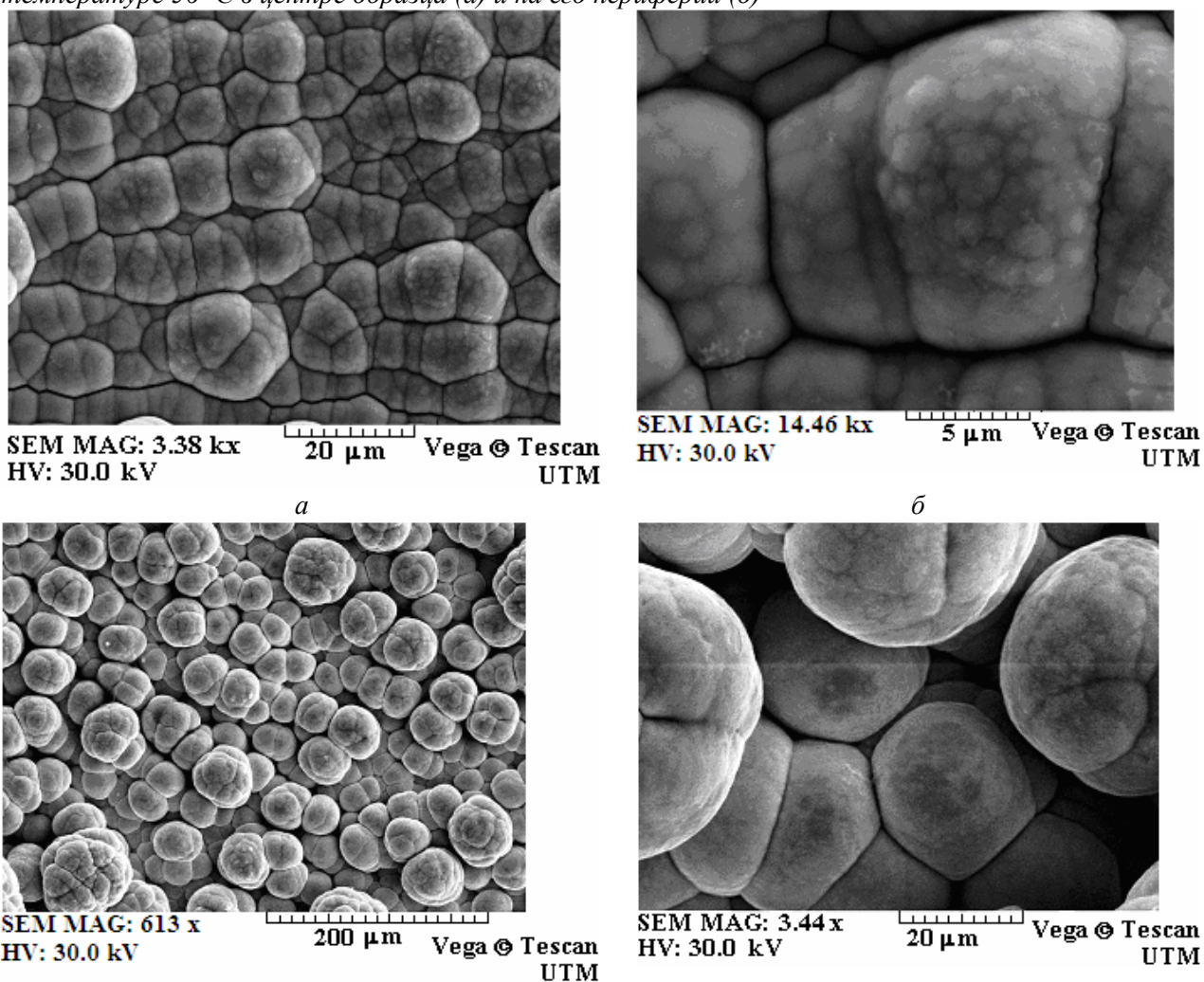


Рис. 8. SEM поверхности сплава Co–W после электроосаждения при плотности тока 9 A/дм^2 и температуре 56°C . $Q = 7,2 \cdot 10^3$ (а, б) и $27 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$ (в, г). (а и б, в и г различаются степенью увеличения при съемке)

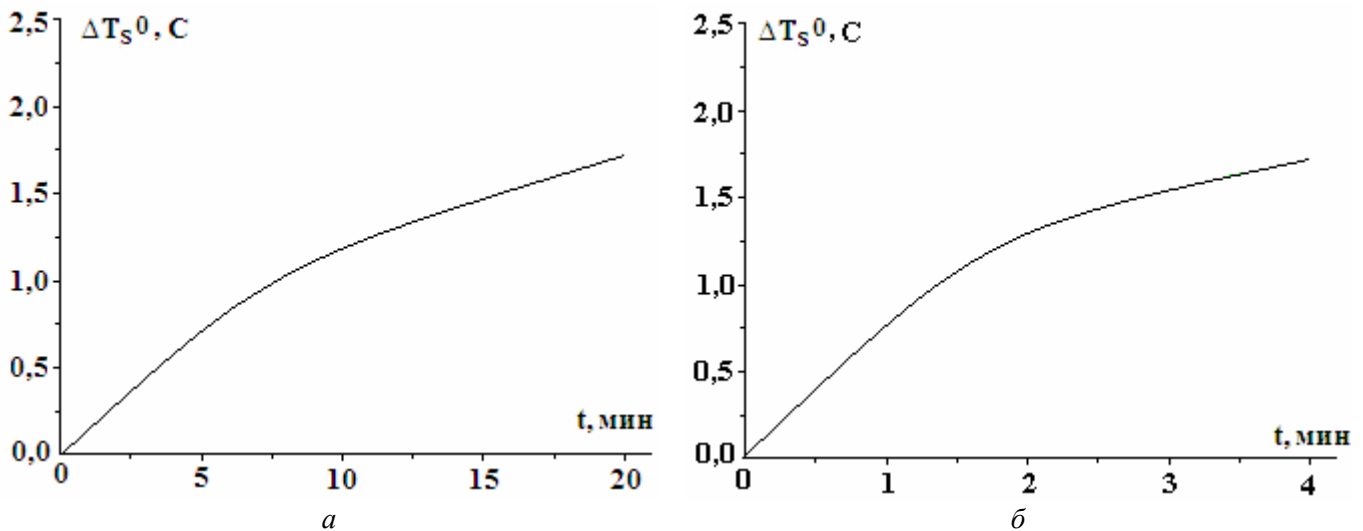


Рис. 9. Зависимость изменения приращения поверхностной температуры от времени электроосаждения при 56°C и $Q = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$: $i = 3$ (а) и 16 А/дм^2 (б)

Независимость прироста поверхностной температуры от плотности тока связана, очевидно, с изменением состава покрытия при росте плотности тока, который приводит к «вытеснению» органической фазы (С+О) из осадка (рис. 3). Изменение сопротивления пленки в зависимости от соосаждения компонентов электролита отмечалось ранее неоднократно (например, в [13, 14]). Сопротивление покрытия зависит также от структуры осажденного слоя [13, 15]. При повышении плотности тока осаждающееся покрытие становится более «металлическим», что приводит к уменьшению его сопротивления (а следовательно, к снижению поверхностного тепловыделения в нем).

Заключение

Результаты исследования влияния температуры на скорость осаждения, состав, морфологию и структуру электрохимических сплавов Со–W, осаждаемых из цитратного электролита с добавкой борной кислоты в широком интервале плотностей тока ($0,5\text{--}30 \text{ А/дм}^2$), показывают, что увеличение объемной температуры позволяет: а) расширить область плотностей тока, в которой осаждение сплава проводится с максимально возможным выходом по току; б) обеспечить существенное снижение трещиноватости осадков; в) повысить содержание вольфрама в металлической составляющей электроосажденных слоев; г) использовать возможности управления морфологией и структурой сплава.

Показано, что борная кислота, вводимая в состав электролита, служит только буферизирующей добавкой, а изменения состава сплава происходят при увеличении плотности тока и сопровождаются ростом содержания вольфрама и снижением доли органической фазы (С+О). При увеличении температуры возникает возможность формирования нанокристаллической структуры сплава, состоящей в основном из α -кобальта. Изменение состава сплава при росте плотности тока и увеличении доли металлической составляющей в образующемся покрытии приводит к повышению выхода по току водорода и существенному снижению влияния плотности тока на величину прироста поверхностной температуры при электроосаждении.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей и Г. Ф. Володиной за результаты рентгеновского анализа.

Работа частично финансировалась в рамках программы INTAS – Moldova (грант № INTAS 05-104-7540).

ЛИТЕРАТУРА

1. Capel H., Shipway P. H., Harris S.J. Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron alloys // *Wear*. 2003. V. 225. P. 917–923.
2. Ibrahim M.A.M., Abel El Kehim S.S., Moussa S. O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // *J. Appl. Electrochem*. 2003. V. 33. P. 627–633.
3. Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.И. Электроосаждение аморфных сплавов Со – W: роль гидродинамических условий // *Электронная обработка материалов*. 2005 № 6. С. 86–91.

4. *Цынцару Н.И.* Термокинетические явления при электроосаждении хрома из стандартного электролита // Электронная обработка материалов. 2003. № 6. С. 15–18.
5. *Цынцару Н.И.* Термокинетические явления при электроосаждении хрома в области высоких плотностей тока // Международная научно-техническая конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Кострома. 8–11 сентября 2003 г. Тезисы докладов. С. 44.
6. *Цынцару Н.И., Бобанова Ж.И., Дикусар А.И.* Влияние поверхностного выделения тепла на скорость хромирования при импульсном электроосаждении из стандартного электролита // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 4–8.
7. *Brenner F.* Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press Inc. 1963.
8. *Васько А. Т.* Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
9. *Podlaha T. J., Landolt D.* Induced Codeposition. I. Experimental Investigation of Ni –Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
10. *Donten M., Gromulski T., Stojek Z.* The Interface between Metallic Substrates and Layers of Electrodeposited Co – W Amorphous Alloys // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 279. P. 272–278.
11. *Donten M., Stojek Z., Celius H.* Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous Alloys with Ni, Co and Fe Obtained by Electrodeposition // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 2. P. 95–98.
12. *Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.И.* Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, Штиинца, 1989.
13. *Гамбург Ю.Д.* Электрокристаллизация металлов и сплавов. М., «Янус-К». 1997.
14. *Гамбург Ю.Д.* Структура и свойства меди, осажденной из серноокислого электролита в присутствии о-фенантролина // Электрохимия. 1978. № 12. С. 1865–1869.
15. *Гамбург Ю.Д., Петухова Р.П., Лившиц А. Д., Подловченко Б. И., Полукаров Ю. М.* Исследование структуры электролитических осадков палладия // Электрохимия. 1979. № 12. С. 1875–1878.

Поступила 27.02.06

Summary

Electrochemical synthesis of Co-W alloys from citric electrolyte with boric acid additive in current density interval 0,5 – 30 A/dm² and electrolyte bulk temperature interval 20–56 °C has been studied. It is shown that increase of electrolyte bulk temperature allows: a) to enlarge the current density interval in which alloy deposition realizes with the maximal current efficiency (~ 70%); b) to ensure considerable decrease of deposit fissuring; c) to increase the tungsten content in alloy; d) to extend the potentialities of alloy morphology and alloy structure control. It is shown that at higher electrolyte bulk temperatures amorphous deposit develops into nanocrystalline structure mainly consisting of α-cobalt. Changes of alloy composition and structure with current density increase and increase of metallic component in deposit lead to considerable decrease of current density influence on the surface temperature increment during electrodeposition.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПО ГЕОМЕТРИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ И ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

*Государственный научно-исследовательский технологический институт
ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка
1-й Институтский проезд, дом 1, 109428, г. Москва, Россия*

Введение

К высоконагруженным объектам относятся инструменты для механической обработки металлов и сплавов резанием и давлением. Наиболее типичными дефектами их рабочих поверхностей являются затупление и выкрашивание режущих кромок при значительном силовом и тепловом нагружении. Так, например, локальная нагрузка на режущую кромку пуансона для пробивки отверстий в толстолистовой малоуглеродистой стали составляет около 4000 МПа. При этом характер и величина износа инструмента зависят в значительной степени от величины относительного перемещения материала заготовки по его поверхности. Кроме того, пластическая деформация и трение на контакте инструментального и обрабатываемого материалов вызывают повышение их температуры, которая на отдельных участках контакта может скачкообразно повышаться до температур фазовых превращений в зависимости от физических свойств материалов.

Действие на контакте высоких локальных температур и химическое сродство инструментального и обрабатываемого материалов вызывают образование адгезионных связей, разрушение которых часто ведет к износу режущей кромки и контактных поверхностей инструмента. Цель работы – повышение износостойкости инструментов для механической обработки металлических материалов методом электроискровой обработки.

Методическая формулировка задачи. В процессе теоретических и экспериментальных исследований решались следующие задачи: 1) формирование рационального рельефа рабочей поверхности инструмента; 2) определение зависимости предельной нагрузки, воспринимаемой покрытием, от его толщины; 3) выявление рациональных физических свойств поверхностного слоя инструмента; 4) определение оптимальных технологических режимов формирования электроискровых покрытий с требуемым рельефом рабочей поверхности инструмента и физико-механическими свойствами его поверхностного слоя.

Описание физической модели. Рациональный рельеф рабочей поверхности инструмента определялся методом линий скольжения. Исследовались деформационные явления на поверхности контакта инструмента и заготовки при силовом нагружении рабочей поверхности инструмента в соответствии с ее рельефом. Учитывалось, что материал заготовки находится в контактной зоне в состоянии пластического течения. Рассмотрен рельеф двух типов: из протяженных выступов клиновидной формы и выступов ограниченной длины. У рельефа первого типа, характерного поверхностям после обработки резанием, длина выступов превосходит ширину не менее чем в два раза. Выступы ограниченной длины имеют близкие размеры в продольном и поперечном направлениях. Рассмотрим схемы (рис. 1) деформирования заготовки 2 выступами 1 двух типов: протяженными в виде клина (рис. 1,а), ориентированными нормально течению обрабатываемого материала, то есть параллельно режущей кромке, и ограниченной длины формы шарового сегмента (рис. 1,б). Установлено, что при некотором ходе L инструмента относительно заготовки в процессах обработки давлением и резанием, в том числе в разделительных процессах, имеет место заклинивание материала в зоне перед единичным протяженным выступом. При дальнейшем увеличении хода площадь зоны заклинивания (см. стадии деформирования 1, 2, 3, рис. 1,а) растет, усиливается давление на единичный выступ, и по достижении критического значения происходит его разрушение.

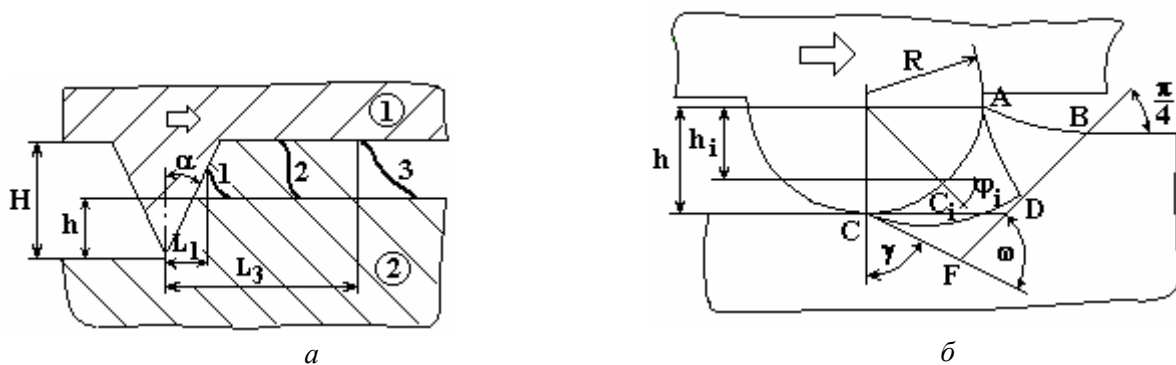


Рис. 1. Деформирование заготовки выступами двух типов: протяженными клиновидной формы (а) и ограниченной длины формы шарового сегмента (б). 1 – инструмент; 2 – пластичная заготовка

Решение задачи. Согласно [1] относительное давление на выступ инструмента подчиняется зависимости:

$$\frac{q}{2k_3} = \frac{[L_{AB} (\sin \delta + 0,5 \cos \delta) + 1,5h] \cos \alpha}{a}, \quad (1)$$

где q – давление на выступ; k_3 – пластическая постоянная материала заготовки; L_{AB} – длина перемещения выступа при пластическом контакте; h – глубина внедрения выступа; α – половинный угол при вершине выступа; δ – угол подъема линии разрыва скоростей.

Из данной зависимости следует, что относительное давление на выступ $q/2k_3$ возрастает с увеличением длины его перемещения относительно заготовки, уменьшением угла при вершине и ростом глубины внедрения выступа в заготовку.

В аналогичных условиях работы выступа ограниченной длины (например, шаровой сегмент, рис. 1,б) материал заготовки растекается в боковые стороны от него и не создает застойной зоны.

В работе [1] установлено, что максимальные нормальные напряжения $\sigma_{n,\max}$ на фронтальной поверхности шарового сегмента зависят только от пластической постоянной материала заготовки k_3 , коэффициента контактного трения μ , угла трения γ и не зависят от длины относительного перемещения инструмента и заготовки, то есть

$$-\frac{\sigma_{n,\max}}{2k_3} = 2,855 - \gamma + 0,5\sqrt{1 - 4\mu^2}. \quad (2)$$

Поэтому в условиях пластического течения материала заготовки по поверхности инструмента предпочтителен рельеф с выступами ограниченной длины, в частности в виде шаровых сегментов.

Применительно к разделительным процессам расчетным методом определена зависимость предельной нагрузки, воспринимаемой покрытием, от его толщины [2]:

$$\frac{P}{2k_{\text{п}}} = \frac{0,28t_{\text{п}}S - 0,13t_{\text{п}}^2 - 0,03S^2}{0,54S - 0,15t_{\text{п}}}, \quad (3)$$

где P – нагрузка; $k_{\text{п}}$ – пластическая постоянная материала покрытия; $t_{\text{п}}$ – толщина покрытия; S – толщина заготовки.

По формуле (3) устанавливается предел нижних значений толщины покрытия с учетом силового нагружения и прочностных свойств материала заготовки.

В табл. 1 приведены расчетные значения предельной нагрузки, которую могут воспринимать покрытия.

Из расчетов следует, что с увеличением относительного значения толщины покрытия его несущая способность повышается. Следовательно, при уменьшении толщины слоя покрытия или увеличении толщины листовой заготовки нужно снижать рабочую нагрузку или повышать прочностные свойства материала поверхностного слоя.

Таблица 1. Расчетные значения предельной нагрузки, воспринимаемой покрытием

Относительная толщина покрытия t_n/S	Показатель относительной предельной несущей способности покрытия $x = \frac{P}{2k_n} / t_n$
0,50	0,33
0,25	0,25
0,17	0,15
0,12	0,04

При определении рациональных физических свойств поверхностного слоя инструмента исходили из широкой области механической обработки, при которой совокупность силового и теплового нагружения приводит к адгезионному взаимодействию материалов инструмента и заготовки, то есть их схватыванию. Для предотвращения схватывания при постоянном уровне силового нагружения необходимо уменьшить тепловое воздействие на контактную пару материалов быстрым отводом тепла в заготовку или его рассеяния от очага возникновения по поверхности контакта. Эта задача решается подбором материала инструмента или его поверхностного слоя со свойствами, значительно отличающимися по теплопроводности от материала заготовки [3].

В случае, если

$$\lambda_u \geq b\lambda_3, \quad (4)$$

где λ_u и λ_3 – коэффициенты теплопроводности материалов инструмента и заготовки соответственно, b – коэффициент различия теплопроводности ($b > 1,0$), то материал или поверхностный слой инструмента будет по отношению к заготовке проводником тепла и рассеет его по поверхности инструмента.

Если же

$$\lambda_u \leq \lambda_3 / b, \quad (5)$$

то материал или поверхностный слой инструмента является теплоизолятором, и тепло будет отводиться преимущественно в глубь обрабатываемого материала, что приводит к снижению температуры в зоне контакта.

Следовательно, для предотвращения схватывания материал или поверхностный слой инструмента должен отвечать условию:

$$\lambda_3 / b \leq \lambda_u \leq b\lambda_3. \quad (6)$$

Оптимальность указанного условия подтверждается экспериментальными данными, результаты которых приведены на рис. 2. Из графиков следует, что с увеличением различия материалов покрытия и заготовки по теплопроводности стойкость инструмента повышается.

Величина коэффициента различия теплопроводности b подбирается в соответствии с уровнем тепловой вспышки (значения максимальной локальной температуры), возникающей в зоне обработки, и временем ее существования.

Выполнение всего комплекса требуемых условий для повышения износостойкости инструментов механической обработки обеспечивается благодаря преимущественно электроискровому методу нанесения металлопокрытий. Исследования этого метода показали возможность использования его для варьирования в широких пределах рельефом обработанной поверхности и свойствами поверхностного слоя изделия из токопроводящего материала. При этом рельеф обра-

ботанной поверхности представляет собой совокупность плавно соединяющихся выступов, близких по форме к шаровому сегменту. Возможность использования в качестве электрода большинства токопроводящих материалов позволяет формировать покрытия с требуемыми физико-механическими свойствами (табл. 2).

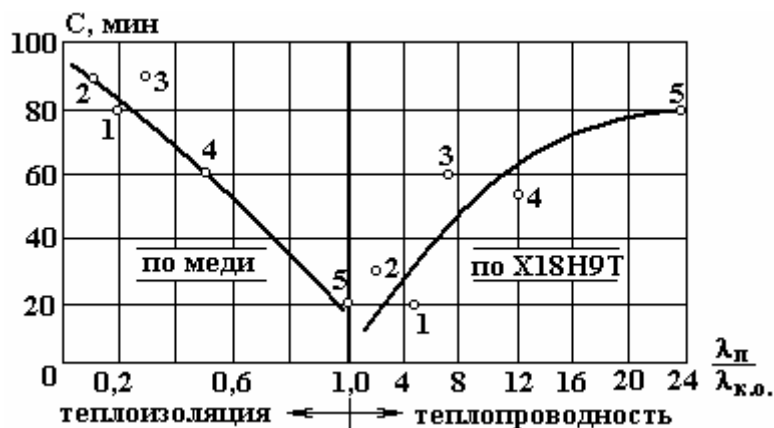


Рис. 2. Зависимость износа образцов инструмента из стали У8, легированных электроискровым способом свинцом, цинком, алюминием и медью, при обработке заготовок из меди и стали X18H9T

Увеличение рабочего тока при электроискровом нанесении покрытий ведет к росту толщины нанесенного слоя, высоты микронеровностей, среднего шага между ними, наиболее заметно оно сказывается на изменении относительной опорной поверхности в средней части выступов, то есть несущей способности поверхности. Повышение удельного времени обработки вначале способствует увеличению толщины нанесенного слоя и высоты микронеровностей, а затем их уменьшению; при использовании твердосплавных электродов – увеличению микротвердости покрытия. При увеличении удельного времени обработки может происходить уменьшение в два и более раза среднего шага между неровностями.

Таблица 2. Характеристики покрытий, нанесенных электроискровым методом

Характеристики покрытий	Значения
Толщина, мкм:	
– нанесенного слоя	5–400
– белого слоя	До 250
– переходного слоя	До 400
Микротвердость, МПа:	
– белого слоя	6000–16000
– переходного слоя	3000–5500
Параметры рельефа поверхности:	
– характер рельефа поверхности	Выпукло-вогнутый
– высота микронеровностей, мкм	Ra1,6–Rz360
– относительная высота выступов $h_{в}/r_{в}$	0,06–0,19
– относительное расстояние между выступами $S_{м}/H_{msx}$	5–9
Теплопроводность электродных материалов λ , Вт/(м·К)	10–400

Многолетним использованием на производстве различных инструментов для черновой и чистовой обработок резанием и давлением с упрочняющими электроискровыми покрытиями подтверждается эффективность приведенной методики оптимизации покрытий по геометрическим параметрам и физико-механическим свойствам [4].

Заключение. В условиях пластического течения материала заготовки по поверхности инструмента предпочтителен рельеф его рабочей поверхности с выступами ограниченной длины в виде шаровых сегментов.

С увеличением относительного значения толщины покрытия его несущая способность повышается. При уменьшении толщины слоя покрытия или увеличении толщины листовой заготовки нужно снижать рабочую нагрузку или повышать прочностные свойства материала поверхностного слоя.

Отрицательное воздействие тепловых явлений на контакте инструмент–заготовка можно снизить, увеличивая различие их теплофизических свойств.

Практика металлообработки методами резания и давления подтверждает эффективность электроискрового способа нанесения металлопокрытий для увеличения износостойкости инструментов, что обеспечивается за счет формирования на рабочей поверхности инструмента благоприятного рельефа из совокупности выступов ограниченной длины и придания его поверхностному слою рациональных физико-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов В.И.* Исследование деформационных явлений на поверхности контакта инструмента и заготовки в условиях пластического течения // Деп. в МолдНИИТЭИ, № 1516-М98 (Библиогр. указ. ВИНТИ “Депонированные научные работы”, № 5, 1998). Кишинев, МолдНИИТЭИ, 1998. 22 с.
2. *Тимощенко В.А., Иванов В.И.* Механика разрушения покрытия на рабочих поверхностях штампов // Электронная обработка материалов. 1988. № 5. С. 20–22.
3. *Тимощенко В.А., Иванов В.И.* Выбор электродных материалов в условиях применения процесса электроискрового легирования в инструментальном производстве // Безвольфрамовые порошковые твердые сплавы и карбидостали. Часть II. Таллин, 1985. С. 55–60.
4. *Бурумкулов Ф.Х., Иванов В.И.* Восстановление и упрочнение разделительных штампов / Труды ВНИИТУВИД, Москва, 1999. С. 203–215.

Поступила 28.03.06

Summary

Investigation of the influence of different factors on the strength of instrument is carried out. It is found that in the conditions of plastic current of the material of blank around the instrument surface a relief with protrusions of limited length in the shape of spherical segments is preferable. If a relative thickness of the coating increases then its supporting power increases. At decreasing of the thickness of coating or increasing of the thickness of the sheet blank it is necessary either to decrease the operating load or to increase strength properties of the surface layer of material. A negative influence of heat effects at the place of contact instrument–blank can be compensated by changing its thermophysical properties. Solution of this complex of problems is best achieved by electrospark deposition.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВЯЗИ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С РАССРЕДОТОЧЕННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ НА ЭЛЕКТРОДЕ

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

Во многих областях науки и техники применяются простые статистические методы оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями [1–4 и др.]. Очевидно, что такая необходимость существует и для гальванотехники, в которой зачастую встречаются большие трудности в описании влияния многообразных факторов на процесс образования электрохимического материала. Однако несмотря на то, что при их использовании осуществляется метод оценки рассеивающей способности электролита [5–8], по нашему мнению, в гальванотехнике эти методы развиты недостаточно.

Цель настоящей работы – попытка использования простых статистических методов оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде и рассмотрения некоторых направлений их практического применения в гальванотехнике.

1. Анализ недостатков некоторых показателей статистической оценки связи и принципы их построения

Рассмотрим недостатки нескольких показателей статистической оценки связи и принципы их построения, приведенные в [1–8].

1. Принцип количественного сравнения значений статистических единиц по их степени отклонения от средних значений в совокупностях. Данный принцип реализуется частично в коэффициенте рассеивающей способности (РС) электролита [5–8]

$$PC = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - b_i|}{\sum_{i=1}^n |a_i - 1|} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $a_i = d_{k_i}(1)/d_{k_{cp}}(1)$ – относительные значения первичного распределения плотности тока $d_{k_i}(1)$ на участке i катода; $b_i = d_{k_i}(2)/d_{k_{cp}}(2)$ – относительные значения вторичного распределения плотности тока $d_{k_i}(2)$ или металла на участке i катода; $d_{k_{cp}}(1)$ и $d_{k_{cp}}(2)$ – средние значения статистических совокупностей параметров тока или металла.

Отметим, что, если заменить d_{k_i} на $d_{k_{cp}} + \Delta d_{k_i}$, выражение (1) примет вид

$$PC = \left(\frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{\Delta d_{k_i}}{d_{k_{cp}}} (1) - \frac{\Delta d_{k_i}}{d_{k_{cp}}} (2) \right|}{\sum_{i=1}^n \left| \frac{\Delta d_{k_i}}{d_{k_{cp}}} (1) \right|} \right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Таким образом, рассматриваемый принцип выполняется только при постоянных средних значениях совокупностей, а при постоянных отклонениях от среднего значения выполняется принцип сравнения средних значений. То есть коэффициент РС построен по крайней мере на двух принципах, которые можно реализовать только в частных случаях. Кроме этого:

- интервал принимаемых значений не ограничен;
- значение РС – отвлеченное число и не зависит от количества статистических единиц в совокупностях;
- статистический комплекс ограничивается двумя совокупностями.

2. Принцип количественного сравнения статистических единиц в комплексе по отклонению со средними значениями в совокупностях. Данный принцип реализуется в линейный коэффициент корреляции [1–4]:

$$r_{xy} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(xy)}{s_x \cdot s_y}, \quad (3)$$

где x_i, y_i – статистические единицы в соответствующих совокупностях параметров X и Y ; \bar{x} и \bar{y} – средние значения в соответствующих совокупностях параметров X и Y ; $s_x \cdot s_y$ – среднее квадратическое отклонение в соответствующих совокупностях параметров X и Y ; $\text{cov}(xy)$ – ковариация между соответствующими совокупностями параметров X и Y ; r_{xy} принимает значения от -1 до +1.

Недостатки показателя r_{xy} :

– значение – отвлеченное число и не зависит от количества статистических единиц в совокупностях.

– оценка ограничивается двумя совокупностями и установлением линейной связи между параметрами оценки.

3. Принцип сравнения статистических единиц по их численному положению в совокупности. Данный принцип реализуется частично в ранговом коэффициенте К. Спирмена [4]:

$$r_S = 1 - \frac{6 \sum d^2}{n(n^2 - 1)} \quad \text{или} \quad r_S = \frac{3}{n-1} \left[\frac{4 \sum R_x R_y}{n(n+1)} - (n+1) \right], \quad (4)$$

где $d = R_x - R_y$ – разность между рангами статистических единиц сопряженных значений признаков X и Y ; n – число парных членов в комплексе; r_S принимает значения от -1 до +1.

Недостатки показателя r_S :

– значение – отвлеченное число и не зависит от количества статистических единиц в совокупностях;

– принцип оценки реализован частично, так как сравнение – косвенное (сравниваются занимаемые места в совокупностях);

– статистический комплекс ограничивается двумя совокупностями.

В результате вышепредставленного анализа в работе решались следующие задачи:

- 1) полная реализация принципа оценки связи в выражениях показателей;
- 2) определенность в значениях показателя оценки связи;
- 3) распространение принципов оценки на множественные комплексы;
- 4) учет влияния количества единиц в совокупностях на значения показателя связи;

2. Методы статистической оценки

Один из путей решения вышепоставленных задач описан в [9] и основывается на применении в выражениях показателей связи относительных отклонений статистических единиц и значений геометрических размеров участков электрода, характеризующихся специфическими отношениями между их сравниваемыми значениями.

В качестве одного из относительных отклонений статистической единицы использовано нормированное отклонение t , которое определяется выражением

$$t_i(X) = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x}, \quad (5)$$

где x_i – статистическая единица совокупности параметра X ; \bar{x} – среднее значение статистической

совокупности параметра X , составленной из n единиц; $s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}}{n-1}}$ – среднее квадратическое

отклонение статистической совокупности параметра X , составленной из n единиц.

Нормированные отклонения t позволяют сравнивать статистические единицы:

– по степени их отклонения от средней величины совокупности;

- по знаку их отклонения от средней величины совокупности;
- совокупностей с различными единицами измерения.

В качестве другого относительного отклонения использовано отклонение рядом стоящих статистических единиц, определяемых средним значением показателей в совокупности или выражением

$$\delta_j = \frac{(h_j - \bar{h})}{\varepsilon_x}, \quad (6)$$

где $h_j = x_i - x_{i+1}$ – отклонение рядом стоящими статистическими единицами x_i и x_{i+1} ;
 $\bar{h} = \frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]}{m} = \frac{\sum_{j=1}^m h_j}{m}$ – среднее значение отклонений рядом стоящих статистических единиц h_j в совокупности X ; $m = n - 1$ – число отклонений рядом стоящими статистическими

единицами x_i и x_{i+1} в совокупности X ; $\varepsilon_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]^2}{m}}$ – среднее квадратическое отклонение рядом стоящими статистическими единицами x_i и x_{i+1} в совокупности X .

Относительное отклонение δ позволяет:

- характеризовать статистические единицы по степени их отклонения от рядом стоящей единицы, выраженной средней величиной таких отклонений в совокупности;
- характеризовать статистические единицы по знаку их отклонения рядом стоящей единицы, выраженной средней величиной таких отклонений в совокупности;
- сравнивать статистические единицы совокупностей с различными единицами измерения.

Значения геометрических размеров участков электрода, характеризующихся специфическими отношениями между сравниваемыми значениями статистических единиц, можно выразить, например, по отношению к общим размерам электрода.

Таким образом, для выражения показателей оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями предлагается использовать относительные отклонения статистических единиц в виде t и δ , а также размеры участков электрода, характеризующихся специфическими отношениями между единицами сравниваемых совокупностей.

3. Показатели связи, построенные по принципу сравнения статистических единиц по степени их отклонения в совокупностях

A_B-показатель представляет собой сумму разницы отношения нормированного отклонения t одного параметра к соответствующей величине других параметров и единицы, отнесенной к сумме абсолютных величин этой разницы. Показатель A_B описывается выражением

$$A_B(X_1 X_2 \dots X_k) = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right) + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right) \right]}{\sum_{i=1}^n \left[\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right| \right]}, \quad (7)$$

где k – число параметров в статистическом комплексе A_B ; n – число статистических единиц в совокупности X ; $t_i(X_{1,2\dots k})$ – нормированное отклонение статистической единицы i в совокупностях параметров $X_{1,2,\dots,k}$; $\sum_{i=1}^n \left[\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right| \right]$ – общий объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3,\dots,k}$.

Таким образом, показатель A_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по степени отклонения от среднего значения в совокупности с соответствующими величинами других параметров. Знак численного значения показателя A_B указывает, какой именно совокупности комплекса (первой, второй или множественной) принадлежит превосходство при таком сравнении.

B_B -показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с нормированными отклонениями t одного параметра, большими по абсолютной величине соответствующих величин других параметров, отнесенную к геометрическим размерам электрода. Показатель B_B описывается выражением

$$B_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^p l_{|t_i| > |t_{2..k}|}}{L} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где $X_1, X_2 \dots X_k$ – параметры с распределенными значениями на электроде; $l_{|t_i| > |t_{2..k}|}$ – величина участка i электрода с абсолютными величинами нормированных отклонений параметра X_1 большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; p – количество участков на электроде с абсолютными величинами нормированных отклонений параметра X_1 , большими соответствующих величин параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; k – количество параметров в статистическом комплексе; L – общий геометрический размер электрода.

Таким образом, показатель B_B позволяет в интервале 0–1 (или 0–100%) сравнивать долю электрода со статистическими единицами одного параметра, большими по степени отклонения от среднего значения в совокупности, чем соответствующие величины других параметров.

C_B -показатель представляет собой сумму разницы отношения относительного отклонения δ одного параметра к соответствующей величине других параметров и единицы, отнесенной к абсолютным величинам этой разницы. Показатель C_B описывается выражением

$$C_B (X_1 X_2 \dots X_k) = \frac{\sum_{j=1}^m \left[\left(\frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} - 1 \right) + \left(\frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} - 1 \right) \right]}{\sum_{j=1}^m \left[\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} - 1 \right| \right]}, \quad (9)$$

где $\delta_j(X_{1,2..k})$ – относительное отклонение δ между статистическими единицами i и x_{i+1} в совокупностях параметров $X_{1,2..k}$; $m = n - 1$ – количество относительных отклонений δ в статистических совокупностях параметров $X_{1,2..k}$; $\sum_{j=1}^m \left[\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} - 1 \right| \right]$ – общий

объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3..k}$.

Таким образом, показатель C_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по степени отклонения рядом стоящих единиц по отношению к среднему значению таких отклонений в совокупности с соответствующими величинами других параметров. Знак численного значения показателя указывает, какой именно совокупности (первой, второй или множественной) принадлежит численное превосходство при таком сравнении.

D_B -показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с относительными отклонениями δ одного параметра, по абсолютной величине большими, чем абсолютные значения соответствующих величин других параметров, отнесенных к общему геометрическому размеру электрода. Показатель D_B описывается выражением

$$D_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^q l_{|\delta_i| > |\delta_{2..k}|}}{L} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где $l_{|\delta_i| > |\delta_{2..k}|}$ – величина участка электрода i с абсолютными значениями относительных отклонений δ параметра X_1 большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; q – количе-

ство участков на электроде с абсолютными значениями относительных отклонений δ параметра X_1 больше, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3 \dots X_k$.

Таким образом, показатель D_B позволяет в интервале 0–1 (или в %) оценить долю электрода с отклонениями рядом стоящих единиц одного параметра большими, чем соответствующие величины других параметров.

4. Показатели связи, построенные по принципу сравнения статистических единиц по знаку их отклонения в совокупностях

E_B -показатель представляет собой сумму произведений нормированных отклонений одного параметра с соответствующими значениями других параметров, отнесенную к сумме абсолютных величин этих произведений. Показатель E_B описывается выражением

$$E_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^n [t_i(X_1) \cdot t_i(X_2) + \dots + t_n(X_1) \cdot t_n(X_k)]}{\sum_{i=1}^n |t_i(X_1) \cdot t_i(X_2)| + \dots + |t_n(X_1) \cdot t_n(X_k)|}, \quad (11)$$

где $\sum_{i=1}^n |t_i(X_1) \cdot t_i(X_2)| + |t_i(X_1) \cdot t_i(X_3)| + \dots + |t_n(X_1) \cdot t_n(X_k)|$ – общий объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3 \dots k}$.

Таким образом, показатель E_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по знаку отклонения от средней величины в совокупности с соответствующими величинами других показателей. Знак численного значения показателя E_B указывает, какой именно совокупности комплекса (первой, второй или множественной) принадлежит превосходство при таком сравнении.

F_B – показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с нормированными отклонениями t одного параметра, знаки которых совпадают со знаками соответствующих величин других параметров, отнесенную к геометрическим размерам электрода. Показатель F_B описывается выражением

$$F_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^r l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^t}{L} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где $l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^t$ – величина участка i электрода с нормированными отклонениями t параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; r – количество участков на электроде с нормированными отклонениями параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$.

Таким образом, показатель F_B позволяет в интервале значений 0–1 (или 0–100%) сравнивать долю электрода со статистическими единицами одного параметра, одинаковым знаком отклонения по отношению к среднему значению совокупности с соответствующими величинами других параметров.

G_B -показатель представляет собой сумму произведений относительных отклонений δ одного параметра к соответствующим значениям других параметров, отнесенной к сумме абсолютных величин этих произведений. Показатель G_B описывается выражением

$$G_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{j=1}^m [\delta_j(X_1) \cdot \delta_j(X_2) + \dots + \delta_m(X_1) \cdot \delta_m(X_k)]}{\sum_{j=1}^m |\delta_j(X_1) \cdot \delta_j(X_2)| + \dots + |\delta_m(X_1) \cdot \delta_m(X_k)|}, \quad (13)$$

где $\sum_{j=1}^m |\delta_j(X_1) \cdot \delta_j(X_2)| + \dots + |\delta_m(X_1) \cdot \delta_m(X_k)|$ – общий объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3 \dots k}$.

Таким образом, показатель G_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по знаку отклонения от средней величины отклонений рядом стоящих единиц в совокупности с соответствующими величинами других показателей. Знак численного значения показателя G_B указывает, какой именно совокупности комплекса (первой, второй или множественной) принадлежит превосходство при таком сравнении.

H_B -показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с относительными отклонениями δ одного параметра, знаки которых совпадают со знаками соответствующих величин других параметров, отнесенной к геометрическому размеру электрода. Показатель H_B описывается выражением

$$H_B [X_1(X_2 \dots X_m)] = \frac{\sum_{i=1}^s l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^\delta}{L} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где $l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^\delta$ – величина участка i электрода с относительными отклонениями δ параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; s – количество участков на электроде с относительными отклонениями δ параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$.

Таким образом, показатель H_B позволяет в интервале значений 0–1 (или 0–100%) сравнивать долю электрода со статистическими единицами одного параметра одинакового знака по отношению к среднему значению отклонений рядом стоящих единиц в совокупности с соответствующими величинами других параметров.

5. Показатели оценки доли установленной связи в статистическом комплексе

γ_B -показатель представляет собой число относительных отклонений в совокупностях по отношению к сумме этого числа и количества точек в совокупностях второстепенных показателей, у которых относительные отклонения меняют свой знак. Показатель γ_B оценивает долю связи, установленной показателями A_B, B_B, C_B и D_B , и описывается выражением

$$\gamma_B(X_1 \dots X_k) = \frac{n(m)}{n(m) + a^\pm} \cdot 100\%, \quad (15)$$

где $n(m)$ – количество одного типа относительных отклонений для статистических единиц совокупности; a^\pm – количество точек в совокупностях второстепенных параметров X_2, \dots, X_k , где относительные отклонения одного типа меняют свой знак.

Таким образом, показатель γ_B позволяет в интервале 0–1 (или 0–100%) оценить долю установленной связи в комплексе в зависимости от размера совокупностей и количества точек в совокупностях, где отношения относительных отклонений в комплексе могут быть неопределенными.

η_B -показатель представляет собой число относительных отклонений в совокупностях по отношению к сумме этого числа и количества точек в комплексе, где число отклонений меняет свой знак самостоятельно и одновременно. Показатель η_B оценивает долю связи, установленной показателями E_B, F_B, G_B и H_B , и описывается выражением

$$\eta_B(X_1, \dots, X_k) = \frac{n(m)}{n(m) + (c^\pm + d^\pm)} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где c^\pm – количество точек в статистических совокупностях $X_{1,2,\dots,k}$, где относительные отклонения одного типа меняют самостоятельно свой знак; d^\pm – количество точек в статистических совокупностях $X_{1,2,\dots,k}$, где относительные отклонения одного типа меняют одновременно свой знак.

Таким образом, показатель η_B позволяет в интервале 0–1 (или 0–100%) оценить долю установленной связи в комплексе в зависимости от размера и количества точек в совокупностях, где произведение относительных отклонений не реализует принцип сравнения статистических единиц комплекса.

6. Примеры практического применения разработанных параметров оценки связи

Пример 1

Если заменить в выражении (2) отношение $\Delta d_{k_i} / d_{k_{cp}}$ на нормированное отклонение t , то новый показатель комплекса (условно Y) будет определяться суммой абсолютной разницы нормированных отклонений, отнесенной к сумме соответствующих абсолютных величин первичного распределения плотности тока, или

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n |t_i(1) - t_i(2)|}{\sum_{i=1}^n |t_i(1)|}, \quad (17)$$

где $t_i(1)$ и $t_i(2)$ – нормированные значения для распределяемых величин параметров $X(1)$ и $X(2)$ соответственно.

Рассмотрим значения показателя Y на методическом примере оценки рассеивающей способности электролита из [6]. Пример описан для случая применения угловой ячейки Хула с пятисекционным разборным катодом и средней плотностью первичного распределения тока $0,5 \text{ А/дм}^2$. В табл. 1 представлены исходные данные для расчета рассеивающей способности электролита $0,5 \text{ н. азотнокислого свинца}$. Кроме этого, для общего анализа отклонений в совокупностях приведены коэффициенты вариации Cv , которые позволяют сравнивать совокупности параметров с различными единицами измерения. Коэффициент вариации рассчитан по формуле

$$Cv = (s_x / \bar{x}) \cdot 100\%, \quad (18)$$

где s_x – среднее квадратическое отклонение статистической совокупности X ; \bar{x} – среднее значение статистической совокупности X .

Как видно из табл. 1, наибольшее значение коэффициентов вариации Cv первичного (57,3%) и вторичного (52,7%) распределений плотности тока, а наименьшее значение – у количества металла (31,1%).

Результаты расчета показателей РС и Y приведены в табл. 2.

Таблица 1. Исходные данные статистических совокупностей [6] для оценки показателя РС $0,5 \text{ н. азотнокислого свинца}$

Параметры электролиза с распределенными значениями на катоде	Средние величины \bar{x}	Коэф. вариации $Cv, \%$	Статистические единицы				
			1	2	3	4	5
Плотность первичного распределения катодного тока, А/дм^2	0,5	57,3	1	0,58	0,445	0,31	0,16
	a_i		2,00	1,165	0,890	0,620	0,320
	t_i		1,743	0,288	-0,192	-0,662	-1,185
Падение напряжения на сопротивлениях ΔU_n , мВ	5,83	52,7	10,5	6,10	5,75	3,80	3,00
	b_i		1,865	1,085	0,985	0,675	0,535
	t_i		1,601	0,093	-0,027	-0,696	-0,970
Распределение металла Δm_n , г	0,135	31,1	0,2	0,145	0,120	0,105	0,095
	b_i		1,500	1,090	0,900	0,790	0,720
	t_i		1,550	0,243	-0,358	-0,716	-0,942

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, значения показателей РС намного больше, чем значения показателя Y . Более того, знак числителя показателя Y (для первично-вторичных нормированных отклонений) отрицателен (-0,009), а для первичного и количества металла – положителен (0,213). Исходя из этого, можно заключить, что сумма значений нормированных отклонений вторичного распределения плотности тока больше, чем аналогичная сумма первичного, а у первичного больше, чем у количества металла, то есть значения показателя Y качественно и количественно расходятся со значениями коэффициентов вариации Cv и РС.

Таким образом, абсолютные значения числителя в выражениях (2) и (17) не дают необходимой информации о характере связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде.

Таблица 2. Показатели РС электролита, приведенные в [6] и рассчитанные согласно выражению (17)

Показатели оценки связи	Статистические комплексы	
	Первичное и вторичное распределения плотности тока	Первичное распределение плотности тока и количества металла
PC [2]	44%	63%
Y (4)	0,002 (-0,009)	0,052 (0,213)

Пример 2

В табл. 3 представлены относительные отклонения δ данных из табл.1, а на рис. 1 – графическое распределение относительных отклонений t и δ .

Таблица 3. Относительные отклонения для исходных данных статистических совокупностей [6]

Параметры электролиза с распределенными значениями на катоде	Относительные отклонения δ_j статистических единиц			
	1	2	3	4
Плотность первичного распределения катодного тока, А/дм ²	0,857	-0,300	-0,310	-0,248
Падение напряжения на сопротивлениях ΔU_n , мВ	1,032	-0,623	0,031	-0,439
Распределение металла Δm_n , г	0,929	-0,026	-0,355	-0,532

Результаты расчета показателей связи A_B, B_B, C_B, D_B и доли установленной связи показателей γ_B и η_B приведены в табл. 4 и 5. На рис. 1,а представлены кривые на катоде нормированных отклонений t первичного распределения плотности тока (кривая 1), вторичного распределения плотности тока (кривая 2) и количества металла (кривая 3). Там же выделены и участки катода, где абсолютное значение нормированных отклонений первичного распределения плотности тока t_1 больше соответствующих величин вторичного распределения t_2 и количества металла t_3 , где таковые отклонения вторичного распределения плотности тока t_2 больше соответствующих величин количества металла t_3 .

Исходя из значений показателя A_B , представленных в табл. 4, можно сказать, что отклонения t первичного распределения плотности тока по абсолютной величине численно выше, чем вторичного распределения (на 0,989 от единицы) и металла (на 0,023 от единицы). Аналогичная тенденция сохраняется и для множественного показателя первичного распределения плотности тока (0,971). Однако абсолютные показатели t количества металла численно превосходят значения вторичного распределения плотности тока на - 0,923 (табл. 4).

Таким образом, для одних и тех же совокупностей и принципов оценки связи между ними значения показателей Cv, PC, Y и A_B качественно и количественно не совпадают.

Показатель B_B , рассчитанный графически, наибольший у комплекса первично-вторичного распределения плотности тока (0,874), а наименьший – у комплекса вторичного распределения и количества металла (0,265) (рис. 1,а и табл. 4). Для комплекса первичного распределения плотности тока и количества металла показатель B_B равен множественному комплексу первичного распределения плотности тока (0,484). При этом доля установленной связи для показателей A_B и B_B довольно

высокая: $\gamma_B = (71,4-83,3)\%$. По-видимому, на высокие значения γ_B оказывают влияние форма ячейки, а также, видимо, свойства электролита.

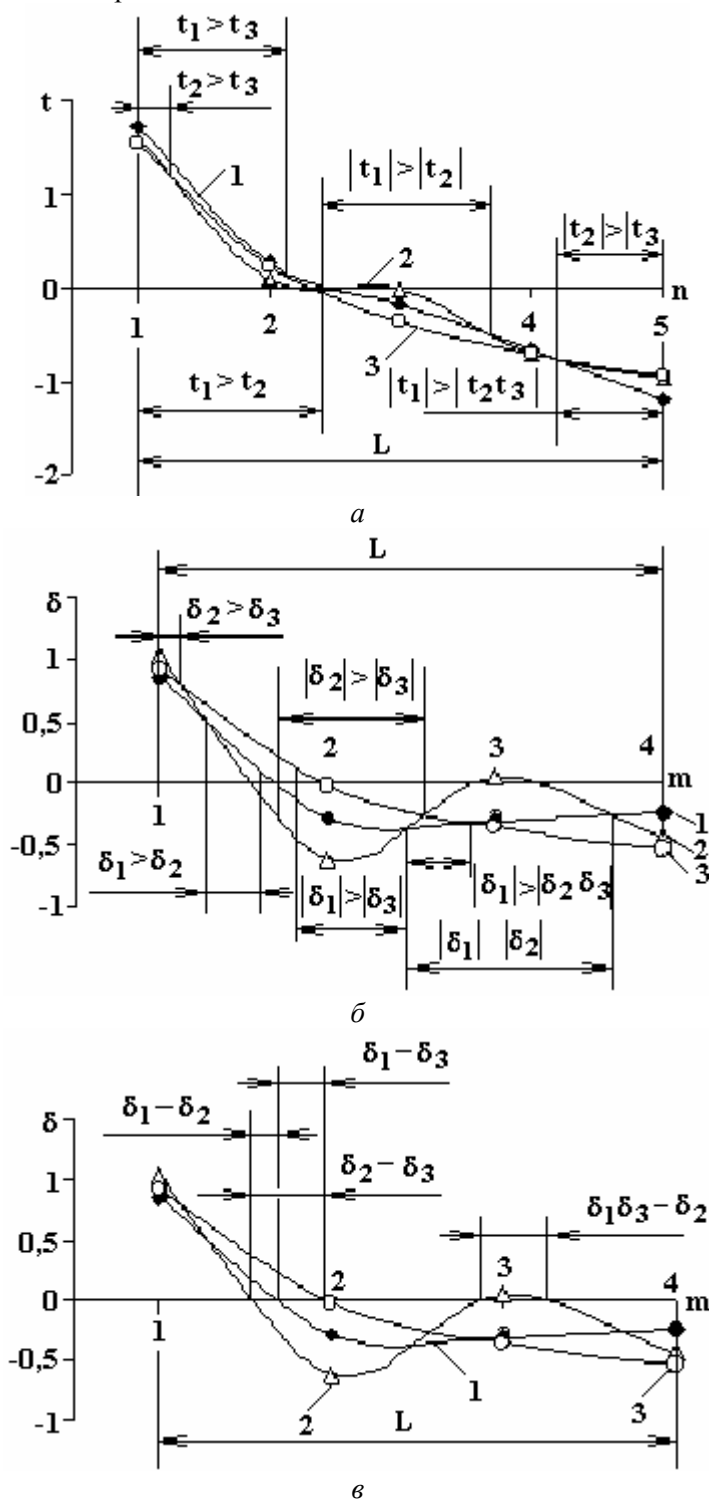


Рис. 1. Распределения на катоде нормированных отклонений t (а) в точках n и относительных отклонений δ (б и в) в точках m первичного распределения плотности тока (кривая 1), вторичного распределения плотности тока (кривая 2) и количества металла (кривая 3) по результатам оценки РС электролита 0,5 н. $Pb(NO_3)_2$ в угловой ячейке по [6]

Значения показателя C_B указывают на то, что абсолютные значения относительных отклонений δ в совокупности первичного распределения плотности тока численно уступают вторичному распределению на -1,00 от единицы, а распределения количества металла превосходят на 0,870 от единицы. Относительные отклонения δ первичного распределения плотности тока также численно

уступают множественной совокупности, составленной из вторичного распределения плотности тока и количества металла на -0,105 от единицы.

Таблица 4. Показатели связи A_B, B_B, C_B, D_B и доли установленной ими связи γ_B для статистических комплексов, представленных в [6]

Показатели оценки связи и их доли	Статистические комплексы, образованные на катоде			
	Первичное и вторичное распределения плотности тока	Первичное распределение плотности тока и количества металла	Вторичное распределение плотности тока и количества металла	Первично-вторичное распределение плотности тока и количества металла
A_B	0,989	0,023	-0,923	0,971
B_B	0,874	0,484	0,265	0,484
$\gamma_B(A_B, B_B)$	0,833	0,833	0,833	0,714
C_B	-1	0,870	0,897	-0,105
D_B	0,606	0,353	0,813	0,129
$\gamma_B(C_B, D_B)$	0,571	0,8	0,8	0,5

На рис. 1,б представлены кривые распределения относительных отклонений δ и графического расчета показателя D_B на катоде. Первичное распределение плотности тока – кривая 1, вторичное распределение плотности тока – кривая 2 и распределение количества металла – кривая 3. На рис. 1,б выделены участки катода, где абсолютные величины относительных отклонений первичного распределения плотности тока δ_1 больше, чем соответствующие величины вторичного распределения δ_2 и количества металла δ_3 ; относительные отклонения вторичного распределения плотности тока δ_2 больше соответствующих величин количества металла δ_3 . Как видно из табл. 4 и рис. 1,б, значения показателя D_B больше варьируют от комплекса к комплексу, чем значения показателя C_B . Доли установленной связи показателями C_B и D_B высоки ($\gamma_B \approx 62,5-83,3\%$).

Результаты расчета показателей связи E_B, F_B, G_B, H_B и их доли η_B представлены в табл. 5. На рис. 1,в показано графическое распределение относительных отклонений δ и участки катода для расчета показателя H_B .

Таблица 5. Показатели связи E_B, F_B, G_B, H_B и их доли установленной ими связи η_B для статистических комплексов, представленные в [6]

Показатели оценки связи	Статистические комплексы, образованные на катоде			
	Первичное и вторичное распределения плотности тока	Первичное распределение плотности тока и количества металла	Вторичное распределение плотности тока и количества металла	Первично-вторичное распределение плотности тока и количества металла
E_B	1,00	1,00	1,00	1,00
F_B	1,00	1,00	1,00	1,00
η_B	0,833	0,833	0,833	0,714
G_B	0,98	1,00	0,98	1,00
H_B	0,863	0,913	0,917	0,788
η_B	0,571	0,8	0,571	0,500

На рис. 1,б представлены кривые распределения на катоде относительных отклонений δ для первичного (кривая 1), вторичного распределения плотности тока (кривая 2) и количества металла (кривая 3). Там же выделены участки катода, где знаки относительных отклонений первичного распределения плотности тока δ_1 совпадают с соответствующими величинами вторичного распределения δ_2 и количества металла δ_3 , а знаки относительных отклонений вторичного распределения плотности тока δ_2 совпадают с соответствующими величинами количества металла δ_3 . В табл. 5 указаны результаты расчета значений показателя F_B .

Как видно из данных табл. 5, значения показателей связи E_B, F_B, G_B, H_B близки к единице, а доли их оценки η_B существенно отличаются: высокие – для E_B, F_B (0,714–0,833) и средние – для G_B, H_B (0,5–0,8).

Таким образом, несмотря на то что статистические данные методического примера [6] получены в ячейке, где степени взаимосвязи между параметрами скрыты, применение разработанных методов и показателей оценки связи позволяют ее установить.

Пример 3

Рассмотрим разработанные методы и показатели, используя оценки связи параметров состава композиционного осадка, который сформирован на основе железа, в проточной ячейке [10] при режиме электролиза и составе электролита-суспензии, pH=1,7; $i_k=50$ А/дм²; $T=40$ °С; 50 г/л. Среднее значение концентрации дисперсной фазы в металле 20,8%.

Значения нормированных t и относительных δ отклонений для статистических единиц совокупностей распределения на катоде объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , дисперсной фазы V_p и концентрации дисперсной фазы p_V указаны в табл. 6. На рис. 2 представлены графические распределения этих совокупностей на катоде.

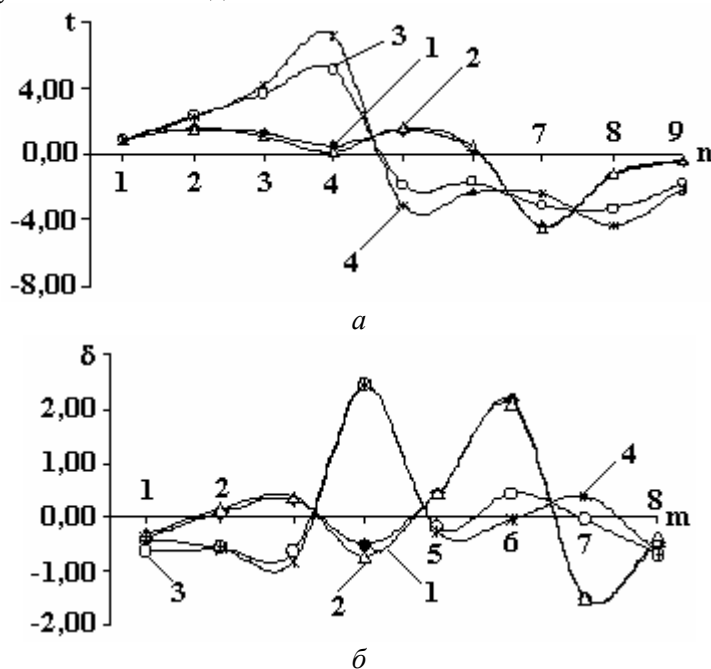


Рис. 2. Распределения на катоде нормированных отклонений t (а) в точках n и относительных отклонений δ (б) в точках m количества композиционного осадка (кривая 1), железа (кривая 2), дисперсной фазы (кривая 3) и концентрации дисперсной фазы (кривая 4) по [10]

Расчеты некоторых показателей связи приведены в табл. 7. Как видно из табл. 7 и рис. 2,а, показатель A_B для комплекса композиционный осадок–металл $V_k : V_m$ составляет 0,203 при $\gamma_B=0,9$, то есть на катоде нормированные отклонения композиционного осадка чуть больше, чем нормированные отклонения количества металла. Однако по отношению ко всем остальным элементам значения показателя A_B для объема композиции отрицательны, то есть отклонения объемов композиции меньше, чем у всех остальных ее элементов, причем доли установленных связей высоки: $\gamma_B = (0,75–0,9)$.

Для процесса формирования композиции особый интерес представляют значение показателя A_B для комплекса распределения объема дисперсной фазы и ее концентрация $V_p : P_V$. В этом примере равномерность распределения количества дисперсной фазы выше, чем распределение ее концентрации (-0,617). Представляют интерес и комплексы распределения железо–дисперсной фазы $V_m : V_p$ и $V_m : P_V$. Значения показателя A_B данных комплексов показывают, что равномерность распределения объема железа существенно выше объема дисперсной фазы (-0,886) и ее концентрации (-0,776).

Значения показателя C_B комплексов $V_k : V_m$ и $V_k : V_p$ показывают, что степень изменения объема композиции по длине катода меньше, чем у металла (-0,442), однако больше, чем у дисперсной фазы (0,507). Особый интерес для исследования процесса могут представлять значения показателя C_B комплексов $V_m : V_p$ и $V_m : P_V$, которые показывают, что степень изменения объема металла больше объема дисперсной фазы (0,474), однако полностью уступает степени изменения концентрации дисперсной фазы (-1,000). При этом доля оценки связи показателя C_B ниже, чем у A_B .

Таблица 6. Относительные отклонения совокупностей, распределяемых на катоде объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , дисперсной фазы V_p и концентрации дисперсной фазы P_V

Стат. ед.	Нормированные отклонения t				Относительные отклонения δ			
	$t(V_k)$	$t(V_m)$	$t(V_p)$	$t(P_V)$	$\delta(V_k)$	$\delta(V_m)$	$\delta(V_p)$	$\delta(P_V)$
1	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-	-	-
2	1,66	1,60	2,40	2,27	-0,41	-0,34	-0,65	-0,42
3	1,35	1,16	3,67	4,19	0,06	0,12	-0,60	-0,58
4	0,53	0,17	5,05	7,12	0,30	0,36	-0,64	-0,83
5	1,42	1,69	-1,98	-3,13	-0,52	-0,75	2,45	2,46
6	0,35	0,51	-1,71	-2,37	0,42	0,44	-0,23	-0,29
7	-4,39	-4,48	-3,21	-2,50	2,16	2,12	0,42	-0,07
8	-1,39	-1,23	-3,36	-4,39	-1,52	-1,51	-0,08	0,37
9	-0,53	-0,42	-1,87	-2,19	-0,50	-0,43	-0,68	-0,65

Таблица 7. Значения показателей связи комплексов, составленных из распределяемых на катоде элементов композиционного осадка

Комплексы	A_B	γ_B	C_B	γ_B	E_B	η_B	G_B	η_B
$V_k : V_m$	0,203	0,9	-0,442	0,727	0,327	0,9	1,000	0,667
$V_k : V_p$	-0,886	0,9	0,507	0,667	0,804	0,818	0,011	0,667
$V_k : P_V$	-0,773	0,9	-1,000	0,667	0,713	0,818	-0,657	0,615
$V_m : V_p$	-0,776	0,9	0,474	0,667	0,740	0,818	-0,190	0,615
$V_m : P_V$	-0,776	0,9	-1,000	0,667	0,615	0,818	-0,757	0,615
$V_p : P_V$	-0,617	0,9	-0,865	0,667	1,000	0,900	0,985	0,615
$V_m(V_p P_V)$	-0,776	0,818	-0,533	0,5	0,676	0,750	-0,499	0,471
$V_k(V_m V_p P_V)$	-0,755	0,75	-0,530	0,4	0,871	0,75	0,539	0,400

Значения показателя E_B для вышепредставленных комплексов положительны, а это значит, что у элементов композиции положительная корреляция преобладает над отрицательной. Однако для комплекса $V_k : V_m$ данная корреляция самая низкая (0,327), а для $V_p : P_V$ – самая высокая (1,000). При этом показатель доли установленных связей высок: $\eta_B = 0,75-0,9$.

Значение показателя G_B исследуемых комплексов значительно разнообразнее показателя E_B . Так, например, если в комплексе $V_k : V_m$ направления изменения объемов полностью совпадают (1,000), то в комплексе $V_k : P_V$ в основном не совпадают (-0,657). С другой стороны, если для множе-

ственного комплекса $V_m(V_pP_V)$ направления изменения объемов не совпадают (-0,499), то для множественного комплекса $V_k(V_mV_pP_V)$ они в основном совпадают (0,539). Однако доли их оценки невысоки: $\eta_B = 0,4-0,667$.

Таким образом, процесс формирования композиционного осадка можно изучить полнее при использовании нескольких принципов оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде.

Выводы

1. Связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде можно успешно изучить на основе сравнения статистических совокупностей путем использования принципов:

- по знаку отклонения от средних значений совокупностей;
- по степени отклонения от средних значений совокупностей;
- по знаку отклонения рядом стоящих статистических единиц от среднего значения таких отклонений в совокупностях;
- по степени отклонения рядом стоящих статистических единиц от среднего значения таких отклонений в совокупностях;
- по величине участков электрода с характерными отношениями между статистическими единицами.

2. Выражения показателей оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде можно успешно построить на основе относительных отклонений статистических единиц.

3. Показано, что полученные статистические методы оценки позволяют установить наличие таких связей между распределенными параметрами, которые недоступны для существующих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука. 1982. 608 с.
2. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш.шк., 1990. 352 с.
3. Zaman Constantin. Econometria/ Pro Democraia. 1998. 300 p.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1970. 720 с.
5. Гнусин И.П., Маслий А.И. Приближенная оценка рассеивающей способности по металлу //Журнал прикладной химии, 1969. Т. 42. С. 563–569.
6. Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Начинов Г.Н., Ваграмян Т.А. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. М.: Химия, 1980. С. 16–19.
7. ГОСТ 9.309-86 Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий.
8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
9. Cerere de brevet. MD. Nr. dep. a 2004 0218, Cl. Int⁷ G 01 N 3/56, Metodă de estimare a capacității de repartiție a electrolitului suspensie / Borțoi T.
10. Borțoi T. MD. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale (11) Nr.b. 1674 (51) C 25 D 5/00, 17/00.

Поступила 23.03.06

Summary

The methods of quantitative – quality standard of statistical connection between parameters of electrochemical system with the distributive values on an electrode are submitted. It is shown, that comparison of statistical units of estimation parameters can be carried out by the following principle: to a sign on a deviation from average values of sets; degrees of a deviation from average values of sets; to a sign and a degree of a deviation from near stand units, related to average value of such deviation in sets; in relative sizes of sites of an electrode with characteristic relations between statistical units. As a resultant of application of the proposed methods of a relations parameters estimation between the distributed parameters are developed. Application of similar statistical estimations allows to establish availability of relations between the distributed parameters on an electrode, inaccessible other methods.

Ф.П. Гросу**, М.К. Болога*

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ СЛАБОПРОВОДЯЩЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

**Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
**Аграрный государственный университет Молдовы,
ул. Мирчеица, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова*

1. Вводные замечания. Проблема электризации сред под воздействием внешних электрических полей особенно актуальна в электрофизике слабопроводящих жидких диэлектриков, и в первую очередь в связи с появлением и успешным развитием нового научного электрофизического направления – электрической гидродинамики (ЭГД), предметом которой является взаимодействие электрических и гидродинамических полей [1].

Первопричиной ЭГД-взаимодействий служит электризация диэлектрических сред с малой удельной электропроводностью ($\sigma \leq 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) при наличии в них достаточно сильных электрических полей ($E \geq (0,5-1,0) \text{ кВ/см}$), как правило, постоянных во времени.

Вследствие потери жидкостью электрической нейтральности ($\rho \neq 0$ – плотность объемных зарядов) при наличии поля ($\vec{E} \neq 0$) возникают и электрические кулоновские силы объемной плотностью $\vec{f} = \rho \vec{E}$, которые и приводят к наблюдаемым на практике ЭГД-явлениям в виде электроконвективных [2] или более адекватно-электрогидродинамических течений [3].

Таким образом, начинать исследовать тот или иной ЭГД-эффект следует начать с вопроса о появлении $\rho \neq 0$ в рассматриваемой среде.

Предложено немало гипотез и теорий относительно физических механизмов зарядообразования в жидких диэлектриках при наличии внешних полей, однако еще много вопросов в электрогидродинамике ждут своего ответа, а те, на которые, казалось бы, ответы существуют то они зачастую узконаправлены и неоднозначны.

В данной работе авторы предприняли попытку комплексного подхода к решению задач электризации, не выходя за рамки классических уравнений электродинамики, рассматривая пространственные распределения электрических полей во взаимосвязи с вольт-амперными характеристиками электрических разрядов.

2. Особенности пространственных распределений электрических полей $\varphi(x)$, $E(x)$. Процессы зарядообразования имеют свою физическую специфику, и их экспериментальные исследования требуют особой внимательности и осторожности. Так как ЭГД-явления – следствие возникших в электрическом поле свободных объемных зарядов ($\rho \neq 0$), то их появление изучается в условиях неподвижности жидкости, то есть в условиях электрогидростатики (ЭГС), обеспечить которые и проконтролировать не так просто [1]. В свою очередь о наличии объемных зарядов в рассматриваемом слое жидкости судят по распределению первичной из характеристик поля – электрического потенциала $\varphi(x)$ в направлении силовых линий на основе уравнения Пуассона:

$$\rho = \nabla(\epsilon \vec{E}) = -\epsilon \nabla^2 \varphi, \quad (1)$$

где все обозначения общепринятые, а $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость, при-

нимаемая для гомогенной среды постоянной. Зависимость φ от координат в общем случае обуславливается не только распределением исследуемой плотности заряда $\rho(x)$, но и геометрией электродов безотносительно к присутствию или отсутствию среды в поле. Поэтому для исключения из (1) зависимости φ от “геометрических” неоднородностей рассматривают почти исключительно плоскопараллельный слой жидкости, заключенный между обкладками плоскопараллельного конденсатора, когда при отсутствии зарядов однозначно имеем линейное распределение электрического потенциала в поперечном направлении слоя: $Ox \varphi(x) = ax+b$, где a и b – постоянные. Нарушение этой линейности служит сигналом потери электронейтральности жидкости, причем плотность зарядов устанавливается согласно (1) по формуле

$$\rho(x) = -\varepsilon\varphi''(x). \quad (2)$$

Исходя из изложенных соображений исследуются процессы зарядообразования, причем наиболее надежным и распространенным методом является зондовый, хотя он и небезупречен, поскольку зонд вносит искажения в изучаемые поля, которые считаются тем незначительнее, чем меньше размеры зонда [1, 3]. Степень достоверности результатов зондовых измерений, как правило, контролируется какими-либо другими способами, например на основе эффекта Керра [4].

На рис. 1 приведены результаты экспериментальных исследований распределения потенциала в плоскопараллельном конденсаторе [5]. Кривые 1–5 типичны и носят качественный характер. В цитируемом источнике [5] приводится обширный экспериментальный материал, отражающий основные особенности механизмов зарядки жидкости.

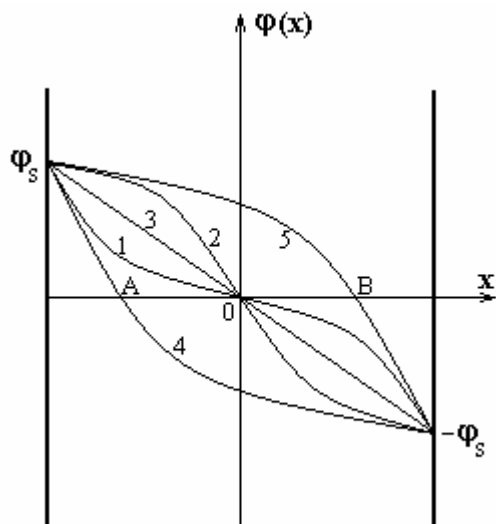


Рис. 1. Распределение потенциала в плоскопараллельной ячейке

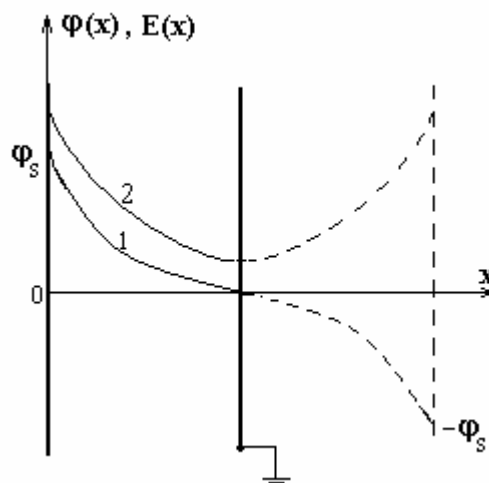


Рис. 2. Распределение потенциала и напряженности поля в полуслое: 1 – $\varphi(x)$; 2 – $E(x)$

Обсудим выделенные зависимости 1–5. Они получены в симметричной системе электродов при противоположных на них потенциалах $\pm\varphi_s$ (в отсутствие заземления). Кривые 1–3 симметричны относительно начала координат O , а 4–5 – нет. При интерпретации этих кривых исходим из уравнения (2), согласно которому кривая 1 соответствует накоплению у электродов зарядов противоположных знаков, называемых гетерозарядами, кривая 2 указывает на наличие у электродов гомозарядов ($\varphi'' < 0$), в то время как линейной зависимости 3 соответствует нулевая плотность зарядов. Кривые 4, 5 свидетельствуют о том, что промежуток между электродами занят униполярным зарядом, в случае 4 – отрицательным, а в случае 5 – положительным.

Таковы типичные варианты зарядки. Однако, по утверждению авторов [5], эти распределения существенно зависят от наличия или отсутствия заземления у одного из электродов, что на первый взгляд может показаться странным. Тем не менее при заземленном, например, правом (отрицательном), электроде симметричные зависимости типа 1, 2 вырождаются в униполярные типа левых частей (рис. 1 ($l/2 \leq x \leq 0$)) – повод, по которому электрод, находящийся под потенциалом ($\pm\varphi_s$), авторы [5] называют активным (заряжающим), в то время как заземленный является пассивным.

В дальнейшем везде будем считать, что один из электродов (катод) заземлен. В случае симметричного распределения (типа кривых 1, 2 на рис. 1) оно может быть продолжено (рис. 2, 3, пунктиром). На рис. 2 представлены гетерораспределения $\varphi(x)$ (кривая 1) и $E(x)$ (кривая 2) по результатам экспериментов, причем 1 и 2 соответствуют левым полуинтервалам на рис. 1.

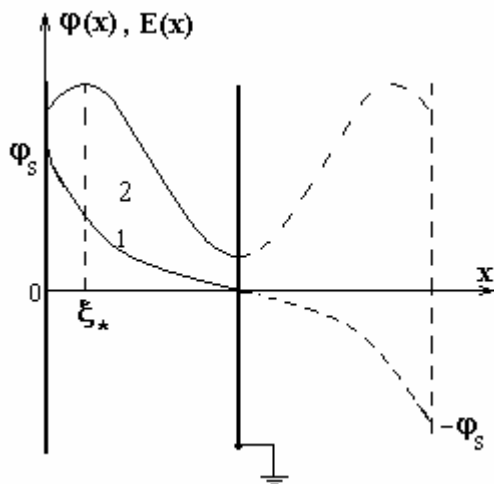


Рис. 3. Биполярная структура: 1 – $\varphi(x)$, $\rho(x) < 0$;
2 – $E(x)$

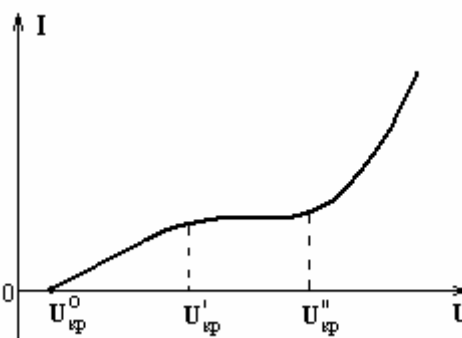


Рис. 4. Типовая ВАХ слабопроводящей жидкости по [8]

Наиболее интересным экспериментальным фактом последних двух десятилетий являются биполярные структуры (рис. 3, кривая 2), когда непосредственно прилегающий к электроду слой заряда обладает тем же знаком, что и электрод, а при некотором расстоянии x^* от поверхности электрода (при $E' = 0$) происходит смена гомозаряда на гетерозаряд [3]. При симметричных свойствах носителей зарядов в бинарной заряженной системе должно иметь место симметричное продолжение кривых на область справа от заземленной плоскости (пунктир, рис. 2, 3).

Биполярные структуры объясняются по-разному, в частности с учетом диффузионных потоков зарядов [6]. Однако более правдоподобными представляются объяснения с позиций преобладания инжекционных процессов с активным участием примесей жидкости [3, 7].

Обсуждаемые до сих пор особенности зарядообразования в жидких диэлектриках, в частности пространственные распределения поля и зарядов, как увидим ниже, находятся в тесной взаимосвязи с вольт-амперными характеристиками рассматриваемых процессов, которые не менее разнообразны, чем типичные распределения $\varphi(x)$ на рис. 1–3.

Наиболее типичной ВАХ является так называемая кривая Никурадзе [8] (рис. 4), для которой характерны три участка: область соблюдения закона Ома ($0 \leq U \leq U_{кр}'$), область насыщения ($U_{кр}' < U < U_{кр}''$) и предпробойная область быстрого (почти экспоненциального) роста тока с напряжением ($U > U_{кр}''$).

Омическая область, как правило, начинается с некоторого $U = U_{кр}^0 > 0$ (рис. 4), а область насыщения может как отсутствовать ($U_{кр}' = U_{кр}''$), так и вырождаться в асимптотически возрастающую зависимость, например по закону гиперболического тангенса [1].

Далее установлены некоторые связи ВАХ с процессами зарядообразования (рис. 1–3).

3. Физико-математическая интерпретация особенностей электризации.

3.1. Гетерозарядная поляризация. Ограничимся стационарным рассмотрением процессов токопрохождения и зарядообразования исходя из основополагающих уравнений электродинамики

$$\vec{E} = -\nabla\varphi, \quad \rho = \nabla(\varepsilon\vec{E}), \quad \nabla\vec{j} = 0, \quad (3)$$

не вызывающих сомнений относительно их корректности. Более уязвимым в этом отношении является уравнение для плотности электрического тока, которое в предположении неподвижности жидкости ($\vec{v} \equiv 0$) и стационарности ($\partial\varepsilon\vec{E}/\partial t = 0$) имеет вид

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} - D \nabla \rho, \quad (4)$$

где предполагается случай двух идентичных видов носителей зарядов с одинаковыми коэффициентами диффузии $D^\pm \equiv D$ и подвижностей $k^\pm \equiv k$, так что последующие уравнения для удельной электропроводности σ и плотности объемных зарядов ρ упрощаются:

$$\sigma = k(\rho^+ + \rho^-); \quad \rho = \rho^+ - \rho^-. \quad (5)$$

Применительно к одномерным задачам (рис. 1–3) уравнение для плотности тока запишется в скалярной форме:

$$j = \sigma E - D \varepsilon E'', \quad (6)$$

причем в силу последнего уравнения (3) $j' = 0$, $j = \text{const}$. Кроме того, принято $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \text{const}$, что в случае гомогенной жидкости в изотермических условиях также не подлежит сомнению. Вторые уравнения в (3) и (5) вместе с (6) образуют незамкнутую систему относительно неизвестных E, ρ^\pm . Не вдаваясь в детали возникшего затруднения, заметим, что на данном этапе его преодоления наиболее приемлемым оказалось допущение о постоянстве удельной электропроводности, то есть в качестве недостающего уравнения принять $\rho^+ + \rho^- = \sigma/k = \text{const}$. Это предположение представляется не обременительным, поскольку из-за поляризационных процессов убывание концентрации носителей одного знака в той или иной степени восполняется пребыванием носителей другого знака.

В качестве условий однозначности решения примем заданными потенциалы электродов

$$\varphi(x)|_{x=0} = \varphi_s; \quad \varphi(x)|_{x=l} = 0 \Rightarrow \varphi_1 - \varphi_2 \equiv \varphi_s \equiv U. \quad (7)$$

С учетом сказанного решение уравнения (6) примет вид

$$E = \frac{U - jl/\sigma}{\delta \cdot \text{sh}(l/\delta)} \cdot \text{ch} \frac{l-x}{\delta} + \frac{j}{\sigma}, \quad (8)$$

где толщина слоя (Дебая-Гюккеля)

$$\delta \equiv \sqrt{\tau D}, \quad (9)$$

$\tau \equiv \varepsilon/\sigma$ - время “электрической” релаксации (Максвелла). Согласно оценкам для слабопроводящих жидкостей $\tau \sim (10^{-1} - 1)$ с, $D \sim (10^{-8} - 10^{-9})$ м²/с и $\delta \leq 10^{-4}$ м $\sim 0,1$ мм, то есть десятые доли миллиметра и менее. При $l \geq (1 - 10)$ мм $l/\delta \geq (10 - 10^3)$.

С учетом этих оценок уравнение (8) можно упростить:

$$E \cong C(\xi) \cdot \frac{U - j}{\lambda} \frac{\sigma}{\sigma} e^{-\frac{\xi}{\lambda}} + \frac{j}{\sigma}, \quad (10)$$

где

$$\lambda \equiv \delta/l; \quad \xi \equiv x/l, \quad (11)$$

$1 \leq C(\xi) \leq 2$, причем $C(0)=1$, $C(1)=2$ и $C(\xi)$ – возрастает от 1 до 2 при возрастании ξ от 0 до 1.

Зависимость (8) или более наглядная (10) свидетельствует о резком спаде напряженности электрического поля в непосредственной близости от поверхности электрода.

Зная $E(x)$, интегрированием находим $\varphi(x)$, а дифференцированием – $\rho(x)$:

$$\varphi(x) = \left(U - \frac{j l}{\sigma} \right) \cdot \frac{\text{sh} \frac{l-x}{\delta}}{\text{sh} \frac{l}{\delta}} + \frac{j}{\sigma} (l-x), \quad (12)$$

$$\rho(x) = -\frac{\varepsilon}{\delta^2} \cdot \frac{U - jl/\sigma}{sh(l/\sigma)} sh \frac{l-x}{\delta}. \quad (13)$$

Из (13) при $x=0$ для плотности тока имеем

$$j = \frac{\sigma}{l} U + \frac{\delta^2}{\tau^2 l} \cdot \rho(0). \quad (14)$$

Прежде всего из (14) следует важный общий вывод о том, что по виду вольт-амперной характеристики можно судить о характере распределения объемных зарядов, а именно: загиб ВАХ книзу от прямолинейного хода – признак гетерозаряда, загиб вверх – гомозаряда, прямолинейный ход – признак электронейтральности (закон Ома). В самом деле, в первом случае – $\rho(0) < 0$, во втором – $\rho(0) > 0$, а в третьем – $\rho(0) = 0$, а знак заряда у электрода согласно (13) такой же, как и во всем межэлектродном промежутке.

Вообще физическая суть обсуждаемых признаков весьма проста: в случае гетерозаряда ток диффузии противоположен по направлению току сквозной проводимости (σE), тем самым диффузия приводит к уменьшению омического тока. В случае гомозарядов диффузионный ток имеет то же направление, что и ток проводимости, что благоприятствует усилению общего тока. Отсюда и следуют указанные выше признаки.

Отмечалось, что на общей ВАХ рис. 4 может быть и участок отсутствия тока. Действительно, такому участку в зависимостях (8), (12), (13) соответствуют распределения $E(x)$ и $\rho(x)$ при $j = 0$:

$$E(x) = \frac{U}{\delta sh(l/\delta)} \cdot ch \frac{l-x}{\delta}, \quad (15)$$

$$\rho(x) = -\frac{\varepsilon}{\delta^2} \frac{U}{sh(l/\delta)} \cdot sh \frac{l-x}{\delta}. \quad (16)$$

Эти распределения, очевидно, характерны для самого начального участка ВАХ, когда внешнее сравнительно небольшое напряжение ($U > 0$), возможно, ниже чувствительности регистрирующего прибора, приводит к поляризационному (низковольтному) процессу, заканчивающемуся при достижении и некоторого относительно малого значения $U_{кр}^0$, соответственно напряженности $E = E_{кр}^0$. При этой напряженности начинается “контактная” ионизация, приэлектродная напряженность выравнивается до средней по объему и при $U > U_{кр}^0$ происходит переход в омическую область с линейным участком

$$j = \sigma \bar{E} \equiv \sigma U / l \quad (17)$$

и полной электронейтрализацией ($\rho = 0$) всего слоя в соответствие с формулами (12), (13) и с учетом (17).

При достижении $U = U'_{кр}$ плотность тока достигает величины насыщения

$$j_n = \sigma \cdot \frac{U'_{кр}}{l}, \quad (18)$$

которая остается постоянной, несмотря на увеличение, и вплоть до $U = U''_{кр}$.

Положив в (13) величину j_n из (18), получим

$$\rho(x) = -\frac{\varepsilon}{\delta^2} \frac{U - U'_{кр}}{sh(l/\delta)} \cdot sh \frac{l-x}{\delta}, \quad (19)$$

причем $U'_{кр} \leq U < U''_{кр}$. При этом же неравенстве для напряженности поля получаем зависимость

$$E(x) = \frac{U - U'_{кр}}{\delta sh(l/\delta)} \cdot ch \frac{l-x}{\delta} + \frac{U'_{кр}}{l}. \quad (20)$$

Равенство (19) свидетельствует о том, что на участке насыщения ВАХ (см. рис. 4) происходит гетерозарядка слоя жидкости с естественным резким усилением напряженности поля в приэлектродной области в соответствии с формулой (20), которая для поверхности электрода ($x = 0$) дает

$$E(0) \cong \frac{U - U'_{\text{кр}}}{\delta} + \frac{U'_{\text{кр}}}{l} \quad (21)$$

ввиду $sh(l/\delta) \cong ch(l/\delta)$ при $l/\delta \gg 1$.

Вдали от поверхности электрода первое слагаемое в (20) пренебрежимо по сравнению со вторым, то есть напряженность вне “ δ -слоя” практически постоянна и равна $E \cong U'_{\text{кр}}/l \equiv \bar{E}'$, несмотря на рост U в пределах от $U'_{\text{кр}}$ до $U''_{\text{кр}}$. Этим объясняется и постоянство тока насыщения согласно формуле (18). Эта стадия токопрохождения завершается при достижении внешним напряжением U второго критического значения $U''_{\text{кр}}$ (фактически – третьего, если учесть и $U'_{\text{кр}}$). Параллельно заканчивается и вторая волна поляризации, которую, в отличие от предыдущей, можно назвать высоковольтной и которая сопровождалась, как уже было прокомментировано экранизацией поля вне “ δ -слоя”, то есть в основной толще жидкости, где $E = \bar{E}' = \text{const}$.

При $U \geq U''_{\text{кр}}$, помимо “контактной” ионизации молекул, разрядки и перезарядки ионов на поверхности электрода, появляется более эффективный механизм ионизации, когда напряженность электрического поля достаточно высока, чтобы вызвать ионизацию не только в непосредственной близости от поверхности электрода, но и на расстояниях, которые гораздо больше пути свободного пробега молекул и ионов. На этом этапе происходит интенсивная инжекция носителей зарядов с электродов [3, 9] в виде “микроэлектропробоя” приэлектродного слоя жидкости, вследствие чего наблюдается быстрый рост удельной электропроводности с напряженностью, например, по экспоненциальному закону [10]:

$$\sigma = \sigma_* e^{(E - E_*)}, \quad E \geq E_*, \quad (22)$$

где $E_* \equiv E''_{\text{кр}}$ – критическая напряженность поля, при которой наступает рассматриваемая стадия электрического разряда и одновременно электризации жидкости. При повышении U до $U = U''_{\text{кр}}$ равенство $E = E_*$ сначала будет достигнуто на поверхности электрода, поэтому, полагая в (20) $U = U''_{\text{кр}}$, и $x = 0$, находим соотношение между E_* , $U'_{\text{кр}}$ и $U''_{\text{кр}}$:

$$E_* = \frac{U''_{\text{кр}} - U'_{\text{кр}}}{\delta} \cdot \text{cth} \frac{l}{\delta} + \frac{U'_{\text{кр}}}{l} \cong \frac{\Delta U_*}{\delta}, \quad (23)$$

где введено обозначение $\Delta U_* \equiv U''_{\text{кр}} - U'_{\text{кр}}$ – подъем напряжения на участке насыщения, а приближенное равенство относится к случаю $l/\delta \gg 1$, который обычно с большой точностью выполняется (см. выше).

В соответствии с обсуждаемыми признаками типа электризации среды на данном этапе будем иметь дело с “гомозарядной электризацией”, когда токи инжекции и диффузии направлены одинаково – от электрода (анода) и максимально благоприятствуют электризации, о чем свидетельствует и резкий загиб вольт-амперной характеристики вверх (рис. 4). Одновременно этот этап является и стадией ЭГД-явлений, а также завершающей предпробойной, поэтому остановимся на нем подробнее.

3.2. Гомозарядная электризация и ЭГД-явления – предпробойная стадия процесса электрического разряда в жидкости и ее электризации. За постепенным ростом напряжения U над критическим $U''_{\text{кр}}$ следует и рост толщины слоя x_* , охваченного обсуждаемыми процессами ионизации. Эту толщину можно найти из уравнения (20), положив предварительно $x = x_*$ и $E(x) = E(x_*) = E_*$:

$$E_* = \frac{U - U'_{\text{кр}}}{\delta sh(l/\delta)} \cdot ch \frac{l - x_*}{\delta} + \frac{U'_{\text{кр}}}{l}. \quad (24)$$

Приравнивая правые части (23) и (24), находим искомую величину ξ_* :

$$\xi_* = 1 - \lambda \text{Arch} \left(\frac{\Delta U_*}{\Delta U} \cdot ch \frac{1}{\lambda} \right), \quad (25)$$

где обозначено

$$\xi_* \equiv x_* / l; \quad \Delta U \equiv U - U'_{\text{кр}}. \quad (26)$$

При $l - x_* \gg \delta$ правомерно приближение

$$\xi_* \cong \lambda \ln \frac{\Delta U}{\Delta U_*}. \quad (27)$$

Выясним, каково качественное распределение $E(x)$ внутри “ ξ_* –слоя”, то есть при $0 < \xi < \xi_*$. Так как по формуле (22) σ сравнительно велико внутри рассматриваемого слоя, то диффузионные процессы пренебрежимы, а распределение поля будет следовать закону Ома с учетом нелинейности (22):

$$j = \sigma(E) \cdot E = \sigma_* E \cdot e^{\alpha(E-E_*)} = \text{const}. \quad (28)$$

С математической точки зрения это уравнение можно рассматривать в двух аспектах. С одной стороны, оно конечное трансцендентное, поэтому решение должно быть конечным, то есть $E = \text{const}$. Но в данном случае плотность объемных зарядов по слою $\rho = E'(x) \equiv 0$, что, вообще говоря, не далеко от истины, если учесть большую электропроводность σ в “ ξ_* –слое”. Однако не будучи уверенными в “количестве”, $\rho(x) \neq 0$, обратимся ко второму аспекту уравнения (28). А именно, равенство (28) может быть рассмотрено как тождество относительно произвольной функции $E(x)$, а в нашем случае – как определение напряженности по плотности тока $j = \text{const}$ и удельной проводимости $\sigma(x)$ по формуле (22):

$$\sigma(x) \equiv \sigma_* e^{\alpha[E(x)-E_*]}, \quad E(x) \geq E_*, \quad 0 < x < x_* \quad (29)$$

Таким образом, распределение $E(x)$ в “ ξ_* –слое” определим равенством (тождеством)

$$E(x) = j / \sigma(x) = (j / \sigma_*) e^{-\alpha[E(x)-E_*]}, \quad (30)$$

где, в принципе, $E(x)$ – любая, однако, поскольку речь идет о надкритичности напряжения $U - U''_{\text{кр}} > 0$, в правую часть (30) вместо $E(x)$ логично положить распределение поля к моменту достижения U значения $U''_{\text{кр}}$, то есть общее распределение (20), которое, ввиду возникающих математических сложностей, упростим с учетом $l - x \gg \delta$:

$$E(x) \cong (\Delta U / \delta) \cdot e^{-x/\delta} + j / \sigma. \quad (31)$$

Упростим также (29) и (30). Во-первых, вместо σ_* положим $\sigma_* = \sigma$ – низковольтное, так как к моменту $E = E_*$ таково значение σ фактически. Во-вторых, в (30) выделим множитель, $\exp(-\alpha E)$ разложим в ряд, ограничиваясь линейным приближением:

$$E(x) \cong \frac{j \cdot e^{\alpha E_*}}{\sigma} (1 - \alpha E).$$

С учетом (31) окончательно найдем

$$E(x) \cong A \cdot (B - e^{-x/\delta}), \quad 0 < x < x_*, \quad (32)$$

где введены обозначения

$$A \equiv \frac{\alpha \cdot j \cdot \Delta U}{\sigma \cdot \delta} \cdot e^{\alpha E_*}; \quad B \equiv \frac{1 - (j/\sigma) \cdot \alpha}{\alpha \cdot \Delta U / \delta}, \quad (33)$$

ΔU – текущее значение надкритичности напряжения, j – текущее значение плотности тока.

Из (32) находим плотность объемного заряда

$$\rho = \frac{\varepsilon A}{\delta} \cdot e^{-x/\delta} > 0, \quad 0 < x < x_*, \quad (34)$$

то есть в пределах слоя заряд положителен, а $E(x)$ – возрастающая функция, стремящаяся к предельному значению

$$E(x) \Big|_{x \rightarrow x_*} = E_* = A(B - e^{-x_*/\delta}). \quad (35)$$

Переходим к рассмотрению поля за пределами “ ξ_* –слоя” исходя из общей формулы (8), которая требует модификации в соответствии с рассматриваемой стадией процесса. Для этого необходимы замены:

$$U \rightarrow U_*, \quad l \rightarrow l - x_*, \quad x \rightarrow x - x_*, \quad (x_* < x < l),$$

где U_* – потенциал на границе “ ξ_* –слоя”, определяемый равенством

$$\int_U^{U_*} d\varphi = - \int_0^{x_*} E(x) dx = - \int_0^{x_*} A(B - l^{-x/\delta}) dx.$$

Вычисления приводят к

$$U_* = U - A \left[Bx_* - \delta(1 - l^{-x_*/\delta}) \right], \quad (36)$$

и согласно (8) при $x_* < x < l$

$$E(x) = \frac{U_* - j(l - x_*)/\sigma}{\delta \operatorname{sh}[(l - x_*)/\delta]} \cdot ch \frac{l - x}{\delta} + \frac{j}{\sigma}. \quad (37)$$

Таким образом, в пределах ($0 < x < x_*$) согласно (35) напряженность поля растет, а при ($x_* < x < l$) – происходит спад напряженности по формуле (37), что, по крайней мере, качественно объясняет наличие биполярных структур в приэлектродных областях. Что касается количественной стороны вопроса, то требуются дальнейшие исследования. Кроме того, из формулы (37) следует важный вывод о том, что при $x_* \rightarrow l$ и $x \rightarrow l$ $ch[(l - x)/\delta] \rightarrow ch 0 = 1$, а $sh[(l - x_*)/\delta] \rightarrow 0$, следовательно, имеет место очень быстрое стремление гиперболического синуса к нулю, а значит, напряженности E – к бесконечности.

Поскольку “ ξ_* –слой” предполагается более электропроводящим, чем среда за его пределами, то на его границе имеется скачок электропроводности, а следовательно, и напряженности. Из условия постоянства нормальной составляющей плотности тока на границе раздела следует, что, помимо объемного заряда в слое, его граница заряжена поверхностной плотностью γ согласно формуле

$$\gamma = j(\tau_2 - \tau_1) = \varepsilon j(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1 \sigma_2,$$

где σ_1 относится к “ ξ_* –слою”, а σ_2 – к жидкости за его пределами и при $\sigma_1 \gg \sigma_2$

$$\gamma \cong j \cdot \tau_2. \quad (38)$$

Вследствие наличия поверхностного заряда на границе “ ξ_* –слоя” она электрогидродинамически неустойчива. С учетом объемного заряда ρ в слое приходим к выводу о двух сценариях развития неустойчивости: по первому – весь слой придет в электроконвективное движение, вовлекая в него и окружающие слои жидкости, по второму – в результате появления на поверхности слоя гидродинамических возмущений (в виде неровностей, например, пиков или бугорков) с их вершины могут исходить затопленные заряженные струи, приводящие к струйным течениям, которые по мере увеличения внешнего напряжения приведут к окончательной фазе процесса в целом – электрическому пробую.

Таким образом, рассмотрены основные особенности объемной электризации слабопроводящего плоскопараллельного слоя жидкости в геометрически однородном поле плоского конденсатора.

Анализ проводился в тесной взаимосвязи с вольт-амперной характеристикой Никурадзе. Установлено, что процесс можно разбить на следующие стадии: низковольтная поляризация в отсутствие электрического тока ($I = 0$) и $0 < U < U_{кр}^0$, далее следует область соблюдения закона Ома при локальной электронейтральности жидкости ($\rho \equiv 0, j = \sigma \bar{E}$); при этом $U_{кр}^0 < U < U'_{кр}$. Следующий этап соответствует участку насыщения, когда $I = I_n = \text{const}$, а напряжение возрастает в пределах $U'_{кр} < U < U''_{кр}$. Этой стадии соответствует гетерозарядная электризация. При достижении следующего критического значения $U = U''_{кр}$ начинается окончательная стадия – гомозарядная высоковольтная электризация, быстрый рост тока, ЭГД-явления и в конечном итоге – пробой.

Установлены качественные внешние признаки ВАХ, по которым можно определить характер электризации, а именно: если у ВАХ наблюдается тенденция отклонения вниз от линейного, то происходит гетерозарядка, если вверх – гомозарядка, если ВАХ линейна – жидкость локально электронейтральна, соблюдается закон Ома.

Выдвинута гипотеза о локальном “электропробое” приэлектродного слоя в смысле значительного увеличения его электропроводности с ростом напряженности, и тем самым объясняется возникновение гомозарядов, а также появление биполярных структур в распределениях напряженности электрического поля в приэлектродных областях.

Предпринятое исследование проведено с единых позиций в рамках классических уравнений Максвелла, носит аналитический приближенный качественный характер, требует дальнейшего развития и уточнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. С. 319.
2. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электродиффузия и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. с. 320.
3. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электродиффузионные течения в жидких диэлектриках. Л.: Изд-во. ЛГУ, 1989. С. 174.
4. *Мицкевич П.К., Казацкая Л.С.* Исследования распределения потенциала в жидких диэлектриках методом эффекта Кэрра // Электронная обработка материалов. 1968. № 2. С.
5. *Taris P.P., Guiezonier P.* Phenomenes lies a la conductibilites des liquides isolante // I. Phys. Appl. 1964. № 6.
6. *Апфельбаум М.С., Полянский В.А.* Об образовании объемного заряда в слабопроводящих средах // Магнитная гидродинамика. 1982. № 1.
7. *Рычков Ю.М., Стишков Ю.К.* Напряженность электрического поля и объемный заряд в технических жидких диэлектриках // Коллоидный журнал. 1978. № 6.
8. *Никурадзе А.* Жидкие диэлектрики. М.-Л. ОНТИ, 1936.
9. *Felici N.I. D.C.* Conduction in liquid dielectrics. II // Direct current. 1971. Vol. 2. № 3, 4.
10. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков (Область сильных полей) М.- Л. ГИИТЛ, 1949.

Поступила 07.06.06

Summary

Complex analytical investigation of electrification processes on the basis of Maxwell's Electrodynamics and investigations of currents passing through the liquid are carried out. The main peculiarities of electrification and qualitative features of current-voltage characteristics which permit to determine the type of electrification are obtained. The main stages of the process of electrification are as follows: low voltage heteropolarization at $I = 0$, $0 < U < U_{кр}^0$, Ohm law region and local electrical neutrality of the liquid at $j = \sigma \bar{E}$ и $U_{кр}^0 < U < U'_{кр}$, saturation region and heterocharge high voltage polarization at $I = I_n = \text{const}$, $U'_{кр} < U < U''_{кр}$, prebreakdown stage of quick nonlinear increase of current at $U > U''_{кр}$, homocharge electrification, EHD-phenomena, breakdown.

РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ, ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ВОКРУГ СВОЕЙ ОСИ СИММЕТРИИ

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

1. Введение. Расчет равновесных форм вращающихся заряженных капель представляет интерес в изучении процессов в грозовых облаках, воронках смерчей и в других заряженных жидко-капельных системах естественного и искусственного происхождения [1–4]. Знание о равновесных формах капель в различных силовых полях необходимо для понимания физических закономерностей временной эволюции неустойчивых капель, механизмов реализации их неустойчивости и закономерностей распада при силовых воздействиях, а также для проведения аналитических асимптотических и численных расчетов нелинейных осцилляций подобных капель [4–7].

2. Постановка задачи. Пусть капля несжимаемой идеально проводящей жидкости с коэффициентом поверхностного натяжения σ , массовой плотностью ρ , несущая заряд Q , вращается с постоянной угловой скоростью Ω . Поставим цель в первом порядке малости по отношению амплитуды деформации исходной сферической формы капли, вызванной вращением, к радиусу R найти аналитическое выражение для равновесной формы капли в указанных условиях. Все рассмотрение проведем в неинерциальной системе отсчета, вращающейся вместе с каплей, начало координат которой совпадает с центром масс капли, а полярный угол θ отсчитывается от положительного направления оси вращения. Исходить будем из условия баланса давлений на свободной поверхности капли, как это делалось в подобных расчетах в [8–9]. Всю систему, состоящую из вращающейся капли вместе с окружающим ее электрическим полем, будем считать замкнутой.

В силу очевидной осевой симметрии равновесной поверхности вращающейся капли будем искать ее форму в виде разложения по полиномам Лежандра $P_n(\mu)$:

$$r(\theta) = R + \xi(\theta) = R + \sum_{n=0}^{\infty} A_n P_n(\mu) ; \quad (|\xi(\theta)|/R) \ll 1; \quad \mu \equiv \cos\theta, \quad (1)$$

полагая, что функция $\xi(\theta)$ описывает малую осесимметричную деформацию исходной сферической в отсутствие вращения формы капли.

В используемой модели несжимаемой жидкости изменение равновесной формы не должно приводить к изменению объема капли. Замкнутость системы позволяет утверждать, что центр масс капли при ее вращении вокруг оси симметрии, проходящей через центр масс, не будет изменять своего положения в пространстве. В итоге потребуем, чтобы форма равновесной поверхности капли удовлетворяла условиям неизменности объема и неподвижности центра масс:

$$\begin{aligned} \iiint_V dV &= 2\pi \int_{-1}^1 \int_0^{r(\theta)} r^2 \cdot dr d\mu = \frac{4}{3} \pi R^3 ; \\ \iiint_V \vec{r} dV &= \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_0^{r(\theta)} \vec{e}_r \cdot r^3 \cdot dr d\mu d\phi = 0 , \end{aligned}$$

которые позволяют найти ограничения снизу на спектр мод, принимающих участие в формировании равновесной формы свободной поверхности капли. Во втором из выписанных соотношений (в условии неподвижности центра масс капли) распишем орт радиальной переменной в виде разложения по ортам прямолинейной декартовой системы координат:

$$\vec{e}_r = \cos \theta \cdot \vec{e}_z + \sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot \vec{e}_x + \sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot \vec{e}_y,$$

и, принимая проекции всего интегрального соотношения на орты $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$, получим три интегральных соотношения, из которых первых два (содержащих $\sin \varphi$ и $\cos \varphi$) будут равны тождественно нулю, а третье примет вид

$$\iiint_V \vec{r} dV = 2\pi \cdot \vec{e}_z \cdot \int_{-1}^1 \int_0^{r(\theta)} \mu \cdot r^3 \cdot d\mu \cdot dr = 0.$$

Подставив в эти условия разложение (1) для $r(\theta)$ и ограничившись учетом слагаемых первого порядка малости $\sim |\xi(\theta)|/R$, придем к соотношениям:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \int_{-1}^1 P_n(\mu) d\mu &= 0; \\ \sum_{n=0}^{\infty} A_n \int_{-1}^1 P_n(\mu) \cdot \mu \cdot d\mu &= 0. \end{aligned}$$

Из первого выписанного соотношения из-за ортогональности полиномов Лежандра следует, что амплитуды $A_0 = 0$. Из второго интегрального соотношения ввиду $\mu \equiv P_1(\mu)$ и ортогональности полиномов Лежандра следует: $A_1 = 0$. В итоге в выражении (1) для равновесной поверхности капли $r(\theta)$ суммирование начинается с индекса $n = 2$:

$$r(\theta) = R + \xi(\theta) = R + \sum_{n=2}^{\infty} A_n \cdot P_n(\mu). \quad (2)$$

3. Сравнение порядков малости величины давления центробежных сил и амплитуды деформации свободной поверхности. В условиях равновесия на свободной поверхности капли выполняется условие баланса давлений:

$$p - p_{\text{атм}} + p_{\Omega} + p_Q = p_{\sigma}, \quad (3)$$

которое и определяет форму равновесной поверхности (форму капли). В (3) p – давление жидкости внутри капли; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление; p_{Ω} – давление центробежных сил; p_Q – давление электростатического поля собственного заряда капли; p_{σ} – давление сил поверхностного натяжения.

В отсутствие вращения все действующие на каплю силы обладают центральной симметрией и равновесная форма капли является сферической. Вращение капли относительно оси, проходящей через центр масс, приводит к появлению давления осесимметричных центробежных сил p_{Ω} на поверхность капли и к искажению ее сферической формы, которая из центрально симметричной становится осесимметричной. Примем, что угловая скорость вращения невелика и давление центробежных сил по сравнению с давлением сил поверхностного натяжения под невозмущенной сферической поверхностью капли (которое в естественных для решаемой задачи безразмерных переменных, когда $R = \rho = \sigma = 1$, определяет масштаб измерения давления) мало. Тогда амплитуда деформации капли под действием сил центробежного давления должна иметь такой же порядок малости, то есть

$$|\xi| \sim p_{\Omega}.$$

В самом деле, изменение потенциальной энергии ΔW капли при малой деформации ее начальной сферической формы пропорционально квадрату амплитуды деформации (см., например, [10–11]):

$$\Delta W \sim |\xi|^2. \quad (4)$$

С другой стороны, изменение потенциальной энергии можно представить как работу сил давления по деформированию капли в виде интеграла:

$$\Delta W = \int_0^{\xi(\theta)} (p - p_{\text{атм}} + p_{\Omega} + p_Q - p_{\sigma}) \cdot S(\xi) \cdot d\xi. \quad (5)$$

Здесь $S(\xi)$ – площадь поверхности деформированной капли.

Представим входящие в это выражение давления в виде сумм давлений на поверхность невозмущенной (не вращающейся) капли, которые обозначим верхним индексом “0”, и поправок, возникших при наличии вращения:

$$p \approx p^{(0)} + p^{(1)}; \quad p_\Omega \approx p_\Omega^{(1)}; \quad p_Q \approx p_Q^{(0)} + p_Q^{(1)}; \quad p_\sigma \approx p_\sigma^{(0)} + p_\sigma^{(1)}. \quad (6)$$

Учтем также, что изменение площади поверхности капли при малой деформации $\xi(\theta)$ согласно [10–11] пропорционально квадрату амплитуды деформации:

$$\Delta S \equiv S - S^{(0)} \equiv S - 4\pi R^2 \sim |\xi|^2. \quad (7)$$

Подставив (6), (7) в (5), в первом порядке малости получим

$$\Delta W = 4\pi R^2 \int_0^{\xi(\theta)} (p^{(1)} + p_\Omega^{(1)} + p_Q^{(1)} - p_\sigma^{(1)}) \cdot d\xi, \quad (8)$$

где учтено, что

$$p_\Omega^{(0)} \equiv 0; \quad p^{(0)} - p_{\text{атм}} + p_Q^{(0)} - p_\sigma^{(0)} \equiv 0.$$

Сравнивая (8) с (4), несложно убедиться, что

$$(p^{(1)} + p_\Omega^{(1)} + p_Q^{(1)} - p_\sigma^{(1)}) \sim \xi. \quad (9)$$

Полученная оценка означает, что деформация свободной поверхности капли под действием центробежного давления имеет тот же порядок величины, что и само давление:

$$\xi \sim p_\Omega^{(1)},$$

поскольку остальные величины в (9) – $p^{(1)}$, $p_Q^{(1)}$, $p_\sigma^{(1)}$ – пропорциональны величине деформации поверхности [11].

В итоге эти выражения можно записать в виде асимптотических выражений:

$$\begin{aligned} p &= p^{(0)} + p^{(1)} + O(\xi^2); & p_\Omega &= p_\Omega^{(1)} + O(\xi^2); \\ p_Q &= p_Q^{(0)} + p_Q^{(1)} + O(\xi^2); & p_\sigma &= p_\sigma^{(0)} + p_\sigma^{(1)} + O(\xi^2). \end{aligned} \quad (10)$$

4. Определение компонент давлений различных порядков малости на поверхности капли. Подставив разложения (10) в уравнение баланса давлений (3) и собрав вместе слагаемые одного порядка малости, потребуем выполнения баланса давлений в каждом из порядков отдельно. Нулевой порядок малости определит баланс давлений на свободной поверхности заряженной сферической капли в отсутствие вращения. Баланс давлений первого порядка малости позволит рассчитать амплитуды A_n в выражении (2).

Получим отдельно для каждого из входящих в (3) давлений явные выражения в виде суперпозиции компонент нулевого и первого порядков малости.

4а. Давление сил поверхностного натяжения определяется через орту нормали \vec{n} к поверхности (1) по известным формулам:

$$r = r(\theta): \quad p_\sigma = \sigma \cdot \text{div} \vec{n}; \quad \vec{n} = \frac{\nabla(r - r(\theta))}{|\nabla(r - r(\theta))|}.$$

Подставляя в эти формулы разложение (2) и ограничиваясь слагаемыми первого порядка малости, получаем выражение для орты нормали к поверхности (2)

$$r = r(\theta): \quad \vec{n} = \vec{e}_r - \vec{e}_\theta \frac{1}{R} \frac{\partial \xi(\theta)}{\partial \theta}$$

и для компонент давления сил поверхностного натяжения

$$\begin{aligned} p_\sigma &\approx p_\sigma^{(0)} + p_\sigma^{(1)} \equiv \sigma \cdot \text{div} \left(\vec{e}_r - \vec{e}_\theta \frac{1}{R} \frac{\partial \xi(\theta)}{\partial \theta} \right)_{R+\xi(\theta)} \equiv \\ &\equiv \sigma \cdot \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2) - \frac{1}{r \cdot \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \xi(\theta)}{\partial \theta}) \right]_{R+\xi(\theta)} \equiv \\ &\equiv \sigma \cdot \left[\frac{2}{R + \xi(\theta)} - \frac{1}{[R + \xi(\theta)] \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \xi(\theta)}{\partial \theta}) \right] \equiv \\ &\equiv \frac{2\sigma}{R} - \frac{\sigma}{R} \left[\frac{2}{R} - \frac{1}{R \cdot \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \xi(\theta)}{\partial \theta}) \right] \cdot \xi(\theta), \end{aligned}$$

или

$$p_{\sigma}^{(0)} = \frac{2\sigma}{R}; \quad p_{\sigma}^{(1)} = \frac{\sigma}{R^2} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)(n+2) \cdot A_n \cdot P_n(\mu). \quad (11)$$

4б. Давление, вызванное вращением капли вокруг своей оси, как уже отмечалось ранее, имеет первый порядок малости по ξ и определяется на невозмущенной сферической поверхности капли (поскольку поправка, вызванная деформацией свободной поверхности капли, будет иметь более высокий порядок малости) выражением [12]:

$$p_{\Omega} = \int_0^{R \sin \theta} \rho \Omega^2 x dx \equiv \frac{1}{2} \rho \Omega^2 R^2 \cdot \sin^2 \theta \equiv \frac{1}{3} \rho \Omega^2 R^2 \cdot (P_0(\mu) - P_2(\mu)). \quad (12)$$

4с. Давление электрического поля собственного заряда на равновесную поверхность капли выражается через потенциал электрического поля φ :

$$r = r(\theta): \quad p_Q = \frac{1}{8\pi} E^2 = \frac{1}{8\pi} (\nabla \varphi)^2. \quad (13)$$

Чтобы получить для него разложение типа (10), необходимо решить краевую задачу для электростатического потенциала φ , состоящую из уравнения Лапласа

$$\Delta \varphi = 0,$$

условия убывания решения на бесконечности и условия эквипотенциальности поверхности капли

$$r \rightarrow \infty: \quad \varphi \rightarrow 0; \quad r = r(\theta): \quad \varphi = \varphi_S,$$

а также и условия постоянства полного заряда капли Q

$$r = r(\theta):$$

$$2\pi \int_{-1}^1 \frac{(\vec{n} \cdot \nabla \varphi)}{(\vec{e}_r \cdot \vec{n})} \cdot r^2 d\mu = -4\pi Q,$$

где φ_S – потенциал поверхности капли.

Подставляя в сформулированную краевую задачу для нахождения потенциала φ разложение:

$$\varphi = \varphi^{(0)} + \varphi^{(1)} + O(\xi^2), \quad (14)$$

получаем краевые задачи для определения каждой из составляющих φ .

Задача нулевого порядка малости имеет вид

$$\Delta \varphi^{(0)} = 0;$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \varphi^{(0)} \rightarrow 0; \quad r = R: \quad \varphi^{(0)} = \varphi_S^{(0)};$$

$$r = R: \quad \int_{-1}^1 \frac{d\varphi^{(0)}}{dr} R^2 d\mu = -2Q. \quad (15)$$

Задача первого порядка малости запишется в виде

$$\Delta \varphi^{(1)}(\vec{r}) = 0;$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \varphi^{(1)}(\vec{r}) \rightarrow 0; \quad r = R: \quad \varphi^{(1)}(\vec{r}) + R \frac{\partial \varphi^{(0)}(\vec{r})}{\partial r} \cdot \xi(\theta) = \varphi_S^{(1)};$$

$$r = R: \quad \int_{-1}^1 \left[\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial r} + \left(2 \frac{\partial \varphi^{(0)}}{\partial r} + R \frac{\partial^2 \varphi^{(0)}}{\partial r^2} \right) \xi(\theta) \right] R^2 d\mu = 0. \quad (16)$$

Согласно (15)–(16) величины $\varphi^{(0)}(\vec{r})$ и $\varphi^{(1)}(\vec{r})$ являются исчезающими на бесконечности решениям уравнений Лапласа, и, следовательно, выражения для них можно записать в виде

$$\varphi^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cdot r^{-(n+1)} P_n(\mu); \quad \varphi^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} D_n \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu). \quad (17)$$

Постоянные коэффициенты B_n и D_n в разложениях (17) определяются из граничных условий краевых задач (15)–(16).

В силу центральной симметрии задачи нулевого порядка, описывающей равновесное состояние не вращающейся не деформированной сферической капли, потенциал $\varphi^{(0)}(\vec{r})$ может быть функцией только радиальной координаты r . Следовательно, в разложении (17) только коэффициент

B_0 отличен от нуля. Из условия эквипотенциальности нулевого порядка (15) находим $B_0 = \varphi_S^{(0)} \cdot R$. Выражение для потенциала нулевого порядка примет вид $\varphi^{(0)}(\vec{r}) = \varphi_S^{(0)} R/r$.

Условие постоянства заряда капли (15) позволяет определить потенциал поверхности $\varphi_S^{(0)} = Q/R$ и записать выражение для компоненты потенциала нулевого порядка в окончательном виде:

$$\varphi^{(0)}(\vec{r}) = \frac{Q}{r}. \quad (18)$$

Подставляя решение (18), разложения (2) и (17) для функций $\xi(\theta)$ и $\varphi^{(1)}(\vec{r})$ в условие эквипотенциальности поверхности капли, записанное для первого порядка малости (16), получаем:

$$\sum_{n=0}^{\infty} D_n \cdot R^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu) - \frac{Q}{R} \sum_{n=2}^{\infty} A_n \cdot P_n(\mu) = \varphi_S^{(1)}.$$

Учитывая свойство ортогональности полиномов Лежандра, для коэффициентов D_n находим

$$D_0 = \varphi_S^{(1)} R; \quad D_1 = 0; \quad D_n = \frac{Q}{R} \cdot A_n \cdot R^{(n+1)} \quad (\forall n \geq 2)$$

В итоге для потенциала $\varphi^{(1)}(\vec{r})$ получим

$$\varphi^{(1)} = \varphi_S^{(1)} \frac{R}{r} + \frac{Q}{R} \sum_{n=2}^{\infty} A_n \left(\frac{R}{r}\right)^{(n+1)} P_n(\mu).$$

Появление потенциала поверхности $\varphi_S^{(1)}$ определяется из условия постоянства заряда капли, записанного для первого порядка малости (16), которое после подстановки в него (18) для $\varphi^{(0)}(\vec{r})$ существенно упрощается:

$$r = R: \int_{-1}^1 \frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial r} R^2 d\mu = 0.$$

В результате несложно получить $\varphi_S^{(1)} = 0$ и записать выражение для компоненты потенциала первого порядка в окончательном виде:

$$\varphi^{(1)} = \frac{Q}{R} \sum_{n=2}^{\infty} A_n \left(\frac{R}{r}\right)^{(n+1)} P_n(\mu). \quad (19)$$

Давление электростатического поля (13) с учетом (14) и выражения (2) принимает вид

$$r = R: p_Q \approx p_Q^{(0)} + p_Q^{(1)} = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{d\varphi^{(0)}}{dr} \right)^2 + \frac{1}{4\pi} \left[\frac{d\varphi^{(0)}}{dr} \left(R \xi(\theta) \frac{d^2 \varphi^{(0)}}{dr^2} + \frac{d\varphi^{(1)}}{dr} \right) \right].$$

Воспользовавшись решениями (18) и (19), для искоемых компонент давления электрического поля получим следующие выражения:

$$p_Q^{(0)} = \frac{Q^2}{8\pi R^4}; \quad p_Q^{(1)} = \frac{Q^2}{4\pi R^4} \sum_{n=2}^{\infty} A_n \cdot (n-1) \cdot P_n(\mu). \quad (20)$$

5. Расчет равновесной формы капли из баланса давлений. Коэффициенты A_n в формуле для формы равновесной поверхности (2) вычислим, подставляя полученные выражения для компонент давлений (11), (12), (20) в условие баланса давлений (3), приравнивая слагаемые одинакового порядка малости и используя ортогональность полиномов Лежандра.

В нулевом порядке получим равенство, описывающее баланс давлений на поверхности заряженной сферической капли в отсутствие вращения и позволяющее определить равновесное давление внутри капли:

$$p^{(0)} = \frac{2\sigma}{R} - \frac{Q^2}{8\pi R^4} + p_{am}.$$

Баланс давлений на поверхности капли, записанный в первом порядке малости, имеет вид

$$p_{\sigma}^{(1)} = p^{(1)} + p_Q^{(1)} + p_{\Omega}.$$

После подстановки выражений (11), (12) и (20) получим:

$$-\frac{\sigma}{R} \sum_n (2 - n(n+1)) A_n \cdot P_n(\mu) = p^{(1)} \cdot P_0(\mu) + \frac{Q^2}{4\pi R^4} \sum_{n=2}^{\infty} A_n (n-1) \cdot P_n(\mu) + \\ + \frac{5}{6} \rho \Omega^2 \cdot R^2 \cdot P_0(\mu) - \frac{1}{3} \rho \Omega^2 \cdot R^2 \cdot P_2(\mu).$$

Собирая слагаемые при полиномах Лежандра одинакового порядка и приравнивая каждую из таких сумм нулю в силу ортогональности функций $P_n(\mu)$, получаем при $n = 0$ поправку к давлению внутри капли, возникающую вследствие вращения,

$$p^{(1)} = -5\rho \cdot \Omega^2 \cdot R^2 / 6,$$

а при $n \geq 2$ – коэффициенты A_n в разложении (3):

$$A_2 = -\frac{4\pi}{3} \frac{\rho \Omega^2 R^6}{(16\sigma R^3 \pi - Q^2)}; \quad A_n = 0 \quad (\forall n > 2).$$

Согласно полученным соотношениям первый порядок малости имеет лишь коэффициент при полиноме Лежандра $P_2(\mu)$, в то время как коэффициенты при всех остальных полиномах равны 0. В результате равновесная форма поверхности капли запишется в виде

$$r(\theta) \approx R \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\rho \Omega^2 R^6}{(16\sigma R^3 \pi - Q^2)} P_2(\mu) \right). \quad (21)$$

Из сравнения выражения (21) с разложением в ряд по эксцентриситету e уравнения сфероидальной поверхности, вписанного в сферических координатах

$$r_{sph} = R(1 + e^2 P_2(\mu)/3) + O(e^4)$$

следует, что равновесную форму поверхности заряженной капли, вращающейся вокруг своей оси с постоянной угловой скоростью Ω , можно считать сплюснутым сфероидом с точностью до слагаемых $\sim e^2$, эксцентриситет которого связан с зарядом капли и скоростью вращения соотношением

$$e^2 = \frac{\rho \Omega^2 R^3}{4\sigma(1-W)}, \quad (22)$$

где $W \equiv Q^2/16\pi\sigma R^3$ – параметр Рэлея, характеризующий устойчивость поверхности капли по отношению к заряду (критическое значение параметра $W=1$).

Из соотношения (22) видно, что увеличение скорости вращения капли и заряда приводит к росту эксцентриситета, то есть к увеличению сфероидальной деформации равновесной поверхности капли. Область применимости полученного выражения определяется условием

$$e^2 \equiv \frac{\rho \Omega^2 R^3}{4\sigma(1-W)} \ll 1. \quad (23)$$

Соотношение (23) определяет ограничение на величины угловой скорости вращения, заряд и радиус капли, при которых форму заряженной вращающейся капли можно считать близкой к сплюснутому сфероиду. Поскольку в жидко-капельных аэродисперсных системах радиусы капель, как правило, не превышают десятки микрометров, то угловые скорости вращения, при которых условие (23) выполняется, могут достигать тысячи оборотов в секунду при любых достижимых в заряженных облаках естественного происхождения зарядах капли [13].

Из проведенных исследований закономерностей реализации неустойчивости свободной поверхности капли в отсутствие вращения по отношению к собственному заряду [14–15] известно, что ее начальная стадия связана с деформацией изначально сферической капли к фигуре, близкой к

вытянутому сфероиду. В ситуации вращающейся заряженной капли можно ожидать, что развитие неустойчивости будет связано с деформацией её поверхности к трехосному сфероиду по схеме, описанной в [16–17].

6. Заключение. Равновесную форму заряженной вращающейся капли в широком диапазоне угловых скоростей и зарядов капли можно аппроксимировать сфероидом, сплюснутым вдоль оси вращения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №06-01-00066-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А.И., Григорьев О.А. О влиянии вращения и электрического заряда на устойчивость сферической капсулы // Электронная обработка материалов. 1991. № 3. С. 41–44.
2. Григорьев А.И., Синкевич О.А. О природе электрических явлений в воронке смерча // ЖТФ. 1986. Т.56. Вып.10. С.1985–1987.
3. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. The possible physical mechanism of initiation and growth of lightning // Physica Scripta. 1996. V.54. P.660–666.
4. Brown R.A., Scriven L.E. The shape and stability of rotating liquid drop // Proc. R. Soc., London, 1980. V.A371. P.331–357.
5. Natarajan R., Brown R.A. Third-order resonance effects and the nonlinear stability of drops oscillations // J. Fluid Mech. 1987. V.183. P.95–121.
6. Natarajan R., Brown R.A. The role of three-dimensional shapes in the break-up charged drops // Proc. R. Soc. London, 1987. V.A410. P.209–227.
7. Trinch E., Wang T.G. Large amplitude free and driven drop-shape oscillations: experimental observations // J. Fluid Mech. 1982. V.122. P.315–338.
8. Brazier-Smith P.R. Stability and shape of isolated and pairs of water drops in an electric field // Phys. Fluids. 1971. V.14. № 1. P. 1–6.
9. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И. Равновесная форма заряженной капли в электрическом и гравитационном полях // ЖТФ. 1989. Т.59. Вып.6. С. 27–34.
10. Стретт Дж. В. (Лорд Рэлей). Теория звука. Т.2. М: Гостехтеориздат. 1955. 475 с.
11. Hendrics C.D., Schneider J.M. Stability of conducting masses charged with electricity // J. Amer. Phys. 1963. V.1. №6. P.450–453.
12. Анпель П. Фигуры равновесия вращающейся жидкости. Л.-М.: Главная редакция общетехнической литературы. 1936. 375 с.
13. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 647 с.
14. Григорьев А.И. О механизме неустойчивости заряженной проводящей капли // ЖТФ. 1985. Вып.7. С.1272–1278.
15. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
16. Григорьев А.И., Фирстов А.А. Критические условия неустойчивости заряженной капли, имеющей форму сплюснутого сpheroида // Электронная обработка материалов. 1992. № 6. С. 20–23.
17. Щукин С.И., Григорьев А.И. Устойчивость заряженной капли, имеющей форму трехосного эллипсоида // ЖТФ. 1998. Т.68. Вып.11. С. 48–51.

Поступила 12.04.06

Summary

On the principle of pressure balance on free surface of liquids the equilibrium form of a charged drops rotating about own axis of symmetry is analytically calculated. The calculated drops form is oblate spheroid.

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия
*Ивановский институт ГПС МЧС России
пр. Строителей, 33, г. Иваново, 153011, Россия*

***Ивановский государственный энергетический университет,
ул. Рабфаковская, 34, г. Иваново, 153003, Россия*

****Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Фридриха Энгельса, 7, г. Иваново, 153000*

Проблеме повышения точности размерной электрохимической обработки (ЭХРО) металлов в растворах электролитов отведено большое количество исследований [1–9], где, в частности, рассматривается применение для ЭХРО импульсных токов. Однако до настоящего времени исследовались преимущественно процессы анодного формообразования с применением сравнительно низкочастотных (длительностью не менее 10^{-4} с) импульсов тока. Вместе с тем анализ явления переноса заряженных частиц (далее в тексте частиц) в неоднородных высокочастотных электрических полях показал, что движение частиц в таких условиях принципиально отличается от их движения в постоянном поле. Указанное отличие можно описать при помощи введения дополнительной квазиэлектрической силы [10–15]. А именно, на частицу в переменном высокочастотном электрическом поле вида $E(r, t) = E(r)\sin\omega t$ действует стационарная сила [10, 11]:

$$F(r) = -\frac{q^2}{4m\omega^2} \nabla E^2(r), \quad (1)$$

где q – заряд частицы; m – масса частицы; $E(r)$ – амплитудное значение напряженности электрического поля в данной точке; ω – циклическая частота.

При движении частицы в вязкой среде, когда сила сопротивления пропорциональна скорости частицы ($F = -m\nu v$), уравнение (1) приобретает вид [12]:

$$F(r) = -\frac{q^2}{4m(\omega^2 + \nu^2)} \nabla E^2(r) \quad (2)$$

где ν – эффективная частота соударения частиц (параметр, связанный с вязкостью среды). При решении уравнения (2) предполагали, что под действием осциллирующего поля частица совершает только колебательное движение. Если допустить, что частица совершает и колебательное, и поступательное движения, то вместо уравнения (2) получим уравнение (3) [13]:

$$F(r) = -\frac{q^2}{4m(\omega^2 + \nu^2)} \left(1 + \frac{(\omega^2 - \nu^2)}{(\omega^2 + \nu^2)} \beta \right) \nabla E^2(r), \quad (3)$$

где $\beta = \frac{\omega}{2\pi\nu} \left[1 - \exp\left(-2\pi \frac{\nu}{\omega}\right) \right]$.

Согласно ЭХРО это означает, что проведение процесса формообразования металлов в растворах электролитов с определенной вязкостью при использовании высокочастотных электрических импульсов анодного тока или при их наложении на постоянный ток (то есть также в нестационарном поле) должно изменять характер движения и анионов, и катионов. Перенос ионов определяется конфигурацией поля в межэлектродном промежутке, что в свою очередь определяет локализацию процесса ЭХРО.

Цель работы – экспериментальная проверка влияния импульсного высокочастотного электрического тока на процесс анодного растворения никеля.

Методика эксперимента

Для реализации поставленной задачи был разработан источник, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Для формирования импульсов в качестве электронного ключа использовали транзистор КТ827А (6). Управление транзистором осуществляли через конденсатор 11 развязки прямоугольными импульсами с помощью генератора 12 с частотой следования импульсов 0–200 кГц. Для получения импульсов нужной формы экспериментально подбирали величины сопротивления 10 и конденсатора 11, обеспечивающие, устойчивую работу транзистора 6 при работе источника на нагрузку. При настройке источника в качестве нагрузки применяли омическое сопротивление 8. Режим работы источника наблюдали по осциллограммам, полученным фотографированием экрана двухлучевого осциллографа С-55 13 и оцифровкой фотографий в программе "GrafulaII". Анализ осциллограмм показал, что прямоугольные импульсы без искажения формируются в пределах частот 150–30000 Гц. Амплитуда импульсов напряжения составляла 10 В при амплитуде импульсов тока 1 А. На более высоких частотах наблюдалось влияние переходных процессов на форму импульсов напряжения и тока. При исследовании влияния импульсного тока на анодное формообразование вместо омического сопротивления 8 подключали специально разработанную электрохимическую ячейку, схема которой дана на рис. 2. В подставке 2 фиксировали предварительно обезжиренный рабочий электрод (РЭ) 3. В качестве рабочего электрода использовали никелевую фольгу толщиной ~ 100 мкм и размером 1,5×2 см. Электрод-инструмент (ЭИ) представлял собой иглу диаметром 1,5 мм, направленную в торец РЭ. После заполнения рабочей зоны электролитом (1 М водный раствор NaNO_3) на электроды подавали униполярное импульсное напряжение фиксированной частоты. Процесс проводили в течение 1 минуты, затем выключали источник питания и винтом 5 доводили зазор между ЭИ и РЭ до первоначального значения (0,5 мм), после чего возобновляли процесс ЭХРО. Продолжительность эксперимента составляла 15 минут. В процессе ЭХРО фиксировали осциллограммы тока и напряжения. Рабочий электрод взвешивали до и после проведения опыта. Эффективность съема массы определяли отношением убыли массы электрода к прошедшему через ячейку количеству электричества. Формирующийся в процессе анодного растворения профиль электрода охарактеризовали параметром формы, рассчитанным по формуле $k = a/b$ (рис. 3). Величина k связана с углом наклона стенки формирующейся в процессе анодного растворения полости и может характеризовать точность электрохимического формообразования.

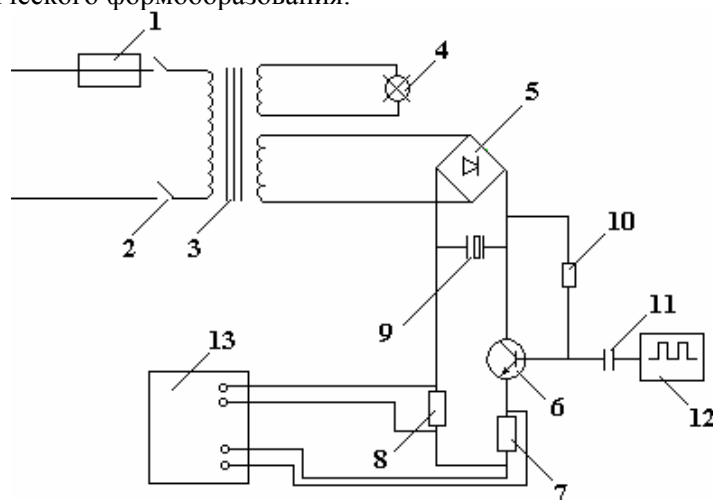


Рис. 1. Принципиальная схема импульсного источника: 1 – предохранитель; 2 – ключ; 3 – трансформатор; 4 – индикаторная лампочка; 5 – диодный мостик; 6 – транзистор; 7 – добавочное сопротивление ($R=0,1$ Ом); 8 – нагрузка; 9 – накопительный конденсатор (15000 мкФ); 10 – сопротивление смещения ($R=1-5$ кОм); 11 – разделительный конденсатор (4 мкФ); 12 – генератор импульсов ГЗ-36А; 13 – осциллограф

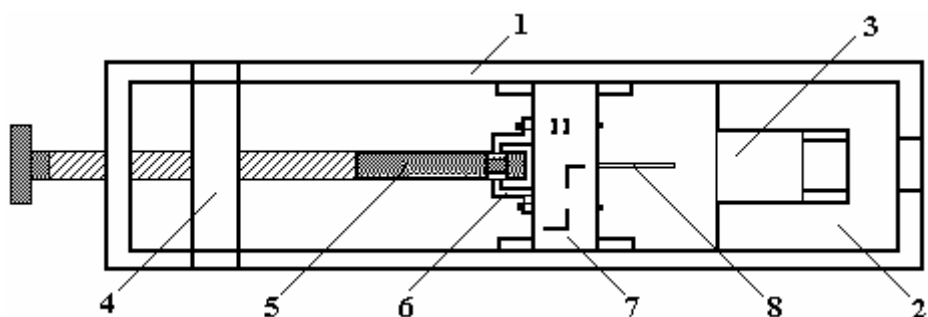


Рис. 2. Ячейка для исследования процесса анодного растворения металлов: 1 – корпус ванны; 2 – подставка для рабочего электрода (анода); 3 – РЭ; 4 – направляющая перегородка с резьбовым отверстием; 5 – винт перемещения подвижной перегородки с ЭИ; 6 – крепежная скоба; 7 – подвижная перегородка с ЭИ; 8 – ЭИ

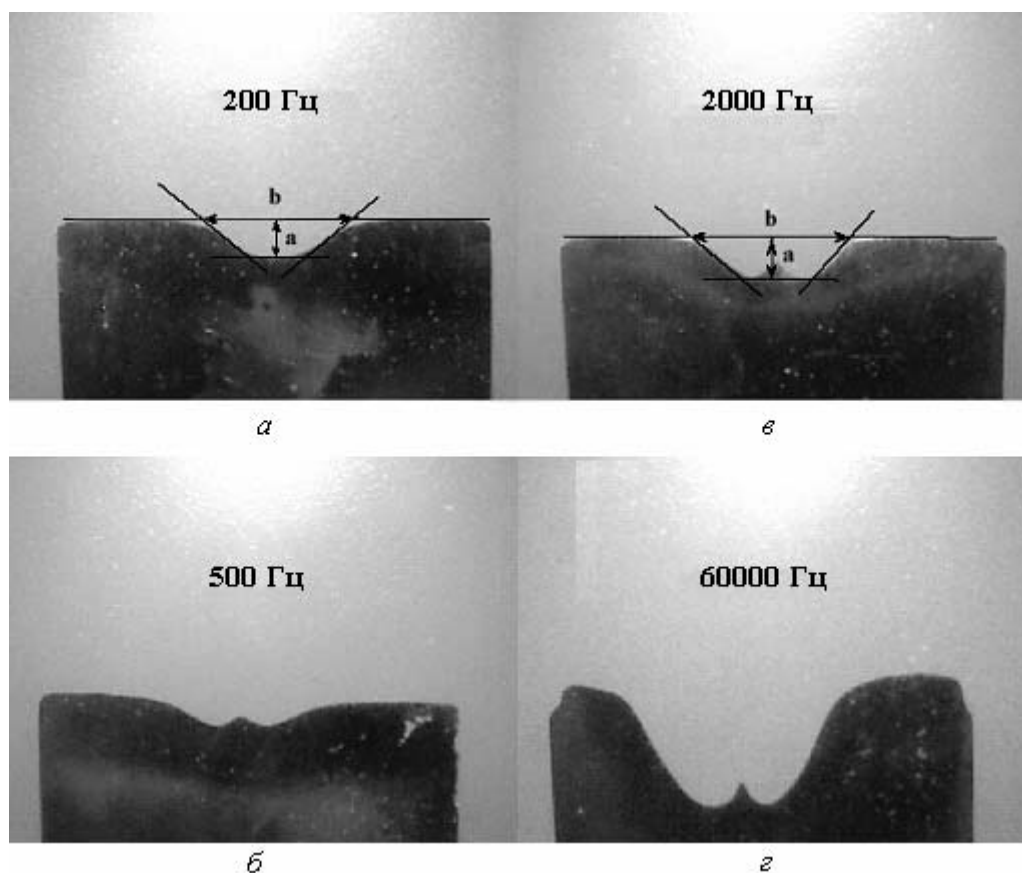


Рис. 3. Анодные профили после ЭХРО с различной частотой следования импульсов

Результаты и обсуждение

Изменение точности анодного формообразования по мере увеличения частоты следования импульсов наглядно видно из сопоставления фотографий анодных профилей, полученных при разных частотах (рис. 3). Характеризуя результаты анодного растворения параметром k (рис. 3,а), получили зависимость $k(f)$, представленную на рис. 4.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 4, точность электрохимического формообразования линейно увеличивается с логарифмом частоты в диапазоне от 500 до 60000 Гц. При дальнейшем увеличении частоты параметр формы достигает некоторого предельного значения. При частотах выше 100 кГц наблюдается уменьшение величины k . Одновременно с этим наблюдается существенное влияние частоты следования импульсов на скорость растворения. А именно, удельная скорость растворения никеля возрастает почти в 2 раза при увеличении частоты от 2000 до 20000 Гц (рис. 5). Доказательство последнего следует из совместного анализа осциллограмм протекающего тока (рис. 6) и результатов гравиметрии РЭ. Интегрирование осциллограмм тока за одинаковое время эксперимента показало, что величина среднего тока, про-

текающего через ячейку, не зависит от его частоты. Рассчитанная при этом эффективность съема массы РЭ (рис. 5) позволяет сделать вывод о значительном увеличении величины анодного выхода по току с ростом частоты.

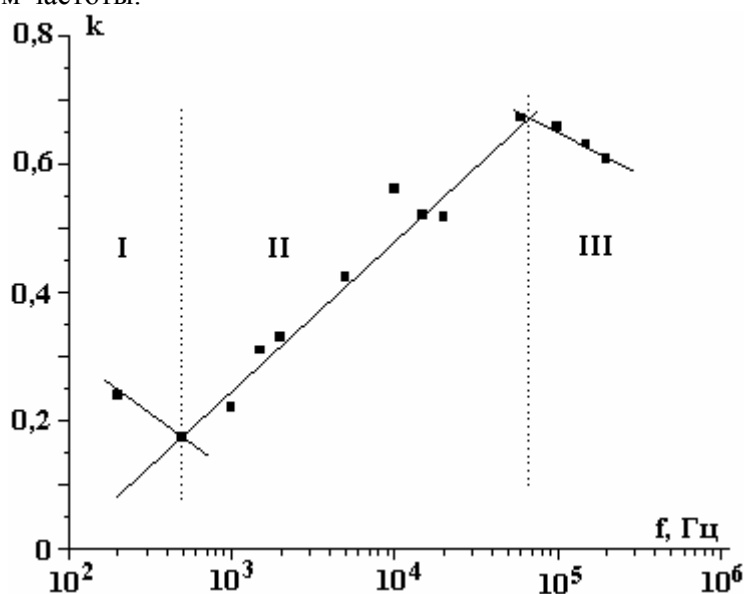


Рис. 4. Влияние частоты следования импульсов на величину коэффициента формы рабочего электрода после ЭХРО

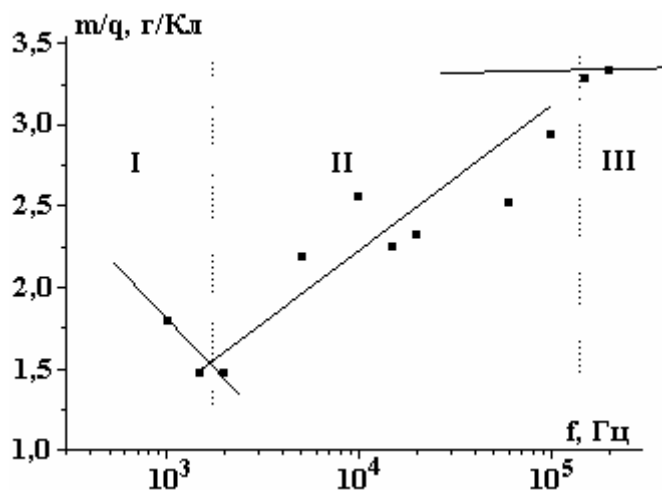


Рис. 5. Влияние частоты следования импульсов на эффективность съема массы при ЭХРО

Сопоставляя зависимости, приведенные на рис. 4 и 5, можно констатировать одинаковый характер изменения параметра формы k и эффективности съема массы m/q от частоты следования импульсов. Как и для зависимости параметра k , эффективность съема массы РЭ возрастает пропорционально логарифму частоты в широком диапазоне частот (рис. 5). На частотах более 100000 Гц (участок 3) эффективность съема массы, как и коэффициент формы, слабо зависит от частоты. При аппроксимации линейного участка экспериментальных данных к нулевому значению частоты (рис. 4, 5) получена отрицательная величина как коэффициента формы, так и удельной скорости растворения никеля. Данный факт указывает на существенное отличие процесса анодного растворения никеля в условиях импульсной поляризации от соответствующего процесса при постоянном токе. Поэтому кажется закономерным наличие участка 1 при зависимостях параметров ЭХРО от частоты при малых (менее 500–1000 Гц) частотах. В этой области частот коэффициент формы и удельная скорость растворения никеля имеют тенденцию к уменьшению при увеличении частоты (рис. 4, 5).

Обнаруженные закономерности хорошо согласуются с данными, полученными ранее [6, 7]. Параметры импульсного тока (длительность импульса), обеспечивающие максимальную

точность формообразования, рекомендованные, в частности, в работе [7] для промышленного применения, близки к длительности импульса, при котором нами был обнаружен максимальный параметр формы k . Выявленные закономерности можно объяснить влиянием квазиэлектрической силы на характер движения частиц в межэлектродном пространстве.

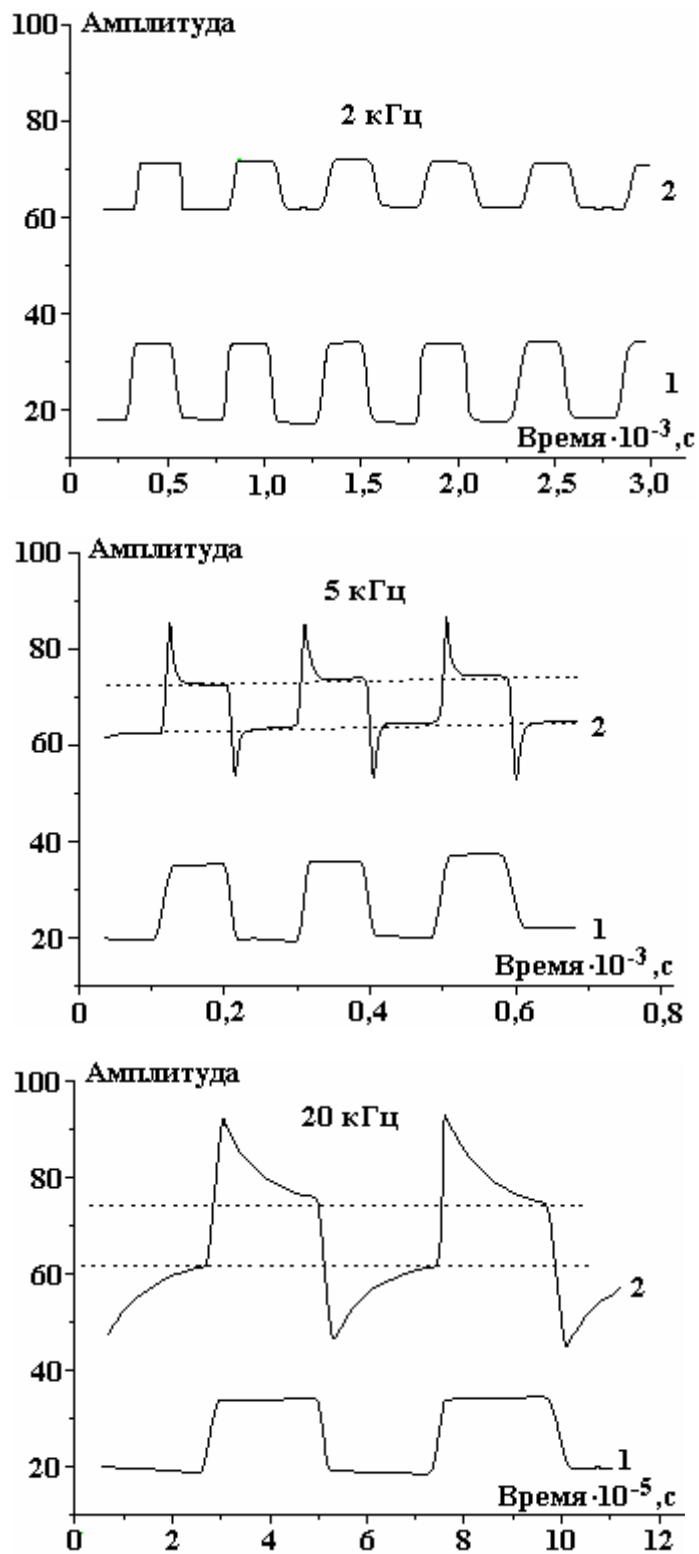


Рис. 6. Осциллограммы тока и напряжения, снятые при ЭХРО: 1 – напряжение; 2 – ток

Действительно, в процессе анодного формообразования в «идеальном» режиме, когда образующаяся в процессе растворения полость практически повторяет форму ЭИ, в межэлектродном промежутке на острых краях и углах РЭ и ЭИ должны появиться области сильного (3) и

слабого (4) полей (рис. 7,а). Эффективный транспорт ионов в сильном поле, обуславливающий стравливание металла вблизи области 3 и замедление процесса растворения металла вблизи области 4, приводит к сглаживанию профиля РЭ (рис. 7,б). Квазиэлектрическая сила $F(r) = -\lambda \nabla E^2(r)$ выталкивает заряженные частицы из областей сильного поля в области слабого поля. Увеличение транспорта ионов в область слабого поля обеспечивает интенсификацию процесса растворения металла в зоне (4), приводя к повышению точности обработки. Ускорение растворения металла в случае дополнительного подвода ионов (в первую очередь анионов) объясняется рамками классической модели анодно-анионной активации [2]. Подвод анионов к границе металл-раствор приводит к образованию на поверхности металла комплексов металл-анион с частичным переносом заряда; наложение анодного потенциала стимулирует процесс переноса комплекса в раствор.

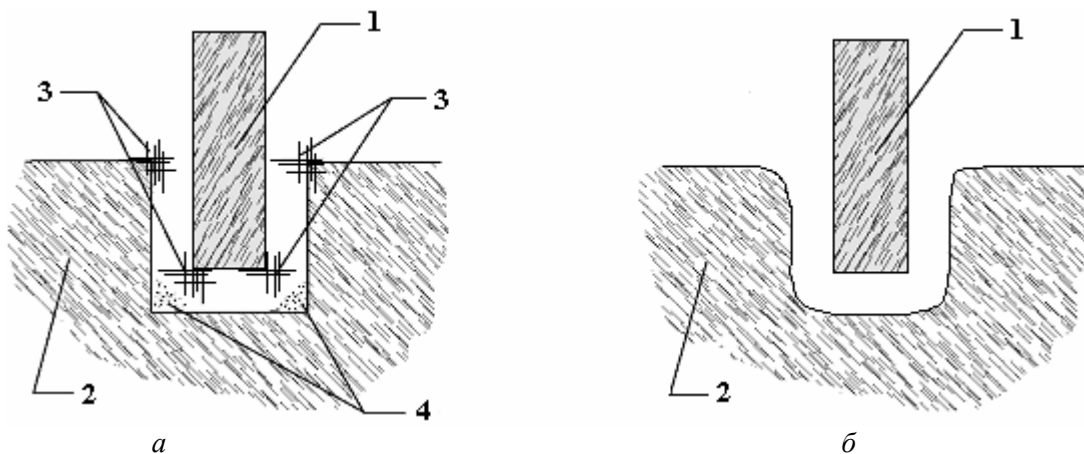


Рис. 7. К механизму стравливания кромок при электрохимическом формообразовании (пояснения в тексте)

Влияние частоты следования импульсов на результат ЭХРО можно объяснить зависимостью коэффициента λ от частоты. Как видно из формул, на частотную зависимость влияют как свойства переносимого иона (q , m), так и свойства среды v . Тем не менее можно утверждать, что в любом случае при бесконечно больших частотах влиянием квазиэлектрической силы на транспорт ионов можно пренебречь (величина силы стремится к нулю). С другой стороны, при условии, когда время транспорта иона от катода-инструмента к аноду много меньше длительности импульса тока, введение квазиэлектрической силы также теряет смысл. В соответствии с этим три диапазона частот по-разному реагируют на зависимость параметров ЭХРО от частоты (рис. 4, 5).

Таким образом, учет влияния квазиэлектрической силы в процессах переноса ионов позволяет объяснить ранее непонятные факты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н., Корчагин Г.Н., Зайдман Г.Н., Саушкин Б.П. Основы повышения точности электрохимического формообразования. Кишинев: Штиинца, 1977. 62 с.
2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990. 272 с.
3. Шалимов Ю.Н., Мардыкина И.М., Литвинов Ю.В. Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. Воронеж, 2000. 343 с.
4. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А. Физико-химические методы обработки в производстве турбинных двигателей / Под ред. Б.П. Саушкина. М., 2002. 656 с.
5. Володина Т.Ф., Звонкий В.Г., Зуев А.А., Магурян И.И., Редкозубова О.О., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Локализация анодного травления толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевых сплавов // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 4–10.

6. Рыбалко А.В. Разработка процессов ЭХРО микросекундными импульсами и оборудования для их реализации. Автореф. дис. докт. техн. наук. Воронеж, 1997. 32 с.
7. Галанин С.И. Электрохимическая обработка металлов и сплавов микросекундными импульсами тока. Кострома: Изд-во КГТУ, 2001. 118 с.
8. Смирнов М.С. Повышение точности и качества поверхности при электрохимической обработке за счет применения импульсов тока сверхвысокой плотности. Автореф. дис. канд. техн. наук. Уфа, 2004. 16 с.
9. Зайцев В.А. Электрохимическая обработка деталей из WC–Co твердых сплавов биполярными импульсами тока микросекундного диапазона. Автореф. дис. канд. техн. наук. Уфа, 2005. 16 с.
10. Гапонов А.В., Миллер М.А. О потенциальных ямах для заряженных частиц в высокочастотном электрическом поле // ЖЭТФ. 1958. Т.34. № 2. С. 240–243.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М., 1988. 215 с.
12. Волков В.Н., Крылов В.А. Эффект выталкивания заряженных частиц суспензии из областей сильного переменного электрического поля // Новые методы исследования в теоретической электротехнике и инженерной электрофизике. Межвуз. сб. научн. тр. ИЭГУ, Иваново, 1976. С. 76–83.
13. Солунин А.М., Солунин М.А., Солунин С.А. О движении в быстро осциллирующем поле // Физика. 2003. № 10. С. 48–52.

Поступила 28.03.06

Summary

Electrochemical machining of nickel obtained in 1M NaNO₃ solution by pulse current electrolysis with impulse frequency sequence in 200-200000 Hz range was studied. The fact that, machining accuracy and efficacy rise up in 2000-600000 Hz range was shown. It was determined, that 2 or more times increase of anode current yield is lead to productivity increase. Discovered regularities were explained by quasi-electrical force influence on the ions motion character in electrode gap.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСА ДАВЛЕНИЯ НА СНИЖЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

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

В ранее проведенных исследованиях показано, что снижение остаточных напряжений в сварных соединениях при электрогидроимпульсной обработке (ЭГИО) происходит под действием импульсных давлений, создаваемых электрическим разрядом в воде [1]. Однако остается невыясненным влияние основных параметров импульса давления в канале разряда (максимального давления $(p_k)_m$ и величины импульса давления $I = \int_0^t P_k dt$) на снижение остаточных напряжений, что является немаловажным фактором при назначении режимов обработки для снижения остаточных, в том числе сварочных, напряжений.

В работе [2] исследовано влияние параметров разрядного контура на снижение остаточных напряжений и сделан вывод об эффективности последних, определяемых как амплитудой, так и величиной импульса давления. При этом диапазон изменения амплитуды и импульса давления в канале разряда не указан. Приближенная оценка этих результатов, проведенная по методике [3], которая позволяет определять значения параметров импульса давления в зависимости от параметров разрядного контура, показала, что изменение емкости конденсаторной батареи в пределах 3–9 мкФ, при неизменяемых остальных параметрах разрядного контура, приводит к увеличению импульса давления в 2 раза, а его амплитуды – на 26%. В итоге эффективность обработки увеличивается на 45%. В случае изменения индуктивности разрядного контура от 7 до 66 мкГн при тех же условиях происходит уменьшение в 3 раза амплитуды давления и незначительно – его импульса. При этом эффективность снижения остаточных напряжений уменьшилась на 10%. Приведенные расчеты согласуются с выводом, сделанным в работе [2], о влиянии величины импульса давления на снижение остаточных напряжений. В то же время влияние амплитуды давления на снижение остаточных напряжений остается невыясненным.

Цель работы – изучить влияние максимального давления в канале разряда на степень снижения остаточных растягивающих напряжений при ЭГИО.

Исследования проводились на стальных образцах размером 280×40×4 мм. Напряжения в образцах создавались при помощи растяжения их в оснастке до предела текучести (рис. 1) и измерялись до и после ЭГИО путем замера деформаций на базах длиной 200 мм по методике, изложенной в [2]. Предел текучести определялся экспериментально испытанием образцов на растяжение. В результате установлено, что предел текучести материала образцов составляет 260 МПа. Затем он создавался в образцах перед ЭГИО.

Каждый образец нагружался 50 импульсами давления. Разряды производились с одной стороны на среднюю часть растянутого образца. Во всех случаях для стабилизации энерговыделения в канале разряда разрядный промежуток замыкался микропроводником диаметром 0,06 мм. На каждом режиме обрабатывалось по три образца. Одновременно проводилось осциллографирование разрядного тока и напряжения, что позволило контролировать энерговыделение в канале разряда.

Режимы обработки выбирались из условия максимально возможного изменения амплитуды давления при неизменной величине импульса давления.

Давление в канале разряда определялось при решении гидродинамической задачи о расширении вдоль жесткой пластины и в окружающую среду парогазовой полости (канала разряда), образующейся при электрическом взрыве микропроводника.

При этом были приняты следующие допущения. Канал разряда в начальный момент времени имеет форму прямого кругового цилиндра, высота которого равнялась расстоянию между электро-

дом и пластиной (длина микропроводника). Пластина была абсолютно жесткой, неподвижной и неограниченной. Жидкость, в которой она находилась, – идеально сжимаемой. Канал разряда заполнен идеальной низкотемпературной плазмой.

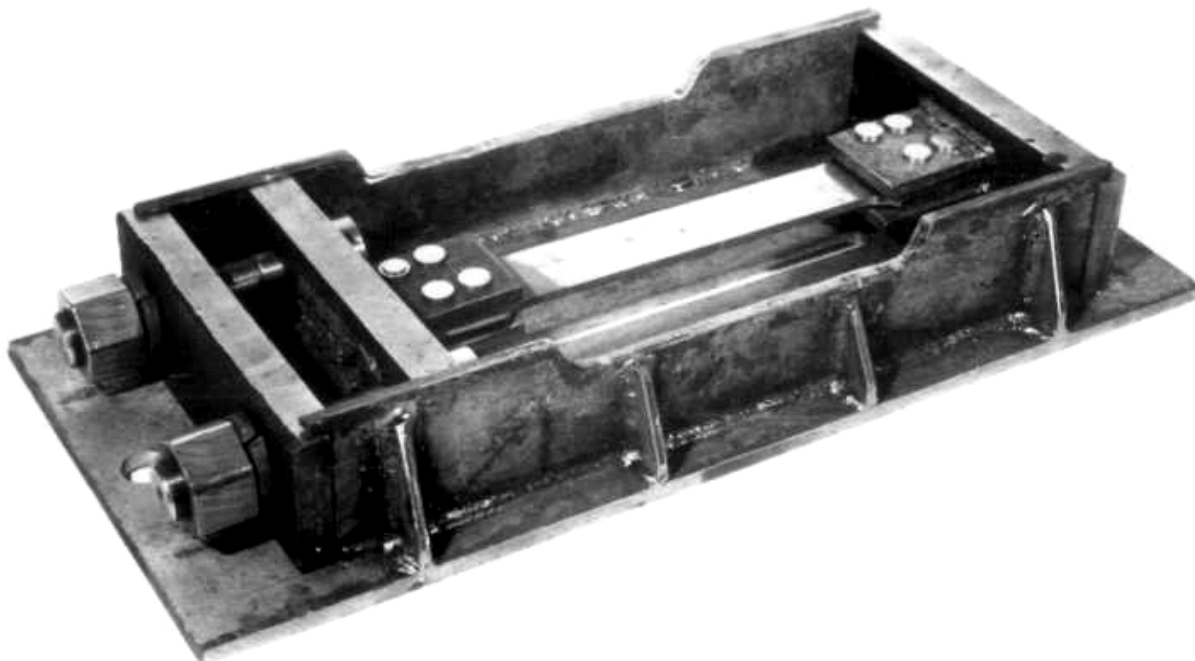


Рис. 1. Оснастка для создания в образцах остаточных напряжений

В соответствии с принятыми допущениями математическая постановка задачи запишется следующим образом. В области, ограниченной неподвижной жесткой стенкой (поверхность пластины), контактным разрывом плазма–вода (стенка канала разряда) и ударной волной, необходимо решить систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики, записанную в цилиндрической системе координат [4]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial (r \cdot \rho)}{\partial t} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial z} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial t} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial z} + \frac{\partial [r \cdot (\rho \cdot v_r^2 + p)]}{\partial r} = p, \\ \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial t} + \frac{\partial [r \cdot (\rho \cdot v_z^2 + p)]}{\partial z} + \frac{\partial (r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial (r \cdot e)}{\partial t} + \frac{\partial [r \cdot (e + p) \cdot v_z]}{\partial z} + \frac{\partial [r \cdot (e + p) \cdot v_r]}{\partial r} = 0, \end{array} \right. \quad (1)$$

которая замыкается двучленным уравнением состояния:

$$\varepsilon = [p - c_0^2 (\rho - \rho_0)] / [\rho (\kappa - 1)], \quad (2)$$

где t – время; r, z – цилиндрические координаты; v_r, v_z – радиальная и осевая компоненты вектора скорости жидкости; p – давление; ρ – плотность; $e = \rho [\varepsilon + (v_r^2 + v_z^2) / 2]$; ε – удельная внутренняя энергия; ρ_0, c_0 – плотность и скорость звука в покоящейся жидкости; $\kappa = 7,15$.

Граничные условия:

– на контактном разрыве плазма–вода допускалось давление, которое определялось из уравнения баланса энергии [5]:

$$\frac{1}{(\gamma-1)} \cdot \frac{d(p_k V_k)}{dt} + p_k \cdot \frac{dV_k}{dt} = N(t), \quad (3)$$

где p_k, V_k – соответственно давление в канале разряда и его объем; $\gamma = 1,26$; $N(t)$ – закон ввода мощности в канал разряда;

– на ударной волне должны выполняться условия динамической совместности [4]:

$$[\rho] D - [\rho v_n] = 0,$$

$$[\rho v_n] D - [\rho v_n^2 + p] = 0, \quad (4)$$

$$[\rho(\varepsilon + v_n^2/2)] D - [\rho v_n(\varepsilon + v_n^2/2) + p v_n] = 0,$$

где v_n – нормальная составляющая вектора скорости жидкости; D – скорость ударной волны; $[f] = f_1 - f_2$; f_1, f_2 – значения функции слева и справа от ударной волны;

– на неподвижной жесткой стенке:

$$v_n = 0. \quad (5)$$

Начальные условия:

– параметры жидкости равны своим значениям в невозмущенной среде. Радиус канала разряда r_0 , скорость его расширения v_0 и давление в нем $(p_k)_0$ определялись по формулам [6]:

$$r_0 = \left(\frac{U_0^2 \cdot C_0^2 \cdot L}{\rho_0 \cdot l} \right)^{1/4} \cdot \Phi_1(\eta),$$

$$v_0 = \left(\frac{U_0^2}{\rho_0 \cdot L \cdot l} \right)^{1/4} \cdot \Phi_2(\eta),$$

$$p_{k_0} = (\gamma - 1) \cdot A \cdot \sigma_0,$$

где U_0 – напряжение заряда; C – емкость конденсаторной батареи; L – индуктивность электрической цепи; l – длина микропроводника; A – искровая постоянная, $A = 0,25 \cdot 10^5 \text{ В}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$; η – доля энергии, выделившейся в течение первого полупериода электрического разряда,

$\eta = \left(\frac{\pi \cdot A \cdot l^2}{U_0^2 \cdot \sqrt{L \cdot C}} \right)^{1/3}$; σ_0 – начальная удельная электропроводность, $\sigma_0 = \frac{l}{R_0 \cdot \pi \cdot r_0^2}$; R_0 – начальное

омическое сопротивление, $R_0 = 270 \cdot \sqrt{L/C}$; $\Phi_1(\eta)$, $\Phi_2(\eta)$ – таблично заданные функции [6].

Система уравнений (1)–(2) решается конечно-разностным методом Годунова [1]. Расчетная сетка состоит из веера неподвижных лучей, выходящих из начала координат (первый луч лежит на пластине, а последний – на оси симметрии микропроводника) и перемещающихся

вдоль них линий, первой из которых является стенка канала разряда, а последней – ударная волна. Внутренние узлы сетки расположены вдоль лучей равномерно. Давление в канале разряда определяется из уравнения (3) двушаговым методом Эйлера. Объем канала разряда и его производная по времени вычисляются по координатам поверхности канала и скорости его расширения, получены при решении задачи о распаде произвольного разрыва [4] на контактной границе плазма-вода.

Закон ввода мощности $N(t)$ определялся по экспериментальным значениям разрядного тока и напряжения. При выполнении расчетов, в частности, определены закон изменения давления в канале разряда и его импульс, который вычислялся по формуле

$$I = \int_0^T p_k \times dt \approx \sum_i (p_k)_i \times (\Delta t)_i,$$

где T – время окончания счета; Δt – шаг по времени.

Расчетным и экспериментальным способами подобраны три режима обработки с максимальными давлениями в канале разряда, равными 63, 110 и 184 МПа (рис. 2), и практически неизменной величиной импульса давления 2300 Па·с (рис. 3). Первый режим обработки (кривая 1) имел следующие параметры разрядного контура: $U = 20$ кВ, $C = 5,7$ мкФ, $L = 25,5$ мкГн, $l = 0,198$ м. Второй режим (кривая 2) соответственно – $U = 20$ кВ, $C = 5,7$ мкФ, $L = 8,5$ мкГн, $l = 0,143$ м. Третий – (кривая 3): $U = 50$ кВ, $C = 1,9$ мкФ, $L = 8,5$ мкГн, $l = 0,270$ м.

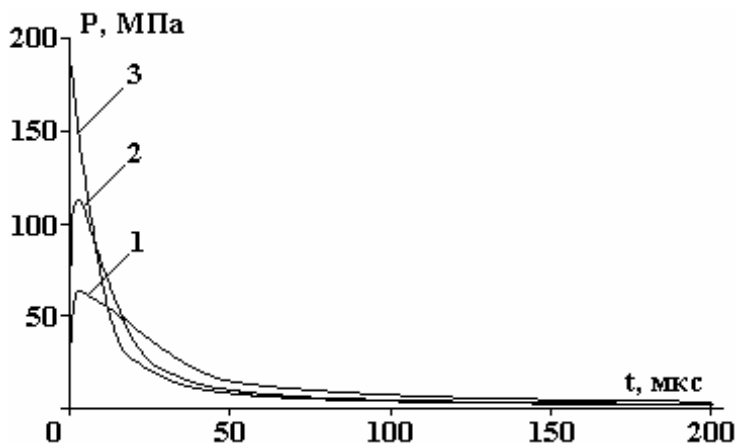


Рис. 2. Давление в канале разряда в режимах 1, 2 и 3

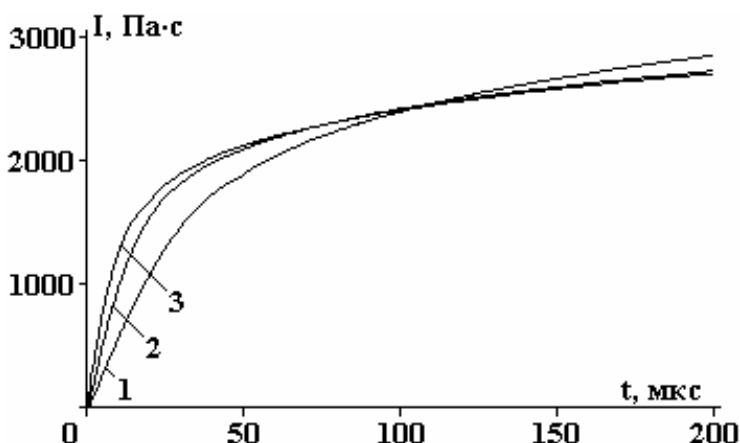


Рис. 3. Импульс давления в канале разряда в режимах 1, 2 и 3

В результате обработки экспериментальных образцов на этих режимах достигнуто снижение остаточных напряжений на 10, 12 и 15 % соответственно. Таким образом, изменение максимального давления почти в три раза (от 0,23 до 0,64 σ_T материала) незначительно повлияло на

эффективность снижения остаточных напряжений.

В результате установлено, что в рамках проведенного эксперимента эффективность снижения остаточных напряжений определяется в основном величиной импульса давления и практически не зависит от максимального давления в канале разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Опара В.С.* Электрогидроимпульсный метод снижения остаточных напряжений в сварных конструкциях // Сварочное производство. 1990. № 2. С. 12–13.
2. *Опара В.С., Юрченко Е.С., Петушков В.Г.* Влияние параметров разрядного контура на эффект снижения остаточных напряжений при электрогидроимпульсной обработке // Автоматическая сварка. 1982. № 12. С. 60–61.
3. *Кривицкий Е.В., Шамко В.В.* Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наук. думка, 1979. 207 с.
4. Численное решение многомерных задач газовой динамики / Под. ред. С.К.Годунова. М.: Наука, 1976. 400 с.
5. *Наугольных К.А.* Электрические разряды в воде / К.А.Наугольных, Н.А. Рой. М.: Наука, 1971. 155 с.
6. *Вовченко А.И.* Начальные условия для задачи о численном исследовании динамики подводного искрового разряда // Праці ІЕД НАНУ Електродинаміка: зб. наук.пр. К.: ІЕД НАН України, 2001. С. 117–120.

Поступила 05.04.06

Summary

The influence of pressure parameters in a discharge filament generated by a high-voltage electric discharge in water on the drop of residual stresses is examined in this work. It is demonstrated that the level of the drop of residual stresses is determined by the pressure pulse value. A design procedure of pressure pulse parameters in a discharge filament is given. An experimental estimation of the effect of pressure amplitude in a discharge filament on the drop of tensile residual stresses in metal models is carried out. It is determined that the efficiency of the drop of residual stresses is mainly defined by the value of pressure pulse and practically does not depend on the maximum pressure in a discharge filament.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В КАПИЛЛЯРНОМ ПОДВОДНОМ РАЗРЯДЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

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

Введение

Подводные электрические разряды вызывают пристальное внимание многих исследователей как новые эффективные методы очистки растворов и обработки материалов. Подводные разряды можно разделить на две большие группы исходя из метода их генерации. Это разряды (корона, стример и т.д.), создаваемые короткими импульсами высокого напряжения (от наносекунд до 1 микросекунды) с токами до кА, и разряды постоянного и переменного тока, генерируемые в газопаровом пузыре [1]. Все подводные разряды служат эффективными источниками радикалов и активных частиц OH , O_2^* , H , O , HO_2 , перекиси водорода, озона, УФ излучения, а также в ряде случаев ударных волн [2, 3]. Существенным преимуществом данных систем является также возможность совмещения плазменного воздействия на обрабатываемые объекты с возможностями традиционных высокоселективных химических процессов в растворах. В ряде работ оценена эффективность разрушения органических соединений, таких как фенол, красители и спирты, в подводных разрядах [4–6]. В работах [6, 7] показано, что реакции разрушения органических соединений инициируются в основном гидроксил радикалами, озоном и перекисью водорода. Группой авторов было доказано, что интенсивность подводных разрядов в процессах очистки воды прямо связана с эффективностью образования перекиси водорода и OH радикалов под воздействием плазмы. К сожалению, они ограничились только исследованиями генерации активных частиц в определенных системах без сопоставления эффективности различных типов подводных разрядов [1–7].

В данной статье исследуются процессы генерации перекиси водорода в капиллярном разряде переменного тока. Механизм генерации разряда описан в работах [8, 9] и по физической природе аналогичен возникновению диафрагменного разряда в объеме электролита. Преимущество разрядов переменного тока – простота генерации. Они не требуют сложного оборудования для инициирования и поддержания разряда, могут быть легко доведены до промышленных масштабов за счет увеличения числа рабочих секций и тока горения разряда. Ранее нами было показано, что капиллярный разряд может использоваться для обработки хлопкового волокна [9]. В представленной статье исследована кинетика накопления H_2O_2 в ходе горения разряда при изменении геометрии токопроводящего канала и напряжения горения. Вместе с тем произведено сопоставление разных подводных разрядов по эффективности образования перекиси водорода.

Методика эксперимента

Принципиальная схема установки для генерации капиллярного разряда представлена на рис.1. Разряд генерируется в узком канале (капилляре), соединяющем два сосуда с электролитом, при прикладывании повышенного напряжения разной полярности к плазменно-растворной ячейке. Внутренний диаметр капилляра составлял 0,5 мм, его длина варьировала от 1 до 7 мм. Использовались электроды из меди и латуни. Они располагались на расстоянии 3 см от зоны разряда. Последовательно включенный в схему резистор 50 Ом служил для измерения тока, протекающего в разряде. Эксперименты проводились в растворе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с проводимостью $100 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Величина прикладываемого напряжения варьировала от 0,25 до 6,2 kV_{RMS} . Напряжение и ток разряда записывались одновременно с помощью пробника напряжения и тока на цифровой осциллокоп Tektronix TDS2000. Спектр разряда в области 200–900 нм был измерен Ocean Optic Spectrometer S2000 с линейной CCD матрицей при времени интегрирования спектра $2 \cdot 10^5$ мс. Охлаждение плазменно-растворной ячейки

использовалось для предотвращения разрушения перекиси водорода при повышенных температурах. Концентрация H_2O_2 определялась спектрофотометрически по реакции с метаванадатом аммония [10]. Метод основан на реакции метаванадата аммония с H_2O_2 в кислой среде по уравнению:



Получаемое соединение имеет максимум адсорбции в области 450 нм. Тогда концентрацию перекиси можно оценить по следующему выражению:

$$C_{H_2O_2} = \frac{-\log_{10} \left(\frac{I^{sample}}{I^{test}} \right) \cdot V_2}{283 \cdot V_1}, \text{ моль/л}, \quad (2)$$

где V_1 и V_2 – объемы аликвоты, взятой для анализа, и общий объем раствора после разбавления соответственно.

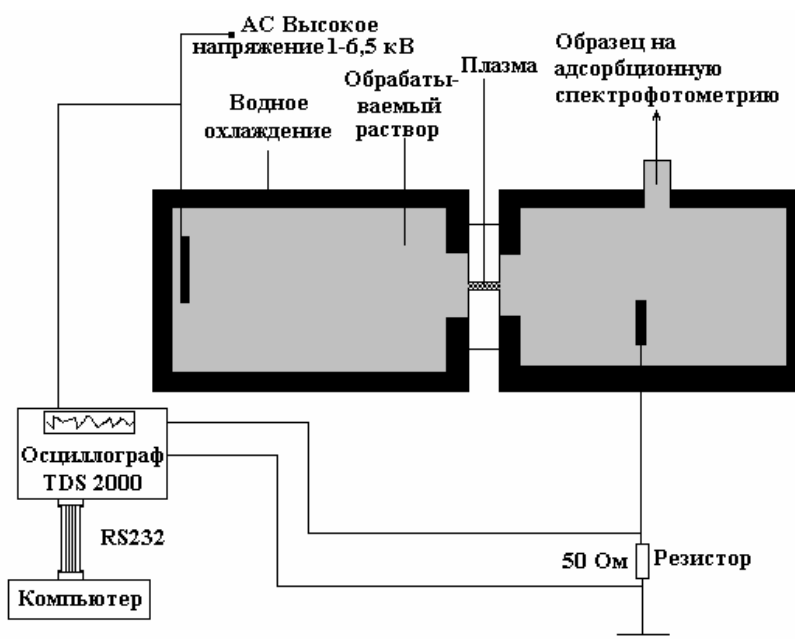


Рис. 1. Схема установки для генерации капиллярного разряда переменного тока

Результаты и обсуждение

Исследовался способ образования H_2O_2 в разряде с различной длиной капилляра, в котором генерируется плазма. При прикладывании высокого напряжения к узкому каналу, заполненному электролитом, происходит интенсивный Джоулев нагрев раствора внутри канала. Перегрев электролита приводит к образованию газопарового пузыря, его росту и пробоем с образованием разряда. Механизм поддержания разряда описан в [8, 9]. Разная длина отверстия в керамической диафрагме (от 1 до 7 мм) приводит к изменению гидродинамики образования и роста пузыря и соответственно свойств разряда, генерируемого в его объеме. При этом изменяются прежде всего вольт-амперные характеристики разряда и вкладываемая в него мощность. На рис. 2 представлена усредненная вольт-амперная характеристика разряда (128 усреднений) при одинаковой проводимости раствора для разных капилляров.

При малых напряжениях ток, протекающий через разряд, определяется только проводимостью раствора (начальный участок кривых для 1, 3, 4 мм). Далее на кривых для капилляров длиной 3 и 4 мм наблюдается перегиб, соответствующий процессу образования пузыря. На кривой для 1 мм капилляра перегиб практически отсутствует, поскольку в образуемом пузыре немедленно происходит пробой. Повышение напряжения приводит к образованию разряда и резкому росту тока (участок роста тока, рис. 3). На кривых для 5 и 7 мм область резкого роста тока лежит выше 6,5 кВ и в экспериментах не была достигнута. Вольт-амперная характеристика разряда для 1 мм капилляра соответствует «классическому» диафрагменному разряду [1, 8]. Максимальное измеренное значение усреднен-

ной плотности тока через капилляр $j^{cp} = \frac{4I_{RMS}^{cp}}{\pi d^2}$ составляет $44,46 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$. Увеличение длины отверстия до 5 мм изменяет соотношение r/l (радиус/длина отверстия), и усредненная плотность тока через капилляр уменьшается до $5,28 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$. Данный тип разряда, известный как капиллярный, был описан в [8, 9]. Эмиссионный спектр разряда в области 200–900 нм представлен на рис. 3. Пик излучения в УФ-области (280–340 нм) соответствует излучению ОН радикалов [11]. Спектр излучения плазмы в этой области представлен переходами гидроксил радикала $A^2\Sigma^+(v=1) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ на 282 нм и переходом $A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ на 309 нм. Пики в видимой области были нами идентифицированы как H_α (656,3 нм), H_β (486,1 нм) и Na^I (589,6, 589 нм). Пик в ИК-области соответствует эмиссионной линии атомарного кислорода O^I переход $3p^5P^0 \rightarrow 3s^5S^0$ (771.0 нм). Таким образом, видно, что в разряде образуется целый ряд первичных активных частиц, которые могут непосредственно реагировать с различными органическими соединениями или вступать во вторичные реакции с образованием продуктов, таких как H_2O_2 .

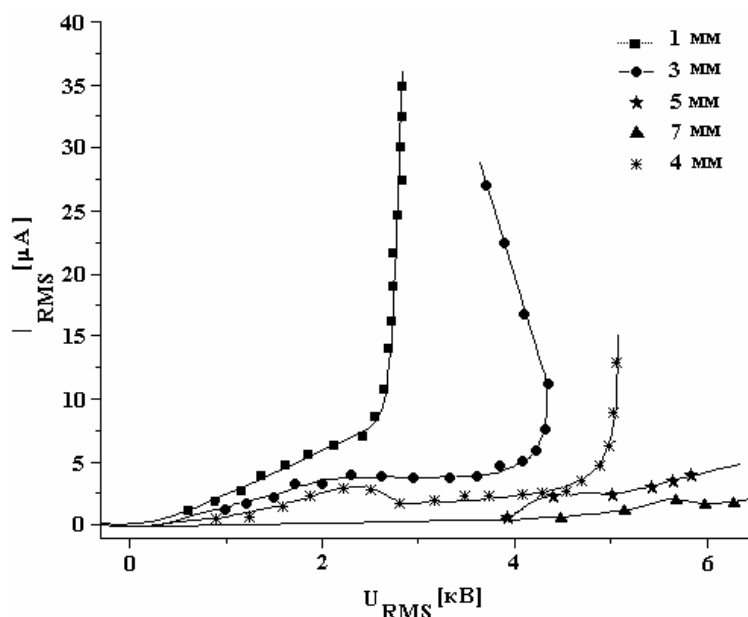


Рис. 2. Усредненная вольт-амперная характеристика разряда, балласт – 42 кОм, проводимость – $100 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$

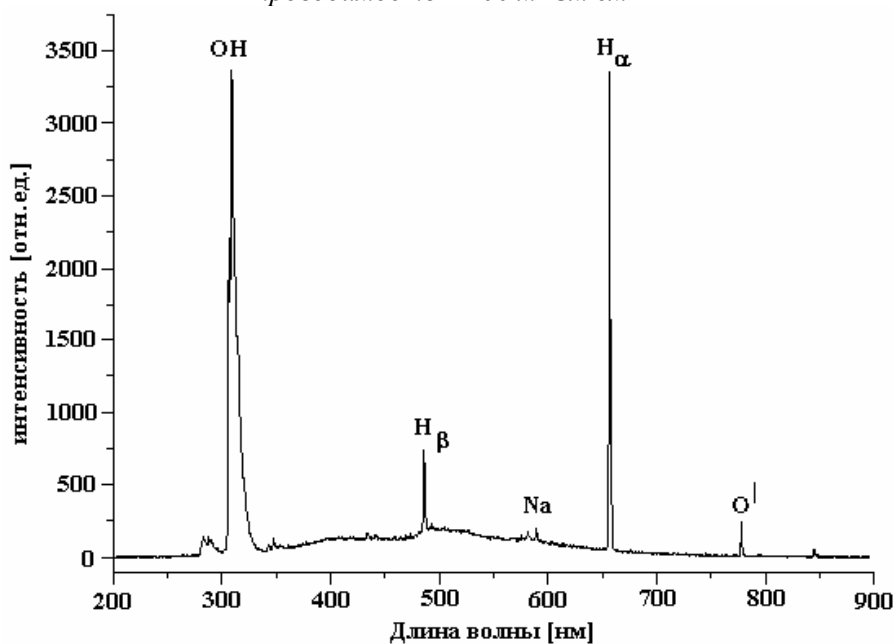


Рис. 3. Спектр капиллярного разряда. Капилляр – 1 мм, мощность – 91,26 Вт, проводимость раствора – $100 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$

В [3, 12] предложен ряд реакций, протекающих в подводных электрических разрядах. Схема наиболее вероятных процессов, протекающих в плазменно-растворных системах, приведена в табл. 1.

Видно, что перекись водорода образуется под действием разряда преимущественно с участием гидроксил радикалов. Концентрации промежуточных соединений (OH^\bullet , HO_2^\bullet и др.) очень малы. Соответственно их роль в генерации H_2O_2 будет крайне невелика. Основным показателем образования перекиси является реакция R9 димеризации OH^\bullet радикалов, а обратные ей процессы R14 и R15 – взаимодействия перекиси с OH^\bullet радикалом и H^\bullet .

Таблица 1. Основные реакции, протекающие в подводных разрядах, и их константы скоростей (k)

Реакция	$k, \text{M}\cdot\text{c}^{-1}$
R1 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$	$9,25 \cdot 10^{-10}$
R2 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^\bullet + e_{aq}^-$	$2,35 \cdot 10^{-9}$
R3 $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \cdot 10^{10}$
R4 $\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet$	$1,0 \cdot 10^{10}$
R5 $e_{aq}^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^-$	$3,0 \cdot 10^{10}$
R6 $e_{aq}^- + \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	$2,5 \cdot 10^{10}$
R7 $e_{aq}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$1,2 \cdot 10^{10}$
R8 $\text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^{10}$
R9 $2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^9$
R10 $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^6$
R11 $\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$
R12 $2\text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$
R13 $\text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$
R14 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$3,0 \cdot 10^{10}$
R15 $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	$5,0 \cdot 10^7$

Спектрофотометрическим методом были получены кинетические кривые генерации H_2O_2 для всех типов капилляров и различной энергии, вкладываемой в разряд. Пример кинетических кривых для капилляра длиной 5 мм представлен на рис. 4. Мощность, вкладываемая в разряд, оценивалась следующим уравнением:

$$P = \frac{1}{T} \int_T^{T+t_0} I_m V_m \cdot \cos(wt + Q_v) \cos(wt + Q_i) dt = I_{rms} V_{rms} \cos(Q_v - Q_i). \quad (3)$$

Из данных рис. 4 видно, что кривые выходят на стационарное положение при времени около 100–120 мин. Увеличение мощности, вкладываемой в разряд от 11,2 до 18,9 Вт, приводит к росту стационарной концентрации перекиси от 0,17 до 5,32 ммоль/л. Рост эффективности генерации H_2O_2 при увеличении мощности, вкладываемой в разряд, является немонотонным. Видно, что изменение мощности от 11,2 до 18 Вт приводит к росту стационарной концентрации пероксида водорода до 1,35 ммоль/л. Дальнейшее увеличение вкладываемой мощности на 0,9 Вт приводит к резкому возрастанию стационарной концентрации H_2O_2 практически в 2 раза.

Кинетические кривые генерации перекиси водорода при горении разряда в капиллярах различной длины представлены на рис. 5,а. Все эксперименты проводились при фиксированном входном напряжении повышающего трансформатора. Соответственно мощность, вкладываемая в разряд, для всех опытов будет различна. Для наглядности оценки эффективности генерации H_2O_2 в разряде построены приведенные кинетические кривые, показывающие, что ее количество образуется в разряде на 1 Вт вложенной энергии (рис. 5,б).

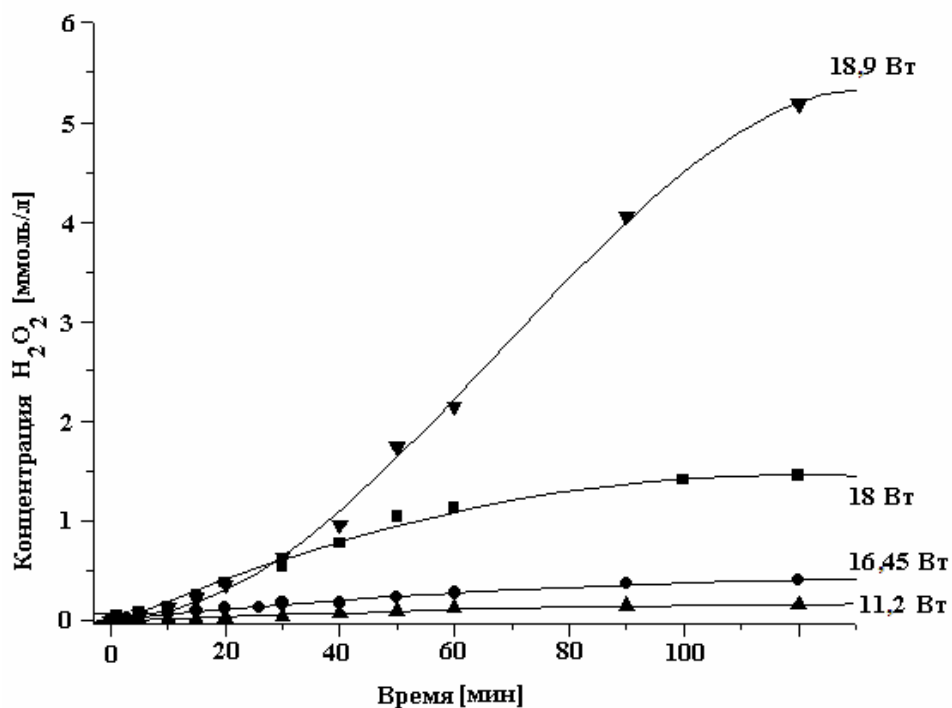
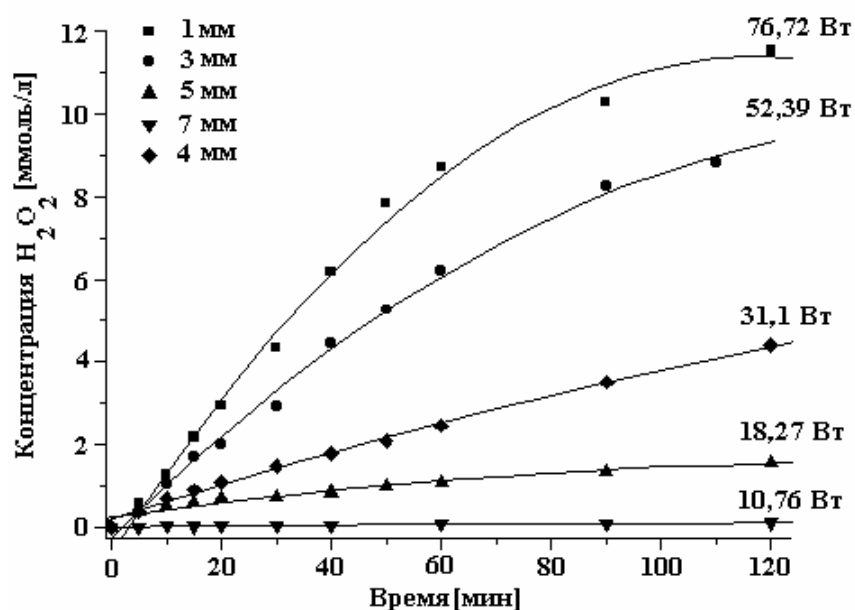


Рис. 4. Кинетическая зависимость генерации H_2O_2 в разряде. Капилляр – 5 мм, проводимость $100 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$

Как и на рис. 4, рост $C_{H_2O_2}$ наблюдается при увеличении вкладываемой в разряд мощности. Наибольшая стационарная концентрация достигается в самом коротком капилляре (длиной 1 мм). Анализ данных (рис. 5,б) показывает, что при малом времени обработки (до 18 мин) накопление H_2O_2 происходит более эффективно в капиллярном разряде (при длине 4 или 5 мм), чем в диафрагменном (при длине капилляра 1 или 3 мм). При большем времени обработки максимальная концентрация пероксида водорода в системе составила $11,5 \text{ ммоль/л}$ после 120 мин обработки для 1 мм капилляра. Следует отметить, что уменьшение толщины диафрагмы не всегда удобно с технологической точки зрения. Наблюдались разрушение диафрагмы и плавление материала в области капилляра при высокой мощности (50–75 Вт) после 90–110 мин горения разряда.



a

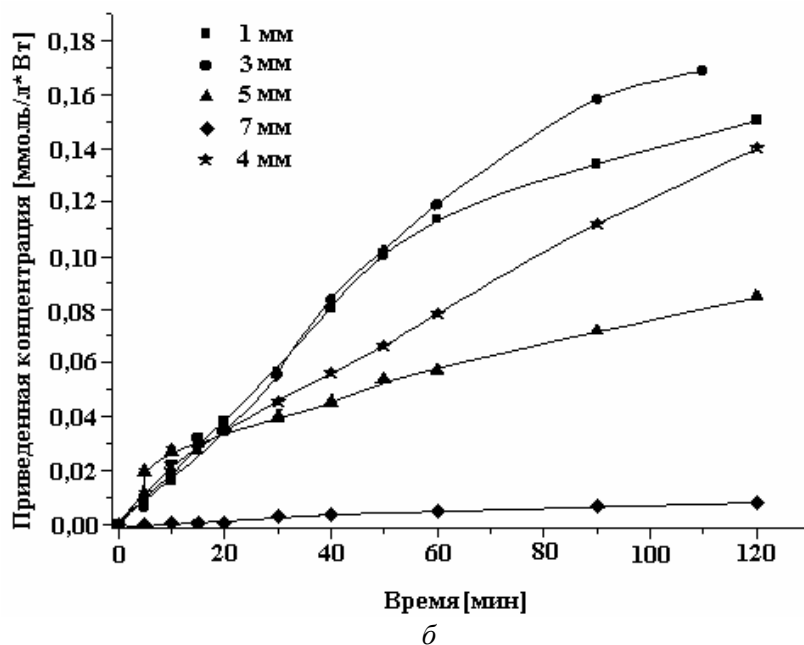


Рис. 5. Кинетические кривые генерации H_2O_2 в разряде для капилляров различной длины при одной ЭДС источника питания (а) и эффективность генерации H_2O_2 , приведенная к энергии, вкладываемой в разряд (б)

С практической точки зрения представляет интерес сравнение разных типов разрядов по эффективности генерации перекиси водорода. К сожалению, разные авторы используют различные критерии эффективности образования активных частиц. В табл. 2 представлены данные ряда работ об эффективности образования H_2O_2 в импульсном, диафрагменном, коронном и тлеющем разрядах. Эффективность образования H_2O_2 оценивалась из скорости образования перекиси водорода в начальный момент времени по уравнению (4) аналогично [13–16]:

$$h_{H_2O_2} = \frac{\left. \frac{dc_{H_2O_2}}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \cdot (t_2 - t_1) \cdot Mr(H_2O_2) \cdot 1000W}{\int_{t_1}^{t_2} I(t)U(t)dt} \quad \text{г/(кВт·ч)}, \quad (4)$$

где $t_2 - t_1 = 3600$ с.

Из представленных данных видно, что:

1. Разряды очень различаются по эффективности генерации пероксида водорода. Так, близкий к физике диафрагменный разряд [21] в 10,5 раза менее эффективен, чем исследованный. По-видимому, причиной этого различия является сильный разогрев раствора вблизи области горения разряда в [21], что приводит к быстрому разрушению пероксида водорода.

2. В случае импульсных разрядов значительно влияют на кинетику образования H_2O_2 процессы разрушения электродов и выделения в раствор ионов Fe^{2+} , катализирующих разрушение пероксида водорода. Также следует иметь в виду, что эффект воздействия импульсных разрядов на обрабатываемый раствор связан с генерацией интенсивного УФ-излучения, ударных волн и ОН радикалов [2–4]. Это в значительной степени определяет эффективность импульсных подводных разрядов.

3. В случае тлеющего разряда разогрев раствора незначителен, а процессами разрушения электрода можно пренебречь [13, 18–20]. Выход пероксида водорода и электрические затраты для таких систем оказываются близкими к полученным. Однако с технологической точки зрения данный тип разряда неудобен из-за необходимости точного контроля дистанции между электродами и раствором и гибелью значительной части активных частиц в газовой фазе за границей раствора.

4. Капиллярный разряд является эффективным в получении перекиси водорода. Энергетическая эффективность получения H_2O_2 равна 7,8 г/(кВт·ч), а выход – 3,48 моль/Ф. Разряд удобен с технологической точки зрения для обработки растворов и сточных вод.

Таблица 2. Сравнение плазменно-растворных систем по эффективности образования перекиси водорода

Тип разряда	U , кВ	I [мА], Характеристики импульсов	Проводимость χ , мкСм·см ⁻¹	P , Вт	$h_{H_2O_2}$, г / кВт·ч	Выход, моль/Фарад	Лит-ра
Тлеющий	1,55	60 мА	Водопроводная вода	90	4	--	[13]
Импульсный	40	0,5 мкс, 0,3 Дж	Водопроводная вода	30	0,843	--	[14]
	25	5 мкс, 2 Дж	Водопроводная вода	200	0,905	--	
Импульсный	46	380 мДж	7	22,8	3,64	--	[12]
Скользкая дуга	12	100 мА	5,4 и 40	250 500	0,0652 <i>Факельный режим</i>	--	[15]
					0,544 <i>Нормальный режим</i>		
Импульсная корона	40	0,5-1 мс	≈1 Дистиллированная вода	140	0,137	--	[16]
Импульсная корона	25–40	--	--	--	--	2,33–4,3	[17]
Тлеющий	0,5–0,8	0,02-0,2 А	10–40	10–160	--	0,5–0,8	[18]
Контактный тлеющий	0,42–0,52	4-15 мА	≈10	1,6–3,6	--	0,66–1,01	[19]
Тлеющий	3	10 мА	100	30	5,44	0,9–2	[20]
Диафрагменный, постоянный ток	2,8	163 мА	500	456	0,74	--	[21]
Капиллярный	3,01	27,4 мА*	100	76,7	4,1	0,98	Наша работа
Капиллярный	5,42	3 мА*	100	18,3	7,8	3,48	Наша работа

RMS – величина с усреднением 128 измерений.

Выводы

Исследована кинетика образования перекиси водорода в капиллярном подводном разряде с различной геометрией токопроводящего капилляра. Эффективность образования перекиси зависит как от мощности, прилагаемой к разряду, так и от геометрии токопроводящей диафрагмы. Показано, что максимальная скорость генерации H_2O_2 составляет 0,11 ммоль/(л·сек) и соответствует условиям генерации разряда: 3,01 кВ, 27,4 мА при длине капилляра 1 мм. Найдено, что при малом времени обработки (до 18 мин) разряд, генерируемый в капилляре длиной 5 мм, более эффективен, чем в коротких. На больших временах обработки эффективность генерации перекиси в капилляре длиной 1 мм уменьшается до 4,1 г/(кВт·ч) по сравнению с 5 мм (эффективность 7,8 г/(кВт·ч)). Сопоставлены разные типы плазменно-растворных систем по эффективности генерации перекиси водорода. Показано, что скорость генерации перекиси в капиллярном разряде выше, чем в традиционном диафрагменном или тлеющем разряде с электролитным катодом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kutepov A.M., Zaharov A.G., Maximov A.I. Vacuumno-plazmennoe i plazmennno-rastvornoe modifizirovanie polimernih materialov, Moscow. Nauka (2004, in russian).

2. Sunka P. Pulse electrical discharges in water and their applications, *Physics of plasmas*. 2001. V.8. N5. P.2587–2594.
3. Malik M.A., Ghaffar A. and Malik S.A. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2001. V.10. P.82–91.
4. Hayashi D., Hoeben W. F. L. M., Dooms G., van Veldhuizen E. M., Rutgers W. R. and Kroesen G. M. W. Influence of gaseous atmosphere on corona-induced degradation of aqueous phenol. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V.33. P. 2769–2774.
5. Malik M. A., Ubaid-ur-Rehman I, Ghaffar A., Ahmed K. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolourization of methylene blue in water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002. V.11. P. 236–240.
6. Jinzhang G., Liu Y., Yang W., et. all. Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V.12. P. 533–538.
7. Lukes P. and Locke B. R. Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas–liquid electrical discharge reactor. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V.38. P. 4074–4081.
8. De Baerdemaeker F., Monte M., Leys C. *Czechoslovak Journal of Physics Suppl. C.* 2004. V.54. P.1062.
9. Nikiforov A., Leys C. Surface treatment of cotton yarn by underwater capillary electrical discharge. *Journal of Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-006-9021-7>.
10. Nogueira R. F. P., Oliveira M. C., Paterlini W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta.* 2005. V.66. P.86–91.
11. Stará Z., Krčma F. Influence of OH radicals on Organic Dyes in DC Diaphragm Discharge in Water Solutions. *Proceedings of ICPiG XXVII.* 18-226, Eindhoven 2005. ISBN 90-386-2231-7.
12. Grymonpré D. R., Sharma A. K., Finney W. C., B. R. Locke. The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors. *Chemical Engineering Journal.* 2001. V.82. P.189–207.
13. Иванников А.А., Лелёвкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А. Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду. *Химия высоких энергий.* 2003. Том 37. № 2. С. 148–151.
14. Anpilov A. M., Barkhudarov E.M., Bork Yu.B., et. all. Electrical discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide. *Journal of physics D: Applied Physics.* 2001. V.34. P.993–999.
15. Burlica R., Kirkpatrick M.J., Locke B.R. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. *Journal of electrostatics.* 2006. V.64. P.35–43.
16. Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials.* 1995. V.41. P.3–30.
17. Hickling A., Ingram M.D. Glow discharge electrolysis (review)// *Journ. Electroanalytical Chemistry.* 1964. V.8. P.65–81.
18. Sengupta S.K., Singh O.P. Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes. Summary. *Journal of electroanalytical chemistry.* 1994. V. 369. N 1/2. P.113–120.
19. Stara Z., Krcma F. The study of H₂O₂ generation by DC diaphragm discharge in liquids. *Czechoslovak Journal of Physics. Supl.C.* 2004. V.54. P.C-1–C-6.
20. Titova U.V., Sergeeva I.N., Kusmicheva L.A., Maximov A.I. Hydrogen peroxide synthesis in a electrolyte solution under action of discharges of atmospheric pressure. *Materials of III International symposium on theoretical and applied plasma chemistry.* Ivanovo. Russia. 2002. V.1. P.103–105.
21. Sharma A.K., Locke B.R., Arge P., Finney W.C. A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for degradation of phenol in aqueous solutions. *Hazardous waste and hazardous materials.* 1993. V.10. N2. P.209-219.

Поступила 21.04.06.

Summary

A process of hydrogen peroxide generation in an underwater capillary discharge with a different geometry of the current conducting channel has been investigated. Measurement of H₂O₂ has been carried out by means of spectrophotometry with a reaction of ammonium metavanadate in an acid medium. It is found that an efficiency of hydrogen peroxide formation depends on input power dissipated in the discharge and on length of the capillary. It is shown that maximal rate of the hydrogen peroxide formation is 0.11 mmol/l·s with the equal capillary length of to the in-y 1 mm. The efficiency of H₂O₂ formation in 1 mm capillary decreases to 4.1 g/kW·h after a long treatine time by compare with 5 mm capillary (efficiency is 7,8 g/kW·h). A maximum yield of H₂O₂ in the capillary discharge is higher than in the traditional diaphragm one or in a glow discharge with electrolyte cathode. The maximum hydrogen peroxide yield amounts to 3.48 mol/F.

О.И. Десятникова, Р.А. Стурза, С.Ф. Харитоновна, К.М. Попович

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБОГАЩЕННОГО ЙОДОМ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

*Технический университет Молдовы,
бул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2068, Республика Молдова*

Введение

Йод представляет собой олигоэлемент (общее его содержание в организме человека колеблется от 15 до 23 мг) и является необходимым для синтеза гормонов щитовидной железы (тироксина – 65%, трийодтиронин – 59%), играющих важную роль в клеточном метаболизме, главным образом в дифференциации тканей головного мозга и костной ткани [1]. Дефицит йода приводит к нарушениям функции щитовидной железы и отрицательно влияет на физическое и психическое развитие человека [2]. Для Молдовы характерна умеренная недостаточность йода [3]. Из исследований, проведенных в последние годы, установлено, что среди детей 8–10 лет 37% страдают заболеваниями зоба I и II степеней [4].

К основным профилактическим мерам по устранению дефицита йода относится йодирование соли и других пищевых продуктов [4]. По последним данным, в республике только 32% семей используют допустимое количество йодированной соли. Для определенных категорий людей (детей, пожилых людей, больных) количество потребляемой соли должно быть снижено. Поэтому для решения проблемы йододефицита необходимы дополнительные разработки.

Употребление рафинированного и дезодорированного подсолнечного масла является предпочтительным среди населения Молдовы. Использование йодированного подсолнечного масла – доступного и недорогого продукта решает проблему йододефицита наряду с другими источниками. Его небольшое количество (0,25–1,0% к массе продукта) может восполнить недостаток йода в организме.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Йодирование масла

Для исследования взято рафинированное и дезодорированное подсолнечное масло местного производства (ГОСТ – 1129-93). Йодированное масло получали введением в 1 литр продукта 1 г кристаллического химически чистого йода (ГОСТ–4159-79). Продукт приобретал темно-коричневый цвет из-за наличия свободного йода. Масло А с общим содержанием йода 1 мг/мл было разбавлено (1:100), вследствие этого получен продукт В, который содержал 10 мг/мл йода. При разведении продукта В (1:10) был приготовлен продукт С с содержанием йода, не превышающим 1 мг/мл, что является намного ниже рекомендуемой нормы.

1.2. Химические показатели масла

После установления равновесия растительные масла с различным содержанием йода (А, В, С) были представлены в данной статье как объекты изучения. Все измерения выполнялись согласно стандартным методам и нормам (ГОСТ–1129-93) [5]. Состав йодированного масла изучался в динамике в течение трех месяцев. Были измерены показатели качества масла (химические) для определения его стабильности [6].

1.3. Хроматографический анализ

Содержание жирных кислот в пробах йодированного масла определялось в сравнении с аналогичным исходным. Идентификация была проведена газовой хроматографией/масс-

спектроскопией на газовом хроматографе НРСНЕМ 1 с пламенным ионизирующим детектором FID1, оснащенном устройством для взятия образцов. Жирные кислоты классифицируются в зависимости от длины цепочки и степени ненасыщенности кислот. Условия: начальная температура – 55⁰С; температура в отверстии колонны и на линии перехода – 110⁰С; давление – 10; вентиляция – 10; нагнетание – 1,0 мин, 1 мл. Температура нагнетателя 180⁰С и компоненты растворителя были обнаружены детектором в пламени ионизации при 250⁰С. Жирные кислоты идентифицировались по аналогии с их ближайшими стандартами. Концентрации определялись по площадям вершин с применением стандартного графика исходного масла.

2. Результаты и обсуждение

Физико-химические свойства жиров играют важную роль в технологии производства продуктов питания и зависят от их химического состава и структуры. Подсолнечное масло содержит 99,2% триглицеридов, в которых насыщенные жирные кислоты не превышают 11,3%, мононенасыщенные (олеиновая) присутствуют в количестве 23,8% и полиненасыщенные жирные кислоты (линолевая) составляют 59,8% [7]. Из этого следует, что в подсолнечном масле имеется высокое содержание ненасыщенных жирных кислот и большое количество мест, куда можно присоединить молекулярный йод.

Известно, что галогены способны насыщать двойные связи жиров. Присоединение галогенов по месту двойных связей возможно по механизму нуклеофильной бимолекулярной замены. Однако скорость насыщения зависит от природы галогена, числа двойных связей, места их расположения в цепи жирной кислоты и структуры триглицеридов.

Установлено, что одновременно с увеличением числа атомов углерода между карбоксильной группой и двойной связью уменьшается вероятность реакции присоединения галогена [8]. Поскольку в состав жирных кислот подсолнечного масла входят двойные связи в позициях -9=10- и -11=12- (линолевая кислота), присоединение йода в этих условиях невозможно.

Активирование двойных связей является результатом взаимопроникновения электронных оболочек п-типа, которые надо рассматривать как одно целое. Это способствует появлению частичных зарядов атомов углеродов δ[±]. Такой же процесс имеет место в молекуле йода:



Для насыщения связей необходим избыток йода, как правило, 100%, и чаще всего реакция проводится в присутствии галогенпроизводных йода (ICl, IBr) [8].

Очевидно, при йодировании подсолнечного масла присоединение йода не может происходить. Фиксирование йода возможно, если он связывается в комплексы типа клатрат (рис.1).

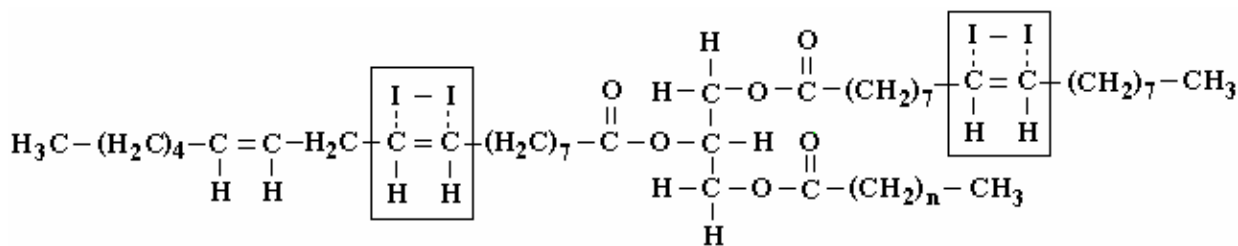


Рис. 1. Фиксирование йода в комплексы типа клатрат

Образование данных комплексов было подтверждено смещением пика поглощения света двойными связями в ультрафиолетовой области (рис. 2).

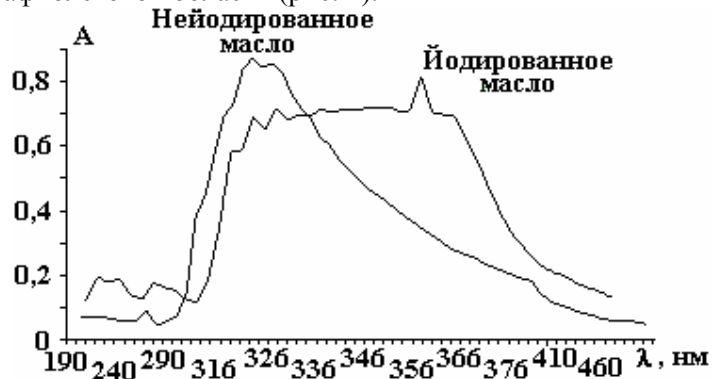


Рис. 2. Спектры светопоглощения растительного масла до и после йодирования

Ненасыщенные жирные кислоты растительного масла размещаются в позиции 2 молекулы глицерина. Линолевая кислота, которая преобладает в масле, сосредоточивается в этой позиции. Олеиновая кислота занимает первую позицию, остальные насыщенные жирные кислоты – третью. Большое число двойных связей в подсолнечном масле свидетельствует о фиксации йода за счет координационных связей и образования химических соединений по типу клатрат. Это придает соединениям высокую стабильность и существенно не изменяет основные показатели качества масла (табл.1).

Число омыления йодированного масла незначительно отличается от его значения в контрольной пробе, и, следовательно, молекулярная масса триглицеридов не меняется в процессе йодирования. Незначительное увеличение числа омыления, содержащего 1 мг I/1мл масла (проба А), можно объяснить возможным химическим взаимодействием йода с гидроксидом (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики йодированного масла

Физико-химические показатели	Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл				Максимально допустимые значения
		1	10	100	1000	
Йодное число (20 ⁰ С)	134±1	131±1	130±2	129±1	127±2	119–135
Показатель преломления	1,474±±0,001	1,475±±0,002	1,476±±0,001	1,476±±0,001	>1,700	1,472–1,476
Число омыления, мг КОН/г масла	193±3	191±2	195±2	196±1	198±2	181–198
Содержание свободных жирных кислот, % к олеиновой кислоте	0,245±±0,005	0,245±±0,004	0,275±±0,003	0,285±±0,003	0,360±±0,005	Максимум 0,4
Перекисное число, мэкв/кг	10,0±0,2	8,9±0,1	9,8±0,2	10,9±0,1	23,0±0,3	Максимум 12
Влажность и летучие вещества, % (максимум)	0,100±±0,005	0,05±±0,005	0,06±±0,005	0,100±±0,005	0,100±±0,005	0,100

Показано, что йодное число, определенное экспериментально для йодированного масла, уменьшается постепенно, в зависимости от количества вводимого йода, варьируя от 134 до 127 (см. табл.).

Согласно данным, содержание свободных жирных кислот возрастает одновременно с увеличением содержания йода в масле. Однако это можно объяснить увеличением расхода определенного количества КОН при взаимодействии его со свободным йодом. Это подтверждается резким увеличением в наиболее концентрированной пробе содержания свободных кислот. Для йодированного масла, содержащего 0,01мг I/1мл масла (проба С), число свободных жирных кислот не отличается от контрольной пробы.

Перекисное число незначительно отличается в пробах масла с небольшим содержанием йода (образцы В, С) от контрольной, в то время как для масла с содержанием йода 1 мг I/1 мл (проба А) оно намного превышает максимально допустимое значение и увеличивается при хранении. Это объясняется присутствием свободного йода в йодированном масле в пробе А. Приведенные данные не влияют на пищевые показатели масла и существенно не изменяют его пищевые и органолептические показатели масла (табл. 1).

Полученные результаты газовой хроматографии/масс-спектрологии всех проб йодированного масла показывают, что содержание основных жирных насыщенных и ненасыщенных кислот изменяется незначительно при умеренных температурах (табл. 2).

Например, содержание пальмитиновой кислоты, которая составляет 6,46% масла, в йодированных пробах при 18⁰С практически остается постоянным и незначительно изменяется при 140⁰С по отношению к нейодированному маслу.

То же самое наблюдается и у стеариновой кислоты, что составляет 3,37%. Содержание этой кислоты остается без изменения и после термической обработки.

Таблица 2. Содержание (в %) жирных кислот в йодированном подсолнечном масле

№ п/п	Вид масла	Содержание йода мг I/мл масла	t, °С	Концентрация кислот, %				
				С 16:0 (пальмитиновая)	С 18:0 (стеариновая)	С 18:1 (олеиновая)	С 18:2 (линолевая)	С 20:0 (арахиновая)
1	Масло исходное	0	18	6,46	3,37	22,37	66,40	0,46
2	1:1000	1	18	6,42	3,38	22,37	66,70	0,56
3	1:100	10	18	6,42	3,37	22,29	66,57	0,75
4	1:10	100	18	6,42	3,37	22,23	66,61	0,63
5	1:1	1000	18	6,41	3,33	22,29	66,77	0,67
1	Масло исходное	0	140	6,56	3,49	22,70	66,53	0,70
2	1:1000	1	140	6,61	3,49	22,74	66,14	-
3	1:100	10	140	6,60	3,59	22,63	66,62	-
4	1:10	100	140	6,48	3,48	22,63	66,37	-
5	1:1	1000	140	6,62	3,51	22,79	66,67	-

У линолевой кислоты, которая составляет 66,4% масла, наблюдается такая же закономерность. Будучи ненасыщенной кислотой, она содержит две двойные связи в своей молекуле и в процессе йодирования изменяется незначительно для всех проб йодированного растительного масла. Незначительное колебание наблюдается при температуре 140⁰С, что, однако, не позволяет говорить о каких-то существенных изменениях физико-химических свойств этой кислоты в процессе обогащения масла йодом.

Установлено, что основные показатели качества йодированного масла в процессе хранения (3 месяца) изменяются незначительно (табл. 3).

Значения чисел омыления изменяются незначительно и остаются в пределах нормы для данного продукта. Однако при максимальных концентрациях йода (1000 мг/мл) наблюдается небольшая разница предельно допустимых значений как чисел омыления, так и содержания свободных жирных кислот.

Значения йодных чисел и показателей преломления изменяются незначительно в каждой пробе йодированного масла различной концентрации. В случае его максимальных концентраций (1000 мг/мл), где наблюдается присутствие свободного йода, показатели преломления нельзя определить на протяжении всего срока хранения продукта вследствие его темной окраски.

Показатели перекисных чисел практически не изменяются. Для проб с содержанием йода 1–100 мг/мл они остаются в допустимых пределах для подсолнечного масла. При предельной концентрации вводимого йода (1000 мг/мл) было замечено даже незначительное уменьшение показаний перекисного числа к соответствующему полученному значению продукта сразу же после йодирования.

Влажность и содержание летучих веществ отличаются незначительно для всех исследуемых проб при изучении физико-химических характеристик продукта. Проведенные исследования позволяют утверждать, что показатели качества подсолнечного масла в результате обогащения его йодом значительно не изменяются, и это позволяет применять данный метод для добавления йодированного масла в различные пищевые продукты.

Выводы

1. Осуществлено йодирование подсолнечного масла, дважды рафинированного и дезодорированного при разведении. Изучены физико-химические и органолептические показатели йодированного масла. Установлено, что в процессе йодирования и хранения (3 месяца) они незначительно изменяются по отношению к исходному составу масла.

Таблица 3. Изменение физико-химических свойств йодированного масла в процессе хранения

Физико-химические показатели	После одного месяца хранения					После двух месяцев хранения					После трех месяцев хранения				
	Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл				Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл				Контрольная проба	Йодированное масло, мг/мл			
		1	10	100	1000		10	100	1000	1000		10	100	1000	1000
Число омыления, мг КОН/г масла	193 ± 1	191 ± 4	195 ± 2	196 ± 3	198 ± 5	191 ± 1	191 ± 2	194 ± 3	196 ± 2	198 ± 3	193 ± 2	194 ± 1	196 ± 3	197 ± 2	200 ± 3
Содержание свободных жирных кислот, % к олеиновой кислоте	0,250 ± ± 0,005	0,250 ± 0,005	0,255 ± 0,007	0,285 ± 0,008	0,365 ± 0,006	0,250 ± ± 0,005	0,255 ± 0,005	0,285 ± 0,007	0,320 ± 0,006	0,385 ± 0,007	0,245 ± ± 0,004	0,245 ± 0,007	0,330 ± 0,005	0,370 ± 0,004	0,410 ± ± 0,008
Йодное число (20 ⁰ С)	132 ± 2	131 ± ± 1	130 ± ± 1	128 ± ± 2	127 ± ± 1	131 ± 1	131 ± ± 1	129 ± ± 2	128 ± ± 2	126 ± ± 2	131 ± ± 1	130 ± ± 2	130 ± ± 2	127 ± ± 3	125 ± ± 3
Показатель преломления	1,475 ± ± 0,002	1,475 ± 0,002	1,476 ± 0,002	1,477 ± 0,002	>1,700	1,475 ± ± 0,002	1,475 ± 0,002	1,477 ± 0,002	1,478 ± 0,002	>1,700	1,476 ± ± 0,002	1,475 ± 0,002	1,477 ± 0,002	1,478 ± 0,002	>1,700
Перекисное число, мэкв/кг	10,0 ± 0,2	9,9 ± ± 0,2	10,1 ± ± 0,3	10,9 ± ± 0,2	23,0 ± ± 0,5	8,9 ± 0,2	8,9 ± ± 0,1	9,2 ± ± 0,2	10,8 ± ± 0,2	22,9 ± ± 0,4	9,2 ± ± 0,2	8,1 ± ± 0,2	8,5 ± ± 0,2	9,3 ± ± 0,3	22,7 ± ± 0,6
Влажность и летучие вещества, % (максимум)	0,100 ± 0,007	0,050 ± 0,005	0,060 ± 0,005	0,095 ± 0,005	0,090 ± 0,008	0,097 ± 0,003	0,099 ± 0,006	0,111 ± 0,008	0,097 ± 0,007	0,109 ± 0,010	0,093 ± ± 0,004	0,089 ± 0,005	0,105 ± 0,003	0,099 ± 0,009	0,105 ± ± 0,011

2. Значения йодного числа, показатели преломления, число омыления и количество летучих веществ йодированного масла в определенном интервале концентраций йода (от 1 мг до 100 мг I/100 мл масла) существенно не изменяются по сравнению с исходными показателями.

3. Состав жирных кислот в триглицеридах исходного и йодированного масла был исследован методом газовой хроматографии/масс-спектрологии. Установлено, что даже в случае максимальных концентраций йода (1 мг I/мл масла) количество основных ненасыщенных жирных кислот ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$) не изменяется. Таким образом, показано отсутствие присоединения йода за счет ковалентных связей с разрывом двойных, которые являются стабильными в температурном интервале от 18 до 140 °C.

4. Результаты хроматографического анализа свидетельствуют о том, что присоединения йода по бимолекулярному нуклеофильному механизму не происходит. Йод фиксируется по месту двойной связи с образованием π -комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jaffiol C., J.C. Manderschild, F. De Boisvilloliers.* Carences nutritionnelles en iode, Cahiers nutritionnel et diét, 1995.
2. Hotărâre despre Programul național de eradicare a maladiilor iododeficitare până în anul 2004, Monitorul oficial al Republicii Moldova, 12 martie 1998.
3. Alimentația și starea nutrițională a populației din Republica Moldova. Consultări și recomandări, UNICEF, Biroul pentru Republica Moldova, 2000.
4. Elimination of Iodine Deficiency Disorders in Central and Eastern Europe // Proceedings of a Conference held in Munich, Germany, 1997 WHO/UNICEF/ICCIDD, 1998, 168 pag.
5. ГОСТ- 1129 – 93. Подсолнечное масло. Технические условия.
6. *Арутюнян Н.С.* Лабораторный практикум по технологии переработки жиров. М., ВО Агропромиздат, 1991.
7. *Ciobanu D.* Chimia produselor alimentare-investigații analitice. Tehnica-INFO, Chișinău, 2002.
8. *Karlreskind.* Manuel des corps gras, Vol.1,2, Technique et documentation, Lavoisier, 1992.

Поступила 05.04.06

Summary

Sunflower oil takes up the biggest specific weight among edible fats used in nutrition in the Republic Moldova. Manufacturing and consumption of sunflower oil fortified with iodine as well as derivative products on it basis is a perspective direction for elimination of alimentary dependent iodine deficiency disorders. In order to reveal the influence of iodination process on the indexes of quality of sunflower oil, and for determination of its oxidative stability there were determined physical and chemical parameters of studied product. As the result of the study a high stability of sunflower oil fortified with iodine during storage was demonstrated.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

Т.А. Манько

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАГРЕВА В ТЕХНОЛОГИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

*Днепропетровский национальный университет,
пер. Научный, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина*

Одно из направлений совершенствования процесса изготовления стеклопластиков – применение высокочастотного (ВЧ) нагрева. Особенностью ВЧ метода нагрева, принципиально отличающего его от термического отверждения, является выделение тепловой энергии одновременно во всем объеме нагреваемого материала, что существенно снижает температурные градиенты и способствует уменьшению вероятности возникновения значительных термических напряжений. Для диэлектриков ВЧ нагрев проводят электрическим полем при размещении материала между пластинами конденсатора либо непосредственным облучением электромагнитной волной. Механизм нагрева в обоих случаях одинаков, однако при облучении электромагнитной волной используют более высокие частоты.

Нагрев диэлектриков ВЧ электрическим полем обусловлен смещением связанных зарядов, приводящим к деформации атомов и молекул. Наличие «молекулярного» трения способствует превращению энергии смещения в теплоту, а незначительное количество свободных зарядов образует ток проводимости. Количество тепла, выделяющееся в диэлектрике в единицу времени, пропорционально частоте изменения направления поля [1]. Использование токов высокой частоты перспективно для изделий из стеклопластиков. При ВЧ нагреве изделий из стеклопластиков используют установки непрерывного действия. Они позволяют получать композиты со стабильными свойствами, что особенно важно для конструкционных стеклопластиков.

Проведем оценку мощности, необходимой для ВЧ нагрева образцов стеклопластика в виде плоской пластины и цилиндрической оболочки.

Рассмотрим случай отверждения прямоугольной пластины СТКТ на основе связующего ЛБС-4. При использовании связующего поликонденсационного типа, когда при отверждении выделяются летучие вещества, нецелесообразно сокращать время отверждения из-за ослабления адгезионной прочности между слоями.

Пусть пластина имеет размеры $(30 \times 30 \times 0,6)$ см³. Напряженность электрического поля в материале можно рассчитать по формуле

$$E_m = (P/2\pi\nu E E_0 \operatorname{tg}\delta)^{1/2}, \text{ В/м}, \quad (1)$$

где P – тепловая энергия, выделяемая в материале в единицу времени (удельная мощность), кВт; ν – частота поля, Гц; E – диэлектрическая проницаемость материала; E_0 – диэлектрическая постоянная; δ – угол диэлектрических потерь.

Расчет напряженности E_m производили при следующих значениях входящих в формулу (1) величин: $\nu = 20$ МГц, $E = 4$, $\operatorname{tg}\delta = 0,02$ для жидкого связующего.

Величину удельной мощности определяли из соотношения

$$P = 4,18 \frac{\gamma_c}{\xi_T} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}, \text{ Вт/см}^3,$$

где γ – удельный вес материала, г/см³; c – удельная теплоемкость, кал/т·°С; $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ – скорость нагрева,

°С/С; ξ_T – термический КПД процесса нагрева.

При этом использовали известные значения физических параметров СТКТ: $\gamma = 1,68, \text{ г/см}^3$, $c = 0,23 \text{ кал}/(\tau \cdot ^\circ\text{C})$, $\Delta T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, время отверждения $\Delta t = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ и КПД $\xi_T = 0,45$. Расчет мощности, выделяемой в единице объема материала, показал значение $P = 280 \text{ кВт/м}^3$. На основе проведенных вычислений по формуле (1) была рассчитана величина напряженности $E_M = 56,1 \text{ кВ/м}$. При расположении материала между пластинами плоского конденсатора с воздушным зазором принимаем величину зазора $d_3 = 1 \text{ см}$. Схема нагрева приведена на рис. 1.

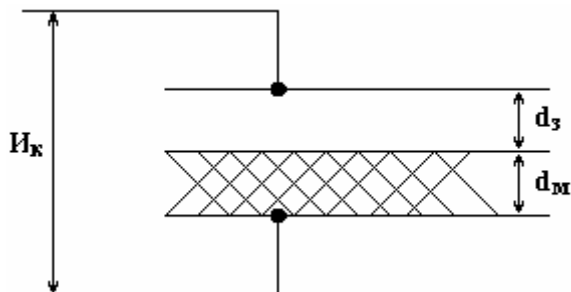


Рис. 1 Схема нагрева прямоугольной пластины стеклопластика в конденсаторе с воздушным зазором

Введем обозначения: E_M – напряженность электрического поля в материале; E_3 – напряженность электрического поля в воздушном зазоре; U_M – напряжение в материале; U_3 – напряжение в зазоре; U_K – напряжение, приложенное к пластинам конденсатора.

Используя известные значения величин E_M, E_3, ϵ_M , определяем: $E_3 = \epsilon_M \cdot E_M = 2244 \text{ В/см}$; $U_M = E_M \cdot d_M = 336,6 \text{ В}$; $U_3 = E_3 \cdot d_3 = 2244 \text{ В}$; $U_K = U_M + U_3 = 2,58 \text{ кВ}$.

Емкость плоского конденсатора выражается формулой

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d}, \quad (2)$$

где S – площадь электродов конденсатора; d – расстояние между электродами; ϵ – средняя диэлектрическая проницаемость слоистого материала, заполнившего рабочее пространство конденсатора.

Для слоистого диэлектрика (если считать воздух и стеклопластик слоями одного неоднородного материала) среднюю диэлектрическую проницаемость можно вычислить по формуле [2]:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_3 \cdot \epsilon_M \cdot (d_3 + d_M)}{\epsilon_3 \cdot d_M + \epsilon_M \cdot d_3}. \quad (3)$$

Учитывая рассчитанные значения $S = 0,09 \text{ м}^2$ и $\epsilon = 1,4$, получаем величину $C = 69,6 \text{ пФ}$.

Мощность потерь в конденсаторе определяем по формуле [3]:

$$P_a = P_p \cdot \text{tg} \delta, \quad (4)$$

где $P_p = I_K^2 \cdot \omega c$ – реактивная мощность конденсаторов; ω – циклическая частота ($\omega = 2\pi \nu$).

Расчет, проведенный по формуле (4), приводит к значению $P_a = 1,166 \text{ кВт}$. Мощность, необходимая для нагрева стеклопластика в переменном поле токов ВЧ плоского конденсатора, составляет $\sim 1,17 \text{ кВт}$. Сравним полученное значение P_a с мощностью экспериментальной установки для отверждения пластин стеклопластика инфракрасным нагревом. Необходимая мощность источников инфракрасного нагрева галогенных ламп накаливания составляет 3 кВт .

При отверждении цилиндрической оболочки по схеме, приведенной на рис. 2, постоянную мощность, подводимую к конденсатору, рассчитывали при следующих исходных данных: $\Delta t = 30 \text{ мин}$; $\epsilon = 4$; $\text{tg} \delta = 0,02$; $\nu = 20 \text{ МГц}$; $d_3 = 5 \text{ мм}$; $D_1 = 86 \text{ мм}$; $D_2 = 67 \text{ мм}$.

По результатам расчетов были определены: удельная мощность $P = 2060$ кВт/м; напряженность электрического поля в материале $E_m = 1,5$; напряжение на электродах конденсатора $U = 4,5$ кВ; емкость конденсатора для отверждения оболочки длиной 30 см $C = 30$ пФ; мощность, необходимая для отверждения оболочки $P_a = 1,52$ кВт.

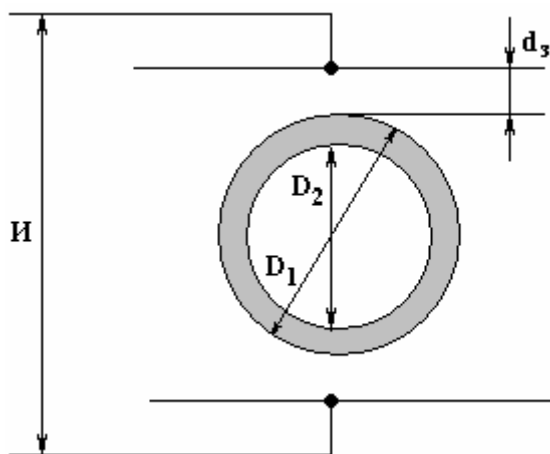


Рис. 2. Схема нагрева цилиндрической стеклопластиковой оболочки в конденсаторе с воздушным зазором

Для сравнения была рассчитана мощность P' , необходимая для послойного отверждения цилиндрической оболочки, в процессе намотки инфракрасным нагревом при облучении тремя галогенными лампами накаливания. Вычисления показали значение величины $P' = 1,62$ кВт.

Проведенные одиночные расчеты показывают, что процессы отверждения стеклопластика с применением нагрева током высокой частоты и инфракрасным облучением требуют подвода одинаковой по порядку величины мощности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брицын Н.Л. Нагрев в электрическом поле высокой частоты. М.-Л.: Машиностроение, 1985. 52 с.
2. Княжевская Г.С., Фирсова М.Г. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов. Л.: Машиностроение, 1988. 71 с.
3. Терещук Р.М., Терещук К.М., Седов С.А. Приемно-усилительные устройства. Киев: Наукова думка, 1981. 671 с.

Поступила 06.04.06

Summary

In the paper power indispensable for a high-frequency heating are calculated for glass fibre plastics that have a form of plates and cylindrical shells.

РАСЧЕТ ПРОБЕГОВ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

*Самаркандский государственный университет им. А. Навои,
Университетский бульвар 15, г. Самарканд, 703029, Узбекистан*

Введение

Карбид кремния считается перспективным материалом для изготовления дискретных приборов, которые должны работать при высоких температурах. Для введения в SiC примесей методом диффузии необходима температура, превышающая 2000⁰С. Поэтому в процессе изготовления приборов на его основе не могут использоваться обычные методы маскирования (SiO₂, Si₃N₄), и отсюда возникает необходимость в других методах легирования карбида кремния.

В последние годы для введения примесей в карбид кремния успешно применяется метод ионной имплантации. Вместе с тем число публикаций по исследованию ионной имплантации в SiC невелико. В основном они посвящены изучению электрических и люминесцентных свойств, а также структуры ионно-легированных слоев [1]. Так, например, в [2] сообщается о наблюдении ферромагнетизма у ионно-имплантированных (Mn⁺, Fe⁺) образцов p-SiC. Авторы работ [3] экспериментально исследовали профиль распределения ионов Mn⁺ и Fe⁺ в SiC, GaN и GaP. Согласно их данным при E = 250 кэВ максимум распределения находится примерно в области ~1300Å. Однако данные пробегов и потерь энергии этих ионов в SiC отсутствуют. Экспериментальные и теоретические данные такого рода стимулируют создание дискретных полупроводниковых приборов и прогнозируют их надежность. Исходя из вышеизложенного можно сказать, что теоретический расчет пробегов и потери энергии ионов переходных элементов в SiC представляют большой практический интерес.

Методика расчета

В работе рассчитаны упругие и неупругие потери энергии, а также пробеги ионов переходной группы, имплантированных в карбид кремния. При изучении радиационных нарушений твердых тел во время легирования полупроводников обычно используются ионы низкой энергии. Однако теоретических и экспериментальных данных энергии ионов меньше 10⁶ эВ недостаточно. Это связано со сложностью потенциальной энергии взаимодействия частиц. До настоящего времени неизвестен и точный вид потенциала, который описывал бы взаимодействие падающих ионов и мишени. Кроме того, только для потенциалов типа кулоновского и степенного задача полностью разрешима. При использовании реальных потенциалов задача не поддается аналитическому расчету. Поэтому часто реальный потенциал, для которого необходимо определить сечение взаимодействия, аппроксимируют более простым. Это не всегда приводит к точному решению поставленной задачи.

Исследования, проведенные Линхардом–Шарффом–Шиоттом (ЛШШ) [4], значительно увеличили объем сведений о прохождении ионов низких энергий через тормозящие среды. Поэтому при расчете пробегов медленных ионов в твердых телах широко используется теория ЛШШ. Однако полученные в последние годы экспериментальные данные пробегов медленных ионов [5, 6] существенно превышают теоретические значения [4]. В частности, в работе [5] установлено, что проецированные пробеги тяжелых ионов (Z₁=54–83, энергия иона 20–100 кэВ) в кремнии и алюминии оказываются значительно больше (примерно на 30–50%) предсказуемых теорией ЛШШ.

Фирсов [7] показал, что взаимодействие атомов на расстоянии r < 10⁻⁸ см точно описывается потенциалом

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \chi(x), \quad (1)$$

где $x = \frac{r \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{2/3}}{a_{\text{ТФ}}}$; $\chi(x)$ – функция экранирования Томаса–Ферми, $a_{\text{ТФ}} = 0,47 \cdot 10^{-8}$ см – характеристический размер атома в модели Томаса–Ферми. Z_1 и Z_2 – атомные номера иона и атома тормозящей среды.

Поскольку функция экранирования $\chi(x)$ табулирована, для практического применения большой интерес представляет ее приближенный аналитический вид. Так, при расчетах Линхард и др. [4] в качестве аппроксимирующего потенциала Фирсова использовали выражение типа

$$U(r) = \frac{0,831 \cdot Z_1 Z_2 e^2}{2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \cdot \frac{a_{\text{ТФ}}}{r^2}. \quad (2)$$

Этот потенциал отличается от потенциала (1) при значениях аргумента $3,8 < x < 1,2$. Расхождение особенно заметно для тяжелых ионов. Например, при $Z_1 = Z_2 = 60$ значение потенциала (2) в 1,5 раза больше потенциала (1) при $r = 0,6$ Å, а при $r = 0,85$ Å больше в два раза. Такое расхождение должно приводить к большим значениям сечений рассеяния и упругих потерь энергии.

Титц [8], решая уравнения Томаса–Ферми вариационным методом, получил

$$U(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 e^2}{r} \cdot \left[\frac{1,7566}{1,7566 + x} \right]^2. \quad (3)$$

Выражение (3) хорошо описывает потенциал взаимодействия атомов при $x < 30$. Максимальное отклонение от значения потенциала (1) не превышает $\pm 8\%$.

Для потенциала (2) упругие потери энергии ионов имеют вид

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_n \cdot \frac{10^{16}}{N} = \frac{2,8\pi^2 Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2}, \quad (4)$$

где M_1 , M_2 – массы иона и атома среды, N – число атомов в 1 см^3 тормозящей среды.

В теории ЛШШ неупругие потери энергии ионов вычисляются по формуле

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_e \cdot \frac{10^{16}}{N} = A \cdot E^{1/2}, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{0,3832\pi \cdot Z_1^{7/6} Z_2}{M_1^{1/2} \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{3/2}}. \quad (6)$$

С помощью формул (4) и (5) полный пробег иона определяется из уравнения

$$R = \frac{2 \cdot 10^{16}}{N} \cdot \left\{ \frac{E^{1/2} - E_d^{1/2}}{A} - \frac{C}{A^2} \ln \left| \frac{C + A \cdot E^{1/2}}{C + A \cdot E_d^{1/2}} \right| \right\}, \quad (7)$$

где $E_d \approx 25$ эВ – минимальная энергия, а значения A устанавливаются из выражения (6):

$$C = \frac{2,8\pi^2 Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2}. \quad (8)$$

В работе [9] показано, что при использовании потенциала [4] упругие потери энергии ионов достаточно хорошо аппроксимируются следующими выражениями:

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_n \cdot \frac{10^{16}}{N} = C_1 \cdot E^{1/5}, \quad (9)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n \cdot \frac{10^{16}}{N} = C_2 \cdot \frac{1}{E} \cdot \ln \left| \frac{E_2 + \sqrt{\lambda} \cdot E}{E_2 + \sqrt{E \cdot E_0}} \right| + C_3 \cdot \frac{E_0^{3/5} - E_d^{3/5}}{E^{2/5}}, \quad (10)$$

где

$$C_1 = \frac{7,90\pi\gamma Z_1^{5/6} Z_2^{5/6}}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{16/15}} \cdot \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)^{4/5} \cdot \left(\frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}\right)^{1/5};$$

$$C_2 = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{2,56 \cdot 10^{-24}} \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot 10^{16}; \quad \lambda = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}; \quad \gamma \approx 1,05;$$

$$C_3 = \frac{4,75\pi\gamma Z_1^{5/6} Z_2^{5/6}}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{16/15}} \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{2/5}; \quad E_0 \approx \frac{\sqrt{Z_1 \cdot Z_2}}{1,5} \cdot 10^3 \text{ эВ}; \quad E_2 = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a_{\text{тф}}} \cdot \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2};$$

$$E_d \approx 25 \text{ эВ}.$$

В работе [10] вычислены неупругие потери энергии частиц с учетом скорости орбитальных электронов атомов тормозящей среды. Установлено, что при малых скоростях, то есть когда скорость иона $v \ll u_i$, неупругие потери энергии ионов определяются по формуле

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = A_1 \cdot E^{1/2}, \quad (11)$$

где

$$A_1 = \frac{2\sqrt{2}\pi Z_1^2 e^4}{\sqrt{M_1} \cdot m} \cdot N \cdot \sum_{i=1} n_i \alpha_i K_0(\alpha_i) K_1(\alpha_i) U_i^3, \quad (12)$$

n_i , U_i – число и скорость электронов на i -й оболочке атома соответственно; m – масса электрона; Z_1 , M_1 – атомный номер и масса иона соответственно; $K_0(\alpha)$, $K_1(\alpha)$ – функции Макдональда. Суммирование проводится по всем оболочкам атома тормозящей среды, а значения α_i определяются из соотношения $\alpha_i \exp(\alpha_i) = \frac{Z_1 e^2}{\lambda \cdot a_D U_i^2 m}$. Здесь $\lambda \sim 1$ – параметр, учитывающий ионизованное состояние налетающих частиц; $a_D = \left[\frac{3}{64} \cdot \frac{(3\sqrt{\pi})^{2/3} \cdot a_0}{n^{1/3}} \right]^{1/2}$ – радиус экранирования Дебая–Хьюккеля, n – число электронов в 1 см³ тормозящей среды, $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см – боровский радиус водорода.

Результаты расчета и выводы

Упругие и неупругие потери энергии ионов Mn^+ и Co^+ в карбиде кремния рассчитали по формулам (9), (10) и (11). При этом предполагали, что плотность SiC $\rho = 3,2128$ г/см³, радиус экранирования Дебая–Хьюккеля $a_D = 0,295 \cdot 10^{-8}$ см, и не учитывали ионизованное состояние налетающих частиц, то есть предполагали, что $\lambda = 1$. Однако такое предположение справедливо лишь при низких энергиях. Установлено, что значения параметра A , вычисленного по формуле (5), примерно на 10% больше значения параметра A_1 , вычисленного по формуле (11) для ионов Mn^+ и Co^+ .

На основе формул (9), (10) и (11) пробеги ионов Mn^+ и Co^+ определены численным методом. Значения R_L рассчитаны с помощью уравнения (7). Эти результаты приведены в таблице. Из нее видно, что при низких энергиях пробеги ионов, рассчитанные по теории ЛШШ, очень отличаются (30–40%) от пробегов, рассчитанных численным методом с использованием формул (9), (10) и (11). С увеличением энергии налетающих частиц это различие уменьшается. При энергиях $E = 100$ кэВ для ионов Mn^+ и Co^+ оно изменяется от 3,5 до 7,5 %.

Упругие и неупругие потери энергии, а также пробеги ионов Mn^+ и Co^+ в карбиде кремния

Энергия, $E, кэВ$	$Mn^+ \rightarrow SiC$				$Co^+ \rightarrow SiC$			
	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n \cdot 10^{-8}$ по (9)–(10)	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \cdot 10^{-8}$ по (11)	$R, \text{Å}$ по численным методам	$R_{ЛШШ}, \text{Å}$ по (7)	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n \cdot 10^{-8}$ по (9)–(10)	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \cdot 10^{-8}$ по (11)	$R, \text{Å}$ по численным методам	$R_{ЛШШ}, \text{Å}$ по (7)
10	119,71	12,78	94,89	72,21	125,20	12,90	91,35	65,41
20	135,90	18,07	164,71	143,30	143,87	16,84	158,50	129,72
40	134,33	25,56	292,16	274,0	144,62	23,82	280,08	250,60
60	129,91	31,30	416,73	401,71	142,74	29,67	397,63	368,81
80	125,19	36,15	540,75	525,14	136,55	33,69	514,67	482,28
100	120,79	40,41	664,77	644,0	132,47	37,66	632,14	588,12
200	110,97	57,15	1288,14	1199,8	114,47	53,26	1224,26	1103,74

В работе [5] измерены пробеги низкоэнергетических ($E = 1-60$ кэВ) ионов As^+ , Ge^+ , Se^+ и Bi^+ в кремнии, алюминии и германии. Во всем исследованном диапазоне энергий экспериментальное значение пробега $R_{эксн}$ больше, чем $R_{ЛШШ}$, на 30% при $\epsilon = 0,1$ и до 100% при $\epsilon = 0,001$. Здесь ϵ – безразмерный энергетический параметр в теории ЛШШ. Таким образом, можно предположить, что пробеги низкоэнергетических ионов, рассчитанные с помощью формул (9), (10) и (11), лучше согласуются с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев В. М., Демаков К. Д., Косаганова М. Г., Рейфман М. Б., Столярова В. Г. Исследование электролюминесценции кристаллов α -SiC, ионно-легированных бором, алюминием и галлием // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9.6.7. С. 1238–1242.
2. Theodoropoulou N., Hebard A. F., Chu S. N. G., Overberg M. E., Abernathy C. R., Pearton S. J., Wilson R. G. and Zavada J. M. Magnetic Properties of Fe – and Mn – Implanted SiC // Electrochemical and Solid State Letters. 2001. 4 (12), G119-G121.
3. Pearton S.J., Park Y.D., Abernathy C.R., Overberg M.E., Thaler G.T., Kim Jihyun and Ren F. GaN and Other Materials for Semiconductor Spintronics // Journal of Electronic Materials. 2003. V.3. P. 288–297.
4. Linhard J., Scharff M., Schiott H. E. Range concepts and heavy ion ranges // Mat. Fys. Med. Kgl. Danske Vid selskab. 1963. V.33. №14. P. 1–42.
5. Oetzmann H., Feuerstein A., Grahman H. and Kalbitzer S. Range parameters of heavy ions in amorphous targets at LSS-energies of $0,0006 \leq \epsilon \leq 0,3$ H Phys. Letters. 1975. V.55A. P. 170–172.
6. Oetzmann H., Feuerstein A., Grahman H. and Kalbitzer S. Range parameters of heavy ions in silicon and germanium with reduced energies from $0,001 \leq \epsilon \leq 10$ // Ion Beam Surface Layer Anal. Vol.1, New York–London, 1976. P. 245–254.
7. Фирсов О. Б. Вычисление потенциала взаимодействия атомов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1957. Т.33. № 3. С. 696–699.
8. Tietz T. An improved approximate analytic solution of the Thomas-Fermi Equation of atoms // Nuovo cimento. 1955. V.1. № 5. P. 955.
9. Yarkulov U. Range of heavy ions in solids // Rad. Effects. 1984. V.83. № 4. P. 233–239.
10. Яркулов У. Неупругие потери энергии медленных ионов в твердых телах // Изв. АН УзССР. Сер. физ.–мат. наук. 1970. № 2. С. 69–72.

Поступила 15.02.06

Summary

In the present paper we obtained approximated expressions for calculation of elastic losses of energy for low-energy heavy ions in solids by using the Thomas–Fermi–Firsov potential. It was revealed that the elastic losses of energy for low-energy ions are not constant. With rising energy E of ion the elastic energy losses increase, and at certain energy they reach maximal value. At further rise of E the elastic energy losses of ion decrease slowly. The elastic energy losses of ions Mn^+ and Co^+ were calculated for SiC. The ranges of heavy ions (Mn^+ and Co^+) in SiC were calculated in the energy range $10 \div 200$ keV. It was shown that at low energies ($E \leq 20$ keV) the ranges of ions exceed on 30–40% those determined by the LSS (Linhard–Scharff–Schiott) theory. With rising energy of ion the discrepancy decreases to 3–7%.

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МОДУЛЬ ЮНГА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

*Бакинский государственный университет, AZ-1148, ул.З.Халилова, 23

** Институт физики НАН Азербайджана, Баку, AZ1143 пр. Г.Джавида, 33,

*** Институт космических исследований природных ресурсов НАН Азербайджана, AZ1159, пр. Азадлыг, 159

Активные полимерные композиты с улучшенными пьезоэлектрическими, электрофизическими и прочностными свойствами широко применяются в различных областях преобразовательной техники, акустических антеннах и медицинских приборах. Поэтому при эксплуатации таких устройств с элементами из композиций полимер–пьезокерамик важную роль играют упругие свойства композиций. Ряд публикаций связан с изучением прочностных свойств композитов на основе полимер–пьезокерамик [1–3].

В работе представлены результаты исследования влияния межфазного взаимодействия на модуль упругости композиции на основе полимеров: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), поливинилиденфторид (ПВДФ) и пьезокерамик с ромбоэдрической ПКРЗМ и тетрагональной ПКР8 структурами [4].

Пьезочастицы размером $50 < d < 63$ мкм механически смешивались с полимерным порошком, и их объемное содержание в полимере колебалось от 10 до 40%.

Композиции были получены методом горячего прессования при температуре плавления полимерной матрицы под давлением 15МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением со скоростью 2000 град/мин и погружением расплава между двумя алюминиевыми фольгами в смесь льда с водой. Все образцы композиций ПЭВП+ПКРЗМ, ПЭВП+ПКР8 и ПВДФ+ПКРЗМ, ПВДФ+ПКР8 были изготовлены в виде пленки, и их модуль упругости определялся при температуре 293К.

Упругая постоянная E для двухфазной дисперсии выражается формулой [5, 6]:

$$E = \frac{3(1 - \Phi)E_1 + (2 + 3\Phi)E_2}{(3 + 2\Phi)E_1 + 2(1 - \Phi)E_2} E_1, \quad (1)$$

где E_1 и E_2 – упругие постоянные полимерной матрицы и пьезочастицы соответственно. На основе этой формулы была рассчитана упругая постоянная (модуль Юнга) всех композитов в зависимости от объемного содержания Φ пьезочастицы.

Упругая постоянная пьезочастицы значительно больше, чем у полимера, то есть $E_2 > E_1$. Тогда формулу (1) запишем в виде

$$E = \frac{2 + 3\Phi}{2(1 - \Phi)} E_1. \quad (2)$$

Видно, что E композитов практически не зависит от упругой постоянной пьезочастицы, а определяется E_1 полимера и объемного содержания пьезонаполнителя. Значения E , вычисленные по формуле (2) для композиции полимер–пьезокерамик, приведены на рисунках. Экспериментальные значения модуля Юнга определены из кривых растяжения $\sigma = f(\epsilon)$, выраженных законом Гука $\sigma = \epsilon E$.

Для всех композиций построены зависимости E от Φ .

На рис.1 приведены зависимости вычисленных (1) и экспериментально найденных (2, 3) значений модуля Юнга от объемного содержания пьезокерамики композиций ПВДФ+ПКРЗМ и ПВДФ+ПКР8. Во всех объемных содержаниях модуль Юнга обеих композиций монотонно увеличи-

вается в зависимости от содержания пьезочастицы. Из рисунка также видно, что значения модуля Юнга E композиции ПВДФ+ПКРЗМ при прочих равных условиях, в частности одинаковых объемных содержаниях Φ , больше, чем значения E для композиции ПВДФ+ПКР8 соответственно. Расчетные значения модуля Юнга во всех объемных содержаниях обеих композиций практически одинаковы (рис. 1), причем они меньше по сравнению с экспериментальными значениями E .

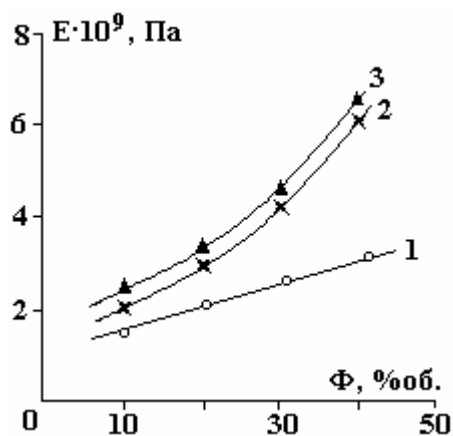


Рис.1. Зависимости модуля Юнга от объемного содержания пьезокерамики композиций ПВДФ+ПКРЗМ (3) и ПВДФ+ПКР8(2). 1 – теоретические, 2, 3 – экспериментальные

На рис. 2 представлены зависимости экспериментальных и теоретических значений модуля Юнга от объемного содержания пьезочастиц керамики композиций ПВДФ+ПКРЗМ и ПЭВП+ПКРЗМ.

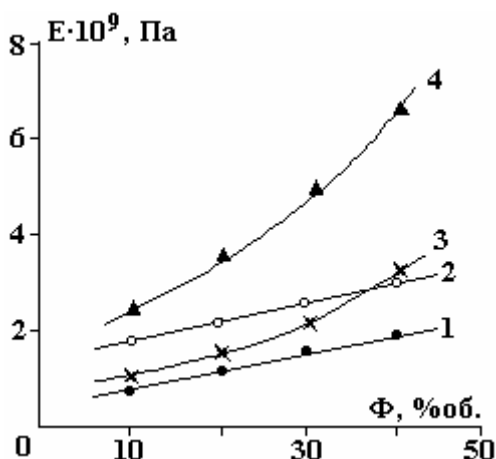


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга от объемного содержания пьезокерамики композиций ПВДФ+ПКРЗМ (2,4) и ПЭВП+ПКРЗМ (1, 3). 1, 2 – теоритические, 3, 4 – экспериментальные

Экспериментальные и теоретические значения E композиции ПВДФ+ПКРЗМ при прочих равных условиях и одинаковых объемных содержаниях больше, чем значения E композиции ПЭВП+ПКРЗМ соответственно. Теоретические значения модуля Юнга обеих композиций в зависимости от содержания пьезочастицы увеличиваются по линейным законам, причем и здесь $E_{\text{теор}} < E_{\text{эксп}}$ (рис. 2).

На рис. 3 даны зависимости экспериментальных и теоретических значений модуля Юнга от объемного содержания пьезочастиц керамики композиций ПВДФ+ПКР8 и ПЭВП+ПКР8. Аналогичные закономерности зависимости модуля E от Φ этих композитов также сохраняются.

Известно, что электротермополяризация композиции на основе полимер–пьезокерамики меняет ее зарядовое состояние. Ранее показано, что изменение прочностных и электрофизических свойств может происходить вследствие заряда, накапливаемого в композиции при электротермополяризации [1–3]. Однако заметим, что влияние объемного и поляризационного зарядов, стабилизированных на границе раздела полимер–пьезокерамика, на модуль Юнга двухфазных систем практически не изучено.

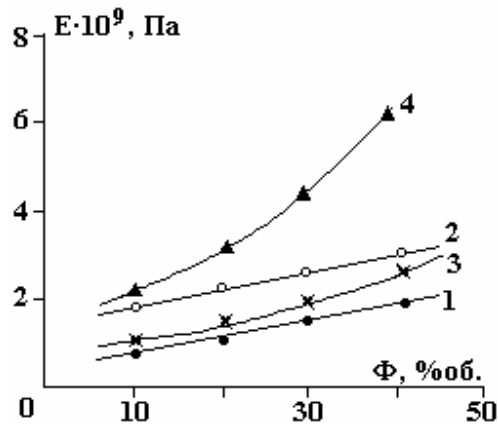


Рис. 3. Зависимости модуля Юнга от объемного содержания пьезокерамики композиций ПВДФ+ПКР8 (2,4) и ПЭВП+ПКР8(1, 3). 1, 2 – теоретические, 3, 4 – экспериментальные

Зависимости экспериментальных значений модуля Юнга E до и после поляризации и плотности зарядов q от объемного содержания пьезокерамики композиций ПВДФ+ПКРЗМ и ПЭВП+ПКРЗМ после поляризации приведены на рис. 4. Композиции подвергнуты электротермополяризации при температуре $T = 353$ К в течение $t = 1$ час под действием электрического поля с последующим охлаждением до комнатной температуры. Плотность заряда рассчитана по формуле $q = Q/S$, где Q – количество зарядов, вычисленное из кривых термостимулированных деполяризации [7], S – площадь образца. Показано, что не только экспериментальные значения модуля Юнга E композиции, но и электротермополяризация увеличиваются на основе ПВДФ больше, чем на основе ПЭВП.

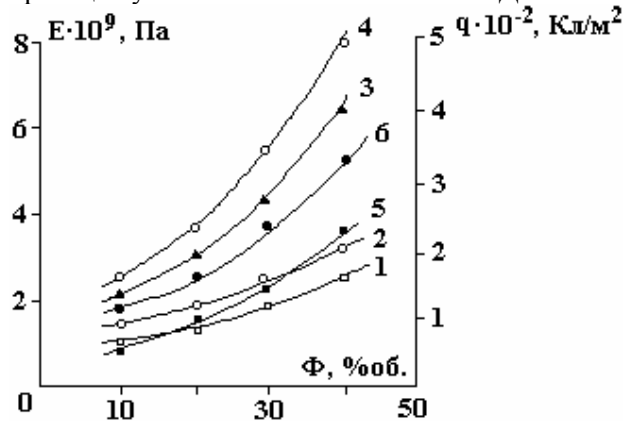


Рис. 4. Зависимости модуля Юнга E и плотности зарядов q от объемного содержания пьезокерамики композиций ПВДФ+ПКРЗМ и ПЭВП+ПКРЗМ до и после электротермополяризации. 1, 2 – ПЭВП+ПКРЗМ, 3, 4 – ПВДФ+ПКРЗМ; 1, 3 – до поляризации, 2, 4 – после поляризации; 5 – плотность заряда композиции ПЭВП+ПКРЗМ; 6 – плотность заряда композиции ПВДФ+ПКРЗМ

Экспериментальные результаты влияния напряженности поля поляризации на модуль Юнга и плотность заряда, накопленного в процессе электротермополяризации, композиции 80%ПВДФ+20%ПКРЗМ (рис. 5), показывают, что изменение E после процесса хорошо коррелирует с количеством плотности зарядов, вычисленной из кривых ТСД.

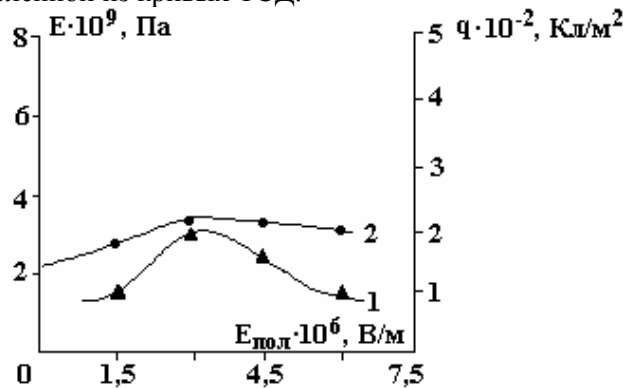


Рис. 5. Зависимости плотности заряда q и модуля Юнга E от напряженности электротермополяризации композиции 80% ПВДФ+20%ПКРЗМ. 1 – плотность заряда; 2 – модуль Юнга

Экспериментальные результаты позволяют утверждать, что обнаруженные расхождения с теоретическими значениями связаны с взаимодействиями между компонентами композиции, которые не учитывались при выводе расчетной формулы. Следовательно, композиция из полимера и пьезокерамики не является механической смесью, между компонентами композиции существует межфазное взаимодействие. Изменение модуля Юнга композиции после электротермополяризации также подтверждает существование взаимодействия между ее компонентами, которое в формулах не учтено.

Таким образом, расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями модуля упругости композиций связано с тем, что не были учтены межфазное взаимодействие, толщина приграничного слоя, электронно-ионные процессы в композиционных системах полимер–пьезокерамик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев З.Е. Влияние электрополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер-пьезоэлектрик. Новые технологии-21-й век. 2001. № 6. С. 26–29.
2. Abasov S.A., Ramazanov M.A., Ibragimova H.S., Mustafayev Z.E. The influence of preliminary treatment under the effect of electric field on the strength properties of the c composition on the base of polyethylene and piezoceramics // Physics and chemistry of processing of materials. 2003. № 5. P. 87–88.
3. Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамик // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 57–61.
4. Фесенко Е.Ф., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, РГУ, 1983. 154 с.
5. Furukawa T., Fujino K., Fukada E. Electromechanical properties in the composites of Epoxy. Resin and PZT Ceramics Jap. // J.Appl.Phys., 1976. V. 15. P. 2119–2129.
6. Chen J.T. A constitutive equation for composite systems // J. Polm.Sci.,-Poly. Phys.Ed., 1983. 11. P. 2013–2026.
7. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М., 1983.

Поступила 27.02.06

Summary

In the given work presents results investigation influence interphase interaction on module Young's of compositionson on the base of unpolar polymer polyethylene of high density (PEHD) polar polymer polivinilydenftorid (PVDF) and piezoceramic with rombohedral structure PCR3M, tetragonal structure PCR8 before and after electrothermopolyarization. It has been shown the difference observed between experimental and theoretical values of modulus of elasticity E of compositions is connected, to our mind with not taking into consideration the interphase interactions thickness of the boundary layer and electron-ions processes in compositions systems of polymer piezoceramics.

ДИФФУЗИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ В КРЕМНИИ

*Национальный университет имени Мирзо Улугбека,
Вузгородок, НУУз, 700174, г. Ташкент, Узбекистан*

Повышение термической и радиационной стабильности кремния при легировании его редкоземельными элементами (РЗЭ), а также перспектива их использования в оптоэлектронике [1, 2] обусловили интерес к этому исследованию диффузии РЗЭ в кремнии.

Работа посвящена исследованию диффузии РЗЭ самария и иттербия в кремнии.

Источник диффузии создавался напылением металлического самария и иттербия (чистота ~ 99,99) или нанесением из раствора на поверхность образцов кремния *n*- или *p*-типа ($\rho = 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, толщина ~ 350–400 мкм, площадь ~ 1,5–3 см²), слоя хлорида самария и иттербия. Ампулы с образцами помещались в диффузионную печь СУОЛ, обеспечивающую точность поддержания температуры ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Выполнялись также серии исследований с помощью меченых атомов самария – ¹⁵³Sm. Активация атомов самария проводилась в ЛИЯФ им. Б.П. Константинова РАН. Изотоп ¹⁵³Sm напылялся на поверхность образца кремния. После диффузии и последующих промывок, а также в процессе снятия слоев проводилось радиографирование [3, 4] образцов для контроля равномерности легирования. Их активность измерялась на установке малого фона УМФ-1500М γ -счетчиком СБТ-11 (на установке БДБСЗ-ГеМ со сцинтилляционным счетчиком NaI(Tl)). Идентификация спектров ¹⁵³Sm проводилась также на анализаторе импульсов АИ-1024.

Диффузионный отжиг образцов проводился при интервале температур 1100–1250⁰С на воздухе либо в вакуумированных (~ 10⁻⁴ мм рт. ст.) ампулах, а также в рабочей камере ВУП-5 (~ 10⁻⁵ мм рт.ст.) или в реакторе, представляющем собой запаянную с одного конца кварцевую трубу с внутренним диаметром 40 мм, откачанную до рабочего давления ~ 10⁻⁶–10⁻⁷ мм рт.ст. Длительность диффузионного отжига варьировалась от 10 минут до 72 часов в зависимости от температуры и условий процесса.

После диффузионного отжига образцы многократно промывали в плавиковой кислоте, царской водке, а также в кипящей смеси H₂O₂:HCl. Такая промывка обычно позволяет практически полностью удалить оставшийся на поверхности образца источник диффузии. После этого края образца зачищались на глубину ~ 100 мкм, значительно превышающую глубину диффузии (~ 10 мкм). Профиль определялся стравливанием тонких слоев (в растворе 1HF:50HNO₃) и измерением поверхностного сопротивления образца четырехзондовым методом, а также методом эффекта Холла с использованием зондов Ван-дер-Пау.

Концентрация носителей заряда $p(x)$ определялась по формуле [5]:

$$p(x) = \frac{1}{e} \frac{\left(\frac{d\sigma_s}{dx}\right)^2}{\frac{d}{dx}(R_s\sigma_s)} \quad (1)$$

Здесь R_s – измеряемый (эффективный) коэффициент Холла, σ_s – поверхностная проводимость, e – заряд электрона.

Толщина снятых слоев определялась взвешиванием образца (весы ВЛР-20 г.). Обычно она составляла 0,02–0,5 мкм. Как и при исследовании примесей других РЗЭ в кремнии, электрические измерения, а также автордиографирование, проведенные в нескольких точках поверхности, свидетель-

ствовали о равномерном распределении примесей самария и иттербия по сечению образца и об отсутствии включений второй фазы. Авторадиограммы, полученные до и после отжига, а также при снятии слоев, свидетельствовали о равномерном распределении примесей самария по сечению образца и об отсутствии включений.

Предполагается полная ионизация самария и иттербия в кремнии, так как концентрация примеси самария и иттербия $c(x)$ и носителей заряда $p(x)$ равны: $c(x)=p(x)$. Анализ кривых $\mu(x)$ и $p(x)$ проводился при условии выполнения закона Фика и что со временем поверхностная концентрация примеси не изменится: условие диффузии из постоянного источника $c(x,t)=\text{const}=c_0$. Как известно, при таких условиях, а также с учетом того обстоятельства, что толщина образца кремния намного превосходит глубину диффузии, кривая $c(x)$ описывается функцией erfc . Для нахождения коэффициента диффузии D экспериментальная кривая концентрации носителей заряда $p(x)$ сопоставлялась с теоретической кривой erfc для диффузии из бесконечного источника.

Как показывают результаты, эти распределения представляют собой резко спадающую кривую, удовлетворительно аппроксимируемую erfc -функцией, соответствующей решению уравнения Фика для диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело. Концентрация носителей заряда $p(x)$ в кремнии, легированного самарием и иттербием, определялась с учетом подвижности носителей заряда.

При определении диффузионных параметров вместе с легированными образцами исследовались и контрольные образцы n - и p -типов (КЭФ-15, КДБ-15). В контрольных образцах изменений типа и значений проводимости не наблюдается. Это подтверждает тот факт, что при отжиге происходит диффузия именно самария или иттербия в кремнии.

В таблице представлены коэффициенты диффузии самария и иттербия в кремнии. Как видно, вычисленный из кривых $p(x)$ для самария и иттербия, а также из $c(x)$ для самария коэффициент диффузии самария в кремнии увеличивается от $2 \cdot 10^{-13}$ при 1100°C до $2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1250°C , и коэффициент диффузии иттербия в кремнии увеличивается от $3 \cdot 10^{-13}$ при 1100°C до $4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1250°C .

Коэффициенты диффузии самария и иттербия в кремнии

Температура диффузии, $^\circ\text{C}$	Коэффициент диффузии самария в кремнии $D_{\text{Sm}}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Коэффициент диффузии иттербия в кремнии $D_{\text{Yb}}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
1100	$2 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$
1150	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-13}$
1200	$9,6 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
1250	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$

Температурная зависимость коэффициента диффузии для соответствующих примесей самария и иттербия в кремнии носит аррениусовский характер и может быть при $T = 1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ описана следующими соотношениями:

$$D_{\text{Sm}} [\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}] = 4 \cdot 10^{-3} \exp(-2,8 \text{ эВ} / kT),$$

$$D_{\text{Yb}} [\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}] = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-3,0 \text{ эВ} / kT),$$

где 2,8 и 3,0 эВ – энергии активации диффузии самария и иттербия в кремнии соответственно.

Глубина проникновения самария и иттербия в кремнии при исследованном интервале температур не превышает нескольких микрометров.

Обнаружено, что самарий и иттербий проявляют, как и другие исследованные редкоземельные элементы, акцепторную природу (p -тип проводимости) на поверхности кремния n -типа после диффузионного отжига. Подвижность носителей заряда в диффузионных слоях $\text{Si}<\text{Sm}>$ и $\text{Si}<\text{Yb}>$ равна $\sim 130\text{--}240 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и уменьшается с увеличением концентрации самария и иттербия в кремнии. По температурной зависимости коэффициента Холла – концентрации носителей заряда, а также методом изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней, характерных для самария в запрещенной зоне кремния, а также иттербия в кремнии, не обнаружено.

Концентрационное распределение носителей заряда в кремнии, легированном самарием и иттербием диффузией, можно описать соотношением $C \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ erfc}(x/2\sqrt{Dt})$, см^{-3} .

При этом поверхностная концентрация атомов самария в кремнии, определенная с помощью метода меченых атомов, составляет $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Как показывает анализ полученных данных, коэффициенты диффузии и энергии активации самария и иттербия в кремнии располагаются в диапазоне значений, характерных для диффузии типичных элементов III группы [3, 6], а также для других РЗЭ, являющихся примесями замещения и диффундирующих по узлам кристаллической решетки. Это позволяет утверждать, что самарий и иттербий, элементы этой же группы, также являются примесями замещения и диффундируют подобно другим РЗЭ [7–15] по узлам кристаллической решетки кремния. Сопоставление последних данных с ранними показателями диффузии РЗЭ в кремнии, полученными с помощью радиоактивной и других методик, показывает, что способ нанесения диффузанта и среда диффузии существенно не влияют на диффузионные параметры редкоземельных элементов в кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назыров Д.Э., Регель А.Р., Куликов Г.С. Кремний, легированный редкоземельными элементами. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Л., 1987. № 1122. С. 1–56.
2. Соболев Н.А. Светоизлучающие структуры Si : Eg. Технология и физические свойства // Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. В. 7. С. 1153–1177.
3. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 462 с.
4. Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. Кишинев: Штиница, 1978. 231 с.
5. Baron R., Shifrin G.A., Marsh O.J., Mayer J.W. // Journal Applied of Physics. 1969. V.40. № 9. P. 3702.
6. Diffusion in Crystalline Solids. Ed. by G.E. Murch and A.S. Novic. Academic Press, Inc., New York et all. 1984. P. 90.
7. Назыров Д.Э., Усачева В.П., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Диффузия празеодима в кремнии // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 12. С. 1102–1104.
8. Назыров Д.Э., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Диффузия эрбия и тулия в кремнии // Физика и техника полупроводников. Т. 25. В. 9. С. 1653–1654.
9. Азимов Г.К., Зайнабидинов С., Назыров Д.Э. Диффузия скандия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 1989. Т.23. В. 3. С. 556–557.
10. Зайнабидинов С., Назыров Д.Э., Акбаров А.Ж., Иминов А.А., Тоштемуров Т.М. Диффузия эрбия в кремнии // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 2. С. 68–70.
11. Назыров Д.Э. Диффузия европия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. В. 5. С. 570–571.
12. Назыров Д.Э. Диффузия иттербия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. В. 9. С. 1056–1057.
13. Борисенко А.Н., Волокобинский Ю.М., Коковина В.Н., Трошина Е.П., Чепик Л.Ф., Фролова Т.В. Легирование кремния РЗЭ из кремнеземных пленок // Доклады РАН. 1982. Т. 262. № 6. С. 1409–1412.
14. Усков В.А., Родионов А.И., Власенко Г.Т., Федотов А.Б. Диффузия редкоземельных элементов в кремнии // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 80–83.
15. Назыров Д.Э. Диффузия тербия в кремнии //ФТП. 2006. Т.40. В.6. С. 650–651.

Поступила 03.03.06

Summary

Investigation of diffusive properties of Sm and Yb in Si under different mediums and wide temperature intervals (1100–1250⁰C) was performed. Diffusive parameters of Sm and Yb in silicon, it's acceptor nature was determined.