

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ И УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ИНСТИТУТЕ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ АКАДЕМИИ НАУК МОЛДОВЫ

*На рубеже 55-летия академической науки Молдовы попытаемся реферативно оценить результаты исследований и разработок новых эффективных электротехнологических процессов и технических средств для их реализации, которые, надеемся, послужат толчком к разработкам в приоритетных областях, к реализации важных и многообещающих результатов как традиционных работ, так и новых начинаний коллектива Центра электрофизических проблем Института прикладной физики АН РМ.*

*Речь идет об исследованиях электрических воздействий с целью совершенствования и разработки эффективных методов обработки материалов, управления процессами тепло- и массопереноса, об обосновании новых электротехнологий и возможностей их реализации в различных областях с позиций не только традиционных подходов, но и новых технологических и технических решений.*

*Путь, пройденный нами в ИПФ АН Молдовы убедительно свидетельствует, что электричество может быть использовано как форма энергии, способная без предварительных превращений обеспечить осуществление новых процессов. Именно в этих условиях проявляются его преимущества и непосредственное применение электрической энергии в физико-химических процессах обработки материалов, процессах тепло- и массопереноса составляет основную тенденцию разработки новых технологий.*

*Это стремление предопределено задачами обработки материалов, улучшения их качества, обеспечения специфическими свойствами, а также проблемами интенсификации процессов переноса. Накопленный опыт свидетельствует, что посредством электрической энергии могут быть обработаны самые разные материалы, разработаны качественно новые методы и процессы в металлофизике, химии, биологии, медицине, не говоря уже о радио- и оптоэлектронике. Таким образом, становится ясным, что электричество открывает и предоставляет широкие прикладные, но в то же время и малоизвестные возможности.*

*Развитие исследований и разработок в области электрических методов обработки материалов в Академии наук РМ связано с именем академика, лауреата Государственной премии СССР, основоположника и первооткрывателя методов электроискровой обработки металлов и электроискрового легирования поверхности Бориса Романовича Лазаренко (1909–1979). С момента образования Академии наук Молдовы (1.08.1961) и вплоть до своей кончины деятельность Б.Р. Лазаренко связана с Институтом прикладной физики, первым и бессменным директором которого он был.*

*Существенным толчком к широкому использованию электрической энергии для обработки материалов без предварительного ее превращения в другие виды энергии явилось обоснование Б.Р. и Н.И. Лазаренко (в 1943 году) электроискрового способа обработки. По существу это дата открытия не только электроискрового метода как такового, но и электрофизических и электрохимических методов обработки вообще, объединенных в настоящее время в категорию нетрадиционных методов обработки материалов. И не будет преувеличением утверждать, что в настоящее время нет ни одной промышленно развитой страны мира, в которой бы не использовались различные варианты метода электроискровой (электроэрозионной) обработки. Наибольшее развитие в ИПФ АНМ получило электроискровое легирование металлических поверхностей. Достоинства метода – большая прочность сцепления с основой, возможность локализации процесса легирования в определенных местах поверхности, отсутствие нагрева обрабатываемой детали, приводящего к его деформации, простота и*

легкость эксплуатации установок – привели к его широкому внедрению в практику. Созданным при Институте прикладной физики АН РМ по инициативе Б.Р. Лазаренко Опытным заводом выпущены различные модели установок для электроискрового легирования (ЭФИ, «Элитрон»), предназначенные для повышения износостойкости поверхностей деталей машин, нанесения контактных материалов в электротехнической промышленности, повышения коррозионной стойкости материалов, ремонтно-восстановительных работ и др. Способ электроискрового легирования позволяет существенно увеличить микротвердость, повысить износостойкость высоколегированных материалов, деревообрабатывающего инструмента, режущих инструментов сельскохозяйственных машин в несколько раз. Способ широко используется для серебрения контактных поверхностей аппаратуры.

В Лаборатории электроискровой обработки материалов разработаны различные варианты метода. Среди них – электроискровое легирование в вакууме, легирование с введением в межэлектродный промежуток порошковых материалов, которое позволяет управлять газовым составом и структурой поверхностных слоев. При этом значительно повышается производительность процесса и создаются условия для получения качественных покрытий достаточно большой толщины. Проведен широкий комплекс исследований механизма явлений, сопровождающих разряд в газовой фазе. Установлен механизм ограничения толщины формируемых слоев, диффузионных явлений в твердой фазе; созданы модели, описывающие распределения элементов в поверхностном слое; выявлены возможности получения покрытий высокой сплошности. Показаны возможности проведения при электроискровом легировании микрометаллургических процессов, позволяющих создавать сложные металлические композиции из интерметаллидов, твердых растворов, чистых металлов. Институтом совместно с Опытным заводом разработан и выпущен ряд моделей механизированных установок, которые широко используются в практике промышленного и сельскохозяйственного производства.

В настоящее время проводятся исследования и разработки, позволяющие расширить возможности управления процессом с использованием новых методов регулирования электрическими характеристиками, расширения областей применения метода.

Другое направление исследований и применения физико-химических методов обработки, интенсивно развиваемое в ИПФ – электрохимикотермическая обработка или обработка металлов при анодном нагреве в электролитах. На основе проведенных исследований раскрыт механизм переноса через парогазовую оболочку, разработаны требования к составу и свойствам электролитов, параметрам электрической цепи, обеспечивающих формирование поверхностных слоев, управление их свойствами. Показаны возможности насыщения поверхности различными элементами (азотирование, цементация и др.). Изучены кинетика процесса насыщения и состав образующихся слоев, различные физико-механические свойства поверхности, определяющие ее функциональные возможности. Разработаны различные варианты технологии упрочнения и восстановления деталей машин, которые на порядок сокращают длительность технологического цикла, облегчают проведение локального упрочнения и не требуют использования токсичных веществ. Совместно с Опытным заводом создана гамма установок серии УХТО для обработки широкого класса деталей.

Разработка методов описания и управления высокоинтенсивными электрохимическими процессами – важная задача не только в прикладном отношении (проблемы электрохимической размерной обработки металлов, питтинговой коррозии, электрохимической полировки металлов и др.), но и с точки зрения установления закономерностей процессов переноса через межфазную границу при значительном удалении от состояния термодинамического растворения.

В Лаборатории электрохимической размерной обработки металлов ИПФ АН РМ разработаны общие методы расчета полей скоростей, температур, концентраций, потенциала при высоких скоростях межфазного обмена. Обнаружено и исследовано явление термокинетической неустойчивости поверхностных покрывающих слоев – резкого, нестационарного увеличения скорости электрохимического процесса в условиях взаимного влияния поверхностного тепловыделения и скорости реакций. Предложены методы описания перехода к неустойчивости в зависимости от природы кинетических ограничений скорости электродного процесса.

Исследование физических явлений в межэлектродном зазоре и на границе раздела фаз дало возможность обосновать применение импульсных режимов электрохимической обработки с использованием импульсов микросекундного диапазона длительностей. Разработаны новые

технологические процессы электрохимической размерной обработки сложнопрофильных деталей, штампов и прессформ, получения искусственной шероховатости на внутренних поверхностях труб, электрохимического шлифования и др.

Развитие электрохимических методов обработки в Институте прикладной физики связано с именем академика Ю.Н. Петрова (1921–1990 гг.). Под его руководством, в том числе совместно с лабораториями Аграрного университета Молдовы, разработаны электролиты и режимы электролиза, позволяющие существенно расширить возможности электроосаждения (Лаборатория гальванических покрытий) применительно к управлению функциональными свойствами поверхности, повышения долговечности и надежности деталей машин, создания новых композиционных покрытий. Разработаны композиционные покрытия с уникальными свойствами (высокой износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и др.).

В сохранении долговечности деталей машин и оборудования существенную роль играет коррозионная стойкость материалов. Сотрудниками Отдела физико-химических методов защиты металлов от коррозии проведен комплекс исследований, позволивших определить оптимальные режимы электрофизических методов обработки материалов, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости материалов, предложить новые составы ингибиторов коррозии. Проведена значительная работа по исследованию коррозионных особенностей природных вод Молдовы.

Современный этап развития исследований и разработок в области электрохимических методов обработки металлов и полупроводников связан с переходом от макротехнологий к микро- и нанотехнологиям. Исследование и разработка импульсных методов обработки, методов управления процессами локального нанесения покрытий и упрочнения, в том числе на микро- и наноуровне в настоящее время развиваются в Институте прикладной физики в тесном сотрудничестве с коллегами из других Институты Молдовы, а также ближнего и дальнего зарубежья.

За последние десятилетия интенсивное развитие получила проблема теплопереноса и наряду с классическими интенсифицирующими способами все более уверенные позиции занимают физические методы, основанные на воздействии силовых полей. Эти положения ниже аргументируются результатами исследований, проводимых в Лаборатории электрических методов управления тепловыми процессами, среди которых выделены следующие основные направления: конвективный теплообмен в газах, жидкостях, жидких и газожидкостных дисперсных системах при естественном и вынужденном движении в постоянных и переменных электрических полях различной частоты и степени неоднородности; тепло- и массообмен при фазовых превращениях – кипении и конденсации в неоднородном и однородном электрических полях различной напряженности; особенности проявления и возможности использования магнитооживления.

Результаты проанализированы и обобщены с позиций возникновения и развития электрической конвекции в зависимости от конкретных условий ее проявления. Изучены особенности взаимодействия электрического поля с гомогенными жидкими средами и дисперсными системами (эмульсии, суспензии, газозвесели) с целью выяснения механизмов взаимосвязи электроконвективных явлений и интенсивности тепло- и массообмена. Установлены необходимые условия возникновения электрической конвекции; найдены движущие силы и сформулирована задача электротермической конвекции в обобщенном виде для классических симметрий распределения равновесных температурных и электрических полей в идеальных и слабопроводящих жидкостях; выявлены критерии подобия термоэлектроконвективных явлений; исследованы термоэлектрогидродинамические течения. Эти результаты могут служить основой дальнейшего развития теории электрической конвекции и находят практическое применение в целях интенсификации процессов переноса, управления пограничным слоем и создания ЭГД-преобразователей энергии. Определены закономерности тепло- и массообмена в электрических полях с целью выявления оптимальных условий интенсификации процессов переноса в зависимости от конфигурации теплообменных поверхностей, температурных и гидродинамических режимов, типа и состава теплоносителя, напряженности электрических полей и степени их неоднородности. На основе этих результатов совершенствуются технологические процессы и создаются новые тепло- и массообменные аппараты.

*Показано, что интенсифицирующее действие электрических полей на теплообмен в газах обусловлено возникновением коронного разряда; выяснены закономерности теплоотдачи, обобщены опытные данные, относящиеся к различным газам. Установлено, что интенсификация теплообмена в слабопроводящих жидкостях под действием внешнего электрического поля является следствием их электроконвективного перемешивания; выявлены характерные особенности механизма влияния электрических полей на интенсивность теплообмена; обоснованы принципы подбора теплоносителей применительно к использованию воздействия электрических полей.*

*Экспериментально и теоретически исследовано влияние электрического поля на теплообмен газодисперсных систем в условиях естественной конвекции и вынужденного движения. Получены расчетные зависимости и обоснованы рекомендации по практическому применению результатов при создании компактных и высокоэффективных устройств регулируемого тепло-съемы и термостатирования.*

*Выполнен большой цикл работ по определению локальной структуры кавитационных течений, выяснению ее связей с интенсивностью теплоотдачи и эрозионной активностью зоны кавитации как под влиянием электрического тока, так и в его отсутствие.*

*Заслуживают внимания исследования, выполненные в области теплообмена при наличии фазовых переходов. Выяснены основные проявления механизма взаимодействия электрического поля с двухфазными системами, изучены закономерности теплообмена и развития процесса кипения в бинарных смесях. Установлено, что наличие поля обеспечивает существенный рост критических тепловых потоков как в большом объеме, так и в стесненных условиях, а также в пленках, создаваемых диспергированием жидкости электрическим полем. Изучен механизм и закономерности ЭГД-воздействия на теплоотдачу при пленочной конденсации и гидродинамику течения пленки в условиях конденсации чистых паров и пара из парогазовых смесей. Выявлены условия обеспечения максимальной интенсификации теплообмена и специфика электрогидродинамических воздействий на процесс конденсации. Выяснено влияние свойств и состава парогазовой смеси на интенсификацию теплообмена, получены зависимости, обобщающие экспериментальные данные. Проявлением эффективного воздействия электрических полей может служить и значительная интенсификация массопереноса в режиме электрогидродинамического диспергирования жидкостной пленки в газовом потоке. Установлены, в частности, оптимальные режимы процесса ректификации. Эти результаты могут служить основой совершенствования существующих и создания новых технологических процессов и теплообменных аппаратов.*

*На основе изучения закономерностей тепло- и массообмена в процессе сублимации выяснен механизм поглощения сверхвысококачастотной энергии замороженными материалами с учетом их электрических и структурных свойств; обоснованы принципы и разработана методика определения оптимальных режимов энергоподвода в процессе сублимационной сушки.*

*Важными в научном и практическом аспекте в части интенсификации и управления процессами тепло- и массообмена являются работы по структурно-гидродинамическим особенностям при псевдоожигении в магнитном поле. Изучены возможности создания магнитоожигенных слоев, определены наиболее важные их характеристики и структура в переменных и вращающихся магнитных полях, выяснен характер движения и взаимодействия частиц, закономерности тепло- и массопереноса. Разработаны приоритетные способы и устройства, созданы перспективные аппараты с магнитоожигенным слоем для интенсификации тепломассообменных процессов, использования в медицине.*

*Можно констатировать, что в Институте прикладной физики успешно развивается новое направление в тепло- и электрофизике – исследование взаимодействия термически неоднородных слабопроводящих жидкостей, газов и дисперсных систем с электрическими полями высокой напряженности.*

*Традиционно исследователи и практики особо учитывают вредные последствия кавитационных явлений и постоянно разрабатывают разнообразные приемы и способы их устранения или хотя бы ослабления. В то же время большое внимание уделяется использованию кавитации в полезных целях с тем, чтобы обеспечить ее широкое технологическое применение. В Лаборатории гидродинамических процессов на протяжении ряда лет исследуются явление кавитации и эффекты ее воздействия с целью интенсификации технологических процессов.*

*Использование акустической кавитации позволило сделать существенный шаг в решении проблем защиты металлических поверхностей в процессах нанесения покрытий от окисления. При этом интенсифицируется и упрощается нанесение покрытий, повышается производительность процесса и характеристики продукта, которые не уступают достигаемым при существующей вакуумной технологии. Исследован процесс и разработана технология пропитки длинномерных многожильных проводов в статике и на проход, которая по существующей технологии вообще невозможна.*

*Ведущую роль в производстве основных продуктов и материалов в пищевой, химической, текстильной, металлургической промышленности занимают эмульгирование и диспергирование. На основе исследований процессов воздействия кавитации, созданной двумя частотами, разработаны, изготовлены и внедрены технологические процессы и установки для создания высокодисперсных гомогенных эмульсий.*

*В производстве фруктово-ягодных соков большое значение имеет сохранение таких важных компонентов, как витамины, ароматические и вкусовые вещества, которые повышают пищевую ценность готового продукта. Для увеличения стойкости соков в процессе производства их неоднократно подвергают термической обработке с целью подавления микрофлоры и особенно дрожжей, что, безусловно, снижает качество соков. После кавитационной обработки сока доля оставшейся микрофлоры снижается, наблюдается морфологическое изменение дрожжевых клеток, не повышается содержание спирта. Использование кавитации в производстве виноградного сока дает возможность вести технологическую обработку непастеризованного сока, что приводит к улучшению его вкусовых качеств и пищевой ценности.*

*Перечисленные результаты и технические решения свидетельствуют, что технологические процессы и их аппаратное оснащение на основе использования кавитационных явлений могут быть существенно расширены и усовершенствованы. Проведенные исследования по воздействию кавитации на различные процессы в жидкостях и накопленный в Институте прикладной физики опыт в части разработки на их основе новых технологических процессов и установок подтверждают актуальность и целесообразность использования кавитационных явлений в промышленном масштабе, что является обоснованным шагом для перехода к передовым эффективным технологиям нового столетия.*

*Разработаны физико-химические основы электрофлотации минералов и веществ разной природы и структуры, изучены процессы выделения ценных компонентов из полиметаллических руд и технологических растворов, очистки природных, подземных и сточных вод от токсических примесей. Проведены исследования по повышению селективности и расширению диапазона флотируемых частиц на основе определения свойств минералов и разработки теории электрофлотации. Усовершенствованы процессы электрофлотационного осветления жидких пищевых продуктов, очистки промышленных растворов, выделения цветных металлов из многокомпонентных жидких систем. Разработаны научные основы конструирования электрофлотационных аппаратов, позволяющие перейти к любой производительности без снижения технологических и качественных показателей извлечения ценных компонентов.*

*В результате выполненных исследований разработан ряд электрофлотационных технологий и аппаратов, позволяющих извлекать и концентрировать полезные компоненты, удалять вредные примеси, находящиеся в виде ионов, молекул, комплексных соединений из промышленных, технологических растворов, природных и сточных вод, сепарировать твердые взвешенные частицы коллоидного характера, отделять нерастворимые органические соединения (эмульсии, масла, нефтепродукты) от водной среды. Можно отметить технологии и установки для выделения мелких (меньше 0,5 мкм) классов алмазов из песков и коры выветривания; технологию и установку для выделения золота и серебра из цианидных растворов выщелачивания, для осветления яблочного сока с использованием электрофлотации, активации природных сорбентов, удаления фтора из природных вод. Разработана технологическая схема очистки сточных вод от красителей, адсорбированных на электрогенерированном гидроксиде алюминия с использованием процессов электрокоагуляции и электрофлотации.*

*Особое внимание предусматривается уделить всестороннему изучению свойств природных сорбентов, что позволит создать научные принципы процесса разделения и удаления токсичных веществ из растворов, природных и сточных вод.*

Новые безотходные, экологически чистые технологии переработки сырья стали центральными субъектами постоянно расширяющегося круга исследователей и практиков. Преследуемые цели состоят в достижении максимальной экономии энергии при минимальных отходах производства и улучшении качества конечного продукта. Переработка биологического сырья электроплазмоллизом, состоящая в разрушении клеточного строения среды под воздействием электрического тока, способствует существенному улучшению перечисленных показателей. С полным основанием электроплазмоллиз может быть отнесен к современным и перспективным высоким технологиям. На протяжении последних десятилетий в Лаборатории электрических методов обработки продуктов растениеводства проведены оригинальные исследования и разработки, которые послужили основанием для заключения ряда опционных и лицензионных соглашений с ведущими зарубежными фирмами. Важность исследований по этой тематике определяется в первую очередь исключительной актуальностью проблемы для перерабатывающей промышленности.

Электроплазмоллиз может применяться с целью: увеличения выхода сока из фруктов, овощей, ягод при последующем прессовании или центрифугировании; увеличения выхода масла или жира из биологического сырья, диффузионной экстракции красящих или ценных компонентов сырья; интенсификации процесса последующей термообработки, выпаривания или сушки сырья; исключения некоторых тепловых процессов из традиционных технологий с уменьшением энергетических и материальных затрат; ускорения мацерации тканей сырья, улучшения качества и реологических характеристик конечного продукта.

Преимущества электроплазмоллиза перед другими способами обработки состоят в исключительно кратковременном и эффективном воздействии тока на сырье. Ценным свойством электроплазмоллизованного сырья является увеличение коэффициентов массопереноса и теплоотдачи на уровне клеточных структур. Эти обстоятельства создают благоприятные условия для использования электроплазмоллиза при интенсификации последующих процессов экстракции компонентов или тепловой обработки сырья. Установлено существенное увеличение выхода соков (до 10%) для различных видов сырья. За последние годы разработаны и созданы электроплазмоллизаторы для электрической обработки сырья с различными коэффициентами удельной электропроводности и уровнем содержания влаги.

Преимущества электроплазмоллиза в технологиях переработки определяются: ростом количества экстрагируемых соков; интенсификацией последующих тепловых процессов переработки; ускоренным и более полным переносом ароматических и красящих веществ в производстве вин; интенсификацией процесса ферментации и повышением выхода масел при обработке эфирномасличных культур; существенным сокращением процесса сушки в производстве порошков из фруктов и овощей.

Перспективными аспектами применения электроплазмоллиза является увеличение коэффициента диффузии компонентов электроплазмоллизованного сырья, а также разработки новых технологий селективного извлечения ценных компонентов сырья, эфирных масел или компонентов для фармацевтической промышленности. Новые возможности для внедрения в перерабатывающей и пищевой промышленности открывает одновременное применение электроплазмоллиза и механической лацерации. Даже это простое перечисление позволяет заключить, что ресурсосберегающие технологии переработки биологического сырья электроплазмоллизом актуальны и достойны дальнейшего развития и промышленного внедрения.

Хочется надеяться, что перспективные исследования и разработки по раскрытию неиспользованных возможностей применительно к совершенствованию электрических методов обработки материалов, управлению тепло- и массопереноса будут и впредь успешно развиваться. Научная и практическая значимость новых изысканий являются серьезными стимулирующими факторами, своеобразным девизом для исследователей, посвятивших себя поиску в этих многообещающих областях знаний. И если подспорьем тому могут служить, хотя бы в определенной степени, результаты, с которыми мы встречаем 55-летие академической науки в Молдове, то цели и стремления, с которыми была подготовлена эта информация, вполне оправдались.

Е. А. Яхова, С. П. Ющенко, А. И. Дикусар

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,  
Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 октября, 128, г. Тирасполь*

Импульсная анодно-катодная обработка (ИАКО) может быть использована как эффективный метод интенсификации анодного растворения в системах с пассивацией [1–3], позволяет повысить локализацию растворения в условиях электрохимической микрообработки материалов [4], применяется в электрохимической размерной обработке (ЭХРО) [5].

В работе [6] описаны результаты исследования импульсно-потенциостатического анодного растворения железа в нейтральных нитратных растворах, имеющего своей целью выяснение механизма анодного растворения и, в частности, природы интенсификации анодного растворения железа. Показано, что ИАКО свойственно взаимное влияние процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала. Подкисление в анодном импульсе вследствие реакции выделения кислорода, следующей за периодом транспассивного растворения, обеспечивает растворение в так называемой предпассивной области с образованием ионов железа в низшей степени окисления. Накопление ионов Fe (II) в свою очередь способствует депассивации, увеличивая величину заряда, проходящего до пассивации, за период анодного импульса.

Настоящая работа посвящена исследованию импульсно-потенциостатического и импульсно-гальваностатического растворения железа (и стали) в нейтральных хлоратных растворах. Хлоратные растворы являются эффективными электролитами для ЭХРО деталей из железа и малоуглеродистых сталей [7–10]. Кроме того, проверка особенностей механизма растворения железа при ИАКО применительно к различным системам металл–электролит должна способствовать более глубокому пониманию механизма растворения металлов в этих условиях.

### Методика эксперимента

Методика экспериментального исследования в основном не отличалась от использованной в работе [6]. Дополнительно к тем методам, которые использованы в [6], фиксировали потенциостатические и потенциодинамические поляризационные кривые на неподвижных дисковых электродах площадью  $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$  из железа Армко и малоуглеродистой стали в хлоратных растворах различной концентрации и при различных объемных значениях pH. При потенциостатических измерениях значения плотности тока измеряли через различные промежутки времени после наложения потенциала. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Измерения выхода по току растворения проводили в расчете на образование Fe(II) как в импульсных условиях, так и при фиксированном значении потенциала. По измерениям потери в весе при определенных значениях  $Q_a$  (величин пропущенного заряда) определялась средняя скорость растворения (в мг/с·см<sup>2</sup>):

$$V_m = \eta C_a^{cp}, \quad (1)$$

где  $C$  – электрохимический эквивалент (0,289 мг/Кл),  $\eta$  – выход металла по току, а  $i_a^{cp}$  – средняя анодная плотность тока при задаваемых значениях потенциалов и длительностей анодного и катодного импульсов. Из (1) получаем

$$i_a^{cp} = \frac{V_m}{\eta C}. \quad (2)$$

Очевидно, что достигаемая скорость растворения будет определяться как величиной выхода по току  $\eta$ , так и средней анодной плотностью тока  $i_a^{cp}$ :

$$\eta i_a^{cp} = \frac{V_m}{C}. \quad (3)$$

Формула (3) представляет собой скорость растворения, выраженную в электрических единицах.

В отличие от [6] в настоящей работе использовался также импульсно-гальваностатический метод растворения (см. также [3]). В этом методе обработки задавались катодные и анодные импульсы одинаковой длительности  $\tau_a = \tau_k = 0,1$  с ( $\tau_a$  и  $\tau_k$  – длительность анодного и катодного импульсов соответственно) при постоянном отношении зарядов анодного и катодного импульсов  $Q_a/Q_k = 5$ . При указанном соотношении изменяли плотность анодного тока в импульсе  $i_a^p$  и определяли скорость растворения по (3) в зависимости от плотности анодного тока в импульсе и объемной концентрации  $\text{NaClO}_3$ .

Поскольку эффекты взаимного влияния процессов, протекающих при анодном и катодном потенциалах, проявляются в основном в отсутствие перемешивания [3, 6], все измерения проводили именно в таких условиях (кроме случаев, специально оговоренных). Температура электролита комнатная и изменялась в пределах 15–20°C. Поляризации подвергались цилиндрические образцы из железа Армко и малоуглеродистой стали общей площадью поверхности 1–1,5 см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

*Поляризационные и кулонометрические измерения в стационарных условиях.* Из приведенных на рис. 1 стационарных поляризационных кривых, полученных при растворении железа Армко (рис. 1,а) и стали (рис. 1,б) в 1 М  $\text{NaClO}_3$  при pH = 1 следует: а) между электрохимическим поведением железа и стали практически нет каких-либо заметных различий; б) для электрохимического процесса в системе Fe (сталь) –  $\text{NaClO}_3$  (при pH = 1) характерно наличие следующих особенностей: восстановление  $\text{ClO}_3^-$  (область **A**); предпассивное (активное) растворение (область **B**); пассивация, являющаяся сугубо нестационарным процессом (потенциал перехода к пассивации снижается при увеличении времени растворения) (рис. 1). Величина коррозионного потенциала ( $\varphi_c$ ) при заданном pH и концентрации  $\text{ClO}_3^-$  не зависит от природы материала (Fe, малоуглеродистая сталь) (рис. 1).

Переход к пассивации при фиксированном pH зависит от концентрации  $\text{ClO}_3^-$ . При высоких концентрациях она наблюдается при существенно меньших потенциалах (рис. 2). Переходу к пассивации предшествуют осцилляции тока при заданном потенциале (рис. 2). При низкой концентрации  $\text{ClO}_3^-$  область пассивации существенно сужается (рис. 2). Область **D** на рис. 2 соответствует области транспассивного растворения или выделения кислорода.

Активно-пассивный переход в значительной степени определяется кислотностью раствора. Токи перехода к пассивации снижаются при увеличении pH (рис. 3) (при одновременном увеличении потенциала перехода в пассивное состояние).

То, что процесс в области **A** является восстановлением  $\text{ClO}_3^-$ , подтверждается данными, приведенными на рис. 4. На этом рисунке приведены результаты измерения выхода по току растворения в зависимости от потенциала в хлоратном, нитратном и сульфатном растворах. Видно, что в сульфате, не являющимся окислителем, выход по току равен 100%, т.е. растворение при вышеуказанных потенциалах не сопровождается восстановлением окислителя. В нитратах же и хлоратах наблюдается превышение выхода по току по сравнению с фарадеевским, причем максимальное именно в хлоратах (рис. 4). Выход по току падает при увеличении потенциала, что объясняется снижением скорости восстановления окислителя при увеличении анодного потенциала. Таким образом, в хлоратном растворе наряду с растворением железа в области **B** наблюдается сопряженный процесс восстановления окислителя по следующей возможной суммарной электродной реакции:





Следствием протекания реакции (4) (наряду с растворением железа в виде  $\text{Fe}^{+2}$ ) является: а) накопление активатора (хлорид-ионов) на электродной поверхности; б) подщелачивание поверхностного слоя, что должно приводить к пассивации электрода.

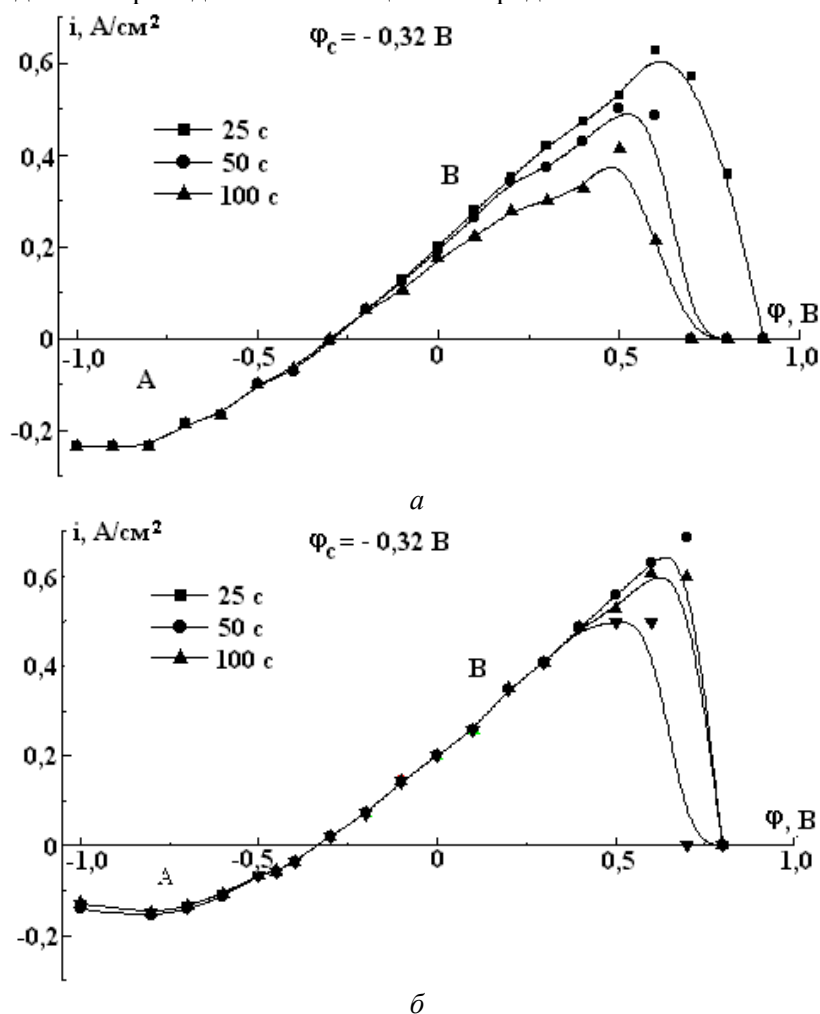


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые в системе железо –  $1 \text{ M NaClO}_3$  (а) и сталь –  $1 \text{ M NaClO}_3$  (б) ( $\text{pH} = 1$ ), на неподвижном дисковом электроде при температуре  $20^\circ\text{C}$  и наличии механического перемешивания. На рисунке указано время фиксации плотности тока при заданном потенциале.

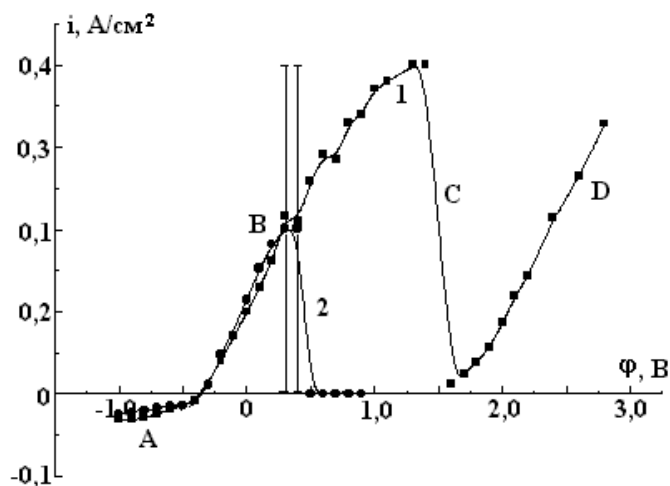


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые в системе сталь –  $0,1 \text{ M NaClO}_3$  ( $\text{pH}=1$ ) (кривая 1) и сталь –  $1 \text{ M NaClO}_3$  ( $\text{pH}=1$ ) (кривая 2), на неподвижном дисковом электроде в отсутствие перемешивания при  $20^\circ\text{C}$ . Плотность тока фиксировалась через  $100 \text{ c}$  после наложения потенциала. Вертикальными линиями показаны осцилляции потенциала для  $1 \text{ M NaClO}_3$ . А – область восстановления  $\text{ClO}_3^-$ ; В – предпассивное растворение, С – переход к пассивации; D – транспассивное растворение (выделение кислорода).

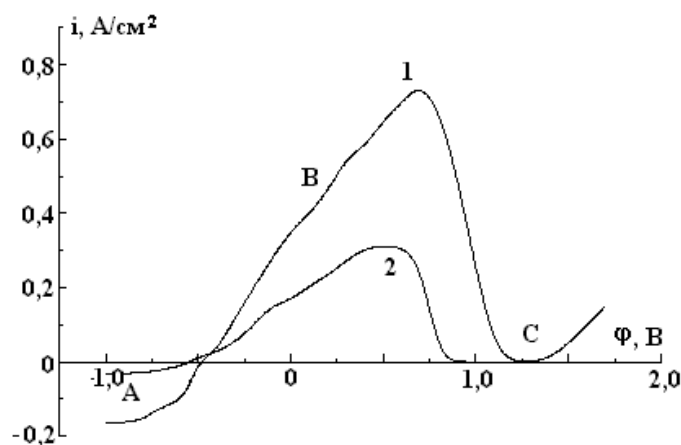


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (100 мВ/с) для неподвижного дискового электрода из малоуглеродистой стали в 0,5М NaClO<sub>3</sub> при рН=1(1) и 2(2). Обозначения те же, что и на рис. 2.

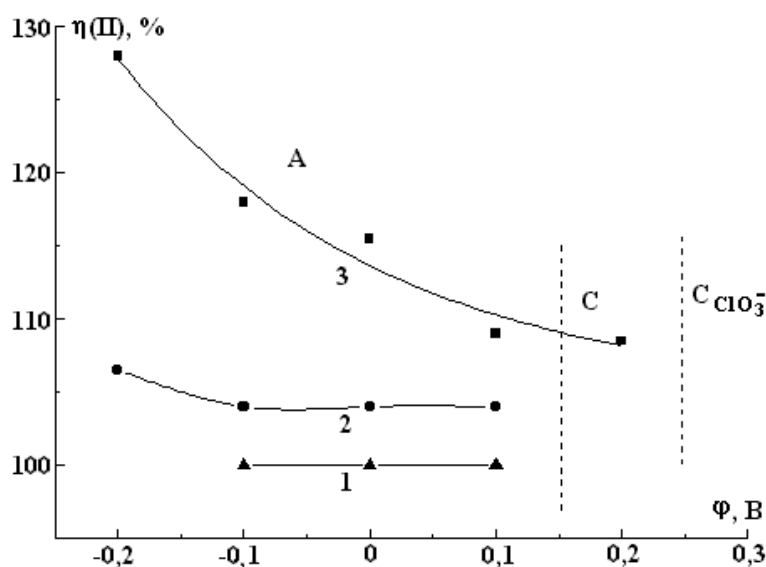


Рис. 4. Зависимость выхода железа по току от потенциала анода из малоуглеродистой стали в 1N растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) NaNO<sub>3</sub> (2) и NaClO<sub>3</sub> (3) при рН=1 и объемной температуре 20°C. Вертикальными линиями показаны значения потенциалов, при которых начинается пассивация для Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaNO<sub>3</sub>(C) и NaClO<sub>3</sub> (C<sub>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). А – область активного (предпассивного) растворения.</sub>

**Импульсно-потенциостатическое растворение.** Очевидно, что наложение катодных импульсов потенциала может приводить, как минимум, к трем процессам: восстановлению поверхностной оксидной пленки, сформировавшейся за период протекания анодного импульса; протеканию реакции (4), сопровождающейся образованием активатора (хлорид-иона); подщелачиванию приэлектродной зоны, приводящему к пассивации. Превалирование того или иного процесса зависит от потенциала электрода, скорости восстановления окислителя (определяемого потенциалом и его концентрацией, а также состоянием поверхности), и соотношением рН поверхностного слоя и концентрации хлорид-ионов в результате протекания реакции (4).

Результаты поляризационных измерений, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> пассивация наступает при существенно более низких анодных потенциалах, а при низких концентрациях ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> область пассивности существенно уменьшается.

В импульсно-потенциостатическом режиме возможны различные варианты зависимости плотности тока от времени при изменении потенциала. На рис. 5 представлена зависимость плотности тока от времени при φ<sub>а</sub> = +2,5 В (τ<sub>а</sub> = 0,5 с) и φ<sub>к</sub> = + 0,5 В (τ<sub>к</sub> = 1,0 с). Потенциал φ<sub>к</sub> = + 0,5 В соответствует области пассивности. Поэтому при φ<sub>а</sub> = +2,5 В наблюдается только выделение кислорода, а выход по току растворения равен нулю (рис. 5).

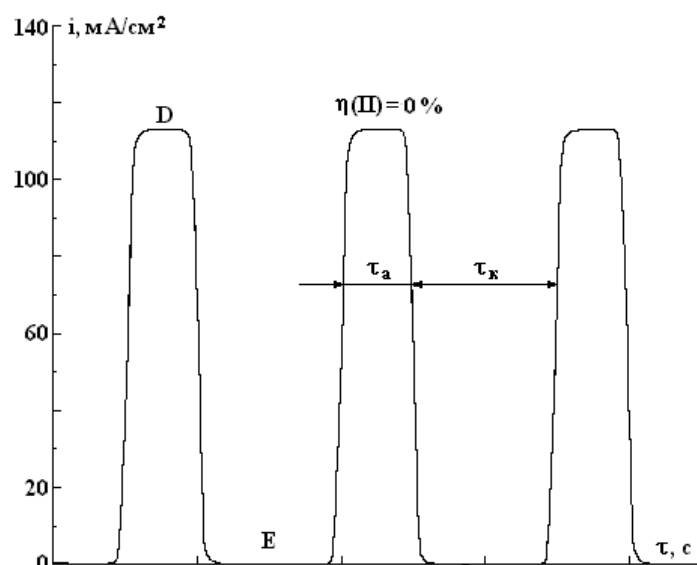


Рис. 5. ( $i - \tau$ ) зависимости при импульсной поляризации системы малоуглеродистая сталь –  $1M NaClO_3$  и следующих параметрах импульсной обработки: анодный потенциал  $\varphi_a = + 2,5 V$ , катодный потенциал  $\varphi_k = + 0,5 V$ , длительность анодного импульса  $\tau_a = 0,5 c$ , длительность катодного импульса  $\tau_k = 1,0 c$ . Кривые зафиксированы после пропускания заряда, равного  $4,5 Кл /cm^2$ . На этом рисунке, а также на рис. 6, 7 каждому делению оси абсцисс соответствует 1 с. **D** – область выделения кислорода, **E** – пассивность.

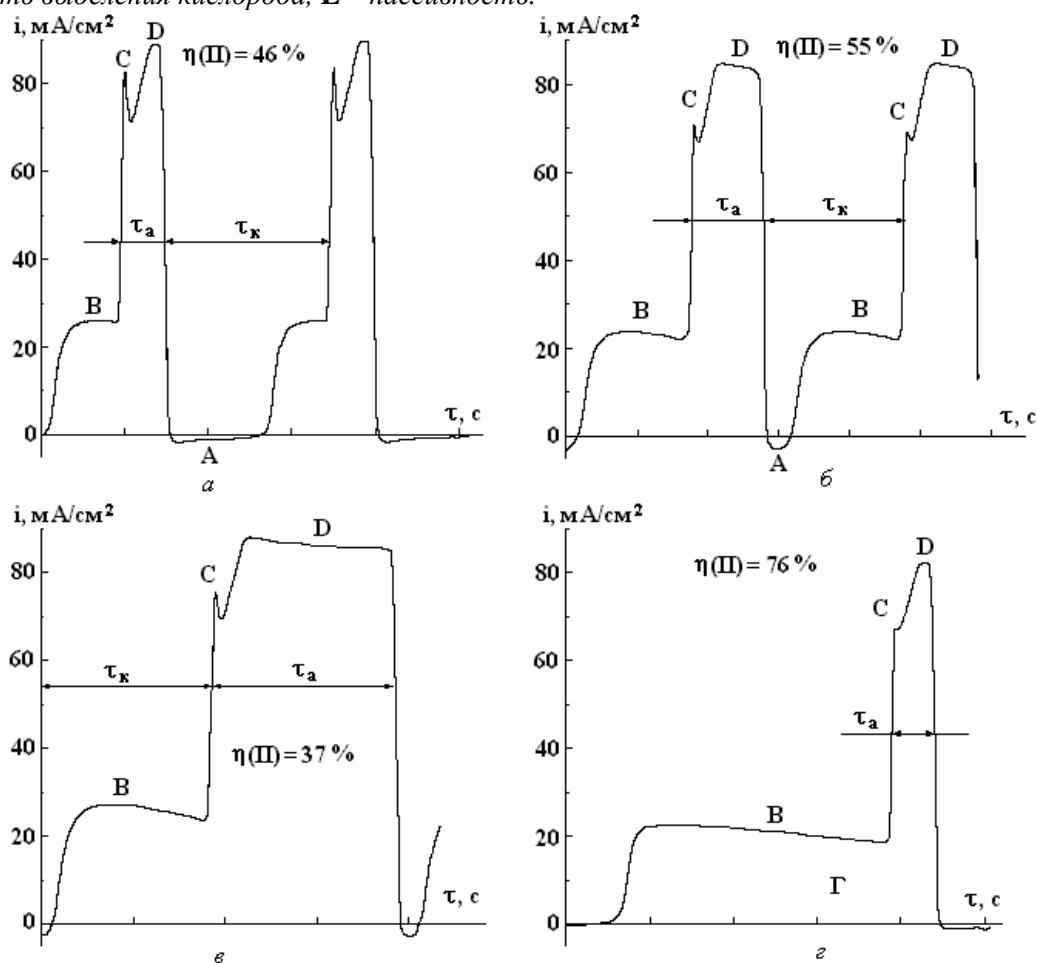


Рис. 6. ( $i - \tau$ ) зависимости при импульсной поляризации системы малоуглеродистая сталь –  $1M NaClO_3$  и следующих параметрах импульсной обработки: анодный потенциал  $\varphi_a = + 2,5 V$ , катодный потенциал  $\varphi_k = 0 V$ , длительность катодного импульса  $\tau_k = 2c$  (а – в),  $5 c$  (г). **A** – область восстановления  $ClO_3^-$ , **B** – предпассивное растворение, **C** – транспассивное растворение, **D** – область выделения кислорода.

Совершенно иная картина наблюдается в том случае, когда потенциал, предшествующий анодному (+2,5 В), смещается в область катодных потенциалов.

На рис. 6 представлены  $i - \tau$  кривые для импульсно-потенциостатического растворения при  $\varphi_a = +2,5$  В (так же, как и на рис. 5), но при  $\varphi_k = 0$  В в зависимости от различной длительности анодного и катодного импульсов.

Смещение «катодного» импульса в область более отрицательных потенциалов приводит к депассивации анодной поверхности, степень которой зависит от длительности как катодного, так и анодного импульсов. Очевидно, что за период «катодного» импульса происходит восстановление пассивирующей пленки, скорость которого зависит от достигаемого значения рН. Действительно, при увеличении области **D** (рис. 6) (т.е. области, в которой происходит выделение кислорода, сопровождающееся подкислением приэлектродной зоны) происходит более резкое смещение коррозионного потенциала  $\varphi_c$  в область отрицательных потенциалов и, как следствие, большая часть заряда тратится на растворение железа в низшей степени окисления в предпассивной области (**B**) (см. рис. 6,а и 6,б). Подобный факт приводит к росту выхода по току растворения. Его снижение является следствием роста области **D**, то есть области выделения кислорода (ср. рис. 6,б и 6,в).

Подтверждением того, что растворение в области **B** происходит с образованием Fe (II), является рост выхода по току в том случае, когда увеличивается длительность «катодного» импульса в сравнении с таковой для анодного импульса (рис. 6,з).

Очевидно, как это уже указывалось в работе [6], что область **C** – область транспассивного растворения с ионизацией железа в высшей степени окисления. Во времени этот процесс переходит в реакцию разложения воды с образованием кислорода и подкислением вследствие образования пассивирующего поверхностного оксида с электронной проводимостью (область **D**).

Качественно процессы, происходящие в импульсном режиме с постоянным чередованием анодного и «катодного» импульсов, не отличаются от описанных ранее для растворения железа в нитратных растворах [6].

Существенное отличие наблюдается при смещении «катодного» потенциала (рис. 7) в сторону отрицательных потенциалов. В этом случае на кривых наблюдается область **C'**, скорость процесса в которой существенно выше, чем в области выделения кислорода. Очевидно, что область **C'** соответствует активированному (хлорид-ионами, продуктами восстановления  $\text{ClO}_3^-$ ) растворению. Действительно, частота ее появления существенно возрастает при длительной «проработке» состава раствора, при которой в растворе происходит накопление хлорид-ионов (ср. данные рис. 7,в и 7,з).

То, что это именно активированное растворение, показывает следующий эксперимент. Если при заданном анодном потенциале (+2,5 В) за период анодного импульса не успевает образоваться пассивирующая пленка (первый и пятый импульсы на рис. 7,з), в катодный период наблюдается только анодный ток, то есть при этом происходит растворение в области **B**, с образованием железа в низшей степени окисления.

Наблюдаемые значения выхода по току изменяются в зависимости от той доли, которой соответствует растворение в области **C'** в общей величине пропущенного анодного заряда (рис. 7,а – з). При этом следует учитывать, что растворение, например, в импульсах 2 – 4 рис. 7,з также происходит, поскольку переход к области **D** имеет место только после определенной величины пропущенного заряда.

Количественно изменения выхода по току и скорости растворения в зависимости от параметров импульсно-потенциостатической анодно-катодной поляризации представлены на рис. 8 – 12. Из результатов видно, что увеличение длительности анодного импульса ( $\tau_a$ ) при заданном катодном ( $\tau_k$ ) (0,1 с) в зависимости от потенциала катодного импульса может приводить: к постоянному росту как выхода по току, так и скорости растворения при росте  $\tau_a$ ; (при высоких  $\tau_a$  наблюдаются скорости растворения существенно более высокие, чем в нитратных растворах) (рис. 8,а,б, кривые 2); к зависимости  $V_m$  и  $\eta$  от  $\tau_a$  в виде кривой с максимумом (наблюдается при потенциалах, приближающихся к потенциалу пассивации) (рис. 8,а,б, кривые 1). Напомним, что в нитратных растворах наблюдалось постоянное снижение  $V_m$  при росте  $\tau_a$  и фиксированных  $\tau_k$  [6].

При фиксированном значении  $\tau_a$  и изменяющемся  $\tau_k$  в зависимости от потенциала катодного импульса может наблюдаться как увеличение, так и снижение выхода по току при росте  $\tau_k$  (рис. 9,а). Зависимость скорости растворения от  $\tau_k$  при  $\tau_a = \text{const}$  изменяется при уменьшении потенциала «катодного» импульса (рис. 9,б). При изменении длительности анодного импульса и сохранении постоянства  $\tau_a/\tau_k = 5$  зависимости скорости растворения и выхода по току от  $\tau_a$  имеют вид кривых с

максимумом, который достигается для скорости растворения при  $\tau_a \sim 10^{-2}$  с, то есть в миллисекундном диапазоне (рис. 10).

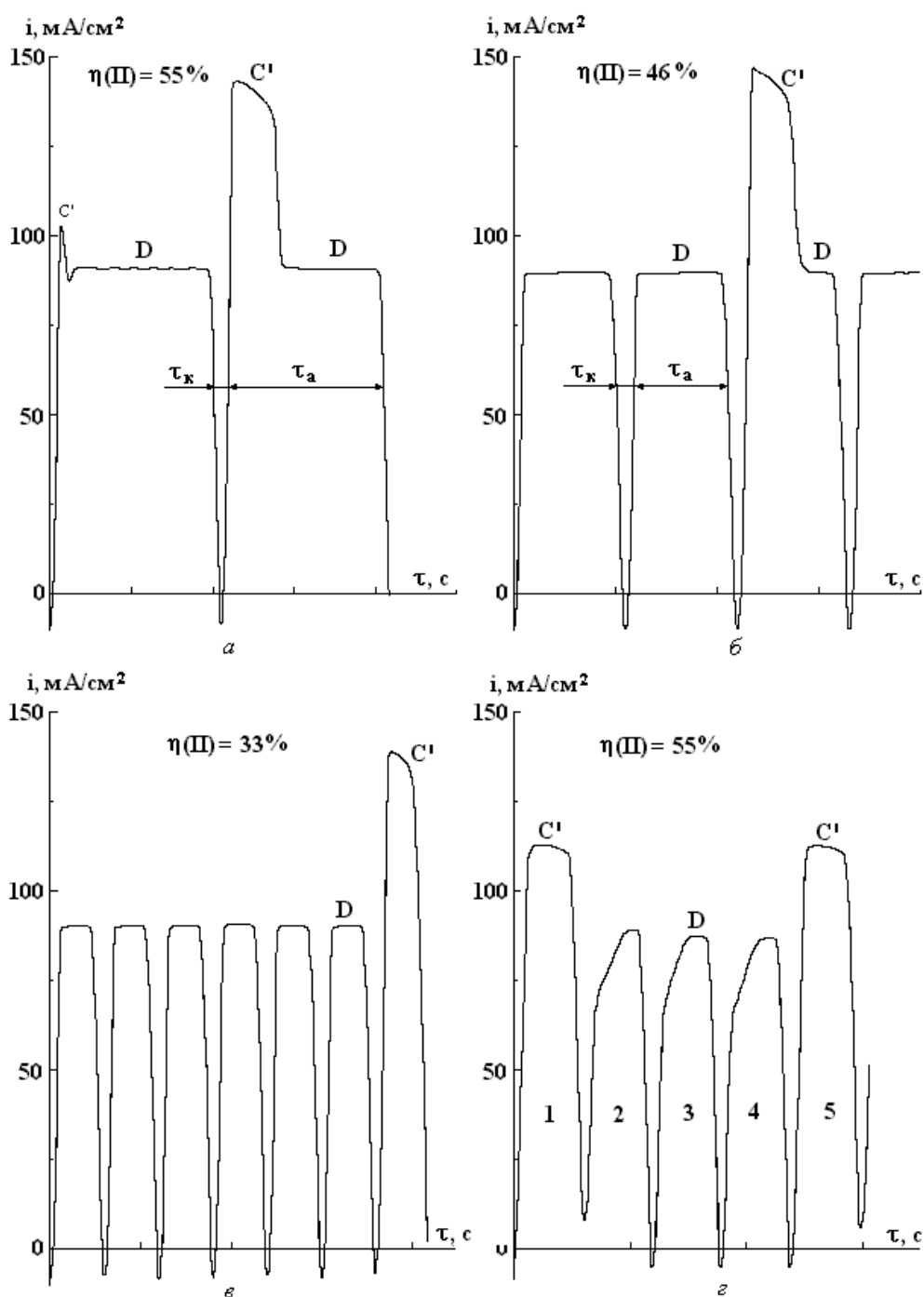


Рис. 7. ( $i - \tau$ ) зависимости при импульсной поляризации системы малоуглеродистая сталь – 1M NaClO<sub>3</sub> и следующих параметрах импульсной обработки: анодный потенциал  $\varphi_a = + 2,5$  В, катодный потенциал  $\varphi_k = + 1,0$  В, длительность анодного импульса  $\tau_a = 2$  с (а), 1 с (б), 0,5 с (в, г), катодного импульса  $\tau_k = 1,0$  с (а–г). Кривые на рис. 7,в сняты после пропускания общей величины заряда  $\Sigma Q_a = 20$  Кл/см<sup>2</sup>, а 7,г – 400 Кл/см<sup>2</sup>. С' – область активированного растворения железа. Остальные обозначения – те же, что и на рис. 6.

Выход по току при этом существенно зависит от концентрации ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, причем при  $\tau_a \sim 5 - 10$  мс и  $C_{ClO_3^-} \sim 0,1$  М он достигает величины, близкой к 100% в расчете на образование Fe(II) (рис. 10).

Влияние величины катодного потенциала на скорость растворения (рис. 11) свидетельствует о том, что уменьшение длительности катодного импульса смещает потенциал максимума скорости растворения в область более отрицательных (катодных) потенциалов.

Все описанные выше результаты свидетельствуют о том, что наряду с наблюдаемым ранее для импульсно-потенциостатического растворения железа и стали в нитратных растворах взаимным влиянием процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала [6], в хлоратах имеет место дополнительное влияние протекания реакции (4), сопровождающейся образованием активатора (хлорид-ионов) с одновременным подщелачиванием.

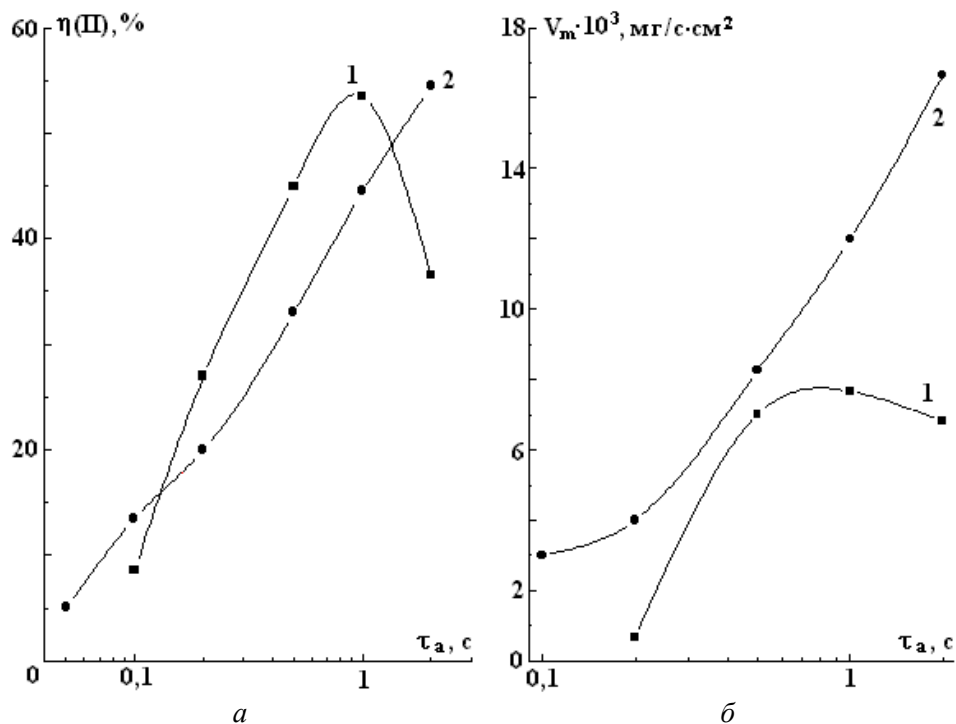


Рис. 8. Влияние длительности анодного импульса на значения выхода по току (а) и скорости растворения стали (б) в 1М NaClO<sub>3</sub> при анодном потенциале  $\phi_a = +2,5$  В, катодном потенциале  $\phi_k$  В: 0 (1), -1 (2), длительности катодного импульса,  $\tau_k$ , с: 2 (1) и 0,1 (2).

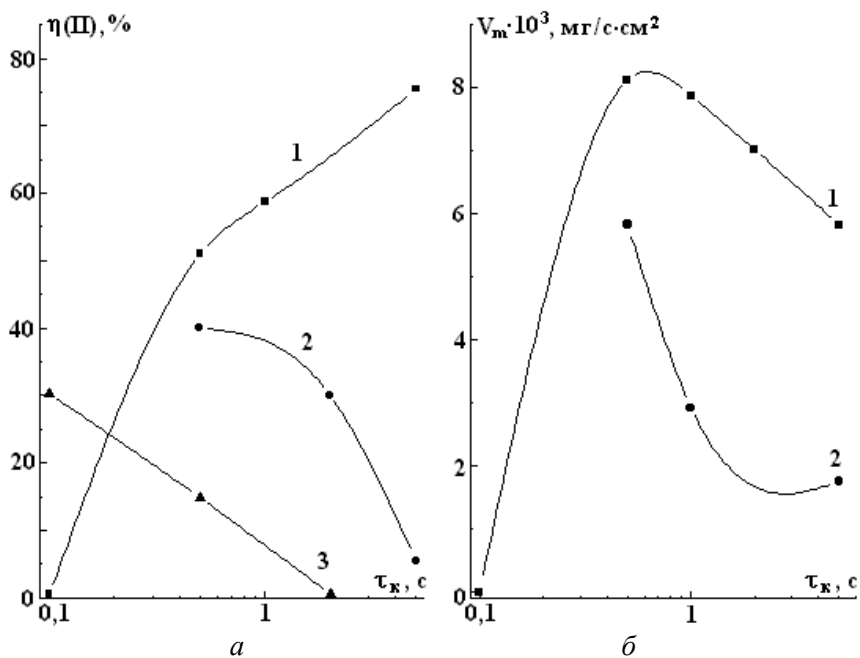


Рис. 9. Влияние длительности катодного импульса на значения выхода по току (а) и скорости растворения стали (б) в 1 М NaClO<sub>3</sub> при анодном потенциале  $\phi_a = +2,5$  В, катодном потенциале  $\phi_k$ , В: 0 (1), -0,5 (2), -1,0 (3) длительности анодного импульса,  $\tau_a = 0,5$  с.

В этом случае в зависимости от соотношения поверхностных концентраций хлорид-, хлорат-ионов и pH (что определяется как длительностью импульсов, так и величиной катодного потенциала) может достигаться как активация, так и пассивация поверхности. В таблице приведены данные, показывающие, что в зависимости от степени «проработки» 1 М NaClO<sub>3</sub> выход по току и скорость растворения существенно возрастают. При этом следует подчеркнуть, что в каждом опыте, представленном в таблице, пропускалась величина заряда, равная 20 Кл/см<sup>2</sup>, но при этом использовался раствор, в котором вследствие его «проработки», определяемой  $\Sigma Q_a$ , достигалась существенно большая концентрация продуктов восстановления ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (хлоридов).

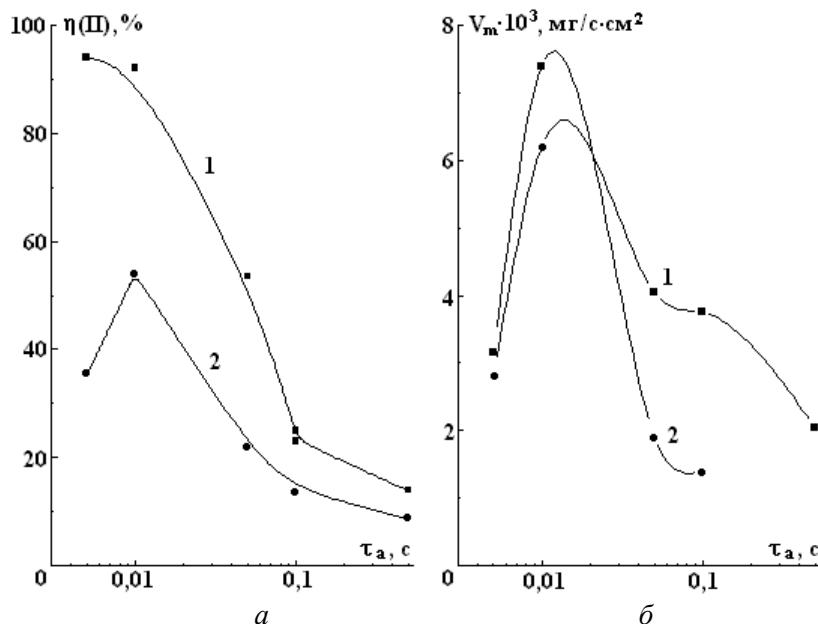


Рис. 10. Влияние длительности анодного импульса на выход по току (а) и скорость растворения стали (б) при  $\varphi_a = +2\text{ В}$ ,  $\varphi_k = -2\text{ В}$ , отношении  $\tau_a/\tau_k = 5$  в 0,1М NaClO<sub>3</sub> (1) и 1М NaClO<sub>3</sub> (2).

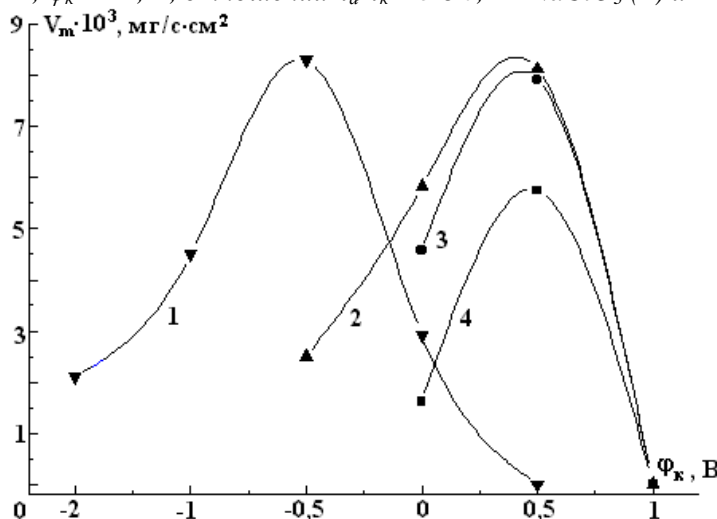


Рис. 11. Влияние потенциала катодного импульса на скорость растворения стали в 1М NaClO<sub>3</sub> при  $\varphi_a = +2,5\text{ В}$ ,  $\tau_a = 0,5\text{ с}$  и длительностях катодного импульса  $\tau_k$ , с: 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) 5,0 (4).

Влияние суммарного анодного заряда ( $\Sigma Q_a$ ), пропущенного в 1 М NaClO<sub>3</sub>, на выход по току ( $\eta$ ) и скорость растворения железа ( $V_m$ ) в условиях импульсного электролиза при анодном потенциале ( $\varphi_a$ ) + 2,5В, катодном потенциале ( $\varphi_k$ ) – 1,0 В, длительности анодного импульса ( $\tau_a$ ) 0,5 с, длительности катодного импульса ( $\tau_k$ ) 0,1 с. Объемная температура раствора 20 °С\*

$\Sigma Q_a$ , Кл/см <sup>2</sup> *	$\eta$ , %	$V_m \cdot 10^3$ мг/с·см <sup>2</sup>
20	33,0	8,3
100	46,0	11,5
200	51,8	13,0

\* В каждом отдельном опыте пропускался заряд, равный 20 Кл/см<sup>2</sup>, после которого определялись  $\eta$  и  $V_m$ .

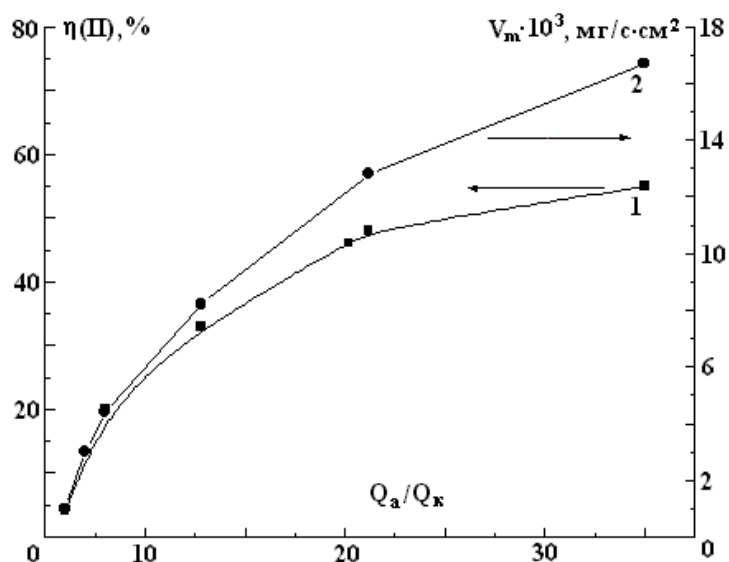


Рис. 12. Влияние отношения зарядов в анодном и катодном импульсах в условиях импульсно-потенциостатического растворения стали в 1М NaClO<sub>3</sub> на выход тока (1) и скорость растворения (2) при  $\varphi_a = +2,5$  В,  $\varphi_k = -1,0$  В,  $\tau_k = 0,1$  с. Изменение отношения зарядов достигалось изменением  $\tau_a$

Наблюдаемые особенности растворения в хлоратах проявляются в том, что не только при увеличении  $\tau_a$  (рис. 8), но и при росте отношения  $Q_a/Q_k$ , то есть соотношений величин заряда в анодном и катодном импульсах, значения  $\eta$  и скорости растворения будут возрастать (рис. 12). Очевидно, что определяющую роль в этом играет эффект активации поверхности хлорид-ионом, образующимся за катодный импульс. Об этом же свидетельствуют и результаты, приведенные на рис. 13, из которого следует, что максимум скорости растворения при катодном потенциале  $-2,5$  В для 1,5 М NaClO<sub>3</sub> достигается при  $\tau_a/\tau_k \sim 20-30$ , а для 0,1 М NaClO<sub>3</sub> он не достигается даже при  $\tau_a/\tau_k = 100$ . Очевидно, что при низких концентрациях ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> возможности достижения пассивации существенно уменьшаются (см. также рис. 2).

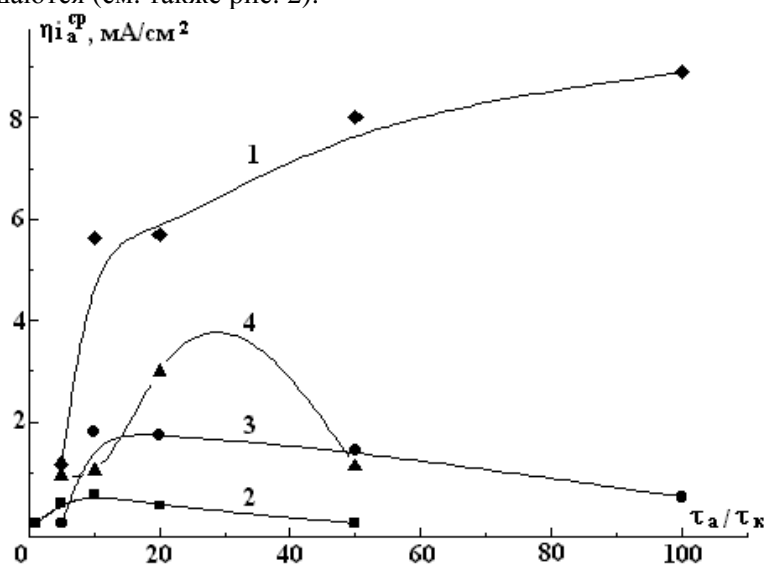


Рис. 13. Влияние соотношения длительностей анодного и катодного импульсов потенциала на скорость анодного растворения железа Армко в растворах NaClO<sub>3</sub> концентрацией, М: 0,1 (1), 0,38 (2); 0,75 (3); 1,5 (4) при  $\varphi_a = +2,0$  В,  $\varphi_k = -2,5$  В,  $\tau_a = 10^{-1}$  с и общей величине пропущенного заряда  $\Sigma Q_a = 10$  Кл/см<sup>2</sup>.

Эти результаты, а также данные, приведенные на рис. 9, 12 и в таблице, свидетельствуют о том, что активация поверхности железа и стали при ИАКО в хлоратных растворах существенно выше, чем в нитратных. В частности, пассивация может достигаться, видимо, только при очень



высоких значениях  $Q_a/Q_k$ . Одновременно это означает: возможность достижения более высоких скоростей растворения; необходимость использования таких параметров импульсов, при которых в катодном переносится существенно меньший заряд, т.е. импульс используется только в качестве активирующего.

*Импульсно-гальваностатические измерения.* Косвенным подтверждением активации продуктами восстановления  $\text{ClO}_3^-$  являются результаты измерений скорости растворения железа Армко в импульсно-гальваностатическом режиме (рис. 14, 15). Увеличение плотности тока в импульсе ( $i_a^p$ ) с целью увеличения скорости растворения при  $\tau_a = \tau_k = \text{const}$  и  $Q_a/Q_k = 5$  имеет свой предел (рис. 14), выше которого скорость растворения уменьшается практически до нуля (пассивация). Однако этот предел ( $\eta i_a^{\text{cp max}}$ ), то есть максимально достижимая скорость анодного растворения при заданных параметрах импульсного тока, находится в линейной зависимости от объемной концентрации  $\text{ClO}_3^-$  (рис. 15). Этот факт может показаться необычным, учитывая, что при повышении объемной концентрации  $\text{ClO}_3^-$  расширяется область пассивности в стационарных условиях (рис. 2), а в импульсных выход по току падает с ростом концентрации хлората (при  $\tau_a/\tau_k = 5$ , рис. 10). Возможным объяснением этого эффекта является рост скорости восстановления  $\text{ClO}_3^-$  с образованием  $\text{Cl}^-$ . Как известно, скорость восстановления  $\text{ClO}_3^-$  прямо пропорциональна объемной концентрации хлората, а следовательно, поверхностная концентрация хлоридов будет находиться в линейной зависимости об объемной концентрации хлорат-ионов (при сохранении отношения  $Q_a/Q_k$  постоянным).

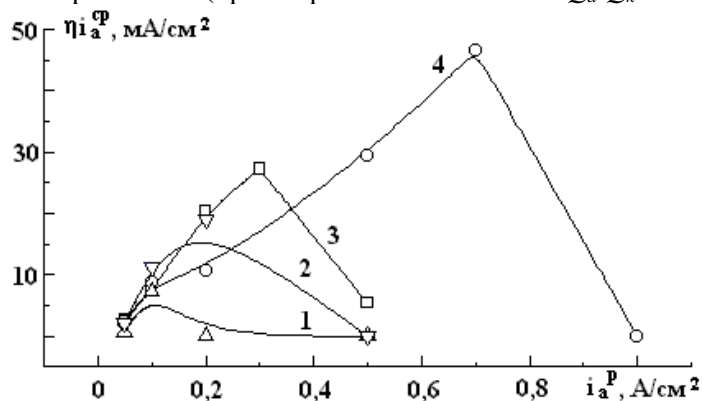


Рис. 14. Влияние плотности тока в импульсе на среднюю скорость анодного растворения железа Армко при импульсно-гальваностатической анодно-катодной обработке в растворах  $\text{NaClO}_3$  с концентрацией, М: 0,1 (1); 0,38 (2); 0,75 (3); 1,5 (4) при  $\tau_a = \tau_k = 10^{-1}$  с  $Q_a/Q_k = 5$  и общей величине пропущенного заряда  $\Sigma Q_a = 10$  Кл/см<sup>2</sup>.

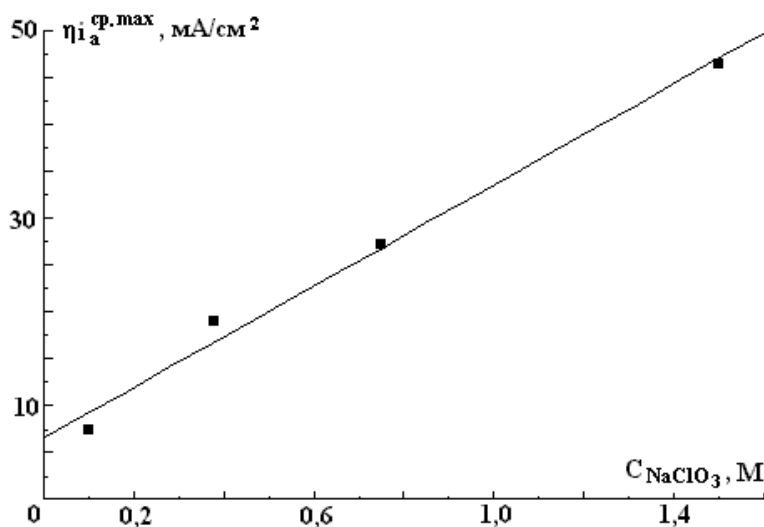


Рис. 15. Влияние объемной концентрации  $\text{NaClO}_3$  на среднюю максимальную скорость импульсно-гальваностатического анодно-катодного растворения железа Армко при  $\tau_a = \tau_k = 0,1$  с,  $Q_a/Q_k = 5$  и общей величине пропущенного заряда  $\Sigma Q_a = 10$  Кл/см<sup>2</sup>.

Очевидно, что наблюдаемая скорость растворения не является максимально достижимой; ранее показано (рис. 12), что при увеличении  $Q_a/Q_k$  можно добиться и более высоких ее значений.

### Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что механизм депассивации при импульсной анодно-катодной обработке железа и стали в хлоратных растворах: а) имеет те же особенности, что и описанный ранее в [6] механизм депассивации железа в нейтральных нитратных растворах, а именно, основан на эффекте взаимного влияния процессов, протекающих при анодном и катодном импульсах потенциала; б) отличается от описанного в [6] существенным влиянием продукта восстановления  $\text{ClO}_3^-$  (хлорид-иона), накапливающегося (на поверхности и в объеме раствора) при протекании катодных импульсов.

Наблюдаемый эффект активирования хлорид-ионами приводит к резкому возрастанию соотношения  $Q_a/Q_k$ , при котором достигается максимальная скорость растворения, увеличению максимально возможной в импульсных условиях скорости обработки и требует применения иных, чем в системе железо (сталь) – нитрат параметров импульсного тока для достижения депассивации. Возможность высоких значений использования  $Q_a/Q_k$  означает, что в катодном импульсе может переноситься очень малый заряд, то есть он используется только в качестве активирующего.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Давыдов А.Д.* Электрохимическое растворение металлов в импульсных режимах // Современная электротехнология в машиностроении. Сб. трудов. Тула, 1997. С. 6.
2. *Шекун И.Ф., Дикусар А.И., Зайдман Г.Н.* Повышение скорости растворения железа в концентрированных нитратных растворах использованием импульсных токов // Электронная обработка материалов. 1992. № 6. С. 3–7.
3. *Дикусар А.И., Мичукова Н.Ю., Салтановская Л.В., Ющенко С.П., Яхова Е.А.* Влияние условий массопереноса на скорость анодного растворения железа в нитратных растворах при импульсной анодно-катодной обработке // Электронная обработка материалов 1998. № 3–4. С. 9–21.
4. *Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П., Дикусар А.И.* Локализация растворения при больших толщинах изолирующих масок в условиях электрохимической микрообработки меди в нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 4–19.
5. *Амирханова Н.А., Гимаев Н.З., Зайцев А.Н., Куценко В.Н., Маркелова Н.И.* Исследование катодных отложений при импульсной ЭХО сталей вибрирующим электрод-инструментом // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 4–12.
6. *Дикусар А.И., Салтановская Л.В., Ющенко С.П., Яхова Е.А.* Импульсно-потенциостатическое растворение железа в нейтральных нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 53–63.
7. *Давыдов А.Д., Козак Е.* Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990. С. 153–164.
8. *McMillan M.L., LaBoda M.A.* New Electrolyte for Electrochemical Machining // Electrochem. Technology. 1967. V. 5. № 7–8. P. 340–349.
9. *Mao K.-W.* ECM Study in a Closed-Cell System. I.  $\text{NaClO}_3$  – J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 11. P. 1870–1876.
10. *Datta M., Landolt D.* On the Role of Mass Transport in High Rate Dissolution of Iron and Nickel in ECM Electrolytes II. Chlorate and Nitrate Solutions // Electrochim. Acta. 1980, V. 25. № 11. P. 1263–1271.

Поступила 25.05.2001

### Summary

On the basis of results of pulse – potentiostatic and pulse – galvanostatic methods of investigation of anodic dissolution of iron and steel in neutral chlorate solutions at pulse anode-cathodic treatment it is shown that depassivity of an anodic surface deals with: a) effect of mutual influence of processes, which take place during anodic and cathodic pulses; b) accumulation of chloride – ions, due to reduction of chlorate in a cathodic pulse. Owing to the above-stated effects the relation  $Q_a/Q_c$  (values of charge in anodic and cathodic pulses), providing the greatest possible rate of dissolution, can achieve values 20–30 and more. It means at pulse anode-cathodic machining there is necessity of use of such parameters of pulses, at which the cathodic pulse will be utilized only as activating one (at a small value of a missed charge).

Д. А. Игнатков

## К ОБРАЗОВАНИЮ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛАХ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. Бровка, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

Целью данной работы является изложение взглядов на природу и механизм образования остаточных напряжений (ОН) в электролитически осаждаемых металлах (ЭОМ), разработке которых посвящены публикации автора [1–7]. На основе положений теории ОН приводятся необходимые пояснения, важные для понимания сущности рассматриваемой проблемы. Взгляд на природу происхождения и механизм образования ОН базируется на учете внешних и внутренних нагрузочных воздействий, обуславливающих особое квазижидкое состояние поверхностного слоя, протекание процессов упруговязкопластического деформирования и структурно-фазовых переходов в осаждаемых металлах и сплавах. Базируясь на сведениях из литературы, достаточно детально проанализировано влияние фазовых превращений на формирование остаточного напряженного состояния электролитических покрытий при осаждении различных металлов. Показано, что экспериментальные данные находятся в хорошем качественном согласии с предложенной концепцией на природу и механизм образования ОН, а исходные предпосылки отвечают современным представлениям физики деформируемого твердого тела. Отмечается, что они могут быть применены для рассмотрения ряда явлений, происходящих в электрохимических процессах катодного осаждения, анодного растворения и электролитного нагрева металлов и сплавов.

**Исходные сведения.** Все известные электроосаждаемые металлы в стационарных условиях электролиза при температурах  $< 100^{\circ}$  и, подчеркнем, отсутствии в чистых водных растворах электролитов добавок неорганических и органических веществ согласно критерию знака ОН делятся на три характерные группы [8]: I – переходные металлы (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Pt) с  $sd$ -конфигурацией валентных электронов всегда осаждаются с ОН растяжения  $\sim (400 - 1100)$  МПа; III – металлы с конфигурацией валентных электронов  $d^{10}s^2$  (Zn, Cd) и  $sp$  (In, Sn, Tl, Pb, Bi) осаждаются только с ОН сжатия величиной  $\sim (10 - 80)$  МПа; металлы промежуточной группы II с конфигурацией валентных электронов  $d^{10}s^1$  (Cu, Ag, Au) и  $sp$  (Ga, Sb) в зависимости от условий и режимов электролиза могут осаждаться с ОН как растяжения, так и сжатия со значениями  $\pm (10 - 200)$  МПа [8–10]. Электрокристаллизация металлов группы I происходит с высоким перенапряжением катода в условиях значительного выделения водорода, при этом формируется мелкокристаллическая структура с размером зерна  $10^{-4} - 10^{-6}$  см и с высокой концентрацией вакансий, значительно превышающей термодинамически равновесную [8, 9, 11, 12]. Электрокристаллизация металлов группы III протекает с низким перенапряжением катода и в зависимости от условий электролиза процесс может протекать с выделением водорода или без него. При этом образуется крупнокристаллическая структура с размером зерна  $10^{-2} - 10^{-3}$  см и с избыточной неравновесной концентрацией междоузельных атомов [9]. Изменение дисперсности зерен для металлов группы II колеблется в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  см, причем в зависимости от условий и режимов электролиза возможно появление значительного количества вакансий или междоузельных атомов. Водород взаимодействует со многими металлами указанных групп с образованием твердых растворов и соединений (гидридов) [13]. При электроосаждении переходных металлов происходит растрескивание их покрытий, приводящее к созданию сильной концентрации напряжений и в конечном итоге к снижению на 20–30% сопротивления

усталости упрочненных и восстановленных деталей [14, 15]. Потеря устойчивости из-за действия высоких сжимающих ОН при недостаточной прочности сцепления покрытий из металлов группы III с подложкой, а также образование газовых пузырей с высоким давлением приводит к их вспучиванию и отслаиванию [16].

В покрытиях из многих металлов (Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Bi, In и др.) после электролиза происходит изменение напряженного состояния, причем независимо от знака напряжений, возникающих при электролизе, после выключения тока сжатие покрытий может длиться от нескольких минут до десятков и сотен суток [8, 9]. Это является причиной потери точности размеров и формы изделий. Поэтому проблема установления закономерностей образования, снижения и регулирования ОН в процессах электролитического осаждения покрытий из различных металлов и сплавов является актуальной задачей.

Единого мнения на природу и механизм образования ОН в электролитических покрытиях до сих пор нет, а различные точки зрения отражены в большом количестве гипотез, которые изложены в [8–10, 12, 16–28]. Вообще говоря, все они базируются на том, что возникновение ОН обусловлено несовместностью деформаций в системе подложка – покрытие из-за неравномерных объемных изменений при ЭОМ. Если при электроосаждении происходит увеличение объема металла, чему препятствуют адгезионные связи с поверхностью подложки, то в покрытии возникают ОН сжатия. И, наоборот, когда стремление электроосаждаемого металла к уменьшению своего объема встречает сопротивление со стороны подложки, то в покрытии образуются ОН растяжения. Поэтому, исходя из такой посылки, авторами в существующих гипотезах отражены лишь объемные изменения структурных элементов того или иного масштаба, причем спектр объяснений причин их появления необычайно широк. Так, например, к ним относят: изменение размеров кристаллитов и расстояний между ними; коалесценцию кристаллов; различие в процессе роста кристаллов периодов решетки поверхностных и внутренних слоев; изменение параметров решетки вследствие температурных воздействий при разряде ионов; включения чужеродных атомов; поглощения и выхода из осадка водорода и фазовых превращений; наличие вакансий и вакансионных потоков; различие концентраций точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов; изменение плотности дислокаций; включение в осадок полярных молекул поверхностно-активных веществ и чужеродных частиц; возникновение химических соединений и др. В рамках такого упрощенного подхода ни каждая из гипотез в отдельности, ни их частичное объединение не раскрывают полностью природы и механизма образования ОН в электролитически осажденных металлах [28]. Поэтому первостепенное значение имеет вопрос о природе происхождения и механизме образования ОН в электролитических покрытиях. Он пока остается открытым, поскольку существующие представления в виде большого числа противоречивых гипотез не отражают сущности процессов, приводящих к образованию ОН при электроосаждении металлов и сплавов. Они, по сути, не базируются на ряде основных положений механики деформируемого тела. Во-первых, отсутствует учет внешних и внутренних нагрузочных воздействий при электролизе металлов в водных растворах электролитов. Поэтому, во-вторых, не установлена связь между внешними и внутренними воздействиями, изменением структурных, упруговязкопластических и фазовых состояний металла в движущемся поверхностном слое и объеме растущего покрытия и возникающими вследствие этого полями временных напряжений при электролизе ОН после разгрузки. Поэтому для раскрытия природы и механизма образования ОН при электролитическом осаждении металлов и сплавов необходимы качественно новые физические представления. Поскольку в своей сущности ОН представляют собой память осажденного металла, в которой записана и законсервирована история протекания взаимосвязанных процессов упруговязкопластического деформирования и структурно-фазовых переходов под влиянием определенных внешних и внутренних воздействий (источников энергии), то их изучение дает дополнительную информацию о механизме электрокристаллизации металлов и природе ряда аномальных явлений, происходящих в электрохимических процессах [29–32].

**Основные положения.** Из фундаментальных положений механики деформируемого твердого тела следует, что к ОН относятся такие напряжения, которые существуют и уравниваются внутри твердого тела после снятия каких-либо внешних воздействий, вызвавших их появление, а причиной образования ОН является несовместность упругих остаточных деформаций в момент полной разгрузки тела [33, 34]. Отсюда очевиден принципиальный недостаток ранее предложенных гипотез о происхождении ОН в электролитических покрытиях, состоящий в отсутствии установления взаимосвязи между внешним воздействием, изменением деформированного, структурного и фазового состояний в осаждаемом металле и возникающими вследствие этого полями временных и остаточных напряжений. К отличительной особенности процесса ЭОМ относится то, что внешнее воздействие

при электролизе металлов осуществляется в завуалированном виде, поскольку оно, вполне очевидно, обусловлено явлениями, происходящими прежде всего при электрокристаллизации металла в движущемся поверхностном слое на атомно-кристаллических структурных уровнях. Поэтому отправной точкой для выяснения природы и механизма образования ОН при ЭОМ является естественно возникающий вопрос о том, по каким основным интенсивным параметрам (температура, давление, химический потенциал) поля внешнего и внутреннего воздействий обуславливают перевод осаждаемого металла в метастабильное состояние, переход из которого в стабильное состояние при разгрузке приводит к появлению остаточных упругих деформаций и, соответственно, ОН.

Рядом исследователей высказывалось предположение о наличии при ЭОМ высокотемпературного воздействия, однако такая точка зрения получила обоснованное возражение [27]. Поскольку большая часть переходных металлов гидрируются лишь в условиях действия высоких давлений водорода [13, 35–37], то это обстоятельство может означать, что в течение всего времени электролиза в движущемся поверхностном слое и объеме осаждаемого металла действуют силовые нагрузки, приводящие к образованию метастабильных фаз высокого давления. Следует отметить, что ранее в обзоре [31] обращалось внимание на необходимость учета давления для выяснения причин аномальных явлений, происходящих в электрохимических процессах. Фактор давления при ЭОМ может проявляться в виде механических напряжений, имеющих различное происхождение.

Как известно, движущей силой при ЭОМ служит электрическое поле с напряженностью порядка  $10^8$  В/см, которое обеспечивает доставку ионов к поверхности с высокой скоростью и их вхождение в формируемый поверхностный атомный слой с разрядом (восстановлением). Прямым следствием импульсных разрядов ионов с присоединением к ним определенного числа электронов является энергетическое возбуждение электронов в электронной подсистеме, изменение их концентрации и перераспределение электронной плотности, перестройка электронной конфигурации ионов и образование атомных связей в условиях сильного искажения полей силового взаимодействия близлежащих атомов из-за короткоживущих обрывов атомных связей и нескомпенсированных сил отталкивания и притяжения. Поскольку указанные аспекты играют фундаментальную роль в установлении силового межатомного взаимодействия в кристаллах, то логично предположить, что в моменты времени  $t_k$  разряда каждого  $i$ -го иона при вхождении их в наружный атомный слой импульсивный характер изменения всего электронно-энергетического состояния поверхностных атомных слоев порождает появление импульсных сил  $F_i(t) = F_i \delta(t - t_k)$  ( $F_i$  – импульс, возникающий в момент времени  $t = t_k$  и передаваемый по всем направлениям;  $\delta(\tau)$  – дельта функция Дирака).

Существование при разрядах ионов периодических силовых импульсных воздействий на атомном структурном уровне в течение столь короткого времени невозможно установить имеющимися экспериментальными средствами. Однако результаты моделирования межатомных взаимодействий в ионной подсистеме методом молекулярной динамики, изложенные в [38], свидетельствуют, что при локальном нагружении атомного слоя внешней силой в кристаллитах возникают ударные волны. Их взаимодействие с дефектами и неоднородностями различного типа и масштаба (границы блоков, включения, области скопления дефектов, тепловые флуктуации) приводит к появлению отраженных волн, а также неравномерному распределению нагрузки, следствием чего является возникновение больших сдвиговых напряжений, определяющих характер поведения материала. При воздействии интенсивных ударных волн локальные области кристаллитов теряют способность сопротивляться сдвигу и ведут себя подобно несжимаемой жидкости.

Эти обстоятельства позволяют предполагать, что периодическое импульсное перераспределение сил атомного взаимодействия в ионной подсистеме приповерхностного слоя осаждаемого металла при периодических импульсных разрядах ионов приводит к возбуждению волн напряжений, а также ударных волн напряжений различной интенсивности, которая определяется условиями и режимами электроосаждения. Поскольку модули упругости являются второй производной от потенциальной энергии по межатомному расстоянию в кристаллической решетке, то косвенно можно предположить, что при установлении межатомных связей в процессе ЭОМ развиваются напряжения того же порядка. Таким образом, во время электролиза приповерхностные атомные слои осаждаемого металла и пограничный тонкий слой раствора электролита, прилегающий к поверхности катода, по-видимому подвергаются ударно-волновому нагружению. Источник начального поверхностного силового возмущения является составной частью электрохимической системы и его действие регулируется процессами, происходящими в самой системе.

Возникновение высокого давления в связи с накоплением водорода в разного рода ловушках (поры, границы зерен, вакансионные скопления, ядра краевых дислокаций и др.) является хорошо

известным фактом. Их значения даже превышают предельные величины, при которых образуются метастабильные гидридные фазы высокого давления в случае взаимодействия газообразного водорода с переходными металлами [13, 37], а также неустойчивые кристаллические структуры металлов и полуметаллов [40, 41]. Так, катодное наводороживание приводит к созданию в коллекторах давлений до 10 и более ГПа [42]. При концентрациях водорода в  $\alpha$  – Fe равных 2,5 и 13,5 см<sup>3</sup>/100 г давление в полости трещин, образованных в результате слияния нескольких краевых дислокаций, оценивается величинами соответственно в 153 и 220 ГПа [43]. Давление в 100 МПа в порах с радиусом 0,1 мм развивается в Al при содержании в нем всего 10<sup>-11</sup> % (по массе) H<sub>2</sub> (~ 10<sup>-7</sup> см<sup>3</sup>/100 г) [43]. В Cu с 0,3 ат.% водорода появляется при 25<sup>0</sup> множество пузырей (10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>) с давлением 0,1–0,2 ГПа [13]. Образование водородных пузырей и разрушение покрытий из Zn, Cd, Sn и Pb в виде вспучивания [16, 44] свидетельствует о постепенном его накоплении с высоким давлением. Согласно приведенным сведениям в [31], давление водорода в пузырях может достигать 10<sup>7</sup> атм (1000 ГПа). Экспериментально установлено [44, 45], что причиной самопроизвольного роста количества диффузионно-подвижного водорода в цинковых покрытиях является деструкция различных органических включений. В ядрах дислокаций давление водорода может достигать нескольких сотен ГПа [13, 46]. Принимая глубину проникновения водорода в катод из Cu равной 10<sup>-7</sup>–10<sup>-6</sup> см, авторы работы [47] получили значения давлений ~ 10–100 ГПа, причем максимальная величина давления близка к значению модуля всестороннего сжатия меди (137 ГПа). Рост давления водорода в ловушках до исключительно высоких значений происходит в результате увеличения концентрации водорода вследствие выделения из пересыщенных твердых растворов, переноса его атмосферы движущимися дислокациями, изменения двухосного напряженного состояния, деструкции активных веществ и др. [13, 35, 42, 45].

К появлению больших напряжений также приводят фазовые переходы, создающие высокое давление в матрице при превращениях с увеличением удельного объема кристаллических структур, микро- и макроконцентраторы напряжения (точечные дефекты, дислокации, границы блоков и зерен, включения, поры), изменение концентрации чужеродных атомов, вхождение их в кристаллическую решетку и др. Согласно оценкам А. Уббелоде и Я.С. Уманского, давление при вхождении ионов неметаллов в кристаллическую решетку металла может достигать значений 20–40 ГПа, в то время как оценочная величина максимально возможного давления, приводящего к разрушению, составляет ~ 10 ГПа [48]. Косвенным доказательством существования силовой нагрузки в процессе электролиза металлов может служить явление внедрения щелочных металлов вглубь материала катода на аномально большие расстояния [32]. Имеющиеся представления о сильновозбужденных состояниях в кристаллах [38, 49–51] позволяют корректно объяснить высокие скорости массопереноса в условиях «давление + сдвиг» [52]. Формирование при электроосаждении сильно измельченных структур с высокой концентрацией точечных дефектов и плотностью дислокаций косвенно может свидетельствовать о наличии ударно-волнового нагружения при ЭОМ, поскольку подобные дисперсные структуры с большой дислокационной плотностью наблюдаются в экспериментах по ударному нагружению материалов [51, 53]. Таким образом, в упругом приближении суммарное напряжение, действующее в локальных областях осаждаемого металла зависит от перечисленных факторов и прямо пропорционально давлению.

Несмотря на то, что при наводороживании возникают чрезвычайно высокие давления, разрушения металлов без приложения внешних нагрузок не происходит [54]. Известно [55], что при достаточно больших нагрузках, не сводящихся полностью к всестороннему сжатию, твердое тело, начиная с определенных критических значений сдвиговых деформаций и напряжений, переходит в гидродинамический режим деформации и ведет себя подобно жидкости. Бриджменом экспериментально установлено, что в условиях одновременного наложения высокого давления и сдвига деформируемые металлы испытывают квазижидкое течение. Очевидно, что высокое давление водорода, связанное с изменением его концентрации в дефектах различного типа и масштаба в движущемся поверхностном слое и объеме электролитически осаждаемых металлов, может приводить не только к возникновению метастабильных гидридных фаз высокого давления, но и при определенных условиях к сдвигонестойчивому состоянию. Подтверждением может служить открытый В.И. Шаповаловым и В.Ю. Карповым эффект вязкого течения армко-железа при его термоциклировании через  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращение в среде водорода с высоким давлением [56]. В таких условиях в объеме металла возникают особые тонкие H-слои, обогащенные водородом и обладающие свойствами, близкими к свойствам жидкости вследствие высокой диффузионной подвижности атомов и аномального понижения сопротивления пластическому течению. Этот эффект не связан с высокотемпературной ползу-

чество и проявляется только в случае проникновения водорода в решетку железа при высоком давлении. Закономерности гидродинамического течения железа при структурном фазовом переходе в среде водорода объясняются теорией сильновозбужденных состояний в кристаллах [38, 49–51].

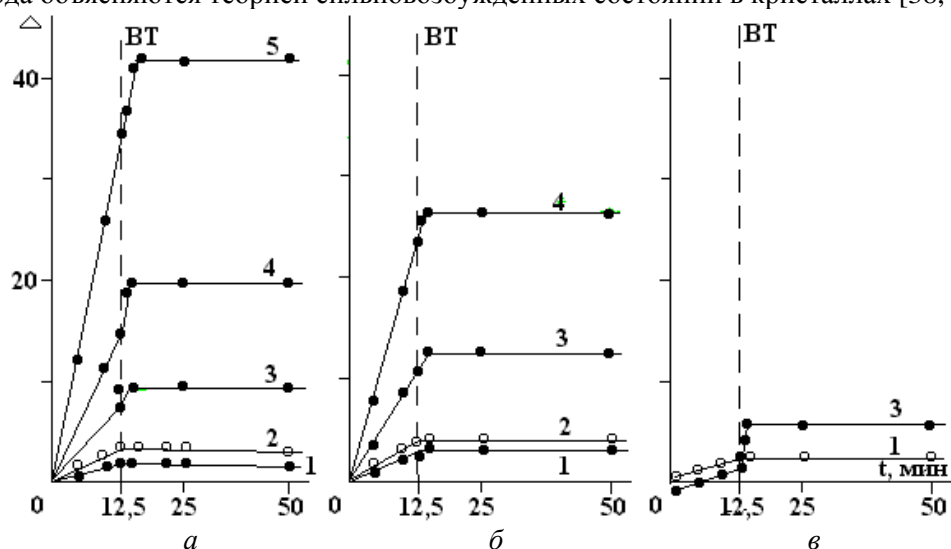


Рис. 1. Деформационные кривые катода в зависимости от плотности тока и времени электроосаждения Pd [22]. Плотность тока: 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 2,0, 4 – 4,0, 5 – 8,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Содержание в растворе электролита Pd (г/л): а – 20, б – 5, в – 1,2. BT – выключение тока.

Кольшоттер [17, 18] один из первых высказал довольно общую точку зрения, что металл первоначально осаждается в высокодисперсной форме с большим запасом свободной поверхностной энергии, а термодинамическое стремление к ее уменьшению с течением времени приводит к перестройке структуры в устойчивое состояние с укрупнением зерна, вследствие чего возникают ОН растяжения. Хотя такая концепция является противоречивой [8], поскольку допускает протекание рекристаллизации при нормальных условиях с высокой скоростью и не объясняет причину появления ОН сжатия, однако в ней впервые обращается внимание на наличие структурных фазовых переходов при осаждении металлов. Такой подход получил развитие в [21], согласно которому осадки Cr образуются путем первоначального возникновения кристаллитов метастабильной гексагональной  $\epsilon$ -фазы с ГПУ решеткой и последующего ее разложения при формировании покрытия в устойчивую  $\alpha$ -фазу с ОЦК решеткой. Процесс фазового превращения  $\epsilon \rightarrow \alpha$  полагается состоящим из периодически повторяющихся циклов, частота которых зависит от температуры раствора электролита и в меньшей мере от плотности тока, причем при высоких температурах электролиза сразу возникает хром кубической сингонии, а устойчивость  $\epsilon$ -фазы повышается при возрастании содержания водорода в осадке. Такая картина фазовых переходов имеет свое экспериментальное подтверждение. Установлена закономерность, состоящая в том, что в начальные моменты включения тока вслед за едва заметным расширением весьма тонких слоев, например Cr [57], Ni [58], Mn [59], Pd [22] и Cu [24], наблюдается их обратное сжатие, которое иллюстрирует рис. 1 [22]. Характер изменения перемещения  $\Delta$  катода на начальных участках деформационных кривых 1 (рис. 1,б) и 3 (рис. 1,в) свидетельствует о наличии перехода временных напряжений сжатия в растягивающие в глубине соответственно  $\sim 0,01$  и  $\sim 0,1$  мкм поверхностного слоя при осаждении Pd из растворов электролита с низким содержанием Pd и небольших значениях плотности тока. Этот эффект в работе [22] объяснен тем, что водород, растворяясь в слое Pd, несколько увеличивает его удельный объем, но в дальнейшем процесс разрушения неустойчивой системы Pd–H вызывает настолько сильное сжатие твердой фазы, что оно перекрывает начальное расширение осадка. Однако такое объяснение требует уточнения. В начальные моменты времени после включения тока взаимодействие водорода с осаждаемым Pd сразу приводит к образованию в поверхностном слое гидроксида PdH<sub>n</sub>. Поскольку возникновение гидроксида системы Pd–H сопровождается увеличением удельного объема решетки [37], то силы адгезии осаждаемого Pd с подложкой препятствуют расширению поверхностного слоя. Следствием этого является образование в нем временных напряжений сжатия, что влечет за собой выгибание гибкого катода в сторону осадка. По мере роста толщины осадка поверхностные слои зарастают в глубь катода, где вследствие снижения концентрации водорода происходит переход PdH<sub>n</sub>  $\rightarrow$  Pd. При таком превращении резкое уменьшение удельного объема приводит к появлению в нижележащих слоях

временных напряжений растяжения. Поскольку процесс генерирования неустойчивого гидрида с движущегося поверхностного слоя в глубь растущего осадка с последующим его разложением повторяется непрерывно, то в течение всего времени происходит перераспределение временных напряжений. В начальном периоде осаждения это выражается в постепенном снижении текущих величин временных напряжений сжатия и одновременном расширении области действия в нижележащих слоях временных напряжений растяжения. Поэтому по мере увеличения толщины осаждаемого металла преимущественный вклад временных напряжений растяжения в текущие интегральные значения результирующих временных напряжений становится преобладающим, следствием чего является разгибание катода в противоположную сторону. Таким образом, ход отмеченных выше деформационных кривых четко указывает на то, что при электролитическом осаждении Pd до момента выключения тока происходит процесс образования метастабильной гидридной фазы в движущемся поверхностном слое с последующим разложением ее в толще осадка. Анализ деформационных кривых показывает, что скорость образования гидрида PdH<sub>n</sub>, длительность его существования и скорость перехода PdH<sub>n</sub> → Pd зависят от условий и режимов электролиза. Об этом свидетельствуют уменьшение расстояния от поверхности до точки перехода временных напряжений сжатия в растягивающие (на деформационных кривых в этой точке  $d\Delta(t)/dt=0$ ) при возрастании содержания Pd в растворе электролита, величина которого становится незаметной в случае использования растворов электролита с большой концентрацией Pd (рис. 1,а), а также рост значений градиента перемещений  $d\Delta(0)/dt$  катода при увеличении плотности тока. Некоторое повышение концентрации водорода вследствие транспортировки его вглубь осадка после выключения тока приводит к задержке разложения гидрида, на что четко указывают деформационные кривые на рис. 1. Далее, в работе [57] установлено, что в начальном коротком промежутке времени осаждения Cr переход сжимающих временных напряжений в растягивающие в глубине поверхностного слоя  $\sim 100 \text{ \AA}$  связан с превращением метастабильной гидридной фазы в устойчивую  $\alpha$ -фазу с меньшим удельным объемом. Экспериментальным подтверждением предположения [58] о том, что первоначальное расширение и последующее сжатие тонкого поверхностного слоя при осаждении Ni связано с образованием и распадом метастабильной фазы внедрения Ni–H, служат результаты рентгенографических измерений параметров решетки непосредственно в ходе катодного наводороживания, показавшие наличие в поверхностном слое метастабильного гидрида Ni с периодом ГЦК решетки большим на 6%, чем у чистого Ni [11, 37]. Следует отметить, что существуют такие условия и режимы электролиза Ni, при которых в монокристаллических пленках электролитического Ni толщиной  $\sim 500 \text{ \AA}$  образуется метастабильная фаза с ГПУ решеткой [11], разложение которой при  $350^\circ$  сопровождается уменьшением удельного объема решетки на  $\sim 21\%$  [60]. По сведениям в [11], с ростом толщины осадка Co протекает постепенный переход его метастабильной модификации с ГЦК решеткой в устойчивую кристаллическую структуру с ГПУ решеткой. В начальном периоде осаждения Cu из сульфатного электролита появляются также временные напряжения сжатия, смена знака которых на противоположный наблюдается в глубине слоя  $\sim 5 \text{ мкм}$  [24]. При осаждении Ag в поверхностном слое происходит непрерывное образование метастабильной гексагональной  $\epsilon$ -модификации и ее постепенный переход в стабильную кубическую  $\gamma$ -модификацию, причем после выключения тока  $\epsilon$ -модификация мгновенно исчезает [11]. Образование метастабильных фаз при электроосаждении металлов и сплавов является хорошо известным и экспериментально подтвержденным фактом [9, 11, 12, 21, 24, 27, 28, 61]. Следует отметить, что в зависимости от условий и режимов электролиза многих металлов возникает целая гамма промежуточных метастабильных структурно-фазовых модификаций. Так, при осаждении Cr насчитывается четыре типа кристаллических структур [11, 21, 62]. Кроме того, интересно отметить, что исследование влияния добавок муравьиной кислоты в хромовокислый электролит показало [63], что с увеличением содержания муравьиной кислоты фазовый состав покрытия изменяется от чистого Cr до аморфной фазы (АФ) в такой последовательности:  $\text{Cr} + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr} + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{АФ} \rightarrow \text{АФ}$ . Видно, что в зависимости от условий электролиза происходит образование смесей кристаллической и аморфной фаз разного состава, вплоть до появления только аморфной фазы. Согласно представлениям [38, 49–51], появление промежуточных фазовых структур в условиях воздействия внешних полей обеспечивает локализацию сильно возбужденных атомов в промежуточных структурно-фазовых состояниях и дополнительные каналы диссипации энергии при переходе метастабильных структур из сильновозбужденного состояния в устойчивое. Сильновозбужденными состояниями являются низкоэнергетические коллективные возбуждения в кристалле, не связанные с фононами, возникающие при сильных внешних воздействиях [50]. Такие состояния характеризуются [38, 49–51] как далекие от равновесия с нехарактерной структурой для основного состояния, устойчивость кото-



рой поддерживается внешним воздействием. В условиях сильных внешних воздействий поведение кристалла становится нелинейным, возможен гидродинамический характер течения, образуются метастабильные структуры и фазы, возникают эффекты массопереноса, скорости которого во много раз превышают скорости перескоковой диффузии. Переход кристалла из сильновозбужденного состояния в равновесное в зависимости от условий сопровождается появлением аморфной фазы, распадом на смеси кристаллической и аморфной фаз, возникновением дефектов идеальной кристаллической решетки различного типа, испусканием потока точечных дефектов. Поскольку перечисленные эффекты имеют место в электролитически осажденных металлах и сплавах [9–12, 24, 26–28, 32, 63], то необходимо кроме основного учитывать сильновозбужденные состояния при ЭОМ. Совокупность приведенных экспериментально установленных закономерностей свидетельствует в пользу того, что изменение знака временных напряжений тесно связано с наличием структурно-фазовых переходов в течение всего времени электролиза металлов, происходящих на различных структурных уровнях поверхностного слоя и всего объема осаждаемого металла, начиная с атомного и кончая макроскопическим.

Как известно [64], на поверхности электролитических покрытий и их кромках образуются сфероиды и дендриты, состоящие из системы образований, близких по форме к шару, фрактальные агрегаты в виде выдавленных лепестков и нитевидных кристаллов, что иллюстрируется фотографиями 2, предоставленными автору А.И. Дикусаром. Явление, когда отдельный объем капиллярной жидкости, предоставленный самому себе, с течением времени приобретает форму шара, связано со стремлением жидкости в равновесных условиях принять форму, отвечающую минимуму свободной поверхностной энергии, т.е. сферическую. Такой процесс возможен в твердых телах при температурах, близких к точке плавления материала, при этом перенос массы вещества при образовании сфероидов может осуществляться по одному из возможных механизмов или их комбинации [65]: вязким течением, объемной диффузией, поверхностной диффузией и переносом через паровую фазу. Поскольку при ЭОМ температура поверхности  $< 100^{\circ}$ , то могут реализовываться только три первых механизма при условии, что состояние поверхностного слоя при электрокристаллизации металлов является квазижидким, подобным переохлажденной жидкости. Очевидно, что образование на поверхности электролитических покрытий сфероидов отражает текучее состояние поверхностного слоя при электролизе, а возникновение на ее кромках гроздеобразных дендритов связано с переносом вещества под воздействием ударно-волнового нагружения в гидродинамическом режиме вязкого течения и последующей его неравновесной кристаллизации на границах поверхности. Множество лепестков на поверхности (рис. 2,а) напоминает экструзии, образующиеся в условиях знакопеременного нагружения при усталости металлов [66]. Установлено [67], что механическое нагружение циклическими напряжениями является стимулятором роста нитевидных кристаллов. Учитывая эти факты, можно предположить, что экструдирование возникающих при ЭОМ квазижидких прослоек из приповерхностной области осадка обусловлено действием механических циклических напряжений.

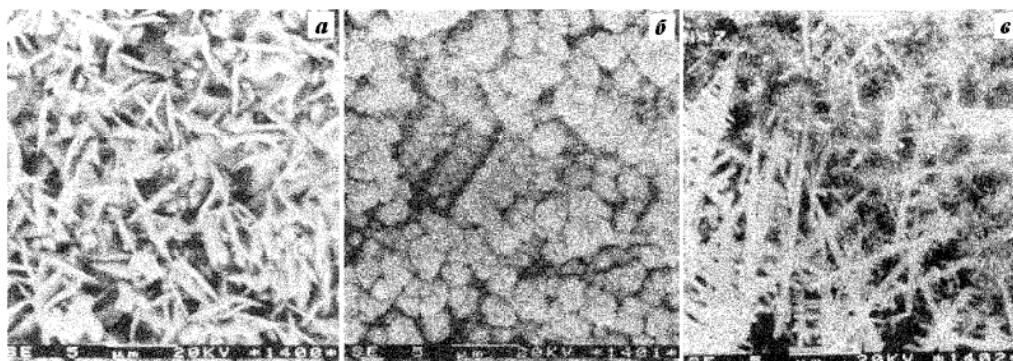


Рис. 2. Образование на поверхности фрактальных агрегатов при электроосаждении сплава  $CuInSe_2$ .

Анализ совокупности приведенных сведений показывает, что образование ОН при электроосаждении металлов тесно связано с наличием фазово-структурных переходов в течение всего времени электролиза и после его окончания, а новая концепция структурных уровней деформации твердых тел, разработанная академиком В.Е. Паниным с сотрудниками [38, 49–51], позволяет объяснить многие явления, происходящие при ЭОМ. В связи с этим выдвинутая ранее гипотеза о квази-

жидком состоянии поверхностного слоя при ЭОМ, названного впервые РН–слоем [1], в общем виде формулируется следующим образом. При ЭОМ в движущемся поверхностном слое существует сильновозбужденное сдвигоустойчивое состояние, подобное переохлажденной жидкости (квазижидкое состояние), которое возникает вследствие сильных коллективных колебательных движений, смещений и перемещений атомов, является диссипативным и обусловлено воздействиями внешних (ударно-волновое нагружение на атомно-кристаллическом структурных уровнях в связи с перераспределением электронной плотности в моменты импульсных разрядов ионов) и внутренних (связанных с действием в локальных объемах металла высоких давлений водорода) полей. Предполагается, что импульсивный характер перераспределения электронной плотности в каждые моменты импульсных разрядов ионов порождает ударно-волновую нагрузку, интенсивность которой определяется условиями и режимами электроосаждения металлов. При таком нагружении в движущемся поверхностном слое возникают возмущения различной природы (нагрузки, разгрузки, отражения и т.д.), распространяющиеся с определенными амплитудами и конечными скоростями, величина которых зависит от состояния поверхностного слоя и характера деформации, в виде волн нагрузки, волн разгрузки и отраженных волн. Состояние поверхностного слоя в зависимости от условий и режимов электроосаждения, степени интенсивности ударно-волнового нагружения и физико-механических свойств осаждаемого металла может быть упругим, вязким, пластическим, вязкопластическим, вязкоупругим, упругопластическим и т.д. Вследствие действия внешней поверхностной нагрузки движущейся поверхностный слой представляет собой сильно возбужденную систему, далекую от равновесия, в которой кристаллы находятся в сильновозбужденном состоянии. Прохождение ударных волн сжатия через микрообъемы осаждаемого металла и действие высокого давления водорода в ловушках приводит к образованию метастабильных гидридных структур подобно случаю их возникновения в объемных системах Me–H при высоких давлениях газообразного водорода или неустойчивых кристаллических структур высокого давления при отсутствии взаимодействия осаждаемого металла с водородом. Интенсивное механическое нагружение создает большие сдвиговые напряжения, вследствие чего в локальных областях возникают сдвигоустойчивые возбужденные состояния кристаллов с квазижидкой структурой и квазивязким характером течения в гидродинамическом режиме деформации. В условиях действия давления и взаимодействия осаждаемого металла с водородом возможно образование квазижидких межкристаллитных прослоек по типу H–слоя [56]. Ударно-волновое нагружение обуславливает передвижение квазижидкого вещества в РН–слое в гидродинамическом режиме деформации, фрагментацию объемов структурных элементов разного масштаба с их сдвигом и поворотом, ускоренный массоперенос элементов в условиях сильновозбужденного состояния по схеме «давление + сдвиг» [52], деформирование в режиме сверхпластичности и выдавливание квазижидких межкристаллитных прослоек в окружающую среду. В процессе зарастания движущегося поверхностного слоя переход от сильновозбужденного состояния метастабильных структур к равновесному проходит через стадии промежуточных структурно-фазовых переходов, сопровождающихся образованием смеси разного состава кристаллической фазы с искаженными структурами и аморфной; зарождением дефектов кристаллической решетки; испусканием потоков точечных дефектов и т.д., с изменением удельных объемов кристаллических структур. После разгрузки осаждаемого металла в момент окончания электролиза или в послеелектролизном периоде времени результатом упруговязкопластического деформирования и неоднородных объемных изменений являются упругие остаточные деформации и соответственно ОН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатков Д.А.* Механизм образования остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В.1. С. 70–74.
2. *Игнатков Д.А.* О механизме возникновения остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Изв. АН РМ. Физика и техника. 1993. № 1. С. 83–94.
3. *Игнатков Д.А.* Остаточные напряжения в электролитических покрытиях // Электронная обработка материалов. 1993. № 2. С. 45–53.
4. *Игнатков Д.А.* О происхождении остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 1. С. 113–123.
5. *Игнатков Д.А.* О природе остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Электронная обработка материалов. 1994. № 2. С. 18–37.

6. *Игнатков Д.А.* О природе некоторых явлений, происходящих в электрохимических процессах катодного осаждения и анодного растворения металлов // Тез. докл. междунаро. науч.-техн. симпозиума, посвященного 75-летию со дня рождения акад. Ю.Н. Петрова. Кишинев, 1996. С. 35–36.
7. *Игнатков Д.А.* О моделировании некоторых явлений, происходящих в электрохимических процессах осаждения, растворения и нагрева металлов // Математические методы в образовании, науке и промышленности. Тез. докл. науч.-практ. конф. Тирасполь, 1999. С. 111.
8. *Поперека М.Я.* Внутренние напряжения электростатически осаждаемых металлов. Новосибирск, 1966.
9. *Ваграмян А.Т., Петрова Ю.С.* Физико-механические свойства электролитических осадков. М., 1960.
10. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* О природе внутренних напряжений в электролитических осадках // Журнал прикладной химии. 1989. № 1. С. 37–44.
11. *Полукаров Ю.М.* Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах // Итоги науки. Электрохимия. 1966. М., 1968. С. 72–113.
12. *Гамбург Ю.Д.* Структура и свойства электролитически осаждаемых металлов // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 30. М., ВИНТИ. 1989. С. 118–169.
13. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Ч.1., Ч.2. М., 1981.
14. *Дехтярь Л.И., Игнатков Д.А., Андрейчук В.К.* Выносимость валов с покрытиями. Кишинев, 1983.
15. *Игнатков Д.А.* Остаточные напряжения в неоднородных деталях. Кишинев, 1992.
16. *Иоффе В.С.* Внутренние напряжения в электролитических осадках металлов // Успехи химии. Т.13. М.-Л., 1944. С. 48–63.
17. *Kohlschutter V.* About the Nature of Spontaneous Structural Changes in Nickel Deposits // Helvetica Chim. Acta. 1920. V. 3. P. 614–618.
18. *Kohlschutter V., Jacober F.* Formation and Properties of Coherent Metal Layers // Z. Electrochem. 1927. Bd.33. S. 290–300.
19. *Soderberg K.G., Graham A.K.* Stress in Electrodeposits – Its Significance // Proc. Am. Electroplat. Soc. 1947. V. 34. P. 74–79.
20. *Wyllie M.R.J.* The Influence of Internal Stress on the Structure of Electro-Deposits // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 52–55.
21. *Немнонов С.А.* Природа гексагонального хрома и структура электролитических хромовых осадков // Журнал технической физики. 1948. Т.18. № 2. С. 239–246.
22. *Остроумов В.В.* Механические напряжения в электролитических осадках палладия // Журнал физической химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1812–1819.
23. *Hoar T.P., Arrowsmith D.J.* Stress in Nickel Electrodeposits // Trans. Inst. Metal Finishing. 1958. V. 36. P. 1–6.
24. *Kushner J.B.* Factors Affecting Residual Stress in Electrodeposited Metals – A Critical Evaluation // Metal Finishing. 1958. V. 56. N. 4. P. 47. N 5. P. 82. N 6. P. 56. N 7. P. 52.
25. *Gabe D.R., West J.M.* Internal Stress and Cracking in Electrodeposited Chromium // Trans. Inst. Metal Finishing. 1963. V. 40. P. 197–204.
26. *Полукаров Ю.М.* Влияние катодной поляризации на процессы упорядочивания кристаллической решетки меди // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 8. С. 937–941.
27. *Walker R.* Internal Stress in Electrodeposited Metallic Coatings. A Metal Finishing Journal Monograph. London, Industrial Newspapers Ltd. 1968. 39 p.
28. *Weil R.* The Origins of Stress in Electrodeposits // Plating. 1970. V. 57. N12. P. 1231–1237. 1971. V. 58. N1. P. 50–56. N 2. P. 137–146.
29. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Процессы, возникающие на электродах при прохождении электрического тока через электролит // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 3–10.
30. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Прохождение электрического тока через электролиты // Электронная обработка материалов. 1978. № 1. С. 5–9.
31. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. Т. 7. М., 1971. С. 5–64.
32. *Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Кисилева И.Г.* Внедрение – новое направление в изучении кинетики электрохимического выделения и растворения металлов // Кинетика сложных электрохимических реакций / Отв. ред. В.Е. Казаринов. М., 1981. С. 200–239.
33. *Биргер И.А.* Остаточные напряжения. М., 1963.

34. Поздеев А.А., Няшин Ю.И., Трусов П.В. Остаточные напряжения: теория и приложения. М., 1982.
35. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.Н. и др. Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. М., 1987.
36. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. Переходные металлы VI–VIII групп при высоком давлении водорода // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1570–1580.
37. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород // Успехи физических наук. 1982. № 4. С. 663–705.
38. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск, 1990.
39. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. М., 1976.
40. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979.
41. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение атомов. М., 1966.
42. Гельд П.В., Рябов П.В., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М., 1985.
43. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М., 1966.
44. Ляхов Б.Ф., Педан К.С., Лоскутов А.И., Кудрявцев В.Н. Влияние нестационарных форм тока на наводороживание стальной основы и цинковых покрытий при цинковании из цинкатного электролита с блескообразующими добавками // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1–2. С. 24–27.
45. Ляхов Б.Ф., Педан К.С., Лоскутов А.И., Кудрявцев В.Н. Об эффекте самопроизвольной генерации диффузионно-подвижного водорода в блестящих гальванических цинковых покрытиях // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1–2. С. 19–23.
46. Sabramanian P.K. Comprehensive Treatise of Electrochemistry / New York: Plenum Press. 1981. V. 4. P. 411–413.
47. Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф. Аномальное поглощение тепловых нейтронов в меди в присутствии сильных механических напряжений // Физика твердого тела. 1998. Т.40. № 2. С. 254–259.
48. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. Квантовая физика твердого тела. М., 1983.
49. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А., Елсукова Т.Ф. Атом-вакансионные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1982. № 12. С. 5–28.
50. Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В., Хон Ю.А. Сильновозбужденные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1987. № 1. С. 9–33.
51. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, П.В. Макаров и др. Новосибирск, 1995. Т.1.
52. Хон Ю.А., Панин В.Е. Об аномальном переносе в деформируемых материалах в условиях “давление + сдвиг” // Физика твердого тела. 1996. Т.38. № 12. С. 3614–3618.
53. Канель Г.И., Фортвов В.Е. Механические свойства конденсированных сред при интенсивных импульсных воздействиях // Успехи механики (Adv. mech.). 1987. Т. 10. № 3. С. 3–82.
54. Черепанов Г.В. Механика хрупкого разрушения. М., 1974.
55. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1963.
56. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. О природе аномальной спонтанной деформации квазижидкого состояния некоторых систем металл-водород // Физика металлов и металловедение. 1983. Т. 55. № 4. С. 805–811.
57. Cleghorn W.H., West J.W. Stress in Very Thin Chromium Electrodeposits // Trans. Inst. Metal. Finishing. 1966. V. 44. P. 105–108. 1967. V. 45. P. 43–47.
58. Памфилов А.В., Мельник П.М. Влияние присадок на внутренние напряжения электролитических осадков никеля // Журнал прикладной химии. 1962. Т. 35. № 9. С. 2272–2275.
59. Потапов Г.К., Санжаровский А.Т. Электрический метод определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 6. С. 1416–1419.
60. Баранова Р.В., Ходырев Ю.П., Семилетов С.А. О гидридах, нитридах и карбидах никеля // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 5. С. 923–927.
61. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки. Электрохимия. Т. 16. М., ВИНТИ, 1980.
62. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1, 2. М., 1962.

63. Брехаря Г.П., Герту Е.Ю., Немошкаленко В.В. и др. Влияние состава электролита и условий осаждения на аморфизацию хромовых покрытий // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1997. Т. 19. № 9. С. 74–79.
64. Горбунова Л.М., Глазунова В.К. Современное состояние проблемы самопроизвольного роста нитевидных кристаллов на электролитических покрытиях // *Защита металлов*. 1984. Т. 20. № 3. С. 342–358.
65. Скоров Д.М., Дашковский А.И., Маскалец В.Н., Хижный В.К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М., 1973.
66. Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. М., 1975.
67. Поздняков П.Г. Периодические напряжения как стимулятор роста нитевидных кристаллов // *Кристаллография*. 1994. Т.39. № 1. С. 141–144.

*Поступила 16.10.2000*

### **Summary**

The hypothesis is expounded that at electrolytic precipitation of metals in the moving surface layer, a highly excited shift-unstable state analogous to the supercooled liquid takes place. Such layer is called PH-layer. General and common mechanism of residual stresses formation in electrolytical coating is offered on the base of this hypothesis.

---

А. В. Семенчук, И. И. Сафронов

## **О ФОРМЕ ЛУНКИ ЕДИНИЧНОГО РАЗРЯДА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ**

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

При исследовании влияния виброударной скорости на параметры электроискрового легирования при прямом [1] и косом [2] ударах электрода о деталь нами установлено, что форма лунок (в плане) единичного разряда соответственно круглая или эллиптическая, распределенная по одно- и двумерному логнормальному закону. В работе [3] уточнено, что данная форма лунок может рассматриваться лишь в первом приближении, в действительности же она имеет "амебообразную" форму. Для оценки отклонения формы лунки от эллиптической нами рекомендовалось использовать коэффициент высших гармоник разложения в ряд Фурье отклонений границ лунки от эквивалентного эллипса. Данный метод является обобщением предложенного в работе [4] отклонения формы лунки от эквивалентного круга при размерной обработке. Недостатками метода являются: 1. отсутствие строгого определения термина "эквивалентный эллипс" и замена его интуитивным представлением; 2. метод предполагает однозначность вдоль каждой центральной оси радиального отклонения формы лунки от эллипса (рис. 1,а), в то время, как в действительности в 20–25% реализаций отклонение формы лунок было многозначным (рис. 1,б), а в 1–2% реализаций форма лунок была даже многосвязной (рис. 2,в), состоящей из нескольких разобщенных областей.

---

© Семенчук А.В., Сафронов И.И., Электронная обработка материалов, 2001, № 5, С. 31–33.

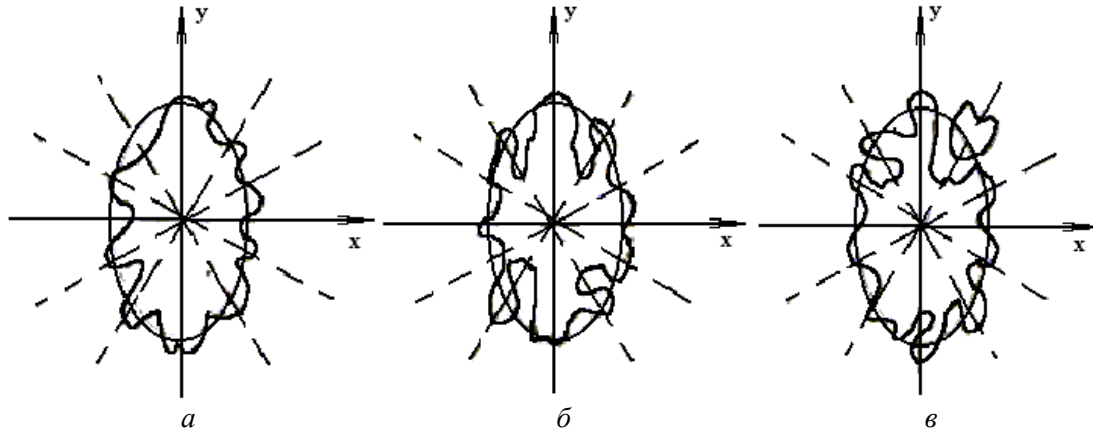


Рис. 1. Формы лунок единичного искрового разряда при легировании:  
*a* – однозначная; *б* – многозначная; *в* – многосвязная.

Определим термин “эквивалентный эллипс” как эллипс с площадью  $S$  и отношением осевых моментов инерции  $J'_x / J'_y$ , равными соответственно площади и отношению моментов исходной фигуры  $J_x / J_y$ . В этом случае его полуоси соответственно равны:

$$a = \sqrt{\frac{S}{\pi} \sqrt{J_y / J_x}}, \quad b = \sqrt{\frac{S}{\pi} \sqrt{J_x / J_y}}. \quad (1)$$

Эллипс, определенный таким образом, обладает уникальным свойством – он имеет минимальный центробежный момент инерции из множества фигур с заданным отношением осевых моментов инерции. Для его доказательства рассмотрим вначале круг. Воспользовавшись методами функционального анализа [5], нетрудно показать, что он имеет минимальный центробежный момент инерции из всех фигур с заданной площадью. Проекцией круга на наклонную площадь является эллипс, откуда и следует минимум центробежного момента инерции для фигур с фиксированным отношением моментов. Данное свойство позволяет ввести новую меру “амебообразности” лунки единичного разряда  $k$ , равную корню четвертой степени из отношения центробежных моментов инерции исходной фигуры  $J_\rho$  и эллипса  $J'_\rho$ :

$$k = \sqrt[4]{J_\rho / J'_\rho - 1}, \quad (2)$$

взамен ранее использовавшегося коэффициента высших гармоник отклонения формы исходной фигуры от эквивалентного эллипса. Преимуществом новой меры является то, что она применима не только к однозначной функции радиального отклонения (рис. 1а), но и к многозначной (рис. 1б), и даже к многосвязной форме лунок (рис. 1в). Для эллиптической формы лунок  $k=0$ . С увеличением “амебообразности” он возрастает.

Сказанное легко может быть обобщено на трехмерное пространство, используемое при анализе формы лунки разряда с учетом ее глубины. “Эквивалентным эллипсоидом” в этом случае является трехосный эллипсоид с объемом и отношением плоскостных моментов инерции, равными объему и отношению моментов исходной фигуры. Полуоси эллипсоида при этом равны:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi} \sqrt{J_{yz}^2 / (J_{zx} \cdot J_{xy})}}, \quad b = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi} \sqrt{J_{zx}^2 / (J_{xy} \cdot J_{yz})}}, \quad c = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi} \sqrt{J_{xy}^2 / (J_{yz} \cdot J_{zx})}}, \quad (3)$$

а коэффициент “амебообразности” – корень четвертой степени из отношения полярного момента инерции относительно центров тяжести моментов инерции исходной фигуры  $K$  моменту эллипсоида.

$$k = \sqrt[4]{J_\rho / J'_\rho - 1}. \quad (4)$$

Законы распределения полуосей формы лунок в плоскости и в пространстве логнормальные соответственно, двух- и трехмерный с сильно коррелированными ( $\rho=0,8-0,9$ ) осями. Параметры распределений определяются рядом факторов: энергетических (емкостью конденсатора и напряжением его зарядки), механических (виброударной скоростью и углом удара электрода о деталь), физико-химических свойств электродных материалов, состава и состояния межэлектродной среды.

При прямом ударе электрода о деталь эллиптическая форма лунок единичного разряда в плане вырождается в круглую, а двухмерный логнормальный закон распределения ее размеров – в одномерный.

Пространственная форма лунки при этом вырождается из трехмерного эллипсоида с произвольными осями в эллипсоид вращения, а закон распределения – из трехмерного логнормального – в двухмерный.

Таким образом, предлагаемая нами новая мера "амебообразности" формы лунки единичного разряда (2) и (4) позволила снять ограничения на однозначность отклонений ее геометрии от эллипса или эллипсоида и расширить использовавшуюся ранее методику практически на любую форму лунок.

Точное вычисление площади и моментов инерции фигур лунок, необходимое для нахождения осей и момента инерции эквивалентного эллипса по формулам (1) и (2) требует сложного ввода информации о их контуре при помощи сканера или координатным методом, необходимого для осуществления численного интегрирования. В большинстве случаев с достаточной степенью точности (погрешность – не более 5%), можно решить данную задачу приближенно, положив отношение моментов инерции равным отношению квадратов средних арифметических значений полуосей эллипсов, описанного вокруг исходной фигуры и вписанного в нее:

$$\frac{J_y}{(a_{оп} + a_{вп})^2} = \frac{J_x}{(b_{оп} + b_{вп})^2}, \quad (5)$$

и площади эквивалентного эллипса, вычисляемой по формуле

$$S = 0,25\pi(a_{оп} + a_{вп})(b_{оп} + b_{вп}). \quad (6)$$

Аналогично, отношение полуосей эквивалентного эллипсоида и может быть определено как отношение квадратов средних арифметических сечений полуосей описанного и вписанного в исходную фигуру эллипсоидов

$$\frac{J_{yz}}{(a_{оп} + a_{вп})^2} = \frac{J_{zx}}{(b_{оп} + b_{вп})^2} = \frac{J_{xy}}{(c_{оп} + c_{вп})^2}, \quad (7)$$

а его объем может быть вычислен по формуле

$$V = 0,167\pi(a_{оп} + a_{вп})(b_{оп} + b_{вп})(c_{оп} + c_{вп}). \quad (8)$$

Данные упрощения значительно сокращают объем работы по вводу информации в компьютер, обеспечивая в то же время достаточную точность для анализа исходной формы лунки единичного разряда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенчук А.В. Влияние виброударной скорости на параметры электроискрового легирования // Прогрессивные методы электрохимической и электрофизической обработки материалов. Уфа, 1979. С. 162–163.
2. Сафронов И.И., Семенчук А.В., Джигун О.А., Цуркан И.В. Влияние виброударной скорости при косом ударе на параметры электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 56–58.
3. Сафронов И.И., Семенчук А.В., Цуркан И.В., Фатеев В.В. Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя. Кишинев, 1999.
4. Фотеев Н.К. Технология электроэрозионной обработки. М., 1980.
5. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. М., 1989.

Поступила после переработки 15.12.2000

## Summary

It's investigated the form of the hole of the single discharge in the time electric sparkle instalation process. It's showed the methods of the construction of the ellipse, equivalent the form of the hole. It's considered the estimate of the unformed of the hole.



М. К. Болога, И. А. Кожухарь, Ф. П. Гросу, В. И. Леу

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

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

**Состояние проблемы.** Очистка жидкостей от механической примеси имеет весьма широкое практическое применение [1–3] и необходимость ее реализации продиктована самыми различными причинами. Трансформаторное масло очищают с целью улучшения электрофизических параметров – понижения тангенса угла потерь, повышение пробивной прочности и долговечности работы [4]; растительные масла – для улучшения вкусовых качеств, продления срока сохранности, придания товарного вида [2]; машинное масло и моторное топливо – для уменьшения эрозии трущихся частей двигателей внутреннего сгорания и увеличения их ресурса [1]; органические растворители – для многократного использования [5]. В некоторых технологиях жидкость специально "загрязняют" диспергированием в ней другой нерастворимой жидкости или твердых частиц с целью адсорбции на них растворимых в исходной среде веществ с последующей сепарацией фаз, чем достигается очистка и от растворимых примесей [2]. Таким образом, процессы очистки (разделение фаз гетерогенных систем) находят применение в различных отраслях промышленности: энергетике, машиностроении, электротехнике, радиоэлектронике, нефтехимической технологии, пищевой промышленности.

Традиционные методы очистки, использующие отстаивание в гравитационном поле, центрифугирование, механические фильтры, обладают определенными недостатками. Скорость отстаивания чрезвычайно мала [3], а при больших объемах производства требует больших емкостей и площадей для их размещения, а следовательно и не малых капитальных вложений, а также затрат времени. Кроме того стойкие коллоидные растворы вообще не разделяются отстаиванием. Центрифугирование имеет ряд преимуществ перед отстаиванием, но одновременно требует сложной техники, и является энергоемким. Механические фильтры ограничивают очистку по размерам частиц, поскольку удаляются из жидкости только частицы, имеющие меньшие размеры, чем поры фильтра, требуют регенерации или замены фильтрующего материала и достаточного напора для преодоления сопротивления фильтрующих слоев. Поэтому проводится поиск новых методов, расширяющих возможности и устраняющих недостатки известных методов [1, 6–15].

Электрогидродинамический метод очистки, предметом исследования которого является настоящая работа, применим для диэлектрических жидкостей и газов и использует следующие физические эффекты: электризацию [16–18], электрофорез [19, 20], электроконвекцию [17, 21–23], диэлектрофорез, структурообразование [17], электростатическое осаждение [23]. Электрическое поле, как силовой фактор достижения указанных эффектов, имеет свою специфику по сравнению с гравитационным и инерционными полями и в определенных условиях является наиболее эффективным средством очистки, а в некоторых случаях – единственно возможным. Но, если широко применяемые для очистки газов (дымовых в энергетике, вредных отходов химической, металлургической промышленности и т.п.) электрофильтры [24] эффективно работают, то для очистки жидкостей они непригодны. Причиной тому является высокая вязкость и плотность несущей фазы и возникающее интенсивное электроконвективное перемешивание среды, препятствующее разделению фаз. Поэтому электрофильтры для жидкости имеют свои особенности.

Анализ литературных данных показывает, что практически все электрофильтры в общем содержат корпус с входным и выходным патрубками, в котором установлены электроды, подключенные к источнику высокого напряжения и предусмотренные специально или существующие в том или ином виде, ловушки для примеси (простейшими из них могут быть внутренние стенки корпуса и поверхности электродов).

Работу электрофильтра в общем следует рассматривать следующим образом: при прокачке обрабатываемой жидкости происходит ее электризация, поляризация, доставка электроконвекцией жидкости к ловушкам и осаждение в них примеси, не исключая при этом возврата электроконвекцией же некоторой части примеси обратно в жидкость. То есть эффект очистки, по-видимому, следует рассматривать как результат противоборства двух процессов: осаждения и структурообразования примеси в ловушках, приводящих к разделению фаз и очистке, а также электроконвективного перемешивания, препятствующего этим процессам.

Следовательно, при расчете и проектировании электрофильтров следует исходить из ряда факторов, предусматривающих как усиление электроосаждения и структурообразования, так и ослабления конвективных течений в ловушках. К этим факторам можно отнести:

- электрические: разность потенциалов и силу тока между электродами, полярность подаваемого напряжения, характер распределения электростатического поля в очистительной ячейке, величину заряда частиц загрязнителя;

- физические параметры среды (очищаемого масла): вязкость, плотность, диэлектрическую проницаемость, удельную электропроводность, причем не только каждой из фаз в отдельности, но и смеси, степень обводнения среды;

- технологические: температуру очищаемой среды, давление в ней, секундный расход жидкости через электрофильтр, исходную концентрацию примесей, удельную производительность устройства и др.;

- конструктивные: схему электрофильтра, соотношение размеров его отдельных элементов, форму и количество рабочих электродов, наличие, тип и параметры изоляционных покрытий.

В работе были исследованы электрофильтры различной конструкции, которые описаны ниже.

**Экспериментальный стенд и методика исследований.** Рабочим участком экспериментального стенда служил электрофильтр, представляющий собой кювету с входным и выходным патрубками, размещенными внутри электродами (высоковольтным и заземленным), подключенными соответственно к источнику высокого напряжения и контуру заземления, а также с ловушками для примеси.

В качестве высоковольтного электрода была использована медная проволока диаметром 2 мм с перфорированным диэлектрическим покрытием, подключенная к отрицательному полюсу источника высокого напряжения, которая укреплялась на крышке кюветы. Заземленным электродом являлась пластинка, размещенная на дне кюветы. В качестве ловушек использованы: ряд знакопеременных пластинчатых электродов (электрофильтр № 1), положительные из которых заземлялись; ряд диэлектрических пластин, расположенных горизонтально (электрофильтр № 2) или вертикально (электрофильтр № 3) и образующих зазор между собой; диэлектрическая пластина с отверстиями (электрофильтр № 4), расположенная на плоском электроде; ряд параллельных плоскому электроду металлических пластин, изолированных от электродов и друг от друга (электрофильтр № 5).

При разработке конструкции электрофильтра ставилась цель создания в нем (вне ловушек) электроконвективных течений жидкости, необходимых для быстрой доставки примеси к ловушкам и обеспечения условий прочного закрепления в них примеси. Первая цель достигалась применением электрода с перфорированным диэлектрическим покрытием [25], причем эффективность очистки в определенной степени зависит от знака высоковольтного электрода (в случае применения воска в качестве примеси и масел в качестве несущей фазы отрицательная полярность высоковольтного электрода оказалась предпочтительней); вторая цель – закрепление примеси в ловушках, то есть реализация эффектов структурообразования и осаждения достигалась применением ловушек с развитой поверхностью и наличием лабиринтов, но с небольшим гидравлическим сопротивлением, состоящих из проводящих (с плавающим потенциалом) и непроводящих элементов. Все перечисленные конструкции в той или иной степени отвечали этим требованиям.

Наиболее эффективным оказался электрофильтр, использующий в качестве ловушек промежуточные электроды с плавающим потенциалом и основные эксперименты проведены на нем.

Экспериментальный стенд, схема которого изображена на рис. 1, включал электрофильтр 1,

напорную емкость 2 с исследуемой жидкостью, подсоединенную к входу электрофильтра 1 силиконовым шлангом 3 с вентилем 4. Выходной патрубком электрофильтра подсоединен через вентиль 5 к измерительной оптической ячейке 6 калориметра (на схеме не показан). Высоковольтный электрод электрофильтра 1 подключался к отрицательному полюсу источника высокого напряжения ИВН-50 и киловольтметру, а в цепи заземления электрофильтра 1 подключался микроамперметр. В процессе экспериментов измерялась температура жидкости, определялась ее вязкость и плотность, расход, время обработки и оптическая плотность, концентрация примеси в жидкости до и после электрофильтрации.

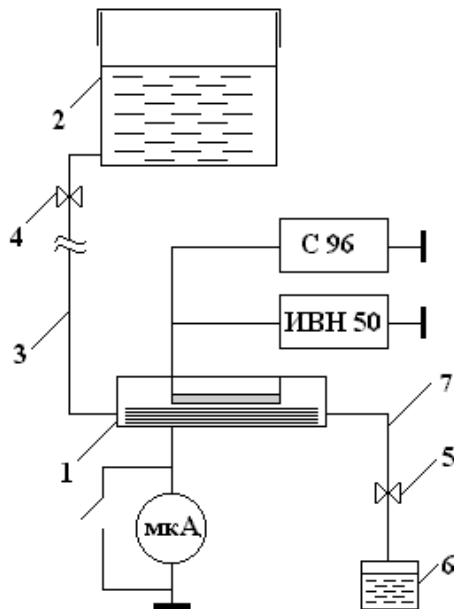


Рис. 1. Схема экспериментального стенда:

1 – электрофильтр; 2 – емкость с исследуемой суспензией; 3, 7 – соединительные шланги; 4 и 5 – вентили; 6 – кювета для оптических измерений.

Основные эксперименты проводились в следующей последовательности. Готовились растворы воска с подсолнечным маслом различной концентрации, определялась по известной методике [26] их оптическая плотность с помощью концентрационного фотоэлектрического калориметра КФК 2. По полученным данным строились зависимости  $\varphi/\varphi_0$  – отношения концентрации на выходе  $\varphi$  и входе электрофильтра  $\varphi_0$  при различных напряженностях на электродах; пробы обработанной жидкости брались через каждые 5 минут. В ряде экспериментов жидкость очищали два и три раза (см. ниже).

**Полученные результаты и их обсуждение.** На рис.2 представлены зависимости  $\varphi/\varphi_0$ , полученные на электрофильтрах с различной конструкцией ловушек, которые показывают, что эффективность очистки при прочих равных условиях зависит от конструктивных особенностей ловушек. Наиболее эффективным оказался электрофильтр № 5, что можно объяснить развитостью поверхности ловушки (множества промежуточных электродов большой площади) при плавающем их потенциале, исключающем интенсивное электроконвективное перемешивание жидкости в ловушке и благоприятствующем прочному осаждению на них частиц примеси.

Из полученных результатов следует, что очистка обусловлена преимущественно осаждением примеси на заряженных поверхностях ловушек и в меньшей степени – структурообразованием. Например, в случаях ловушек из диэлектрического материала (электрофильтры № 2, 4), рассчитанных на роль каркаса, упрочняющего структуры, эффективность очистки ниже, чем в электрофильтрах, рассчитанных на осаждение примеси (электрофильтры № 1 и 5).

Для всех конструкций электрофильтров зависимости  $\varphi/\varphi_0$  от времени обработки  $t$  носит характер ниспадающих кривых, стремящихся при  $t \rightarrow \infty$  к некоторой постоянной величине  $\varphi_\infty/\varphi_0$ , в соответствии с зависимостью [27]:

$$\frac{\varphi - \varphi_\infty}{\varphi_0 - \varphi_\infty} = \exp \left[ -C \frac{\varepsilon_0 \varepsilon U^2 a}{\eta l^2} \cdot \left( \frac{a}{l} \right)^n t \right], \quad (1)$$

где  $\varphi_\infty = \varphi(t)_{t \rightarrow \infty}$ ,  $U$  – разность потенциалов между электродами;  $l$  – характерное расстояние между ними;  $a$  – размер частиц примеси;  $C$  – согласно [27] константа для данной конструкции и обрабатываемой жидкости; где  $n$  – число циклов очистки,  $\eta$  – коэффициент вязкости. В электрофильтре № 1 с течением времени  $\varphi/\varphi_0$  даже несколько возрастает, что можно объяснить миграцией примеси вдоль кюветы, но это наблюдается только при определенных разностях потенциалов между электродами и расходах жидкости.

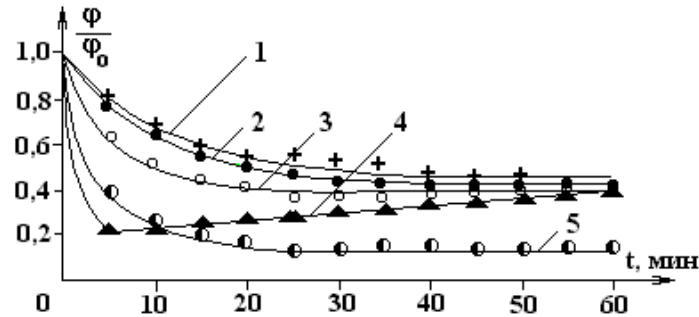


Рис. 2. Зависимость отношения остаточной концентрации к начальной от времени обработки для различных конструкций электрофильтров. 1 – электрофильтр № 2; 2 – электрофильтр № 4; 3 – электрофильтр № 3; 4 – электрофильтр № 1; 5 – электрофильтр № 5.

Закономерность (1) типична для многих релаксационных процессов, в частности электроочистки. Тем не менее, она недостаточно адекватно отражает физические особенности наблюдаемых на опыте явлений. Действительно, из (1) по экспериментальным данным можно найти упомянутую выше константу

$$C = -\frac{1}{\alpha t} \cdot \ln \frac{\varphi - \varphi_\infty}{\varphi_0 - \varphi_\infty}, \quad (2)$$

( $\alpha$  – множитель при  $t$  в (1)) которая, вопреки ожиданиям, не является постоянной величиной с достаточной точностью для данной жидкости и конструкции электрофильтра, а зависит, хотя и не сильно, и от других факторов, в частности, начальной концентрации  $\varphi_0$ , о чем свидетельствует рис. 3. Поэтому попытка обобщения экспериментальных данных на основе (1) в виде (2) не привела к желаемым результатам. Вместе с тем, зависимость (1) свидетельствует о перспективе очистки жидкости с любой наперед заданной степенью чистоты путем применения повторяющихся циклов согласно формуле

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{C^n}, \quad (3)$$

Из рис. 3 и 4 следует, что для начальной концентрации воска  $\varphi_0=0,5\%$ , при первом цикле очистки остаточная концентрации примеси равна  $\varphi_{\infty_1} = 0,17\%$  и  $\frac{\varphi_0}{\varphi_{\infty_1}} = C_1 = 2,94$ ; при втором цикле

$\varphi_{\infty_2} = 0,08\%$  и  $\frac{\varphi_{\infty_1}}{\varphi_{\infty_2}} = C_2 = 2,13$ ; при третьем цикле  $\varphi_{\infty_3} = 0,03\%$  и  $\frac{\varphi_{\infty_2}}{\varphi_{\infty_3}} = C_3 = 2,67$ .

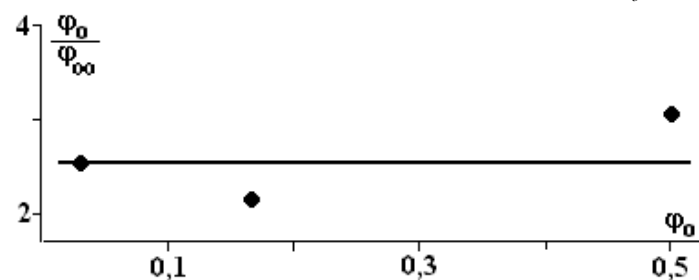


Рис. 3. Зависимость отношения начальной к остаточной концентрации примеси от начальной ее концентрации.

Из полученных результатов следует, что после каждого цикла очистки остаточная концентрация примеси меньше остаточной концентрации предыдущего цикла, т.е.  $\varphi_{\infty_1} > \varphi_{\infty_2} > \varphi_{\infty_3} \dots > \varphi_{\infty_n}$ ; отношение исходной концентрации примеси к остаточной в каждом цикле – величина, близкая к постоянной, то есть  $\frac{\varphi_0}{\varphi_{\infty_1}} = \frac{\varphi_{\infty_1}}{\varphi_{\infty_2}} = \frac{\varphi_{\infty_2}}{\varphi_{\infty_3}} = \frac{\varphi_{\infty_n}}{\varphi_{\infty_{n+1}}}$ , что подтверждает справедливость соотношения (3) и возможность проведения очистки с любой наперед заданной остаточной концентрацией примеси.

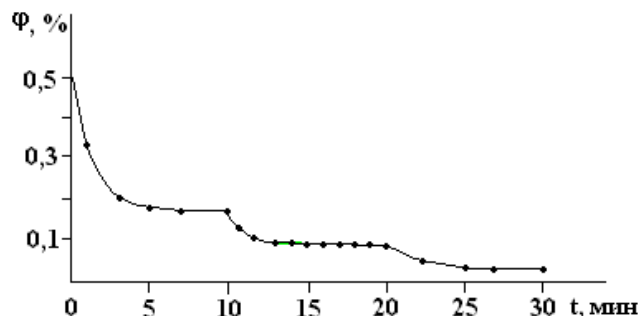


Рис. 4. Очистка суспензии подсолнечное масло – воск в трех циклах:  $\varphi$  – концентрация воска;  $t$  – время обработки.

#### Заключение.

Выявленные закономерности очистки диэлектрических жидкостей от механических примесей в электрическом поле, в частности  $\frac{\varphi_0}{\varphi_{\infty}} = C$ , позволили предложить новый способ очистки путем применения повторяющихся циклов, который позволяет провести очистку жидкости с любой наперед заданной степенью чистоты и разработать методику его расчета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кочанов Э.С., Кочанов Ю.С., Скачков А.Е. Электрические методы очистки и контроля судовых топлив. Л., 1990.
2. Шмидт А.А. Теоретические основы рафинации растительных масел. М., 1960.
3. Стабников В.Н., Лысянский В.М., Попов В.Д. Процессы и аппараты пищевых производств. М., 1985.
4. Балыгин И.Е. Электрическая прочность жидких диэлектриков. М.-Л., 1964.
5. Максимук Е.П., Болога М.К. Регенерация органических растворителей при ректификации в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 1995. № 1. С. 56–59.
6. Цобек Л.К., Панченко Г.М., Папков В.В. Теоретические основы работы для электрообезвоживания и электрообессоливания нефтяных эмульсий. М., 1970.
7. Берил И.И. Исследование и разработка способа разрушения эмульсий с использованием перфорированных диэлектрических диафрагм: Автореф. дис... канд. техн. наук. М., 1982.
8. Коваленко В.П., Ильинский А.А. Основы техники очистки жидкостей от механических загрязнений. М., 1982.
9. Мартыненко А.Г., Коноплев В.П., Ширяева Г.П. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., 1974.
10. Попко В.В. Изучение вопроса разрушения эмульсии "вода в масле" в электрических полях и разработка рекомендаций по рациональному использованию электрических полей при электродеэмульсации: Автореф. дис... канд. техн. наук. М., 1970.
11. Коноплев В.П. и др. О применении электрического поля при рафинации подсолнечного масла в мисцелле // Масло-жировая промышленность. 1975. № 10. С. 17–18.
12. Коваленко Е.С. Исследование воздействия электрического поля на бензиновую мисцеллу подсолнечного масла в процессе электроочисток: Автореф. дис... канд. техн. наук. Краснодар, 1976.
13. Мартовщук Е.В. и др. Извлечение восков в электростатическом поле // Масложировая промышленность. 1980. № 9. С. 13–16.

14. *Эфендиев О.Ф.* Очистка бензиновой мисцеллы подсолнечного масла в электрическом поле: Автореф. дис... канд. техн. наук. Краснодар, 1973.
15. *Болога М.К., Поликарпов А.А., Берил И.И.* Электродегидратация эмульсий вода–подсолнечное масло // *Электронная обработка материалов.* 1989. № 6. С. 30–33.
16. *Леб Л.* Статическая электризация. М.-Л., 1963.
17. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
18. *Болога М.К., Кожухарь И.А., Кожевников И.В., Сажин Ф.М.* Электрогидродинамические процессы и устройства // Доклады V Международной научной конференции "Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей". Санкт-Петербург, 1998. С. 147–151.
19. *Бабский В.Г., Жуков М.Ю., Юдович В.И.* Математическая теория электрофореза. Киев, 1983.
20. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М., 1952.
21. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
22. *Рубашов И.Б., Бортников Ю.С.* Электрогазодинамика. М., 1971.
23. Основы электрогазодинамики дисперсных систем // *И.П. Верещагин, В.И. Левитов, Г.З. Мирзабекян и др.* М., 1974.
24. *Левитов В.И., Решидов И.К., Ткаченко В.М. и др.* Дымовые электрофильтры / Под общей ред. В.И. Левитова. М., 1980.
25. *Болога М.К., Потемкина Т.А., Берил И.И.* Электродегидратация эмульсии вода–подсолнечное масло // *Электронная обработка материалов.* 1986. № 2. С. 63–66.
26. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. М., 1968.
27. *Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И.* Релаксационные процессы в электрофильтрах. Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей // Сборник докладов VI Международной научной конференции, 26 июня – 30 июня 2000 года, Санкт-Петербург, 2000. С. 210–213.

*Поступила 29.05.2001*

### **Summary**

The results of investigations of the process of sunflower oil purification of wax in direct current electric field for various electrofilters designs are reported. A cyclic method of purification and a method for electrofilter calculation are proposed.

---

И. Л. Железняк, Ю. П. Ставров, В. И. Тамбовцев

## **РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ ПРИ ИСТЕЧЕНИИ ГАЗА, ИОНИЗОВАННОГО РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

*Челябинский государственный университет,  
Бр. Кашириных, 129, г. Челябинск, 454021, Россия*

Широкое применение плазмоструйных технологических установок делает необходимым детальное исследование физических процессов, сопровождающих истечение ионизованного газа [1, 2]. При экспериментальном исследовании так называемой технической плазмы, как правило, возникают принципиальные затруднения, связанные, во-первых, с ее высокой температурой и скоростью течения, во-вторых, со сложным химическим составом струи. С целью изучения механизма струйной электризации при истечении “чистой” струи, ионизованной рентгеновским излучением, была создана миниатюрная экспериментальная установка, представленная на рис. 1.

Ионизационная камера 1 объемом 2 см<sup>2</sup> была изготовлена из капрона, а ее сопловая часть с цилиндрическим отверстием  $d = 0,52$  мм – из стали. При работе установки ток с металлической части

сопла измерялся прибором У5–6 2, который позволял регистрировать значение тока в диапазоне от  $(0,5–1,5) \cdot 10^{-14}$  до  $1,95 \cdot 10^{-6}$  А. Газ (в нашем случае воздух) из секции баллонов 3 через запорный вентиль подавался на редуктор 4, на котором производилось понижение давления от 150 атм. до 0–30 атм. Далее через вентиль под необходимым давлением, измеряемым манометром 5, газ поступал в ионизационную камеру 1, где подвергался действию пучка рентгеновского излучения от аппарата УРС-55а 6, рентгеновской трубки типа БСВ-2 (Мо,  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) с диаметром выходного отверстия аппарата – 10 мм. В процессе эксперимента изучались зависимости электрического тока  $I$  с сопла на землю от мощности излучения и давления газа в ионизационной камере [2–4]. Отметим, что такой же ток выносился струей. Так как в процессе проведения эксперимента изменялось давление в камере, то соответственно изменялся массовый расход воздуха через сопловое отверстие. Известны соотношения для определения массового –  $Q$  и объемного –  $G$  расходов газа:

$$Q = \nu Sg, \quad G = \nu S, \quad (1)$$

где  $\nu$  – скорость движения газа;  $S$  – площадь сечения канала, по которому движется газ;  $g$  – плотность газа.

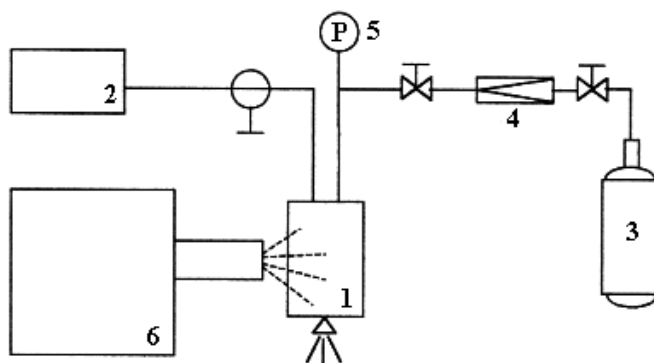


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования электризации струи, ионизированной рентгеновским излучением.

Критический расход через простое сопло равен [5]:

$$Q_{кр} = g_{кр} \nu_{кр} S_{min} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma+1}} \frac{P}{\sqrt{\frac{RT}{\mu}}} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} S_{min}, \quad (2)$$

где  $g_{кр} = g \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$ ,  $\nu_{кр} = \sqrt{\frac{2}{\gamma+1}} a^*$ ,  $a^* = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$ ,  $P = gRT / \mu$ ,

$\nu_{кр}$  – критическая скорость истечения газа, м/с;  $g_{кр}$  – критическая плотность газа при  $\nu = \nu_{кр}$ , кг/м<sup>3</sup>;  $S_{min}$  – площадь поперечного сечения канала, м<sup>2</sup>;  $\gamma$  – показатель адиабаты (для воздуха  $\gamma = 1,4$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);  $T$  – температура, К;  $\mu$  – молярная масса, кг/кмоль;  $P$  – давление в ионизационной камере, Па.

Результаты расчета параметров  $Q$ ,  $G$  для величин давлений в камере, которые использовались в эксперименте, приведены в таблице.

$P, \text{ Па} \cdot 10^5$	$Q, \text{ кг/с} \cdot 10^{-6}$	$G, \text{ м}^3/\text{с}$
0,5	24,5	1,8
1,0	49,0	2,4
1,5	73,5	3,0
2,0	98,0	3,6



2,5	122,0	4,2
3,0	147,0	4,8
4,0	196,0	6,0
5,0	255,0	7,2
7,0	343,0	9,6
9,0	441,0	12,0
11,0	539,0	13,2
13,0	637,0	16,8
15,0	735,0	19,2
17,0	833,0	20,4
19,0	931,0	22,8
21,0	1029,0	25,2
23,0	1127,0	28,8
25,0	1225,0	31,2

Необходимо отметить, что скорость газа через цилиндрическое сопло не может превышать значения, равного местной скорости звука, даже при неограниченном росте давления в камере. Слабые возмущения, а, следовательно, и небольшие изменения противодавления распространяются также со скоростью звука. Таким образом, возмущения не могут проникать внутрь сопла, они сносятся потоком. Для нашего случая  $v_{кр} = 341$  м/с. С дальнейшим увеличением давления в ионизационной камере возрастание массового расхода обусловлено только увеличением плотности газа  $g$ . Через данное простое сопло при заданных  $P$  и  $T$  нельзя пропустить расход больший критического  $Q_{кр}$ . Изменяя массовый расход и фиксируя при этом соответствующие значения тока зарядки, в процессе проведения экспериментов были получены зависимости  $I = f(Q)$  для различных мощностей рентгеновского излучения.

На рис. 2 даны зависимости тока от расхода. Оценка мощности излучения  $W$  производилась косвенным методом по анодному напряжению рентгеновской трубки (30 кВ, 35 кВ, 40 кВ, 43 кВ, 48 кВ). Анодный ток был во всех случаях постоянным и равнялся  $12 \cdot 10^{-6}$  А. Из графиков видно, что изменение тока зарядки от мощности излучения при  $Q = \text{const}$  носит линейный характер. Кроме того, при отсутствии рентгеновского излучения и, как следствие, при истечении нейтрального газа ток с источника струи практически отсутствует.

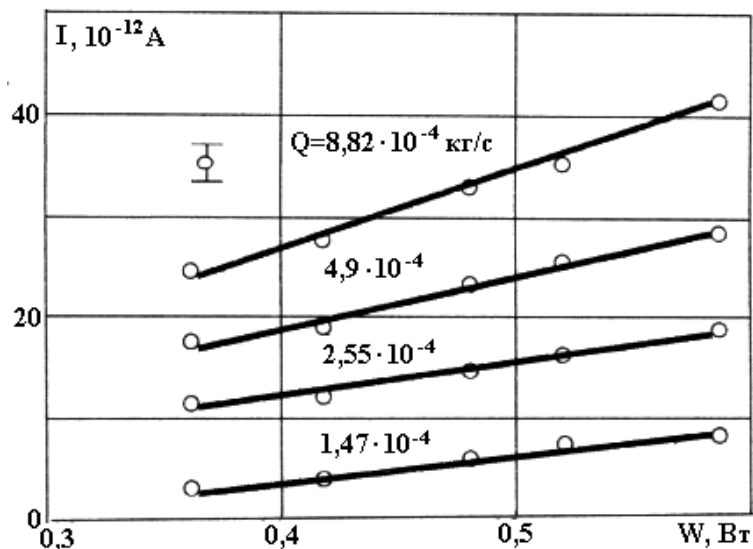


Рис. 2. Зависимость тока зарядки от мощности рентгеновского излучения.

На рис. 3 представлены зависимости тока зарядки от массового расхода газа при различных мощностях трубки. Анализ этих графиков показывает, что на каждой кривой можно выделить три характерных участка:

- Первый участок изменения тока – назовем его переходным участком, – соответствует увеличению массового расхода газа от 0 до  $100 \cdot 10^{-6}$  кг/с, который здесь является функцией как плотности, так и скорости истечения, изменяющейся от 0 до 341 м/с.

- Второй участок соответствует зависимости тока зарядки от увеличения массового расхода в интервале от  $100 \cdot 10^{-6}$  до  $650 \cdot 10^{-6}$  кг/с, где  $Q$  при постоянных значениях  $v_{кр}$  и  $S_{min}$  есть функция только плотности газа. И, как видно из графиков, четко просматривается линейный характер зависимости  $I = f(Q)$  для различных значений мощности излучения.

- Третий участок характерен практически постоянным по величине током зарядки, хотя массовый расход все время возрастает, то есть является участком насыщения тока зарядки.

- При отсутствии излучения ток не обнаруживается.

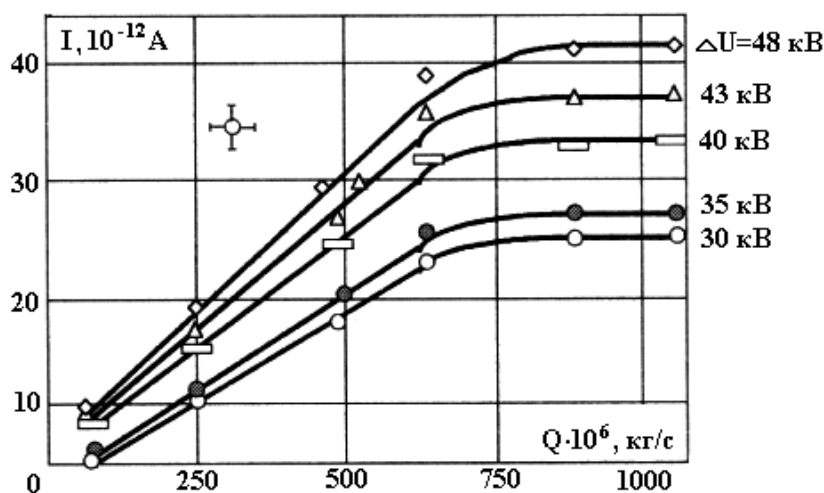


Рис. 3. Зависимость тока зарядки от массового расхода газа при различных мощностях трубки.

Можно отметить следующее. Во-первых, чем больше ионизованного газа проходит через сопло, тем выше ток электризации. Во-вторых, при насыщении практически все получаемые в единицу времени электрон-ионные пары взаимодействуют с внутренней стенкой сопла. В-третьих, ток насыщения возрастает практически пропорционально интенсивности рентгеновского излучения. Следует отметить и тот экспериментальный факт, что в независимости от мощности излучения, используемой в данных экспериментах, участок насыщения тока зарядки наступает при одном и том же значении массового расхода ионизованного газа:  $650 \cdot 10^{-6}$  кг/с.

Рассмотрим физические процессы, сопровождающие истечение ионизованного газа. Механизм образования тока представлен на рис. 4. Максимальный ток, так называемый ток короткого замыкания  $I_{кз}$ , определяется через плотность токов ионов, сдуваемых из двойного электрического слоя размером Дебая  $\delta$  на срезе сопла [2, 4].

Распределение ионов и электронов в пристеночной области определяется статистикой Больцмана:

$$\begin{aligned}
 n_i &= n_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \\
 n_e &= n_0 \exp\left(+\frac{e\varphi}{kT}\right),
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где  $e$  – величина элементарного заряда;  $\varphi$  – потенциал;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $n_0$  – концентрация ионов и электронов в невозмущенной части струи;  $n_i$  и  $n_e$  – концентрация ионов и электронов около стенки.

В состоянии термодинамического равновесия стенка приобретает отрицательный, так называемый плавающий потенциал  $\varphi_0$ , который существенно тормозит тепловой поток электронов к стенке, но способствует движению ионов. Из равенства плотностей потоков электронов и ионов получаем величину потенциала:

$$\varphi_0 = -\frac{kT}{2e} \ln\left(\frac{m_i T_e}{m_e T_i}\right), \quad (4)$$

где  $m_i$  и  $m_e$  – массы ионов и электронов соответственно.

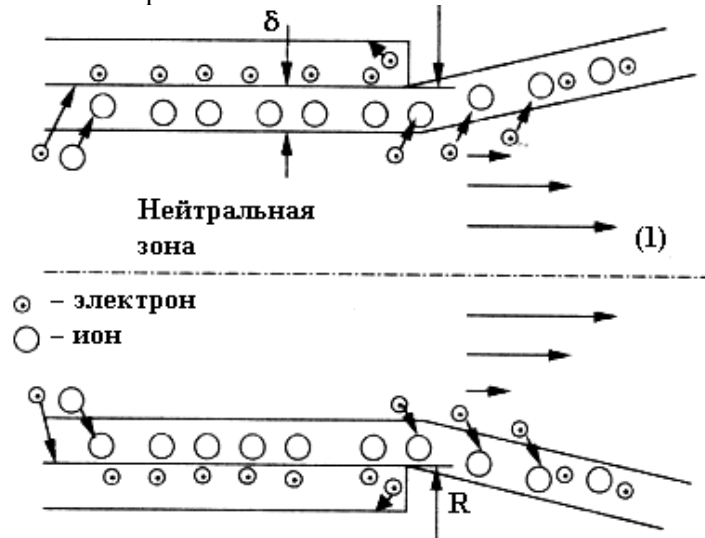


Рис. 4. Механизм выноса ионов потоком из двойного электрического слоя Дебая

Потенциал и напряженность электрического поля в пристеночной области заметно изменяется лишь на расстоянии Дебая  $\delta$ . Внутри струи напряженность и потенциал равняются нулю, на стенке (вблизи стенки) потенциал –  $\varphi_0$  и напряженность –  $E_0$ . Эти граничные условия позволяют связать  $E_0$  и  $\varphi_0$  через уравнение Пуассона и распределение (3). В изотермическом приближении запишем уравнение Пуассона:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\varepsilon_0} n_0 \left( \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) \right).$$

После интегрирования получаем

$$E_0^2 = 8 \frac{kTn_0}{\varepsilon_0} Sh^2 \frac{e\varphi_0}{2kT}.$$

Для определения тока выноса избыточных зарядов, используя для границы теорему Гаусса, из последнего получаем усредненное значение избыточного заряда  $\rho_0$  в слое.

Скорость потока  $v'$  и ее средняя величина  $\langle v' \rangle$  на расстоянии  $x$  от стенки определяются через скорость потока на оси сопла  $v_0$ :

$$v' = \frac{N}{N+1} v_0 \left(\frac{x}{R}\right)^{1/N}, \quad \langle v' \rangle = \frac{7}{8} v_0 \left(\frac{\delta}{R}\right)^{1/7}; \quad (5)$$

где  $R$  – радиус среза сопла,  $N$  – определяется видом течения и в случае турбулентного течения:  $N = 7$  – закон одной седьмой [6]. Величина  $\langle v' \rangle$  принимается за среднюю скорость сдвигового течения ионов в пограничном слое.

Следовательно, ток выноса ионов в слое через средние параметры определяется выражением [4]:

$$I_{кз} = 2\pi R \delta \rho_0 \langle v' \rangle. \quad (6)$$

Или после подстановки  $\langle v' \rangle$ ,  $\varphi_0$ ,  $\rho_0$ ,  $\delta$  получаем

$$I_{кз} = \frac{7}{8} \pi v_0 R^{6/7} \varepsilon_0^{4/7} n_0^{5/7} e^{-1/7} \left( \frac{kT}{2} \right)^{4/7} \cdot Sh \frac{e\varphi_0}{2kT}. \quad (7)$$

Подобное соотношение приводится в работе [2]. Выражение (7) качественно объясняет полученные экспериментальные зависимости  $I = f(Q)$  и  $I = f(W)$ . Так, например,  $I_{кз}$  пропорционален  $v_0$ . При  $v_0 = v_{кр}$  ток  $I_{кз}$  есть функция только концентрации электронов  $n_0$ .

В заключение следует отметить, что явление электризации источника ионизованной струи наблюдается на реальных плазменно-струйных устройствах [7]. Исследуемые закономерности могут быть использованы как для целей диагностики, так и для управления технологическими процессами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тамбовцев В.И. Электрокинетическое разделение зарядов в реактивных струях продуктов сгорания / Изв. вузов. Авиационная техника. 2000. № 1. С. 66–68.
2. Тамбовцев В.И. Электрокинетические процессы в частично проводящих средах (обзор) // Электронная обработка материалов. 1992. № 5. С. 53–62.
3. Ставров Ю.П., Тамбовцев В.И., Усачев В.К. Электризация электрических установок при истечении ионизированного газа / Конф.: применение плазменных процессов// Труды. Свердловск: УРО АН СССР. 1988. С. 38–39.
4. Ставров Ю.П., Тамбовцев В.И., Тригуб С.П. Изучение тока зарядки источника струи ионизированного газа / Семинар по электрофизике горения: Тезисы. Караганда, 1988. С.59.
5. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П. Теория ракетных двигателей. М., 1967.
6. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М., 1987.
7. Потапов Г.П. Двигательная электризация летательного аппарата. Казань, 1993.

Поступила 28.03.2001

#### Summary

The separation of electric charge in a “clean” flow out of X-rays ionized a gas is considered by this work. The experiment results are proposed. It is possible that the current determines with the distraction of a double electric layer. A theoretical model for the separation of a charge is considered so.

А. Н. Щербак, В. В. Иванов, А. В. Иванов

**О ХАРАКТЕРЕ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ГОРЕНИИ  
ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В КАНАЛЕ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА**

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

В предыдущей работе [1] численными методами показана возможность появления на поверхности канала электрического разряда неустойчивостей Рэлея–Тейлора, Кельвина–Гельмгольца турбулентности. Такие неустойчивости могут возникать в вязкой среде с  $\mu \geq 1$  кг/м·с и связаны с превышением вязкостного давления как над давлением внутри канала разряда, так и над давлением окружающей среды. Движение жидкости в переходном слое носит турбулентный характер, в результате чего усиливается теплообмен, что в свою очередь способствует появлению неустойчивостей.

Электрические разряды, используемые в разрядно-импульсной технологии [2], могут быть в

значительной степени усилены за счет использования вязких сред [3] или введения в зону разряда тепловыделяющих компонентов. Такие композиции изготавливаются на базе современных водонаполненных взрывчатых веществ [4], которые при атмосферном давлении сгорают только в пламени внешнего источника по мере выкипания воды. Для эффективного горения компонентов в зоне электрического разряда необходимо выполнение ряда условий: должен быть обеспечен интенсивный теплообмен, электрический разряд должен развить в канале разряда давление свыше  $10^8$  Па и температуру, соответствующую началу активного химического реагирования [5].

Тепловыделяющие композиции представляют собой вязкие водосодержащие суспензии с порошкообразными компонентами высокой ионной проводимости  $\eta=(1-100) \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ . Пробой в такой среде предшествует развитию широко разветвленной короны. После замыкания лидерами электродного промежутка в них выделяется основная доля электрической энергии и возникшая ударная волна движется по газоплазменной полости.

Движение горячего потока через слой, состоящий из отдельных частиц, представляет собой случай, промежуточный между внешней и внутренней задачами теплопереноса. Процессы переноса зависят не только от формы и размера частиц, образующих слой, но и от порозности [6]. Если плазменный поток с большой скоростью продувается через слой мелких частиц, то эти частицы приходят в движение, что приводит к сильной турбулизации газового потока и к весьма интенсивному перемешиванию. Тем самым обеспечивается как высокая скорость диффузии к поверхности частиц слоя, так и однородность температуры и химического состава по всему объему слоя. Высокая скорость диффузии приводит к интенсификации межфазных процессов. Скорость гетерогенного химического процесса определяется как истинной скоростью химической реакции на поверхности частиц, так и скоростью подвода реагирующих веществ к этой поверхности молекулярной или конвективной диффузией.

Данная работа посвящена исследованию механизмов нагрева тепловыделяющих составов в канале электрических разрядов. Нами исследовались электроразряды мощностью  $5\cdot 10^7$  Вт, длительностью  $8\cdot 10^{-6}$  с, волна сжатия регистрировалась на расстоянии 0,5 м от канала разряда. Время прогрева вещества до температуры активного химического реагирования или период индукции порядка  $2\cdot 10^{-6}$  с.

По полученным данным оценивался коэффициент теплопередачи  $\alpha$  от тепловыделяющих компонентов к плазме [6]

$$\alpha = \frac{VC_p \rho \Delta T_2}{S \Delta T_1 t_n},$$

где  $\Delta T_1$  – разность температур между плазмой и тепловыделяющей среды, в рассматриваемом случае порядка  $2\cdot 10^4$  °С;  $\Delta T_2$  – разность температур между температурой начала активного химического реагирования  $\sim 1000$  °С и температурой тепловыделяющей среды;  $S$ ,  $V$  – площадь поверхности и объем горящих частиц с характерным радиусом  $r=10^{-3}$  м;  $C_p$  – удельная теплоемкость теплоносителя  $\sim 5\cdot 10^3$  Дж/кг·К; плотность  $\rho=1500$  кг/м<sup>3</sup>;  $t_n$  – период индукции  $\sim 2\cdot 10^{-6}$  с.

Таким образом, величина  $\alpha$  оценивается значением  $\sim 4\cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>·К.

Исходя из величины  $\alpha$ , можно вычислить коэффициент турбулентной теплопроводности  $\lambda$  и сравнить его значение с имеющимися литературными данными по газокинетическим  $\lambda_{гк}$ , диссоциативным  $\lambda_{д}$ , электронным  $\lambda_{э}$  и лучистым  $\lambda_{л}$  коэффициентами теплопроводности [7–10]

$$\lambda = \frac{\alpha d}{Nu},$$

где  $d$  – характерный размер отдельных плазменных образований  $d \approx r \approx 10^{-3}$  м;  $Nu$  – критерий Нуссельта. При движении горячего газа через слой мелких частиц по формуле Бернштейна [6]

$$Nu = A \cdot Re^{0,6},$$

где  $A \approx 0,5-2$ ;  $Re = \frac{v \cdot d}{\nu}$  – критерий Рейнольдса;  $v$  – характерная скорость потока;  $\nu$  – кинематическая вязкость.

Величина  $A$  зависит от порозности слоя. Для газоплазменной полости порозность слоя порядка (30–50)% и коэффициент  $A$  можно принять равным 1. Значение  $\nu$  можно принять равным гидродинамической скорости  $v_s$ , которая по порядку величины совпадает со скоростью звука  $C$  и средней тепловой скоростью  $\bar{v}$ , отдельных частиц [7, 8]. Для рассматриваемых условий  $T=2\cdot 10^4$  К,

$P=10^8$  Па скорость звука  $C \approx 5 \cdot 10^3$  м/с,  $\rho \approx 5$  кг/м<sup>3</sup>. Тепловая скорость  $v_f \approx 5,5 \cdot 10^3$  м/с, гидродинамическая скорость массы плазмы в волне сжатия  $v_f \approx 4,5 \cdot 10^3$  м/с.

Таким образом, для характерной скорости потока  $v$  имеем значение  $v \approx 5 \cdot 10^3$  м/с.

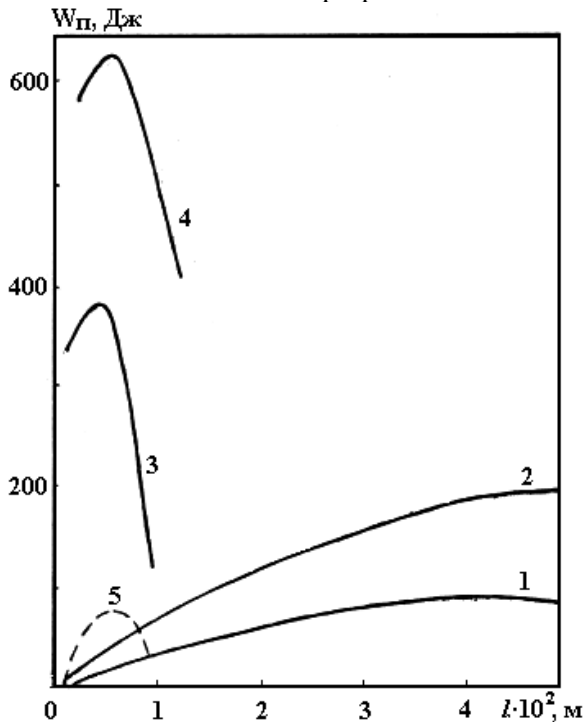
Кинематическая вязкость  $\frac{\delta \cdot l_a}{3}$ ,  $l_a$  – длина свободного пробега атома,  $l_a = \frac{kT}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2 T}} = 10^{-8}$  м,

$\sigma_a$  – эффективное сечение рассеяния атомов,  $k$  – постоянная Больцмана. Тогда  $v=2 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/с, критерий Рейнольдса  $Re \approx 3 \cdot 10^5$ , а критерий Нуссельта  $Nu \approx 2 \cdot 10^3$ . Заметим, что для смешанной задачи турбулизация начинается при значениях  $Re \geq 10$ , то есть движение газа в газоплазменной полости турбулентно и доля турбулентного теплообмена должна быть значительна. Действительно, коэффициент турбулентной теплопроводности  $\lambda = \frac{\alpha d}{Nu} \approx 2 \cdot 10^2$  Вт/м·К; коэффициент газокинетической теплопроводности

$\lambda_{zk} = \frac{v l_a}{3} \cdot \rho C_p = 0,125$  Вт/м·К, где удельная теплоемкость газа  $C_p \approx 1500$  Дж/кг·К; электронная

теплопроводность  $\lambda_{эл} = 1,93 \cdot 10^{-5} \frac{T^{5/2}}{\ln \Lambda}$  эрг/с·см·К [9], при  $T < 10^4$  К,  $\lambda_g < 3$  Вт/м·К. Излучение имеет

характер теплопроводности в том случае, если плотность энергии излучения в каждой точке объема близко к равновесному значению. Для этого нужно, чтобы длина пробега  $l_a$  была мала по сравнению с размерами прогреваемой области. Если же  $l_a$  сравнима и больше размеров нагретой области, то излучение неравновесно и свободно выходит из объема [6, 7]. При  $T=15000$  К,  $P=2 \cdot 10^7$  Па в водороде и кислороде  $l_a=10^{-2}$  м, то есть длина пробега соизмеряется с характерными размерами плазменной полости. При температурах, когда газ состоит наполовину из продиссоциированных молекул, имеет место диссоциативная теплопроводность. Ее величина в области максимума в несколько раз превышает значение газокинетической теплопроводности, в то же время она все-таки ниже турбулентной теплопроводности  $\lambda$ . В парах воды максимальное значение диссоциативной теплопроводности  $\lambda \approx 3,5$  Вт/м·К [6]. При температурах выше  $10^4$  К турбулентная теплопроводность может быть в значительной степени усилена электронной и лучистой теплопроводностью. Так, например, при  $T=2 \cdot 10^4$  К и числе атомов водорода  $n=10^{26}$  м<sup>-3</sup> имеем  $\lambda_{zk}=1,5$  Вт/м·К,  $\lambda_g=5$  Вт/м·К,  $\lambda_{л}=2,4 \cdot 10^2$  Вт/м·К. Длина свободного пробега излучения в плазме канала  $l_a \approx 10^{-1}$  см. Усилить лучистый теплообмен можно с помощью введения в канал разряда специальных светопоглощающих добавок.



*Зависимость энергии пульсирующей полости от длины разрядного промежутка:*

1, 2 – одноканальный разряд в воде и тепловыделяющей композиции,  $Q=3000$  Дж/кг; 3 – многоканальный разряд в тепловыделяющей композиции,  $Q=3000$  Дж/кг; 4 – одноканальный разряд в тепловыделяющей композиции со светопоглощающими добавками,  $Q=3000$  Дж/кг; 5 – многоканальный разряд в тепловыделяющей композиции,  $Q=1000$  Дж/кг.

В более холодных слоях газа коэффициент температуропроводности  $\chi$  меньше, чем в более нагретых, но теплопроводность за счет большой плотности может оказаться значительной. Так, при

температуре порядка температуры реакции  $\lambda = \chi C_p \rho \approx 3,5$  Вт/м·К, где  $\chi = 0,7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $C_p = 3000$  Дж/кг·К,  $\rho = 175$  кг/м<sup>3</sup> и  $P = 3 \cdot 10^7$  Па. Эта величина  $\lambda$  довольно значительна, но все-таки она не может обеспечить интенсивного теплообмена. При более низких температурах  $T = 700$  К и давлениях  $P = 3 \cdot 10^3$  Па коэффициент молекулярной теплопроводности значительно ниже  $\lambda_m \approx 0,1$  Вт/м·К.

На рисунке представлены экспериментальные данные, подтверждающие полученные результаты. Исследовался электроразряд мощностью  $4 \cdot 10^7$  Вт, длительностью  $10^{-5}$  с в воде (кривая 1), в тепловыделяющих составах теплосодержанием  $Q = 3000$  Дж/кг (кривые 2, 3, 4),  $Q = 1000$  Дж/кг (кривая 5). Кривые 1, 2 относятся к разряду, инициируемому проволокой, т.е. одноканальной модели развития полости без специально созданных условий развития турбулентности. Кривые 3, 4 получены для разряда в тепловыделяющей среде с ионной проводимостью  $10$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. В этом случае активной стадии разряда предшествовало развитие густой сети плазменных лидеров. Таким образом, осуществлялась многоканальная стадия развития разряда. Кроме того, кривая 4 соответствует тепловыделяющему составу со светопоглощающими добавками.

По полученным данным выполненных исследований можно сделать следующие выводы. Для увеличения энергии электровзрыва за счет использования тепловыделяющих композиций необходимо использовать составы теплосодержанием не менее 3000 Дж/кг со светопоглощающими добавками и хорошо развитым турбулентным теплообменом. Электроразряд должен развиваться в канале разряда при давлении свыше  $10^8$  Па и температуре, соответствующую началу активного химического реагирования. Тепловыделяющие композиции должны иметь проводимость не менее  $1$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А.В., Щербак А.Н., Иванов В.В. О неустойчивости движения жидкости вблизи поверхности полости электровзрыва // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 30–33.
2. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта / Под. ред. Г.А. Гулого. М., 1977.
3. Иванов А.В., Щербак А.Н., Иванов В.В. Влияние структурной перестройки воды на условие формирования высоковольтного электровзрыва // Электронная обработка материалов. 1999. № 2. С. 40–42.
4. Дубнов А.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. М., 1973.
5. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., 1972.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1987.
7. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
8. Яковлев Ю.С. Гидродинамика взрыва. М., 1961.
9. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
10. Мак-Даниель. Процессы столкновений в ионизованных газах. М., 1967.

Поступила 05.03.2001

## Summary

In the work mechanisms for heating of heat educing compositions in an electric discharge channel are studied. The heat educing compositions are explosives filled with water that under atmospheric pressure can burn down only in the flame of an outside source as the water boils out. It is shown that well developed turbulent and radiant heat exchange has to be provided for effective proceeding of exothermal reaction in the electric discharge zone. The pressure exceeding  $10^3$  Pa and temperature corresponding to the onset of the active reaction must be achieved by the electrical discharge. The heat exchanging compositions must have heat containment which exceeds  $3000$  J·kg<sup>-1</sup> and conductivity not less than  $1$  Ohm<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>.



## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА

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

Начальные стадии осаждения металлов при электролизе играют важную роль в создании определенной структуры осадка, его связи с основой и в формировании композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В предлагаемой работе рассматривается влияние режимов электролиза на начальные стадии электрокристаллизации цинка на грани (0001) соответствующего монокристаллического электрода.

Осаждение цинка проводилось из электролита состава: 0,2 М ZnSO<sub>4</sub>+0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=5,5, при плотности тока  $i_{k.ср.}=0,5$  А/дм<sup>2</sup>.

Перед осаждением монокристаллические электроды-подложки подвергались химической полировке в растворе состава, (г/л): Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 200; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,0, при  $t=20^{\circ}\text{C}$  путем чередующихся циклов погружения на 10-15 секунд с последующей интенсивной водной промывкой.

Морфология осадков исследовалась растровым электронным микроскопом РЭМ-200.

В условиях постоянного тока наблюдается электроосаждение цинка в виде кристаллов одинаковых размеров, произвольно ориентированных на поверхности монокристаллического катода (рис. 1,а). Электролиз на периодическом токе со значением  $\beta$  – (соотношения токов максимума в катодный и анодный полупериоды)  $\beta = I_m^K / I_m^a = 2$  приводит к растворению пассивной бихроматной пленки цинка в анодный полупериод и формированию сплошного покрытия (рис. 1,б).

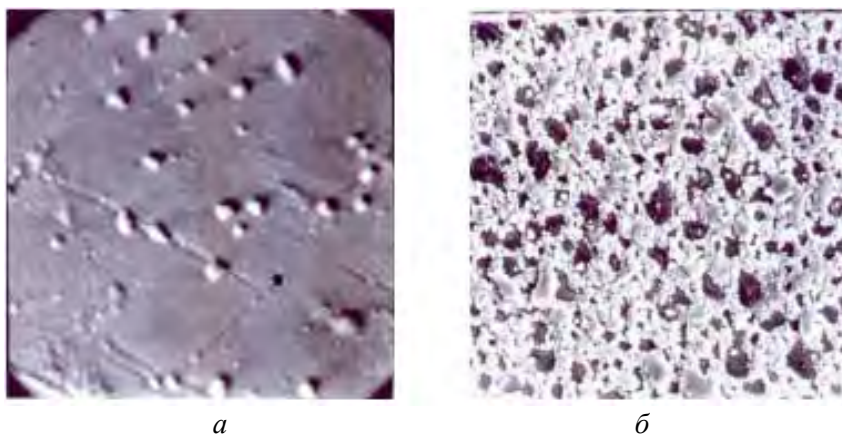


Рис. 1. Начальные стадии электрокристаллизации цинка: а – постоянный ток; б – импульсный ток с  $\beta=2$ ;  $\tau=5$  мин.

Наряду с этим, при  $\beta=5$  наблюдается тенденция к росту отдельных кристаллов с распространением зон исключения зарождения (рис. 2,а,б). По-видимому, рост кристаллов в этих случаях определяется стадией поверхностной диффузии атомов. Как видно из рисунков, поверхность имеет значительное количество выступов, небольших террас, микрокристаллов. На микроскопическом уровне отчетливо видна неоднородность структуры поверхности. Из-за затрудненности поверхностной диффузии можно ожидать различные типы положений поверхностных атомов, отличающихся количеством ближайших соседей, что проявляется в структуре и морфологии осадков.

Появление так называемых зон исключения зарождения [1] обусловлено снижением перенапряжения вблизи растущего зародыша вследствие увеличения локальной плотности тока. По истечении некоторого периода эти зоны распространяются на всю поверхность, ограничивая тем самым процесс зародышеобразования. Дело в том, что для выделения и дальнейшего роста кристаллов необходимы поверхностные дефекты. По мере протекания процесса оседания по краям дислокаций и террас наступает время, когда более низкая терраса заполняется полностью. На этой стадии поверхностных дефектов практически нет, и рост кристаллов приостанавливается. В общем случае и активные центры, и зоны исключения зарождения ответственны за насыщение поверхности катода зародышами во времени.

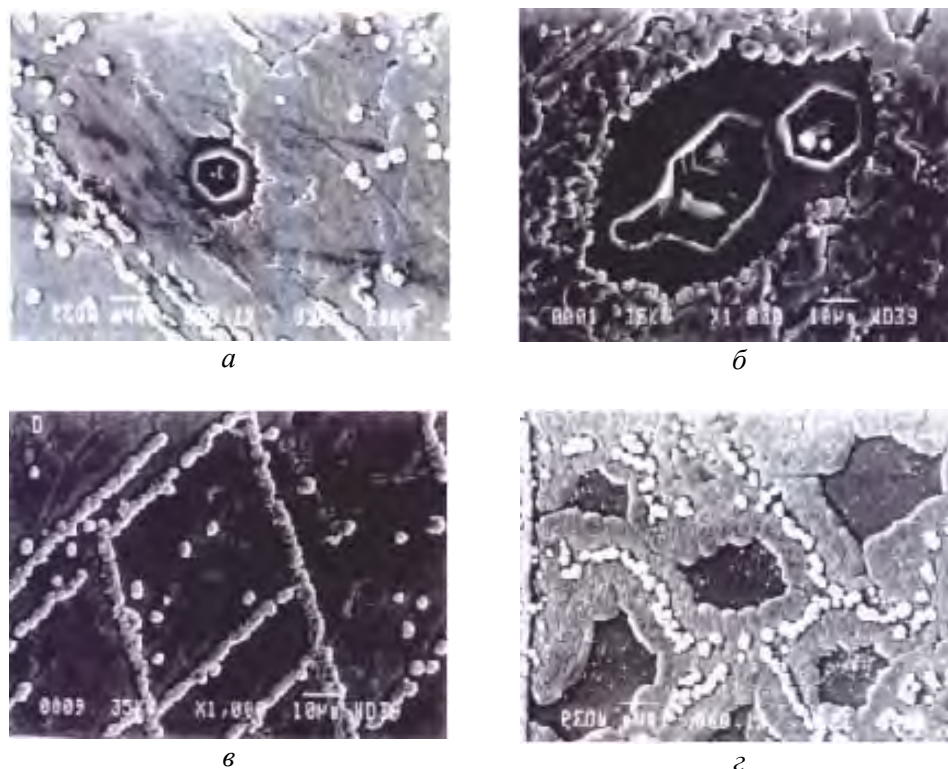


Рис. 2. Формирование осадков цинка на грани (0001),  $\beta=5$ ; а –  $\tau=5$  мин; б –  $\tau=10$  мин; в –  $\tau=5$  мин; г –  $\tau=10$  мин.

Следовательно, активные центры (дефектные участки, места дислокаций, террасы и т.д.), стимулируя зародышеобразование, одновременно способствуют завершению этого процесса, поскольку образование и рост зародышей обязательно сопровождается возникновением и развитием зон исключения зародышеобразования (рис. 2, в, г).

Следует отметить наблюдающееся искажение форм кристаллов, что свидетельствует об их определенной ориентации в соответствии с параметрами периодического тока. Форма крупных кристаллов обусловлена неодинаковой скоростью роста отдельных граней монокристалла цинка. При больших значениях обратной составляющей периодического тока, наблюдается формирование крупнокристаллических текстурированных отложений цинка, что подтверждается экспериментально (рис. 3). На этом рисунке видно, также, что зоны исключения зарождения сохраняются вокруг довольно крупных растущих кристаллов цинка.

Возможно, следует говорить не только о зонах исключения зарождения, но и о зонах преимущественного растворения микрзародышей вблизи растущего кристалла. Образующийся зародыш – микрокристалл обладает большей кривизной по сравнению с плоскостью или гранями относительно крупного растущего кристалла. Поэтому такие микрокристаллы обладают избыточной энергией и имеют тенденцию к исчезновению. Процесс растворения микрокристаллов вблизи растущего макрокристалла может быть обусловлен диффузионными процессами и появлением концентрационной поляризации на границе растущий кристалл-электролит.

Следует отметить, что при достаточно длительном электролизе наблюдается сплошное покрытие поверхности металла поликристаллическими осадками. Фактически происходит сращи-

вание множества образующихся зародышей – кристаллов. С позиций общих представлений кинетики топохимических реакций [3] поверхностные реакции с образованием новой фазы зависят от многих причин, но в первую очередь от закона образования сферических ядер кристаллизации и от закона роста ядер. В общем случае можно ожидать процессы роста ядер с их дальнейшим перекрыванием и рост числа ядер также с их дальнейшим перекрыванием. Очевидно, на эти процессы оказывает существенное влияние также и характер периодического тока.



Рис. 3. Формирование кристалла цинка в зоне исключения зародыша.

Равномерное выделение и рост кристаллов цинка по поверхности электрода при известных значениях поляризующего тока даже в плане схематического захвата дисперсных частиц из электролитов-суспензий при получении композиционных электрохимических покрытий предопределяет равномерное их распределение на поверхности растущего осадка [2].

В связи с этим интересно проследить дальнейшее влияние форм тока на образование структуры цинковых покрытий и КЭП на его основе в течение более длительного времени осаждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Markov J.* Saturation Nickelous Density in the Electrodeposition of Metals on to Inert Electrodes. *Thin Solid Films.* 1976. V. 35. P. 11–20.
2. *Абдуллин И.А., Головин В.А.* Особенности формирования КЭП в режимах периодического тока с обратной составляющей // *Электронная обработка материалов.* 1989. № 2. С. 16–17.
3. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М., 1976.

Поступила 20.06.2001

#### Summary

The effect of electrolysis modes on the initial stages of zinc electrocrystallisation at the (0001) facet of a corresponding monocrystal electrode is considered.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ В ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. ЧАСТЬ 2

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

Уже в первой части этой обзорной статьи фактически было показано, что инициирование электрическими взрывами большинства химических реакций подобно аналогичным процессам, протекающим в ультразвуковом поле ([1], ч. 1). Совершенно очевидно, что объединяющим эти два способа воздействия на вещество является возникновение кавитации, а также макро- и микропотоков. При этом для электрических взрывов (ЭВ) характерны дополнительные факторы, сильно влияющие на химические реакции: ультрафиолетовое излучение и электрическое поле. В свою очередь кавитационные процессы в жидкостях возбуждают локальные сильные ударные волны, локальную электризацию пузырьков, сонолюминесценцию, процесс генерирования радикалов и микрокумулятивных струй.

Согласно большинству экспериментальных данных, скорости различных физико-химических процессов, вызываемых кавитацией, – диспергирование твердых тел, эмульгирование жидкостей, звукохимические реакции – прямо пропорциональны интенсивности акустических колебаний.

Здесь возможности электрических взрывов как источников кавитации значительно более высокие, чем у ультразвука – они не имеют таких ограничений, как последний – эрозионная (кавитационная) стойкость самих ультразвуковых излучателей. Кавитация не оказывает прямого воздействия на плазменный канал электрического разряда в жидкости. То есть добиться высокой интенсивности кавитационных процессов при электрических взрывах в жидкостях гарантированно проще, чем при использовании ультразвука. При этом и интенсивности, и общая мощность кавитационных процессов, возбуждаемых электрическими взрывами, всегда выше. Соответственно объемы вещества, обрабатываемого электровзрывами, значительно больше ультразвуковых.

### **Окислительно-восстановительные реакции при электровзрывном воздействии**

В периодических изданиях сведения о химических реакциях, сопровождающих электрический разряд в конденсированных средах, немногочисленны [2–5]. В [4] лишь указывалось на возможность химических реакций между продуктами взрыва проводника и окружающей средой. В [3] более подробно рассмотрены химические процессы при пробое твердых тел.

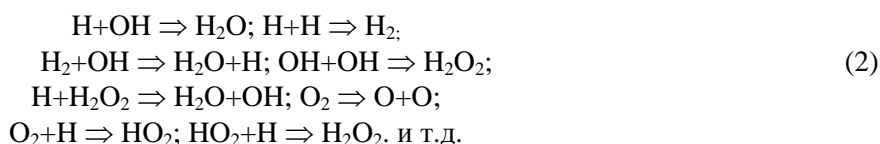
Были изучены скорость выделения и состав конечных газообразных продуктов при пробое различных минералов в воде. Установлено, что количество образующихся газообразных продуктов прямо пропорционально энергии единичного импульса, а основным источником газа в исследуемых условиях является процесс разложения рабочей жидкости.

Полученные результаты позволили авторам [3] предположить, что процесс газообразования имеет химическую природу и механизм реакций более сложен, чем просто термическое разложение.

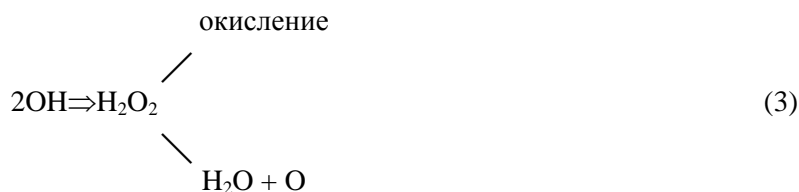
В [5] рассмотрен процесс диссоциации при электрическом разряде в воде. В водном растворе под влиянием разряда появляются активированные молекулы воды и продукты их распада, обладающие большим окислительным действием:



Последующая реакция, вызываемая продуктами диссоциации воды, является сложной и до сей поры еще недостаточно изученной. Экспериментально установлено [5], что в результате вторичных реакций образуются  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

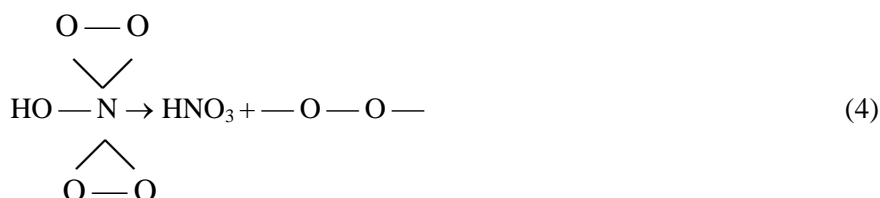


Образующийся пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  может затем либо реагировать с растворенными веществами, вызывая их окисление, либо разлагаться на кислород и воду.



Реакция окисления может происходить либо с участием гидроксильных радикалов, являющихся промежуточными продуктами, либо с участием в качестве окисляющего агента активного кислорода.

Высказано предположение [5], что окислительное действие вызывается окислительно-восстановительной системой  $\text{HNO}_2\text{--H}_2\text{O}_2$ . В ходе взаимодействия  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется промежуточное соединение перекисного типа:



Обобщая результаты изучения окислительного механизма при разрядах в водной среде, автор [5] приходит к следующим выводам:

1. Химические воздействия, вызываемые разрядом, являются вторичными в том смысле, что они имеют место только в водных растворах и обусловлены, по-видимому, появлением в растворе под действием разряда активированных молекул воды и продуктов их распада, обладающих большим окислительным действием;

2. Подводный электрический взрыв вызывает образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  в результате окисления азота воздуха, растворенного в воде. Наряду с оксидами азота образуется также аммиак  $\text{NH}_3$ ;

3. Окислительное действие осуществляется в основном радикалами, являющимися продуктами ионизации молекул воды;

4. Дополнительным окислительным фактором считается пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который может образоваться и в отсутствие растворенного в воде кислорода.

Было экспериментально определено изменение содержания  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  в зависимости от суммарного количества энергии, вводимой разрядами в заданный объем воды, а также pH воды.

Оказалось, что:

– скорость образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде в течение опыта неодинакова – до 4000 импульсов она максимальна, далее уменьшается (из-за частичной дегазации воды вследствие кавитации, а также из-за повышения температуры жидкости);

– количество азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  непрерывно возрастает до 4000 импульсов, но далее скорость ее образования падает;

– скорость образования азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  растет до 5000 импульсов, а затем также уменьшается.

Вероятнее всего, под воздействием подводного ЭВ растворимый в воде азот воздуха окисляется вначале до оксида азота (II), а затем до диоксида азота. Диоксид азота взаимодействует с водой с образованием эквивалентных количеств  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ . Последующее увеличение  $\text{HNO}_3$  при уменьшении  $\text{HNO}_2$  объясняется, вероятно, тем, что с увеличением количества импульсов образующийся пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  окисляет азотистую кислоту до азотной. Образование наряду с азотной и азотистой кислотами аммиака  $\text{NH}_3$  свидетельствует о том, что наряду с процессами окисления имеют место восстановительные реакции, причем окисление превалирует над процессами восстановления.

В процессе электровзрывной обработки воды pH сначала понижается до 5,5 (5000 импульсов), что, по-видимому, соответствует окончанию реакций окисления растворенного азота и образованию перечисленных выше кислот, затем возрастает до pH=6,7 (10000 импульсов) и к окончанию опыта вода становится практически нейтральной – pH=6,8 (20000 импульсов).

В случае подачи в канал разряда металлосодержащих составов можно добиться плазмохимических реакций в нем и ближней к нему зоне. При электровзрыве алюминиевого порошка в воде протекает реакция образования  $Al_2O_3$ . Реакция экзотермична.



Однако до сих пор нет ясности о сгорании всего алюминия до высшего оксида  $Al_2O_3$  в таких условиях. Механизм этих реакций очень сложен, поскольку, как следует из спектрального анализа, одновременно присутствуют все окисные соединения алюминия:  $Al_2O$ ,  $AlO$ ,  $Al_2O_3$ .

При электрическом взрыве металлосодержащих композиций возможны такие химические реакции:



Между железом и пероксидом водорода в водном растворе при подводном ЭВ образуется окислительно-восстановительная система  $Fe - H_2O_2$ . Реакции между  $Fe^{2+}$  и  $H_2O_2$  протекают по схеме:



Возникший при этом радикал  $OH^\bullet$  может реагировать с  $Fe^{2+}$ :



или с пероксидом водорода:



Таким образом, электрические разряды в воде – это активный инициатор окислительно-восстановительных реакций. Здесь значительна роль «электровзрывных» активных радикалов. Однако, если в технологическом процессе получают простые термодинамически устойчивые вещества, то в условиях ЭВ воздействия они не должны претерпевать устойчивых изменений, что может являться естественным ограничением применимости ЭВ для ускорения химических процессов.

### **Получение защитных антикоррозионных покрытий при ЭВ воздействии**

Были выполнены рекогносцировочные исследования по активации процесса получения разделительного сульфидного слоя на медных матрицах [6].

Основными требованиями, предъявляемыми к разделительному слою, являются: получение пленки, равномерной по толщине и структуре, беспористой, обладающей достаточной электронной проводимостью, чтобы на покрытой ею поверхности могли происходить процессы, связанные с передачей электронов и в то же время препятствующей образованию общей кристаллической решетки материала с осаждаемым металлом.

Известно, что при погружении образца меди в раствор  $Na_2S$  на его поверхности будет образовываться окисно-сульфидная пленка, которая обладает полупроводниковыми свойствами. Исследование фазового состава пленок показало, что они состоят из соединений  $Cu_2O$  и сульфидов переменного состава, отвечающих общей формуле  $Cu_{9-x}S_5$ , примерно в одинаковом соотношении.

Анодным процессом в таких пленках является перенос меди из металла в растущую пленку. В силу большой подвижности ионов  $Cu^+$  рост такой пленки происходит очень быстро, что приводит к образованию рыхлых, пористых слоев.

Сульфидизацию меди в условиях электровзрывного воздействия проводили при напряжениях на электродах от 2 до 7 кВ, частоте следования импульсов от 0,2 до 3 Гц и расстоянии между осью линейно-стержневой электродной системы и поверхностью образца от 10 до 60 мм. Наилучшие результаты были получены при режимах обработки:  $U_0 = 2$  кВ,  $f = 0,35$  Гц,  $l_p = 40$  мм и продолжительности обработки 60 с (около 20 импульсов).

Рентгенограммы, снятые с сульфидных пленок, полученных в условиях ЭВ воздействия при оптимальных режимах обработки, указывают на изменение фазового состава пленки. Она состоит из

сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ , имеющего в отличие от сульфидов  $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ , компактную, орторомбическую структуру. Пленка однородна по составу, плотная, беспористая.

Влияние комплекса факторов, сопровождающих ЭВ, на механизм формирования пленки можно представить следующим образом: гидротоки и акустические течения срывают верхний пористый слой формируемой пленки и одновременно ускоряют процесс доставки сульфид-ионов к поверхности. То есть, в результате перемешивающего действия ЭВ увеличивается массообмен и создаются условия для формирования сплошных, беспористых, плотных пленок, что подтвердилось характером поляризационных кривых.

Так, из анализа зависимости изменения потенциала меди во времени следует, что при активации потенциал резко сдвигается в положительную сторону, причем процесс образования пленки при этом происходит в 5–10 раз быстрее. Анодные поляризационные кривые показывают, что при ЭВ активации процесса сульфидизации ток ионной пассивации небольшой. Для сравнения отметим, что при пассивации погружением анодный ток значителен в силу большего воздействия раствора на пленку.

На сульфидные пленки, полученные в поле воздействия ЭВ, наращивали слой меди из электролита (медеплавильного и электролитного завода) состава:  $\text{Cu} - 39,5$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 151,4$  г/л,  $\text{Ni} - 20$  г/л,  $\text{Sb} - 169$  мг/л,  $\text{As} - 4$  г/л,  $\text{Cl} - 1,5$  г/л,  $\text{Fe} - 14$ , 1 мг/л,  $\text{Bi} - 0,005$  мг/л в течение 4-х часов.

Для сравнения наращивание медного слоя производилось также на титановые матрицы и матрицы из нержавеющей стали.

На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее мелкозернистой структурой обладает осадок с поверхности медной матрицы, разделительным слоем которой служила пленка, полученная из водного раствора сернистого натрия в условиях ЭВ интенсификации процесса.

Использование сульфидной пленки, сформировавшейся в поле воздействия электровзрыва в качестве разделительного слоя на медных и омедненных поверхностях, дает возможность многократного использования медной матрицы и обеспечивает легкость отделения наращенного металла без предварительного нанесения на сульфидную пленку слоя смазки.

Процесс пассивации металлов – это сложный процесс, механизм протекания которого зависит от природы материала, среды а также термодинамических характеристик системы металл/раствор. Суммарный эффект воздействия ЭВ здесь можно представить в виде функциональной зависимости:

$$\sigma_{\Sigma} = \alpha + \beta + \gamma + \xi + \theta, \quad (10)$$

где  $\alpha$  – эффект, обусловленный изменением окислительно-восстановительного потенциала системы;  $\beta$  – перемешивающее действие ЭВ (массообмен, процесс диффузии, адсорбции);  $\gamma$  – деструктурирующий эффект – изменение структуры защитной пленки под воздействием ЭВ;  $\xi$  – эффект от возбуждения электронных оболочек атомов благодаря локальному повышению температуры и давления;  $\theta$  – изменение термодинамических характеристик среды (поверхностного натяжения, электропроводности, вязкости).

Исследование состава и структуры пассивных пленок, получаемых в условиях ЭВ воздействия на процесс, показало, что при относительно «мягком» возбуждении микрокавитации образуются беспористые защитные слои и одновременно интенсифицируется процесс пассивации. С ростом интенсивности воздействия защитные свойства пленок возрастают.

Однако после перехода некоторого порогового значения кавитационного давления (определяемого свойствами конкретного раствора) начинается эрозионное разрушение на поверхности тел и защитные свойства покрытий снижаются.

В целом умеренные режимы ЭВ воздействия вызывают возрастание скорости акустических потоков, создающих интенсивное перемешивание раствора, усиливается массо- и теплообмен, значительно облегчаются диффузионные процессы, возрастает окислительно восстановительный потенциал (исследовались [6] хроматные растворы).

Кроме того ЭВ воздействие связано с образованием низкомолекулярной плазмы, которая косвенно воздействует на химические процессы на границе металл/раствор.

Первичные волны сжатия (импульсы давления) ЭВ весьма положительно влияют на процесс пассивации. Под их влиянием реакционно-активная среда с огромной (околозвуковой) скоростью направляется к поверхности образца. В результате такого воздействия изменяются фазовый состав и структура пленок, резко возрастает коррозионная стойкость покрытий.

Электровзрывная интенсификация процессов хроматной пассивации  $\text{Cu}$  (как и  $\text{Ag}$ ) позволяет в 3–5 раз снизить концентрацию компонентов в растворе и получить пленки с повышенными антикоррозионными свойствами. Электронографические исследования показали, что при ЭВ методе

пассивации образуется аморфная пленка, в состав которой входит перекись  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , в то время как даже в поле воздействия ультразвука пленка состоит только из  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Интересны результаты исследований сравнительной антикоррозионной стойкости хроматных покрытий на цинке, полученные в различных условиях пассивации [1].

Цинковые покрытия наносились на стальные образцы из раствора состава, г/л: сульфат цинка 80–100, хлористый аммоний – 160–200, борная кислота – 25–30, клей столярный – 1. При этом pH раствора = 6,2.

Часть образцов каждого вида пассивации дополнительно подвергалась пропитке 20% раствором гидрофобной кремнеорганической жидкости (ГКЖ-94), которая проводилась в течение 10 мин, а затем образцы подвергались термообработке при температуре 90°C в течение 20 мин и при температуре 140–160°C в течение 2 часов.

Таблица 1. Режимы пассивации Zn в поле воздействия ЭВ и результаты коррозионных испытаний

№ пп.	Режимы пассивации	Вид обработки	Внешний вид образцов после климатических испытаний
1	Химическая пассивация в растворе: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 200 г/л; $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1,84 – 8,2) мл/л.	Без ЭВ обработки ЭВ обработка + ГКЖ	Следы коррозии Следы коррозии только по торцу образца
2	Электрохимическая пассивация в растворе: $\text{MgCrO}_4$ – 200 г/л, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ – 2 г/л, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ – 0,5 г/л. Температура раствора – 60°C. Время обработки – 10 мин плотность тока – 6 А/дм <sup>2</sup>	Без ЭВ обработки ЭВ обработка + ГКЖ	Образование белого налета по торцу образца Следов коррозии нет.

Коррозионные испытания проводили в климатической камере, работающей по следующему режиму: нагрев до температуры 40°C – 1 час, выдержка при температуре 40°C – 2 часа, остывание до комнатной температуры – 1 час. В камере поддерживалась относительная влажность 95±5%. Продолжительность испытаний – 4 месяца при круглосуточной работе камеры.

Как видно из табл. 1, наиболее высокими коррозионными свойствами обладают пленки, полученные при электровзрывном методе пассивации. Можно также отметить положительное действие пропитки гидрофобной жидкостью ГКЖ-94 на защитные свойства хроматных покрытий.

Одним из основных результатов ЭВ обработки является уменьшение концентрации компонентов в растворе в 3-5 раз и при этом получение защитных пленок с повышенными антикоррозионными свойствами.

Для повышения защитных свойств никелевых покрытий, подвергающихся в атмосфере промышленных газов коррозии, целесообразно их пассивирование. Были выполнены сравнительные исследования процессов химического пассивирования, ультразвукового пассивирования и электровзрывного пассивирования.

Исследования проводили на образцах из стали 20 и латуни Л-62, покрытых химически осажденным никелем гипофосфатным способом из стандартного раствора, г/л: никель серноокислый – 20, натрий фосфорноватистокислый – 25, натрий уксуснокислый – 10, тиомочевина – 0,03. Раствор имел pH = 4,1–4,3, температуру 93±5°C. Толщина покрытий достигала 10–12 мкм.

Пассивирование никелевых образцов проводили при ЭВ воздействии (рабочее напряжение – 3 кВ, емкость конденсатора – 6 мкФ, частота посылок импульсов – 1 Гц) в растворах состава: 1) трехокись хрома – 25 г/л, уксусная кислота – 5 мл/л; 2) трехокись хрома – 25 г/л, серная кислота – 10 мл/л.

После пассивирования в хромовых растворах образцы дополнительно обрабатывали в 20% растворе ГКЖ-94 при воздействии ультразвука интенсивностью  $1 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> в течение 10 мин. Затем образцы подвергали термообработке при температуре 90°C в течение 2 часов.

Коррозионные испытания проводили в два цикла: относительная влажность 100±2% при температуре 40°C в течение 10 суток и солевой туман 15% хлористого натрия в течение 7 суток.

Результаты коррозионных испытаний представлены в табл. 2.



Как видно из табл. 2, пассивирование никеля при ЭВ воздействии с последующей дополнительной пропиткой в ГКЖ-94 в ультразвуковом поле обеспечивает высокую коррозионную стойкость никелевым покрытиям.

Интересные данные об использовании энергии взрыва в процессе восстановления окиси цинка, предварительно активированной проникающим излучением при температуре 77 К, так называемым низкотемпературным радиационно-ударным воздействием, получены в [7].

Наличие в системе низкотемпературных активных центров приводит к тому, что структурная диссипация энергии удара при ударно-волновом сжатии и низкотемпературном и радиационно-ударном воздействии происходит по различным каналам, причем диссипация при низкотемпературном радиационно-ударном воздействии характеризуется меньшими активационными барьерами.

Исследования показали, что стабильными активными центрами при 77 К являются нейтральные точечные дефекты – атомы кислорода, которые могут размещаться как в узловой, так и в межузельной позиции. Поскольку энергия связи нейтрального атома в кристаллической решетке мала, на фронте ударной волны может произойти его ускорение и сближение с анионным узлом на радиус реакции, выделение энергии ион-радикальной рекомбинации, разрушение решетки и развитие цепи.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний никелевых покрытий с различными способами пассивирования

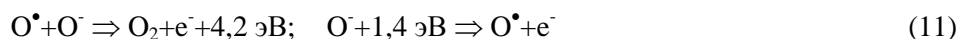
№ пп.	Материал основы	Способ пассивирования	Внешний вид образцов после испытаний
1	Сталь	Пропитка ГКЖ в ультразвуковом поле	Коррозия по торцу образца, несколько очагов коррозии на поверхности Следы коррозии
2	Сталь	Химическое пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	Следов коррозии нет
3	Сталь	Электровзрывное пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	Коррозия по торцу образца, единичные очаги коррозии
4	Латунь	Пропитка ГКЖ в ультразвуковом поле	Единичные очаги коррозии  Следов коррозии нет
5	Латунь	Химическое пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	
6	Латунь	Электровзрывное пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	

Примечание: Вид покрытия – никелевое, полученное химическим восстановлением.

Межузельный дефект сам может служить центром перестройки. Расчет распространения ударной волны в двумерной металлической решетке с таким дефектом показал, что развитие сдвигов на межузельном атоме из-за уменьшения сжимаемости микрообъема происходит при сжатии значительно меньшем, чем в бездефектных или содержащих вакансии участках. Вполне вероятно, что и в трехмерном кристалле оксида с ионно-ковалентным типом связи взаимодействие фронта ударной волны с окрестностью межузлия приводит к разрушению ближнего порядка.

Эти процессы, в которых диссипируется часть механической энергии удара – ускорение активных центров и локальная аморфизация – могут в условиях фронтов ударных волн проходить за времена порядка  $10^{-12} - 10^{-13}$  с, опережая термическую релаксацию ионизированного кристалла, которая при квазиравновесном разогреве обеспечивается в основном излучательной электронно-дырочной рекомбинацией. Очень высокая подвижность частиц окрестности ( $\sim 10^{-7}$ ) активных центров

обеспечивает рост цепи с образованием новых атомов кислорода в зоне распада за счет энергии ион-радикального взаимодействия:



и восстановление металла:



Вариант обрыва цепи:



Быстрое выделение молекулярного газообразного кислорода и избыток рекомбинантной энергии ( $\sim 10^{-1} E_{\text{уд}}$ ) в цепном процессе объясняют аномалии, сопровождающие восстановительный взрыв окиси цинка [7].

Окислительно-восстановительные реакции в водных системах, возникающие под действием ЭВ ретрансформированного в мощную кавитацию чаще всего обусловлены взаимодействием радикальных и молекулярных продуктов расщепления воды с растворенными веществами.

Своеобразные ЭВ окислительно-восстановительные реакции происходят в растворах комплексных соединений Fe (III): инициирование каталитической реакции декарбоксилирования карбоновых кислот в присутствии ионов железа (III) [8] при ЭВ очистке воды [9].

### Электровзрывная интенсификация массообменных процессов

В работе [10] нами было показано, что акустический спектр подводного электрического взрыва охватывает весь звуковой диапазон, а последние исследования зарегистрировали ощутимое акустическое излучение ЭВ и в ультразвуковом диапазоне вплоть до 120 кГц. При этом интенсивность звука может варьироваться в весьма широких пределах.

Это важная характеристика ЭВ с точки зрения его влияния на массообменные процессы.

В работе [11] приведены примеры интенсификации массообмена электрическими взрывами. Более того, разработан способ и технология по переработке шлаков производства вторичного алюминия [12, 13]. По этой технологии монолитная глыба солевого шлака весом 3000 кг под действием электрических взрывов дробилась и растворялась в воде за 30 минут, при этом растворение солевой составляющей производилось в холодной воде до насыщенного раствора KCl порядка 250 г/л.

Конечно, KCl отличается высокой растворимостью в воде, тогда как часто наибольший интерес вызывает возможность интенсификации процесса растворения малорастворимых материалов. К числу последних можно отнести кварц, кварцевое стекло, широко используемые во многих отраслях промышленности.

При изучении процессов ЭВ дробления и измельчения кварца и кварцевого стекла определяли изменение параметров рабочей среды – воды: удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и кислотного числа (рН), их изменение однозначно определяет процесс растворения в воде [14].

Установлено, что электропроводность растворов воды быстро увеличивается с ростом числа импульсов. При ЭВ обработке порошка кварца как в дистиллированной воде, так и в водопроводной удельная электропроводность рабочей среды практически не зависит от соотношения твердое тело/жидкость (Т:Ж). Так, при использовании в качестве рабочей среды дистиллированной воды электропроводность с увеличением времени обработки порошков кварца возрастает от 0,1 до  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (Т:Ж = 1:10) или от 0,3 до  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (Т:Ж = 1:1). Подобное значение электропроводности наблюдается и при измельчении порошка кварцевого стекла:  $(0,1-2,0) \cdot 10^{-2}$  (Т:Ж=1:10) или  $(0,4-2,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (Т:Ж=1:1). Переход от дистиллированной воды к водопроводной лишь количественно изменяет величину удельной электропроводности среды (см. табл. 3 и 4), сохраняя при этом аналогичный характер ее изменения также практически не зависящий от соотношения Т:Ж в условиях проведения эксперимента.

Таблица 3. Кислотное число рН и удельное сопротивление водопроводной воды после ЭВ обработки порошков кварца при изменении Т:Ж в зависимости от количества импульсов

Количество импульсов	Кислотное число рН		Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	
	1:10	1:1	1:10	1:1
0	7,7	7,8	3,8	3,4

Количество импульсов	Кислотное число pH		Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	
	1:10	1:1	1:10	1:1
200	6,9	7,0	4,2	4,2
400	6,6	6,8	4,4	4,4
600	6,5	6,8	5,0	5,0

Если учесть, что электропроводность дистиллированной воды после обработки 600 импульсами колеблется в пределах  $(1,3-2,5) \cdot 10^{-2}$ , а водопроводной  $(3,2-4,5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ , то наблюдаемое изменение удельной электропроводности рабочих сред при дроблении и измельчении кварцевых материалов зависит в основном от количества растворимых форм азота. Хотя нельзя полностью исключить сорбцию азотнокислых соединений не только продуктами разрушения материалов камеры и электродов, но и мельчайшими частицами кварцевых материалов.

Полученные данные по изменению концентрации кремнекислоты в воде после ЭВ обработки позволили констатировать, что при исследуемых соотношениях Т:Ж концентрация  $\text{SiO}_2$  возрастает с увеличением концентрации вещества в обрабатываемой суспензии. Если количество  $\text{SiO}_2$  при ЭВ обработке в дистиллированной воде при соотношении Т:Ж = 1:10 увеличивается от 9,3 до 90,4 мг/дм<sup>3</sup>, то при Т:Ж = 1:1 уже от 51,4 до 497,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 4. Кислотное число pH и удельная электропроводность водопроводной воды после ЭВ обработки порошков кварцевого стекла при различных соотношениях Т:Ж в зависимости от количества импульсов

Количество импульсов	Кислотное число pH		Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	
	1:10	1:1	1:10	1:1
0	7,7	7,1	3,4	3,0
200	7,2	6,9	4,2	3,6
400	7,1	6,5	4,4	4,0
600	6,8	6,5	5,0	4,8

Аналогичное увеличение концентрации от 19,0 до 60,4 мг/дм<sup>3</sup> (Т:Ж = 1:10) и от 76,0 до 475 мг/дм<sup>3</sup> (Т:Ж=1:1) наблюдается при использовании в качестве рабочей среды водопроводной воды.

В работе [14] выдвинута гипотеза, согласно которой в кварце в процессе его диспергирования в воде освобождается дополнительная связь атома кремния, в результате чего элемент с двумя гидроксильными группами предпочтительнее переходит в раствор, что приводит к непрерывному, цепному характеру процесса, так как при переходе в раствор атома кремния с двумя гидроксильными группами освобождаются другие связи. Таким образом, комплекс факторов ЭВ существенно влияет на процесс образования кремнекислоты в рабочей среде, значительно увеличивая растворимость кварца в воде.

Исходя из этого были выполнены исследования по ЭВ активации кварцевого песка [14]. Этот природный материал относится к числу наиболее чистых горных пород, состоящих в основном из кремнезема. Поэтому ожидалось, что ЭВ обработка песка будет способствовать аморфизации материала, а следовательно, увеличению его химической активности. Задача решалась применительно к технологическим потребностям производства ячеистого бетона.

О появлении кремнекислоты в рабочей среде разрядной камеры судили по изменению электропроводности раствора. В процессе обработки песка в воде при соотношении Т:Ж=1:10 электропроводность изменяется от 0,4 до  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ , а при увеличении концентрации песка (Т:Ж=1:1) – электропроводность растёт от 1,6 до  $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ .

После ЭВ обработки pH воды в разрядном реакторе снижается за счет образования растворимых форм азота. Переход в раствор кремния из кварцевого песка при соотношении Т:Ж=1:10 в дистиллированной воде характеризуется прямолинейной зависимостью – увеличением  $\text{SiO}_2$  в растворе возрастает в 10 раз.

При ЭВ наблюдается активация кварцевого песка, которая зависит не только от изменения удельной поверхности, а является, как и при разрушении кварца, следствием нарушения кристаллической структуры, о чем свидетельствует наличие гелеобразной фазы ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) в суспензии и в

растворе, а также – кремниевой кислоты  $H_2SiO_4$ . Повышение содержания кремния в растворах с высоким значением pH связано с переходом кремниевой кислоты в силикат-ион.

Рентгенограммы порошка кварцевого песка до и после обработки подтверждают выводы химических анализов. Степень аморфизации кварцевого песка составляет 10,8–17,9%.

Использование полученных результатов при разработке технологии изготовления ячеистого бетона позволило установить, что наличие в песчаных шламах зерен кварцевого песка повышенной химической активности способствует увеличению прочности бетона.

Электровзрывная активация кварцевого песка приводит к углубленному протеканию реакций гидротермального синтеза цементирующих веществ в ячеистом сырце с образованием большого количества низкоосновных гидросиликатов кальция, в частности, тоберморита. В результате прочность ячеистого бетона, изготовленного с активированным электрическими взрывами шламом при удельной плотности песка 145–153 м<sup>3</sup>/кг, на 21–47% выше (в зависимости от режима активации) по сравнению с прочностью бетона на песчаном шламе, полученного традиционным способом – помолом песка в шаровой мельнице.

В дополнение [14–16] выполнялись экспериментальные исследования ЭВ активации силико-марганцевого шлака (соотношение Т:Ж=1:4).

Определение уровня активации шлака проводили по прочностной характеристике образцов после 28 суток твердения в нормальных условиях. Образцы готовили из смеси цемента М500, песка и шлака (размер зерен  $0,1 \cdot 10^{-3}$  м) при соотношении песок и вяжущие (цемент и шлак) 3:1. При этом массовое содержание цемента в объеме смеси составляло 10, 20 и 40%.

Учитывая малую концентрацию шлака в воде при ЭВ обработке, получаемые суспензии использовались в качестве воды затворения при постоянном соотношении воды и цемента 0,6.

Химический анализ показал, что, если при затворении чистой воды в указанном соотношении в растворе обнаруживается 43,9 мг/дм<sup>3</sup> СаО и 60 мг/дм<sup>3</sup> SiO<sub>2</sub>, то после ЭВ обработки количество кремния возрастает незначительно, достигая 77,1 мг/дм<sup>3</sup>, а количество кальция возрастает весьма заметно – до 88,0 мг/дм<sup>3</sup>. Активность вяжущего компонента увеличивается. Прочность цементного камня возрастает на 15–18% [17, 18].

Под действием ЭВ изменяется удельная электропроводность воды [19, 20], что, по крайней мере, частично связано с появлением аммиака и азотной кислоты – продуктов связывания растворенного азота. Азотная кислота аккумулируется продуктами эрозии электродов и разрядной камеры. Связывание азота воздуха с образованием азотной кислоты может быть представлено следующей последовательностью реакций.

Первая реакция – эндотермическая, протекание которой может инициироваться электрическим разрядом:



После этой реакции следуют экзотермические реакции дальнейшего окисления азота:



Известна реакция активного азота в низкотемпературной плазме:



Эта реакция сильно экзотермична; при степени ионизации 20% выделение энергии составляет 0,833 кВт/м<sup>3</sup> (воздуха). Естественно, однако, что таким способом никакой дополнительной энергии из воздуха получить нельзя, так как на образование исходной концентрации ионов азота необходимо затратить значительно большее количество энергии разряда.

Тем не менее, когда смесь азота с кислородом и водой подвергается мощному физико-химическому воздействию ЭВ, то идут эндотермические реакции, приводящие к образованию соединений связанного азота. В итоге воду после ЭВ обработки следует представлять как электролит, состоящий из смеси нитрата аммония и азотной кислоты.

При электровзрывном измельчении оксидов титана, циркония и алюминия [21–24] наблюдается изменение основных параметров рабочей среды, обусловленное образованием не только растворимых форм азота, но и примесных компонентов разрушаемых материалов. Достаточно высокая растворимость оксидов в воде в условиях ЭВ обработки и рост pH среды приводят к коагу-

ляции их гидроксидов на поверхности получаемых порошков, что повышает их химическую активность.

В результате ЭВ обработки периклаза аномальная концентрация магния в рабочей среде обусловлена еще и тем, что последняя является электролитом ( $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ). После 350 импульсов в реакторе резко увеличивается электропроводность среды, что приводит к прекращению ее электрического пробоя, разряд не формируется. Поверхность частиц твердой фазы покрывается различными соединениями железа, гидратными и карбонатными соединениями магния. Значительное увеличение химической активности периклаза определяется в основном нарушениями решетки.

Дополнительная ЭВ обработка тонкодисперсных порошков, например, суперконцентрата магнетита [14], показала, что независимо от концентрации суспензии с увеличением количества энергии на единицу объема обрабатываемого материала в воде растет концентрация двухвалентного железа, а трехвалентного – падает.

Электровзрывная обработка суспензий бентонита приводит к образованию устойчивых коллоидных систем [17, 21–23]. Образующийся при этом силикагель настолько активен, что способен к интенсивному ионному обмену и сорбции. Предполагается, что разрушение кристаллов глинистых минералов происходит из-за удаления структурных катионов от наружного края слоя до такой глубины, что кремнекислородные сетки не могут удерживаться в основном составе структуры, отрываются от него и полимеризуются в самостоятельную фазу – силикагель [26].

Вода и водные растворы, согласно данным наших исследований [11, 27], после ЭВ обработки в определенных режимах некоторое время находятся в метастабильном состоянии. Метастабильная вода характеризуется повышенной растворяющей способностью по отношению к карбонатам, сульфатам, окислам и силикатам; она имеет пониженное значение pH и длительное время удерживает в своем составе аномальное количество растворенного вещества. Так, например, вода, активированная ЭВ, повышает свою растворяющую способность для минерала кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) в 2, 3, и 4 раза при удельной энергии активации 5, 10 и 15 кДж/дм<sup>3</sup> соответственно.

Одной из возможных причин повышения качества бетонов заключается в активации цементных растворов, а также в управлении основными технологическими свойствами растворов – процессами схватывания и твердения. Многообещающим может быть путь, когда активации подвергается дисперсионная среда – вода затворения.

Известна активация воды магнитным полем [28–32], которая способствует пластификации цементных дисперсий и воздействует на процессы гидратации, позволяя сэкономить цемент или упрочить бетон. Исследования микроструктуры цементного камня, полученного на обработанной воде, показало увеличение степени закристаллизованности мелкодисперсных новообразований и уменьшение основности гидросиликатов, интенсивно образующихся на первых стадиях гидратации [17, 33–39].

По результатам проведенных исследований авторы предположили, что кавитационные процессы увеличивают дисперсность частиц, осуществляют разрушение структурных связей и способствуют твердению цементной массы. При ЭВ обработке отмечено ускорение гидратации клинкерных материалов и отсутствие сообщающихся пор в структуре камня.

По результатам наших исследований установлено, что при использовании в качестве затворения активированной разрядом воды, во-первых, в 2 раза уменьшается время твердения цементного камня; во-вторых, на 20% улучшаются структурно-механические свойства или на 2–4% – при условии снижения концентрации исходного цемента на 10%; в-третьих, вода, активированная электровзрывом, быстрее и глубже проникает в цементную частицу, увеличивает скорость растворения отдельных минералов, входящих в состав портландцемента.

При гидратации цементных зерен, затворенных активированной водой, реакции идут вначале на их поверхности, причем образующаяся вокруг зерен гелеобразная оболочка новообразований (затрудняющая дальнейшее проникновение в них воды) пропускает воду, находящуюся в новом состоянии, что обеспечивает гидратацию внутренних слоев зерен и ведет к уменьшению содержания воды в геле, а следовательно, к его уплотнению. По мере распространения реакции гидратации на внутреннюю часть зерен гель все больше уплотняется, а прочность портландцемента возрастает.

Данные о скорости гидратации клинкерных минералов являются основным звеном при проектировании минералогического состава клинкера портландцемента, затворенного водой, активированной электровзрывом, что позволяет определять механизм управления прочностью и скоростью схватывания и твердения бетона.

### Кристаллизация вещества. Акустический фактор ЭВ в массообменных процессах

Электрический взрыв возбуждает в окружающей среде мощный импульс акустического излучения в широкой полосе частот от десятков герц до 100 кГц и выше. Известен анализ влияния ультразвука на процесс кристаллизации вещества, причем на обе его стадии – и зародышеобразование, и рост кристаллов из растворов с относительно небольшим пересыщением [40]. Для такого случая наиболее приемлемой исходной моделью является гомогенная теория зародышеобразования Гиббса-Фольтера, согласно которой скорость образования зародышей:

$$V_3 = k \cdot \exp \left[ -\frac{4j\sigma^3 M^2}{\rho^2 (RT)^3 \ln \gamma} \right], \quad (18)$$

где  $\gamma = C/C^*$  – степень пересыщения;  $C/C^*$  – текущая и равновесная концентрация раствора;  $j$  – фактор формы;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения;  $M, \rho$  – относительная молекулярная масса и плотность кристаллизующего вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $k = \text{const}$  – коэффициент пропорциональности.

Если предположить, что степень пересыщения под воздействием акустических колебаний изменяется в каждой точке раствора по гармоническому закону, то при постоянстве остальных величин выражение (18) примет вид:

$$V_3 = k \cdot \exp \left[ -\frac{b}{\ln^2 (\gamma_0 + \Delta\gamma \cdot \cos \omega t)} \right], \quad (19)$$

где  $b = 4j\sigma^3 M^2 / \rho^2 (RT)^3$ ;  $\gamma_0$  – степень пересыщения в невозмущенной среде;  $\Delta\gamma$  – амплитуда колебаний степени пересыщения вследствие воздействия периодических сжатий и разрежений среды при распространении упругих колебаний в ней;  $\omega$  – круговая частота акустических колебаний;  $t$  – время.

Из уравнения (19) следует, что вероятность флуктуаций, а следовательно и скорость образования зародышей при воздействии на раствор акустических колебаний изменяются довольно сложным образом. Если считать, что отношение  $\Delta\gamma/\gamma_0 \ll 1$ , то среднее значение скорости зародышеобразования за период акустических колебаний:

$$\bar{V}_3 = k \cdot \exp \left( -\frac{b}{\ln^2 \gamma_0} \right) \cdot I_0 \left( \frac{2b\Delta\gamma}{\gamma_0 \ln^3 \gamma_0} \right), \quad (20)$$

где  $I_0(z)$  – модифицированная функция Бесселя.

Отсюда можно сделать такие заключения:

- при воздействии акустических колебаний скорость образования зародышей растет;
- так как величина  $\Delta\gamma \sim p_a$  ( $p_a$  – амплитуда переменного давления), то, очевидно, эффект акустической обработки возрастает с увеличением акустического давления;
- с уменьшением степени пересыщения эффективность акустической обработки в процессе кристаллизации должна возрастать, и, наоборот, с повышением степени пересыщения – снижается.

При рассмотрении влияния акустических колебаний на рост кристаллов, исходя из диффузионной теории Нернста, согласно которой скорость увеличения массы кристаллов:

$$\frac{dm}{dt} = R \frac{D}{\delta} S (C - C^*), \quad (21)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя («мультислоя»);  $S$  – суммарная площадь поверхности растущих кристаллов.

В соответствии с теорией Нернста поверхность кристаллов покрыта тонким ламинарным слоем малоподвижного раствора («мультислоем»), в пределах которого концентрация снижается от  $C^*$  до  $C$  [41]. Этот слой толщиной  $\delta$  и создает основное сопротивление диффузионному переходу кристаллизующегося вещества из раствора на поверхность растущего кристалла. В связи с этим следует рассмотреть влияние акустического воздействия на толщину диффузионного слоя.

При распространении в пересыщенном растворе акустических колебаний с частотой  $\omega$  и амплитудой  $A_c$  взвешенные в нем центры кристаллизации совершают колебания под действием сил вязкого трения. Смещение центров кристаллизации при условии, что они имеют сферическую форму [42] определяется как

$$\varepsilon_k = \frac{A_c}{\sqrt{1 + (2\omega\rho a^2 / 9\eta)^2}} - \sin(\omega t - \varphi), \quad (22)$$

где  $\rho$  – плотность твердой фазы;  $\eta$  – вязкость жидкой фазы;  $a$  – радиус центра кристаллизации;  $tg\varphi = 2\omega\rho a^2/9\eta$ .

Наличие в уравнении (22) угла  $\varphi$  указывает на то, что колебания кристалла сдвинуты по фазе относительно колебаний среды. Если предположить, что скорость диффузии молекул кристаллизующего вещества через слой толщиной  $\delta$  значительно меньше колебательной скорости кристалла, то толщина этого слоя будет меняться в течение периода колебаний. При этом эффективная толщина  $\delta_{эф.}$  диффузионного слоя определяется соотношениями:

$$\delta_{эф.} = \bar{\delta} - \bar{\varepsilon}_k = \begin{cases} \delta - 2A_k / \pi & (\text{при } A_k < \delta), \\ \frac{2\delta}{\pi} \left( \arcsin \frac{\delta}{A_k} - \frac{\delta}{A_k} \right) & (\text{при } A_k > \delta), \end{cases} \quad (23)$$

где  $A_k$  – амплитуда смещения кристалла в акустическом поле.

Авторами [40] рассмотрены предельные случаи.

1. Пусть величина  $A_k \gg \delta$ . Тогда, раскладывая  $\arcsin(\delta/A_k)$  в ряд по прямым степеням, получаем

$$\delta_{эф.} \approx 0,1\delta(\delta/A_k)^3. \quad (24)$$

С учетом последнего выражения соотношение (21) можно записать

$$\frac{dm}{dt} = 10 \left( \frac{A_k}{\delta} \right) R \frac{D}{\delta} (C - C^*) \cdot S. \quad (25)$$

Из полученного уравнения видно, что наибольшая скорость кристаллизации имеет место при одновременном воздействии акустических колебаний большой амплитуды и интенсивного перемешивания, снижающего величину «мультислоя». Таким образом, интенсивное перемешивание, обеспечиваемое электровзрывными факторами, должно повышать эффективность акустического воздействия.

2. Величина  $A_k = \delta$ . Этот случай имеет место либо при средних амплитудах акустических колебаний, либо при воздействии звука в условиях относительно большой толщины диффузионного слоя (без перемешивания). При этом

$$\delta_{эф.} = \delta \left( 1 - \frac{2}{\pi} \right), \quad (26)$$

$$\frac{dm}{dt} \approx 3R \frac{D}{\delta} (C - C^*) \cdot S, \quad (27)$$

то есть скорость увеличения массы кристаллов возрастает почти в 3 раза.

3. Величина  $A_k \ll \delta$ . Это может наблюдаться при небольшой интенсивности акустических колебаний. В этом случае

$$\delta_{эф.} = \delta - \frac{2A_k}{\pi}, \quad (28)$$

и, следовательно,

$$\frac{dm}{dt} \approx \pi R \left( \frac{D}{\pi\delta - 2A_k} \right) (C - C^*) \cdot S. \quad (29)$$

Из (29) следует, что скорость роста массы кристаллов находится в линейной зависимости от амплитуды акустических колебаний.

И, наконец, анализ уравнения (22) показывает, что смещение кристаллов увеличивается при малых размерах последних и при низких частотах возбуждающего поля. Применение акустических колебаний низкой частоты для повышения скорости роста кристаллов более эффективно, чем применение колебаний высокой частоты.

Очевидно, такие факторы ЭВ как волны давления и относительно низкочастотное акустическое излучение можно использовать в качестве эффективного инструмента интенсификации массообменных процессов в химических технологиях.

В наших исследованиях и разработках доказана высокая эффективность электровзрывной интенсификации процессов кристаллизации металлов и сплавов из расплава [11, 41]. Не менее эффективным может быть процесс ЭВ интенсификации кристаллизации из растворов.

По ряду причин выращивать крупные оптически однородные монокристаллы из водных растворов легче, чем из расплавов. Такие монокристаллы, выращенные из расплавов или растворов, применяют для управления лазерным излучением.

Существует проблема получения возможно более крупных водорастворимых монокристаллов дигидрофосфата калия (КДФ), дидейтерофосфата калия (ДКДФ), йодата лития  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> и других с параметрами, удовлетворяющими требованиям лазерной оптики.

До настоящего времени выращивание высокосовершенных нелинейно-оптических монокристаллов больших размеров для преобразования частоты лазерного излучения требует длительного времени (до нескольких лет), так как типичная скорость их роста составляет 0,5-1 мм/сутки. Издавна бытовало мнение, что чем медленнее растет кристалл, тем лучше его качество. Лишь недавно на основании проведенных экспериментальных работ появились сомнения в правильности этого утверждения [28]. Были разработаны приемы, обеспечивающие рост монокристаллов из растворов со скоростью на порядок превышающую обычную. Удалось получить кристаллы дигидрофосфатов аммония (АДФ) и КДФ с линейными размерами около 10 см за время меньше двух недель. Испытания их в качестве удвоителей частоты мощного лазерного излучения показали, что по своим характеристикам кристаллы удовлетворяют требованиям нелинейной оптики.

Увеличить скорость роста монокристалла можно различными способами [41]. На это указывает полуэмпирическое выражение [28]:

$$R = \beta \sigma^m, \quad (30)$$

где  $R$  – скорость роста какой-либо грани кристалла;  $\sigma = (C - C_0)/C_0$  – относительное пересыщение;  $C$  и  $C_0$  – действительная и равновесная концентрация раствора;  $\beta$  – кинетический коэффициент, зависящий от условий проведения процесса;  $m$  – параметр, связанный с механизмом кристаллизации (обычно его величина находится между 1 и 2).

Практически экспериментатор может управлять всеми тремя параметрами, обозначенными в правой части равенства. Проблема состоит в том, чтобы понять, за счет какого из них следует повышать скорость роста, не ухудшая при этом качества кристалла.

Качественная картина изменения пересыщения раствора в зависимости от расстояния от поверхности кристаллизации следующая. В процессе кристаллизации можно выделить две основные стадии: подвод вещества из раствора в приповерхностный слой и переход этого вещества непосредственно в кристалл. В зависимости от того, какая из этих стадий лимитирует скорость кристаллизации, величина приповерхностного пересыщения  $\sigma_n$  может меняться от 0 до  $\sigma$  (соответственно концентрация в приповерхностном слое изменяется от  $C_0$  до  $C$ ).

При интенсивном перемешивании раствора толщина диффузионного слоя уменьшается, подвод вещества увеличивается и  $\sigma_n$  стремится к  $\sigma$ . В этом случае скорость процесса лимитируется кинетикой поверхностных явлений. Такой режим кристаллизации называется кинетическим. Наоборот, если скорость перехода лимитируется подводом вещества в кристалл (диффузионный режим), то  $\sigma_n$  стремится к нулю.

Постоянство пересыщения на поверхности кристалла можно обеспечить лишь при кинетическом режиме кристаллизации.

С помощью акустического фактора ЭВ можно обеспечить управление толщиной диффузионного слоя  $\delta$  («мультислоем»), пересыщением раствора  $\sigma$  и величиной кинетического коэффициента  $\beta$ , изменяя скорость кристаллизации.

### **Интенсификация теплообменных процессов**

Уже в ранних работах [43] нами обращалось внимание на экспериментально установленные факты значительного усиления теплообменных процессов в средах, подвергнутых ЭВ воздействию тем или иным способом. Наглядно это проявлялось при обработке кристаллизующегося металла в изложнице. Стенка изложницы, в которой металл подвергался воздействию ЭВ, имела температуру на 300–350 К выше, чем стенка контрольной изложницы, в которой металл кристаллизовался без ЭВ воздействия. При этом металл остывал в изложнице, подвергаемой ЭВ воздействию почти в 2 раза быстрее [44-46]. Наблюдение за процессом кипения воды, которая подвергалась ЭВ воздействию, позволило установить, что под воздействием импульса паровые пузырьки, возникающие на поверх-



ностях нагрева в проточной кипящей жидкости при давлении насыщения, через 10 мс срываются и исчезают. Они сбрасываются с поверхности нагрева в ядро потока. Одновременно с отрывом паровых пузырьков с поверхности нагрева происходит интенсивный процесс всплытия части пузырьков пара [47]. Анализ кинограмм процесса показал, что через 0,01-0,015 с после воздействия импульса в наблюдаемом объеме жидкости прекращается кипение и только через 0,03-0,07 с начинают появляться отдельные пузырьки пара на поверхностях нагрева. Однако активный интенсивный теплоотбор в жидкость в этом интервале времени, естественно, протекает.

Прекращение кипения в наблюдаемом объеме можно объяснить частичной конденсацией пузырьков пара и выносом остальных. Образование же новых пузырьков пара задерживается из-за некоторого переохлаждения, вызванного увеличением давления и перемещением жидкости (массообменом) при воздействии импульса. Кроме того, в момент удара все пузырьки с поверхности нагрева сбрасываются и, возможно, имеет место смыв перегретого слоя и нарушение центров парообразования. Все это приводит к тому, что полностью кипение восстанавливается после воздействия ударной волны.

Интенсификация теплообмена в вязких, малоподвижных средах представляет одну из наиболее трудных теплотехнических задач, поскольку обычные пути решения – увеличение скорости движения или искусственная турбулизация – оказываются невозможными или малоэффективными.

Ударная вибрация (виброимпульсное воздействие) теплоотдающей поверхности является одним из эффективных методов интенсификации процесса теплообмена при подогреве вязких жидкостей. Теплоотдача от нагревателей, подвергаемых виброимпульсному воздействию, осуществляется вынужденной конвекцией при нестационарном режиме, что обуславливает высокое значение коэффициентов теплоотдачи.

Опыты по теплоотдаче вибрирующего нагревателя [48] диаметром 5 мм в вязком минеральном масле (вязкость по Энглеру 150 при 20°C) показали, что при вибрации нагревателя можно добиться таких коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha=400-500$  Вт/м<sup>2</sup>·град), которых не удастся достичь даже при высоких скоростях движения жидкости. Степень интенсификации теплоотдачи в вязком масле при размахе колебаний 8,8 мм и частоте 20 Гц достигает десятикратной величины.

В процессах интенсификации теплообмена в жидкостях велика роль объемной нелинейной кавитации, трансформирующей общую энергию прямых волн сжатия ЭВ в дискретную, разделенную по пространству в ближней зоне каждого кавитационного пузырька.

Интересные сведения по интенсификации процессов испарения жидкостей под воздействием слаботочного высоковольтного разряда содержатся в работе [49].

В качестве исследуемых жидкостей использовались дистиллированная вода, этиловый спирт и изопропиловый спирты, ацетон, керосин и четыреххлористый, отличающиеся своими молекулярными массами, структурой химических связей, величиной дипольного момента, диэлектрической проницаемостью, теплоемкостью и т.д. Для оценок влияния электрических разрядов на процессы испарения была введена величина относительной интенсификации процесса  $\gamma$ , которая определялась отношением скоростей испарения в разрядных и безразрядных условиях (при прочих равных).

Эксперименты показали, что слаботочный высоковольтный разряд оказывает сильное воздействие на процесс испарения и может более чем на порядок увеличить скорость испарения по сравнению с безразрядными условиями. В отдельных случаях  $\gamma_{\max} = 115$ .

Величина относительной интенсификации процесса испарения сильно зависит от геометрии разрядного промежутка – она большая для геометрии “острие-кольцо” и меньшая для геометрии “острие-острие”. И что очень важно – большие значения  $\gamma$  принимает в условиях импульсного разряда.

Электрический разряд в зависимости от полярности острия по-разному действует на исследуемые жидкости. При положительном потенциале острия для полярных жидкостей (ацетон, этиловый спирт, изопропиловый спирт), имеющих практически одинаковые коэффициенты поверхностного натяжения, значения  $\gamma$  изменяются соответственно изменению значений дипольного момента жидкостей. Так, самая высокая интенсификация  $\gamma$  наблюдается у ацетона, дипольный момент которого выше, чем у остальных исследованных жидкостей. У неполярного CCl<sub>4</sub> и керосина, имеющих самую низкую диэлектрическую проницаемость,  $\gamma$  меньше, чем у полярных жидкостей.

Поскольку значительное количество химико-технологических процессов происходит при интенсивном теплообмене и он часто определяет скорость всего процесса, то такие факторы электрического взрыва, как импульсное электрическое поле, ударные волны, акустическое излучение и кавитация могут использоваться для их интенсификации.

### Электровзрывная интенсификация каталитических процессов

Наиболее распространенным фактором, влияющим на скорость химических процессов является температура, но в ряде технологий, например, синтезе метанола, который проводят при температуре около 400°C и давлении 20 МПа в присутствии катализатора [50], повышение температуры смещает равновесие реакции (31) в сторону исходных веществ.



Таким образом, единственным фактором, влияющим на скорость этого процесса, является активность катализатора.

Другим известным механизмом химических реакций является радикально-цепной, при котором под воздействием температуры, излучения или комплекса факторов электрического взрыва возникают радикалы, например,



которые, взаимодействуя с химически устойчивыми молекулами, образуют новые радикалы, например [51]:



Поскольку радикалы обладают высокой активностью, то радикально-цепной механизм сопровождается высокой скоростью химических превращений. Цепные реакции возникают и на катализаторе, например, на марганцевом [52].

Электрический взрыв – источник активных радикалов и существует широкий класс каталитических процессов, в которых применение электроразряда может быть полезным:

- каталитический риформинг углеводородов [53];
- каталитический синтез метанола, который используется в качестве моторного топлива;
- каталитический синтез аммиака [54], который является сырьем для синтеза минеральных азотсодержащих удобрений;
- каталитическое окисление окиси углерода [55];
- каталитическое разложение окислов азота [56].

Последние два приложения могут быть использованы для очистки дымовых газов и выхлопных газов автомобилей [57]. Здесь разряд должен быть источником радикалов при минимальных затратах энергии и его режим должен быть близок к режиму искрового зажигания в двигателе внутреннего сгорания. По всей вероятности, электроразряд полностью не заменит катализатор, но их совместное применение может иметь успех. В этом случае электровзрывная активация катализаторов может увеличить число парамагнитных центров, где реакция идет с большой скоростью [58].

Хорошо известно, что ЭВ используют для дробления различных материалов, в частности, керамики. Это свойство может быть использовано в механохимии. Известны работы [59], в которых показано, что реакция между не раздробленными субстратами CuO и  $\text{V}_2\text{O}_3$  не идет при температурах до 700°C, в то время как после дробления (активирования) уже при 350°C наблюдается образование  $\text{CuV}_2\text{O}_3$  и количество этой фазы возрастает при увеличении времени дробления. Материал же  $\text{CuV}_2\text{O}_3$  используют при синтезе керамических сверхпроводников.

Наконец, электрический взрыв проводников положен в основу разрядно-импульсной технологии получения нанесенных катализаторов, а электроразрядная регенерация отработанных катализаторов позволяет восстанавливать их химическую активность.

### Электроразрядное получение тонкодисперсных порошков металлов и их химических соединений

При использовании электрического взрыва проводников [60, 61, 22] можно получать тонкодисперсные порошки с частицами вплоть до коллоидных размеров, в том числе для ферромагнитных жидкостей.

В некоторых случаях более эффективным является электроразрядное диспергирование металлов в разрядных реакторах с металлозагрузкой. Этот метод позволяет получать как порошки металлов, так и их соединений, образующихся в результате их взаимодействия с водой, в которой происходит диспергирование. Характерным здесь является алюминий. Под действием проходящего через воду электрического тока происходит анодное растворение металла. Перешедшие в воду катионы металла гидролизуются с образованием гидроксидов металлов и служат **активным коагулянт**ом. В результате взаимодействия частиц примесей с частицами электрогенерируемого

коагулянта образуются агрегаты частиц, флотируемые выделяемым на электродах газом на поверхность жидкости.

Максимальная скорость реакции достигается при 60–65°C (соответствует литературным данным об окислении монолитного алюминия в воде). Дегидратацией при 350–450°C электроэрозийного гидроксида алюминия получают  $Al_2O_3$  [62]. При охлаждении воды до 1–7°C можно получить чистый порошок алюминия размерами сфероподобных частиц 50–100 мкм. Содержание кислорода в них не превышает 0,5%, примеси гидроксида алюминия отсутствуют. Для сравнения: содержание оксида алюминия в высокодисперсных (40–50 мкм) порошках, получаемых в промышленности распылением расплава алюминия инертным газом, достигает 1,7%, а крупнодисперсных (150–4000 мкм), распыленных водой – (0,9–2,5%).

Электроэрозийное диспергирование металлов (металлоотходов) в воде можно применить для производства:

- гидроксида алюминия – электрогенерированный коагулянт, который позволяет одновременно обеззараживать воду, окислять органические продукты и осаждают дисперсную среду;
- алюмосодержащих катализаторов;
- высокодисперсных металлических порошков.

В процессе электроэрозийного диспергирования в воде железоуглеродистых сталей происходит частичное выгорание углерода, что позволит получить стальные порошки из чугуна, а диспергированием высокоуглеродистых сталей – железные порошки, по магнитным характеристикам приближающиеся к карбонильному железу.

Еще одним направлением является гидроимпульсное алюминиевое покрытие, полученное электрофоретическим осаждением порошка алюминия на сталь [63]. На стальной образец путем электрофореза осаждают порошок чистого алюминия. Пористость полученного осадка примерно 50%, поэтому его необходимо уплотнить. Образец с осадкой покрывают инертной обмазкой, погружают в воду и производят ЭВ уплотнение порошка. При этом происходят процессы сближения частиц порошка, разрушения окисных пленок и твердофазного взаимодействия. Стальная подложка разогревается незначительно, а температура образующегося алюминиевого покрытия растет за счет высокого пластического деформирования порошка. В результате наложения падающей волны сжатия и отраженной от подложки волны разгрузки температура в покрытии распределена неравномерно. Это приводит к созданию ультрамелкозернистой с размером зерен 0,1–1 мкм внутренней поверхности покрытия и текстурированной с размером зерен 1–5 мкм внешней зоны.

Такое алюминиевое покрытие обладает высокими антикоррозионными свойствами. Оно не подвержено коррозии под напряжением в сероводородной воде. Потенциал пробоя ионами хлора в растворах NaCl у него на 50–80 мВ выше, чем у чистого алюминия. Скорость коррозии в растворе NaCl составляет для чистого алюминия примерно 0,05–0,1 мм/год, а для покрытия – 0,005 мм/год; в сероводородной воде – для чистого алюминия – 0,020 мм/год, а для покрытия – 0,003 мм/год.

Рентабельность непрерывной переработки нефти определяется в основном эффективностью каталитического гидрокрекинга асфальтов, тяжелых смол и других аналогичных соединений. В связи с этим главной проблемой нефтепереработки до настоящего времени является создание эффективных, стабильно и продолжительно работающих катализаторов соответствующих процессов [64].

Другая проблема сводится к гидрированию высокомолекулярной части нефти – остатка после удаления светлых фракций. Увеличение среднего содержания водорода в нефти всего лишь на 1–2% (с 12–13% до 13,7–14%) позволяет превратить нефть в продукт с соотношением C/H (содержание углерода и водорода) близким к светлым нефтепродуктам.

Для гидрирования тонны нефти необходимо всего 15–20 кг водорода. Это соответствует увеличению соотношения C/H с 1,4 до 1,9 в нефтяных остатках, что и характерно для светлых нефтепродуктов.

В решении этих проблем заметную роль могут играть электровзрывные процессы.

Нефтехимикам нужны сотни тысяч тонн гидроксида алюминия, из которого они затем получают порошкообразный оксид. Он идет на производство катализаторов и различных поглотителей. Вся нефтеперерабатывающая промышленность держится на оксиде алюминия [65]. Гидроксид алюминия получается в дистиллированной воде при взрыве алюминиевой проволоочки, при работе алюминиевого электрода в эрозионном режиме или еще лучше в эрозионно-искровом реакторе с металлической (алюминиевой) загрузкой (фракция 3–7 мм) из отходов переработки товарного алюминия. На первой стадии процесса электровзрыва или электроэрозионного выброса вода почти не вступает в реакцию с алюминием. Но образовавшиеся мелкие частицы металла оказываются без

достаточной защитной оксидной пленки, то есть являются активированными. И алюминий начинает бурно реагировать с водой, выделяя водород. При этом также получается чистейший гидроксид алюминия.

В последние годы активно ставится вопрос о создании небольших установок, позволяющих производить переработку нефти непосредственно на месторождениях. В такой установке и можно широко использовать электровзрыв. Здесь он позволил бы с высокой эффективностью производить водород, гидроксид алюминия, регенерировать катализаторы, производить карбиды.

Электрический взрыв является эффективным способом синтеза многих труднополучаемых соединений (в частности, карбидов). Существующая технология их получения непроста. Распространенный метод – нагревание порошка металла и угля – требует не только высокой температуры (1500–2000°C), но и специальной среды – инертного или восстановительного газа.

По предложенному способу взрыва проводника в углеродсодержащей среде (например, в углеводородах) процесс значительно упрощается. Частицы взорвавшейся проволоки вступают в химическую реакцию с углеродом в парах жидкости, то есть в активированном состоянии металла и углерода. Жидкость постепенно превращается в суспензию карбидов, которые легко отделяются в жидкости в виде порошка.

Важная сфера использования электрического взрыва в нефтехимии – электроразрядный крекинг, то есть перевод тяжелых высокомолекулярных углеводородов в более легкие низкомолекулярные продукты.

Эффективные процессы ЭВ диспергирования твердого топлива (каменного угля, сланца) в воде могут помочь решить проблему перевода теплоэлектростанций и промышленных предприятий на работу с тонкими водно-угольными суспензиями. Такую смесь можно вводить в топку, как нефть, с большей эффективностью, чем пылевидный уголь и при меньших затратах на транспортировку топлива и отходящих газов [66]. При этом для повышения эффективности сгорания таких дисперсных систем электрический взрыв может применяться и для распыления смеси на выходе из форсунки.

По расчетам английских специалистов [65] стоимость выработки  $10^9$  Дж энергии с использованием водно-угольной смеси составит 3,6 доллара США против 4,5-5 долларов при использовании нефтяного топлива. Наши предварительные опыты и расчеты показали, что ЭВ диспергируемость каменного угля, сланцев и даже пустой породы весьма высока, а перевод воды в активное метастабильное состояние доказан нами многократно [67, 68, 22, 23, 27].

### **Электрический взрыв в химии дисперсных систем**

В работе [26] приведены результаты изучения процессов структурообразования глинистых минералов при ЭВ обработке и показаны пути использования этого метода для практических целей; описаны электрические свойства силикатных дисперсий и определены области концентраций, при которых возможно эффективное влияние ЭВ и оптимизация параметров таких процессов с точки зрения физико-химической механики. Кроме того, приведены результаты исследований коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях глинистых минералов в сильных импульсных полях.

Установлено, что ЭВ обработка сильно влияет на структурно-механические характеристики суспензий слоистых силикатов различного кристаллического строения.

Предложенная технология ЭВ обработки суспензий позволила получать вещества с требуемыми свойствами – с необходимым гранулометрическим составом и с малым процентом содержания примесей, а при активации промывочных жидкостей – стабильные и устойчивые во времени структуры с низким количеством твердой фазы и практически без добавок стабилизирующих химических реагентов, а также использовать в качестве структурирующей составляющей для указанных целей местные относительно грубодисперсные глины.

Было показано также, что при ЭВ диспергировании в воде исключительная роль принадлежит явлениям адсорбционного понижения прочности твердых тел, например, при получении высококачественных суспензий, приготовлении композиций искусственных огнеупорных материалов, буровых и тампонажных растворов, тонком измельчении сверхтвердых материалов.

К химии дисперсных систем относятся и наши исследования ЭВ приготовления смазочно-охлаждающих жидкостей, используемых при механической обработке материалов; ЭВ водоподготовка, ЭВ обеззараживание сточных вод и промышленных растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Кравченко Л.Л., Беленький М.А., Забежанский Ю.Б., Стасевич Т.А.* Влияние условий пассивации на коррозионную стойкость цинковых покрытий // Интенсификация и оптимизация химических, электрохимических и электрофизических процессов в приборостроении. С. 36–37.
2. *Швец И.С., Иванов В.В.* Функция распределения веществ в неравновесных процессах при электрическом взрыве проводников // Электрический разряд в жидкости и его применение. Киев, 1977. С. 46–49.
3. *Бондаревская Т.В., Лобанова Г.Л.* К вопросу о механизме реакций разложения рабочих жидкостей при электрическом импульсном пробое твердых тел // Электрический разряд в жидкости и его применение в технологии машиностроения и металлообработки. Киев, 1976. С. 77–79.
4. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М., 1977.
5. *Мельникова А.Н.* Некоторые вопросы химии электрогидравлического эффекта / Дис. докт. хим. наук, 1964.
6. *Гинберг А.М., Бичерова И.А., Кравченко Л.Л.* Механизм воздействия ультразвука и электрогидравлического эффекта на процесс пассивации металлов // Интенсификация и оптимизация химических, электрохимических и электрофизических процессов в приборостроении. М., 1983. С. 35–36.
7. *Месеинов М.Ю., Онищук В.А., Шантарович В.П.* Восстановительный взрыв окиси цинка. ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 7. С. 1444–1446.
8. Окисление углеводов в жидкой фазе / *Ред. Н.М. Эмануэль.* М., 1959.
9. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П.* Интенсификация процессов окисления в технологии водоочистки // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 3. С. 306–310.
10. *Малюшевский П.П., Катаев Н.М., Малюшевская А.П.* Установление акустических характеристик подводных электрических разрядов и среды // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 25–28.
11. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1983.
12. *Малюшевский П.П., Базилевский В.М., Окунев В.М. и др.* О возможности использования электрогидравлического эффекта для дробления и выщелачивания шлаков заводов вторичного алюминия // Сб. тр. инс. “Гипроцветметобр. Вып. XXXVI”. М., 1972. С. 14–16.
13. *Малюшевский П.П., Базилевский В.М., Окунев В.М.* Дробление шлаков с помощью электрогидравлического эффекта // Научно-технический бюллетень ВИЛСа: “Технология легких сплавов”, 1971. 14. № 8. С. 23–26.
14. *Вишневский В.Б., Годованная И.Н.* Электрогидравлическое разрушение оксидов. Киев, 1989.
15. *Годованная И.Н., Вишневский В.Б., Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г.* Растворимые формы азота при электровзрыве в воде // Химическая технология. 1986. № 2. С. 63–65.
16. *Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П.* Применение электрогидравлической обработки для получения высокостабильных тиксотропных дисперсных систем // Вісник Академії наук УРСР. 1984. №1. С. 64–71.
17. *Кривицкая З.К., Гуйтур В.И., Малюшевский П.П. и др.* Свойства цементно-песчаных растворов, затворенных на активированной электрическим разрядом воде // Электронная обработка материалов. 1989. № 2. С. 26–27.
18. *Опекунов В.В., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г.* Активация печного шлама электро-взрывным методом // Электронная обработка материалов. 1986. № 3. С. 33–35.
19. *Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г., Годованная И.Н., Вишневский В.Б.* Образование соединений азота в воде под действием электрического взрыва // Основные проблемы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1980. С. 69–73.
20. *Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Ляпис Д.Н. и др.* О влиянии высокоэнергетических разрядов в воде на удельное сопротивление рабочей среды разрядных камер // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 40–45.
21. *Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П., Ляпис Д.Н., Круглицкий Н.Н.* Поведение дисперсных систем при электрогидравлической обработке // Разрядно-импульсные технологические процессы. Сб. научн. трудов. Киев, 1982. С. 82–90.
22. А. с. СССР № 588891. Коллоидная установка / *П.П. Малюшевский, Г.Г. Горovenko.*
23. А. с. СССР №1054969. Электрогидравлический диспергатор / *П.П. Малюшевский.*
24. Патент СССР №1820898. Электровзрывной реактор. *Малюшевский П.П.*

25. А. с. СССР №626192. Устройство для приготовления растворов / П.П. Малюшевский, А.П. Агишев, А.Г. Муха и др.
26. Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П. Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
27. Исследование механизма изменения физико-химических свойств воды и силиконовых жидкостей под действием электрического взрыва. Отчет //ПКБЭ АН УССР. Рук. П.П. Малюшевский; ГР № 01.84.0002054; инв. ; 02.86.01078841. Николаев, 1986.
28. Рашкович Л.Н. Скоростное выращивание из растворов крупных кристаллов для нелинейной оптики // Вестник Академии наук СССР. 1984. № 9. С. 15–19.
29. Урываева Т.Д. Влияние омагниченной воды на физико-химические свойства белито-шламового цемента / Изв. СА АН СССР. Сер. хим. наук. 1969. Вып. 6. № 14. С. 195–108.
30. Дрозд А.С. Магнитная обработка воды для повышения прочности бетона // Автомобильные дороги. 1971. №1. С. 15–16.
31. Аделицкая Р.В., Приходченко, Н.А., Скалозубов М.Ф. Влияние режимов магнетогидродинамической обработки воды на прочность цементного камня // Научн. труды Новочеркасского политех. института. 1970. № 217. С. 85–88.
32. Улазовский В.А. Исследование влияния магнитной обработки на физико-химические процессы твердения цементов / Автореф. дис. докт. техн. наук. Минск, 1975.
33. Тезисы докл. VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Минск, октябрь 1977). Минск, Наука и техника, 1977.
34. Гидратация и твердение вяжущих: Тез. докл. и сообщений (Уфа, 19–21 марта 1978). Уфа, 1978.
35. Шестоперов С.В., Зацепин Н.В. Новые методы в области цементного бетона. М., 1949.
36. Мчедлов-Петросян О.П., Салон Г.А., Сидорович Я.И. Контроль твердения цементов и бетонов. Киев, Будівельник, 1969.
37. Ратинов В.В., Шейкин А.Е. Современные воззрения на процессы твердения цемента и пути их интенсификации. М., 1965.
38. Вагнер Г.Р., Детков В.П. Влияние нестационарных режимов гидратации цемента в период формирования структуры на физико-химические свойства камня. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. 1976. Вып. 8. С. 23–24.
39. Глеккаль Ф.А., Копп Р.З., Ахмедов К.С. Гидратация портланд-цемента на ранних стадиях в присутствии высокомолекулярных ПАВ // Твердение цемента. Уфа, НИИПромстрой, 1974. С. 320–323.
40. Гасюк Г.Н., Савчук В.П. О влиянии ультразвука на процесс кристаллизации вещества // Акустика и ультразвуковая техника. Вып. 13. Киев, 1978. С. 19–22.
41. Малюшевский П.П. Физические аспекты механизма виброимпульсной интенсификации процессов кристаллизации из расплавов // Электрогидроимпульсная обработка кристаллизующихся металлов и сплавов. Киев, 1990. С. 39–45.
42. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1957.
43. Гулый Г.А., Малюшевский П.П., Кривицкий Е.В. и др. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта. М., 1977.
44. Патон Б.Е., Медовар Б.И., Малюшевский П.П., Корытов В.А. и др. Исследование механизма виброимпульсного воздействия на процесс формирования структуры слитка ЭШП // Спецэлектрометаллургия. Вып. 5. Киев – М., 1978. С. 73–76.
45. Корытов В.А., Ефимов В.А., Малюшевский П.П. и др. О влиянии виброимпульсной обработки на процесс формирования отливок и слитков // Литые износостойкие материалы. Киев, 1978. С. 126–129.
46. Корытов В.А., Малюшевский П.П., Сладкошteeв В.Т. и др. Разработка и исследование метода интенсификации процессов кристаллизации металлических расплавов и затвердевания слитков с помощью виброимпульсного воздействия // Новое в теории и практике электрогидравлического эффекта. Сб. научн. трудов. Киев, 1983. С. 95–99.
47. Саркисов А.А., Попов И.А., Лукьянов А.А. О механизме конденсации паровых пузырьков в пароводяной смеси при воздействии ударных нагрузок // Инженерно-физический журнал. 1972. 22. № 3. С. 429–434.
48. Лопатин В.В., Крешиев Д.А., Сатановский А.Л. Теплообмен при нагреве вязких жидкостей // Тепло- и массообмен в химической технологии. Киев, 1967. С. 78–85.

49. *Бабеня Л.А., Головейко А.Г., Новикова В.И. и др.* Интенсификация испарения жидкостей под действием слаботоочного высоковольтного разряда // Инженерно-физический журнал, 1986. 4. № 6. С. 951–958.
50. *Kamensky D., Schtereva I., Petrov L.* Reaction network for the synthesis of methanol from H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> on copper catalyst Heterogeneous Catal: Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp., Bourgas. Sept. 29 – Oct. 3, 1991. Pt.2. Vratza, 1991. P. 637–642.
51. *Feng Y., Niiranen J., Gutman D.* Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane1 methyl radical production on 1% Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Phys. Chem. 1991. 95. № 17. С. 6558–6563.
52. *Черняк В.И., Козур М.Г., Козак С.И.* О роли марганцевого катализатора в процессе зарождения цепей // Тез. докл. Всесоюзной конф. «Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья». 17–20 сентября 1991. Харьков, ХПИ, 1991. С. 47–48.
53. *Chen Zhenzeng, Li Shaofen, Liro Hui.* Reaction kinetics of cyclohexan steam reforming // Petro Chem. Technol. 1991. 20. № 12. P. 845–850.
54. *Малиновский Е.К., Сивалов Е.Г.* Модификация анионитов в низкотемпературной плазме аммиака // Журн. прикл. химии. 1991. 64. № 5. С. 1009–1013.
55. *Levin Zou.* Planar traveling waves in the oscillatory oxidation of CO over polycrystalline catalysts // J.Chem. Phys. 1991. 95. № 5. P. 1815–1825.
56. *Kordulis C., Latsios H., Lycourghiotis A., Pomonis P.* Kinetics of N<sub>2</sub>O decomposition on Fe<sup>3+</sup> supported on pure and Li-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. 86. №1. P.185–187.
57. *Funabiki M., Yamada T., Kayano K.* Autoexhaust catalyst // Catal Today. 1991. 10. № 1. P. 33–43.
58. *Старчевский В.Л., Куза Р.И., Мокрый Е.Н.* Ультразвуковая активация катализаторов окисления углеводородов // Тез. докл. всесоюзной конф. “Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья. 17–20 сент. 1991. Харьковский политехн. ин-т”. Харьков, 1991. С. 46–47.
59. *Кайоро Амито, Гензо Хашизуме.* Механо-химические эффекты дробления в реакции Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO // J. Chem. Soc. Jap. and Ind. Chem. 1991. № 10. С. 1438–1443.
60. *Трофимова Л.П., Малюшевский П.П., Вовченко А.И., Шамко В.В.* О выборе режимов электрического взрыва для синтеза плотных модификаций углерода // Электрогидроимпульсная обработка металлов давлением. Сб. научн. трудов. Киев, 1979. С. 91–103.
61. *Кривицкая З.К., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П.* Исследование возможности использования электрического взрыва проводников для получения ферромагнитных жидкостей // Разрядно-импульсная технология. Киев, 1978. № 4. С. 35-42.
62. *Фоминский Л.П., Розенская Т.В.* Особенности порошка, полученного электроэрозионным диспергированием алюминия в воде // Порошковая металлургия. 1984. № 10. С. 211–212.
63. *Поляков В.Н., Сиакиян Л.С., Савченков Э.А. и др.* Электрофоретические алюминиевые покрытия на стали // Порошковая металлургия. 1982. №4. С. 23–27.
64. *Большаков Г.Ф.* Проблемы и перспективы совершенствования методов переработки нефти // Вестник АН СССР. 1987. № 9. С. 86–95.
65. *Булатов А.И.* Наука и нефть // Нефтяное хозяйство. 1991. № 9. С. 14–15.
66. *Исаков Я.И., Миначев Х.М.* Последние достижения и тенденции развития катализа на цеолитах // Успехи химии. 1982. Вып. 12. Т. 4. С. 2069–2095.
67. *Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Горovenko Г.Г. и др.* Влияние электрогидравлической обработки на свойства некоторых кремний-органических жидкостей // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 61-63.
68. А. с. СССР, №837064. Способ получения топлив / П.П. Малюшевский, Г.Г. Горovenko, А.И. Ивлиев и др.

Поступила 12.01.2001

### Summary

Survey article is devoted to ordering of the experimental facts on electroexplosive intensification of chemical processes. It has been shown that the electrical explosion can find application in the most various areas on material treatment. The authors of the article have undertaken an attempt to explain an extensive experimental material within the framework of the scheme "the factor of electrical explosion – physico-chemical result of its action". In a number of cases the comparative data of electroexplosive influence on substance with other physico-chemical methods of influence are resulted. Together with the description of experimental results, the ways of their use in concrete technological processes are considered. Besides for many traditional technologies the new ways of their realization are offered.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153460, Россия

\* Кафедра информатики и вычислительной техники

\*\*Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

В настоящее время в литературе практически отсутствуют сведения о вероятностях рекомбинации атомов на поверхностях различных материалов в зоне разряда, необходимые как для конструирования газоразрядных приборов, так и для понимания происходящих в разряде физико-химических процессов. Результаты, полученные для электровакуумного стекла, показали, что при воздействии разряда на поверхность вероятности гетерогенной гибели атомов на 1–2 порядка величины выше, чем соответствующие значения в области послесвечения [1].

Измерения проводились на установке, представленной на рис.1. Цилиндрический реактор внутренним диаметром 15 мм был изготовлен из стекла марки С52. Источником атомов водорода в основном состоянии  $H(2S)$  является тлеющий разряд постоянного тока в  $H_2$ . Водород получали электрохимическим разложением воды в генераторе "Водень-1". Дополнительно газ очищали пропусканием через ловушку с жидким азотом и его чистота, контролируемая масс-спектрометром МХ7304, была не ниже 0,999. Давление газа составляло 270 Па, а ток разряда изменялся в пределах 10–100 мА. В ходе эксперимента также измерялась напряженность продольного электрического поля  $E$ , температуры газа, стенки и образцов.

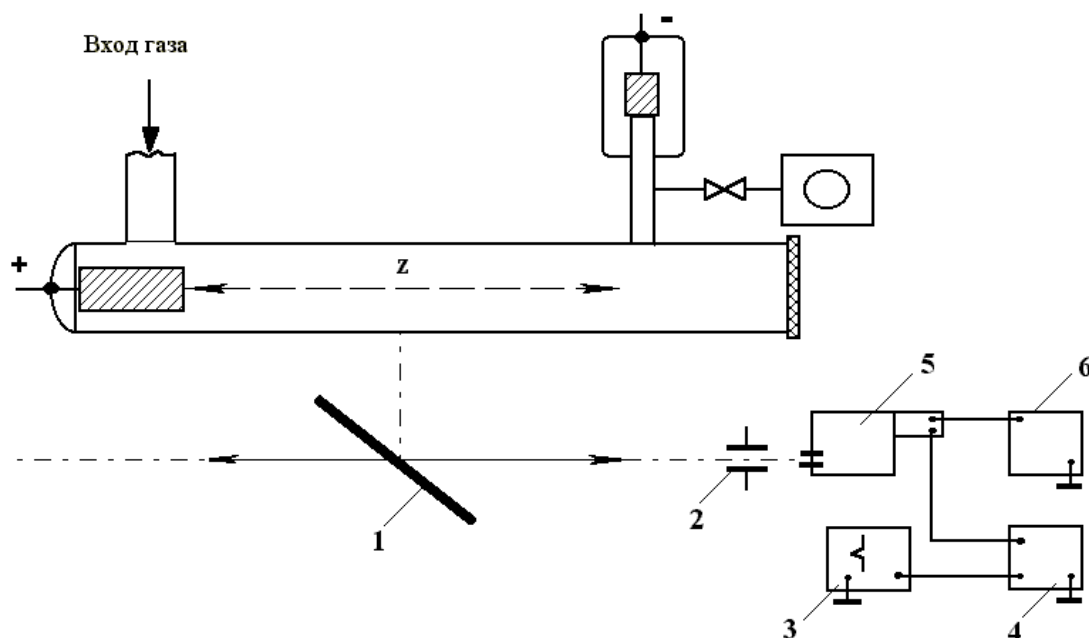


Рис. 1. Конструкция разрядной трубки для спектральных измерений: 1 – подвижное зеркало; 2 – диафрагма; 3 – потенциометр; 4 – усилитель постоянного тока; 5 – монохроматор с ФЭУ; 6 – источник питания ФЭУ.



Суть методики заключается в измерении распределения концентрации атомов водорода вдоль оси положительного столба (ПС) методом эмиссионной спектроскопии. Излучение отбиралось с помощью зеркала через стенку разрядной трубки перпендикулярно оси разряда в монохроматор МДПС с фотоэлектрической системой регистрации. Относительную концентрацию атомов водорода определяли путем сравнения интенсивности излучения линии Н бальмеровской серии ( $\lambda = 656,28$  нм,  $E_{\text{пор}} = 12,09$  эВ) и линии аргона ( $\lambda = 696,54$  нм,  $E_{\text{пор}} = 13,33$  эВ) [2]. Метод наиболее прост и точен в том случае, когда регистрируемые линии обоих атомов возбуждаются только прямым электронным ударом, а их пороговые энергии возбуждения одинаковы. Наличие пространственных изменений ФРЭЭ и концентрации электронов в объеме разрядного устройства в этом случае учитываются автоматически, так как они одинаковым образом влияют на возбуждение атомов исследуемого газа и газа-добавки. Погрешность определения относительных интенсивностей составляла 20%.

В случае однородной поверхности разрядной трубки получаются типичные кинетические кривые, позволяющие найти вероятность гибели атомов на стекле в зоне разряда (рис. 2, кривая 1). Вероятность рекомбинации определяли в результате математической обработки такой кривой, основанной на решении уравнения непрерывности плотности потока атомов водорода в цилиндрической системе координат для однородной поверхности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ rD \frac{\partial n}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ D \frac{\partial n}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} (V_z n) + W = 0, \quad (1)$$

где  $n$  – текущая концентрация атомов водорода;  $D$  – коэффициент диффузии;  $V_z$  – среднемассовая скорость потока,  $r$  и  $z$  – радиальная и продольная координаты соответственно;  $W$  – совокупная скорость объемных процессов. Оценка влияния объемных процессов гибели атомов водорода в условиях наших экспериментов ( $p = 100\text{--}400$  Па) показала, что вклад этих реакций не превышает 10%, то есть основным каналом гибели атомов  $\text{H}(^2\text{S})$  следует считать гетерогенную рекомбинацию [3, 4]. Таким образом,  $W$  фактически представляет собой скорость образования атомов в условиях разряда.

Решение уравнения (1) должно удовлетворять условиям:  $n = n(0)$  при  $z = 0$ ;  $n \rightarrow n(\infty)$  при  $z \rightarrow \infty$ ;  $-D \frac{\partial n}{\partial r} = 0,25n\bar{v}\gamma$  при  $r = R$  и с учетом дает следующее выражение:

$$\bar{n}(z) = \bar{n}(\infty) - (\bar{n}(\infty) - \bar{n}(0)) e^{-\varphi z}, \quad (2)$$

где  $n(0)$  – концентрация атомов на входе в зону разряда;  $n(\infty)$  – концентрация атомов, определяемая как асимптота  $n(z)$  при  $z \rightarrow \infty$ . Величина  $\varphi$  определялась из выражения

$$\varphi = 0,5 \frac{V_z}{D} \left( \sqrt{1 + \frac{4D}{\tau V_z^2}} - 1 \right), \quad (3)$$

где  $\tau = \frac{2R}{\bar{v}\gamma}$  – время жизни атомов;  $\bar{v}$  – тепловая скорость атомов;  $R$  – радиус трубки;  $\gamma$  – вероятность гетерогенной гибели атомов.

Предварительные измерения показали, что характерное время радиальной диффузии по крайней мере на порядок величины меньше  $\tau$ , а изменением среднемассовой скорости, связанным с диссоциацией, можно пренебречь. Поэтому при выводе уравнения (1) мы пренебрегли зависимостями концентрации  $n$  от радиуса и  $V_z$  от продольной координаты.

Полученные выше соотношения позволяют на основании измерений определить кинетические характеристики взаимодействия атомов с материалом в зоне плазмы при условии, что вся поверхность реактора выполнена из данного материала. В то же время как объекты исследования представляют интерес и материалы, изготовление реактора из которых технологически невозможно. Для таких материалов нами была разработана методика измерений, базирующаяся на следующих соображениях. Помещение образца в область положительного столба должно приводить к изменению распределения концентрации атомов по его длине, обусловленному различиями в вероятностях гетерогенной гибели атомов на испытуемом материале и материале стенки реактора. Можно ожидать,

что концентрация атомов в зоне образца окажется меньше, чем в его отсутствие, если вероятность гетерогенной гибели на испытуемом материале выше, чем на материале стенки, и наоборот. Типичное распределение концентрации атомов, полученное методом эмиссионной спектроскопии, представлено на рис. 2 (вставка). Наличие материала с более высокой (в данном случае) вероятностью гибели приводит к тому, что в исходно равномерном распределении концентрации атомов появляется «провал» симметричный в случае, когда поток газа отсутствует, и асимметричный – при наличии потока. Длина области «возмущения» концентрации  $z_4 - z_1$  превосходит ширину образца  $z_3 - z_2$  и определяется возможностями транспорта атомов (диффузией и переносом потоком газа). Проводя усреднение уравнения непрерывности плотности потока атомов по сечению реактора, интегрируя его по зонам  $z_1 - z_2$ ,  $z_2 - z_3$ ,  $z_3 - z_4$  и «сшивая» потоки в точках  $z_2$  и  $z_3$ , получим следующее соотношение:

$$\gamma_M = \frac{\gamma_C}{A} \left[ \bar{n}(\infty)(z_4 - z_1) - \int_{z_1}^{z_4} \bar{n}(z) dz \right] / \int_{z_2}^{z_3} \bar{n}(z) dz, \quad (4)$$

где  $\gamma_M$ ,  $\gamma_C$  – вероятность гетерогенной гибели атомов на испытуемом материале и материале стенки реактора;  $\bar{n}(\infty)$ ,  $\bar{n}(z)$  – стационарная и текущая концентрации атомов;  $A$  – доля окружности трубки, занимаемая кольцевым образцом (замкнутое кольцо  $A=1$ );  $z$  – координата, отсчитываемая от входа газа в разрядную зону.

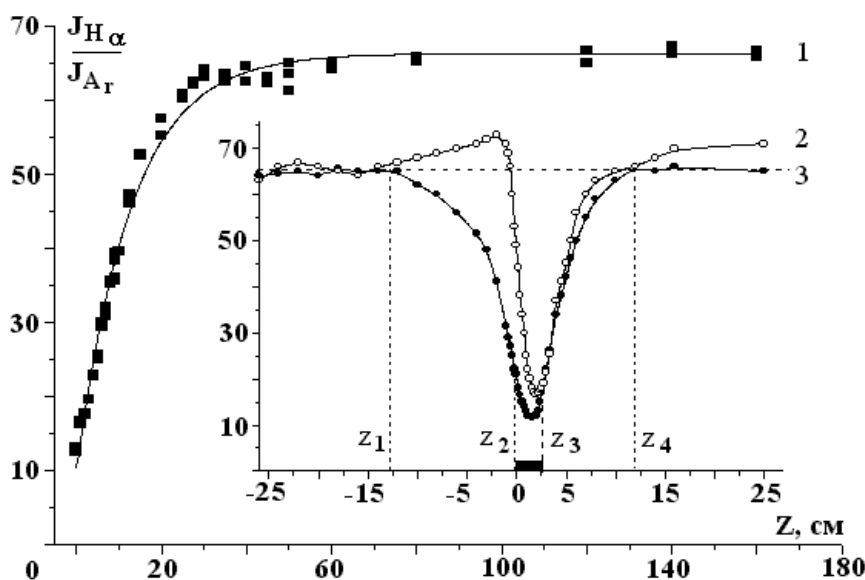


Рис. 2. Распределение относительной концентрации атомов водорода вдоль оси положительного столба: 1 – в отсутствие образца, поверхность однородная; 2 – в присутствии образца, скорость потока максимально возможная; 3 – в присутствии образца, скорость потока ограничена.

Вероятность гибели  $H^2S$  в области положительного столба тлеющего разряда на поверхности различных материалов. Давление газа 266 Па

Тип материала	Ток разряда, мА	Температура поверхности материала, К	$\gamma$ , $10^{-4}$
Стекло С-52	10	305	1.01 ± 0.20
	25	325	1.10 ± 0.20
	50	350	1.30 ± 0.26
	75	380	1.63 ± 0.40
	100	405	2.09 ± 0.45
Керамика (алунд)	50	350	7,5 ± 1,5
Керамика 22ХС	50	350	18 ± 3,6
Германий	50	353	17 ± 3,4

Кремний	50	355	38 ± 7,6
Ниобат лития	50	350	45 ± 9
Поликорунд	50	350	90 ± 18
Лавсан	15	315	130 ± 26
Полиимид	15	315	160 ± 32
Никель	50	370	300 ± 60
Тантал	50	370	400 ± 80
Титан	50	375	500 ± 100
Графит	50	380	650 ± 130
Алюминий	50	380	700 ± 140

Экспериментально были определены оптимальные размеры образцов, при которых измерения проводились бы с достаточной точностью, а результаты не зависели от площади образца при изменении ее до 20 раз. Поверхность металлических образцов перед измерениями механически шлифовалась, протиралась этиловым спиртом и подвергалась воздействию разряда в водороде в течение одного часа [5].

Результаты измерений сведены в таблицу. Полученные значения вероятности рекомбинации могут быть использованы для расчетов процессов, происходящих с атомами водорода в газоразрядных приборах с водородсодержащим наполнением и выполненных с применением исследованных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Л., Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г.* Рекомбинация атомов водорода на поверхности кварцевого и электровакуумного стекла // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 3. С. 87–91.
2. *Светцов В.И., Рыбкин В.В., Чеснокова Т.А.* Концентрация атомов в тлеющем разряде в водороде при пониженных давлениях // ХВЭ. 1988. Т. 22. № 6. С. 526–531.
3. *Бровикова И.Н.* Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газоразрядной плазме // Дис. канд. хим. наук. Иваново, 1980.
4. *Словецкий Д.И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., 1980.
5. *Абрамов В.Л., Афанасьева Н.В., Лохова М.Н., Светцов В.И.* Спектральные исследования очистки титана в тлеющем разряде // Научно-технический сборник «Электронная техника». 1990. Вып. 7/252/ДСП. С. 77–78.

*Поступила 09.01.2001.*

#### Summary

The technique of definition of hydrogen atom H ( $^2S$ ) loss probability on a surface of various materials by a radiation spectroscopy method is offered. The results for atom loss probability in a plasma zone (d.c. glow discharge, pressure 270 Pa) for a number of materials used in electronic industry are received.

---

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

---

Вал. А. Коварский

## ТУШЕНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ СИГНАЛОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В МУКЕ ИЗ СЕМЯН КУКУРУЗЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВСКАРМЛИВАНИЯ ЖИВОТНЫМ

*Институт физиологии и санокреотологии АН РМ,  
ул. Академией, 1, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

Фотообработка предусматривает воздействие оптического излучения видимого диапазона на корма животных с целью повышения питательности и увеличения производства пищевых продуктов животноводства.

В связи с экологическими проблемами существует вопрос о безвредности фотообработанных ингредиентов рациона животных. Действительно, фотодинамическая модель повышения питательности кормов предусматривает, что поглощение света видимого диапазона пигментами растительных объектов приводит к возникновению активных форм кислорода с накоплением долгоживущих радикалов, регистрируемых как фотоиндуцированные (ФИ) сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Время жизни возбужденных состояний – ( $10^6$ – $10^7$ ) с [1, 2].

Известно, что супероксидные анионы радикалов являются фактором риска в организме. Например, согласно свободно-радикальной теории старения супероксидные анионы кислорода и перекисные соединения приводят к патологиям, имеющим отношение к генезису некоторых неинфекционных заболеваний [3–5].

Поэтому представляет интерес выявить возможный механизм тушения радикалов кислорода при вскармливании фотообработанных кормов животным. Слюна животных является одним из барьеров, обеспечивающих обезвреживание вредных веществ пищи. Регуляция организмом работы слюнных желез обеспечивает адекватное изменение физических свойств и химического состава слюны при вскармливании того или иного рациона.

Целью наших исследований являлось выяснение возможности тушения долгоживущих ФИ сигналов ЭПР кормов в организме животных, безвредность полученных мясных продуктов, а также стабильность ФИ сигналов ЭПР кормов при хранении.

### **Методика экспериментов**

#### **1. Тушение долгоживущих ион-радикалов фотообработанной муки в организме животных.**

Фотообработанный корм в составе полноценного рациона вскармливается животным; полученные фекалии высушиваются, размалываются, подвергаются фотообработке и последующему выявлению ФИ сигналов ЭПР.

**Исследуемый материал.** Мука мелкого помола из семян зубовидной, богатой каротиноидами кукурузы; сухие размолотые фекалии животных.

**Оборудование.** Спектрометр РЭ 1307 с точностью измерений  $5 \cdot 10^{10}$  спин.Э<sup>-1</sup>. Внутренний стандарт: ионы  $Mn^{2+}$  в кристалле  $MgO$ . Лампы ДКСШ-1000-2, ДКСТ-10000. Набор стеклянных фильтров света в диапазоне 315-700 нм, сушильный шкаф, мельница для размолки образцов, термометр, весы, стеклянная посуда.

**Подопытные животные:** растущие белые крысы линии Вистар; две группы по 10 животных в каждой, аналогичные по полу, возрасту, происхождению, живой массе.

**Рацион кормления** каждого животного в сутки: 20 г кукурузной муки; 10 г творога; 12 г свеклы или моркови; витамины А, Д, Е (витамины Д<sub>3</sub>–10 и.е.). Животные содержались индивидуально, в клетках с поилками.

**Порядок выполнения работ.** Муку мелкими порциями, тонким слоем, облучали лампой ДКСШ-1000-2 под фильтрами в диапазоне 315–700 нм. Время обработки – 20 мин. Температура на поверхности образцов  $t \approx 30^{\circ}\text{C}$ . Эффективность обработки контролировалась по насыщению муки долгоживущими ФИ сигналами ЭПР. Измерения для всех образцов проводились при постоянной мощности СВЧ-резонатора спектрометра. Корма ежедневно индивидуально взвешивались и скармливались, остатки учитывались. Различие в рационе кормления: опытные животные получали фотообработанную муку кукурузы; контрольные соответственно нативную (нефотообработанную) муку. Продолжительность опыта – 15 суток. Животных индивидуально взвешивали в начале и после окончания опыта. В течение последних трех дней опыта собирали фекалии животных, взвешивали, сушили при  $105^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса и размалывали. Сухие размолотые фекалии облучали лампой под фильтрами в диапазоне 315–700 нм в течение 20 минут. Температура на поверхности образцов составляла  $+30^{\circ}\text{C}$ . Для обнаружения спектрометром ФИ сигналов ЭПР использовали препараты фотообработанных и нативных фекалий.

#### **Выявление эффективности замачивания фотообработанной муки в различных средах на сохранность ФИ сигналов ЭПР.**

Выясняли интенсивность ФИ сигналов ЭПР фотообработанной муки после экспозиции в различных средах (вода, слюна человека) с последующей сушкой и помолом образцов.

**Исследуемый материал:** мука из семян кукурузы.

**Оборудование:** спектрометр РЭ-1307, лампы ДКСШ-1000-2 с набором стеклянных фильтров света в диапазоне 315–700 нм; рН-метр милливольт–метр рН 121 со стеклянным электродом и набором стандартных сред; водяная баня, центрифуга с охлаждением, сушильный шкаф, термометр, весы аналитические.

Реактивы: дистиллированная вода (рН=5,5), свежая слюна человека (рН=6,7-7,1).

Лакмусовая бумага, лед.

**Порядок работы.** Проводится фотообработка муки из зерен кукурузы с использованием ламп ДКСШ-1000-2 под фильтрами в диапазоне 315-700 нм в течение 20 минут. Спектрометром измеряется интенсивность сигналов ЭПР фотообработанной и нативной муки. В водяную баню со льдом помещают 12 пробирок в штативе: 6 пробирок содержат по  $2\text{ см}^3$  дистиллированной воды и 6 пробирок содержат по  $2\text{ см}^3$  слюны человека. Добавляют и перемешивают по 0,5 г нативной муки соответственно в 3 пробирки с дистиллированной водой и в 3 пробирки, содержащие слюну человека. Аналогично добавляют и перемешивают по 0,5 г фотообработанной муки соответственно в 3 пробирки, содержащие воду и в 3 пробирки, содержащие слюну человека. Штатив с пробирками переносят в водяную баню при температуре  $+30^{\circ}\text{C}$  на 10 минут.

После термостатирования и последующего охлаждения ( $0^{\circ}\text{C}$ ) все пробы центрифугируют; супернатант сливают; осадок сушат до постоянного веса при температуре  $t \approx 105^{\circ}\text{C}$ . В сухих остатках определяют интенсивность сигналов ЭПР.

### **3. Исследование качества мяса бройлеров, вскормленных с использованием фотообработанных кормов.**

Для исследования использовались туши бройлеров, вскормленных с использованием фотообработанных ингредиентов в составе полноценных комбикормов.

Результаты влияния фотообработки на выживаемость, скорость роста, затраты кормов и категориальность туш бройлеров ранее опубликованы [6].

В данном сообщении приведены результаты исследования качества мяса опытной партии бройлеров, выполненных специалистами Республиканской ветбаклаборатории по ГОСТ 7702.0-7702.74.

Исследовано 6 тушек бройлеров. Проведены органолептические оценки туш, физико-химические исследования, микробиологический и бактериологический анализ мяса.

#### **4. Использование параметра стабильности долгоживущих ФИ сигналов ЭПР кормов.**

Фотообработанные корма используются как ингредиенты комбикормов. При хранении, переработке и транспортировке комбикормов техническим показателем качества фотообработанных ингредиентов, кроме известных стандартов полноценности, является интенсивность ФИ сигналов

ЭПР. При этом время стабильности долгоживущих сигналов ЭПР является главным параметром, определяющим сроки хранения и использования фотообработанных кормов.

**Задача исследования** – выявление качества фотообработанных ингредиентов, сохраняемых в течение месяца в условиях, приближающихся к требованиям, принятым в комбикормовой промышленности.

**Порядок выполнения работ:** 200 кг муки из зерна зубовидной кукурузы подвергались фотообработке на установке ФОК с использованием ламп ДКСТ-10000 и фильтров в режиме, обеспечивающем насыщение ФИ сигналов ЭПР в муке. Фотообработанную муку упаковывали в бумажные мешки по 20 кг в каждом и хранили в течение 30 дней в сухом, чистом и проветриваемом помещении при температуре +18+20<sup>0</sup>С. Периодически в пробах муки измеряли интенсивность ФИ сигналов ЭПР.

Ежедневно отбирали партию муки для скармливания животным, проведения биологической оценки по привесам и поедаемости животными. Для этого по принципу аналогов сформировано две группы поросят по шесть в каждой, средним весом по 20–22 кг в возрасте 2–2,5 мес.

В состав основного рациона, кроме муки из зерна кукурузы, были включены (в сутки на 1 животное): 1,5 л цельного коровьего молока, 0,7 кг свеклы или моркови, 0,03 кг минеральной смеси, витамины А, Д, Е (витамин Д<sub>2</sub> – 30 и.е.). Животные контрольной группы получали 1 кг нативной (нефотообработанной) муки; животные опытной группы – соответственно 1 кг фотообработанной муки из зерна кукурузы. В течение опыта учитывали расход кормов, динамику живой массы, убойный вес.

### Результаты

1. В опыте фотообработанная мука имела ФИ сигнал ЭПР 1,0. ед. “марганца”, что в 2 раза больше, чем в нативном образце – 0,5 ед. “марганца”. Скармливание фотообработанной муки в составе полноценного рациона растущим белым крысам линии Вистар увеличило скорость роста на 17% , снизило затраты кормов на единицу привеса на 15% (табл. 1).

Таблица 1. Влияние фотообработки муки из зерна кукурузы на показатели роста вскармливаемых растущих белых крыс линии Вистар и на затраты кормов

Группа	Количество животных	Рацион кормления животных	Средний исходный вес одного животного, г	Средне суточный привес за период опыта		Питательность съеденных кормовых единиц на одно животное в сутки	Затраты кормовых единиц на 1 кг привеса	
				г	%		к.ед.	%
I	10	О.Р.+фотообработанная мука	154,2	5,02	117	0,344	6,9	85
II	10	О.Р.+ативная мука кукурузы	149,0	4,28	100	0,0332	7,8	100

Примечание: О.Р. – основной рацион

Кормовая единица – питательность 1 кг овса среднего качества (ГОСТ, 1933 г.).

Высушенные фекалии опытных и контрольных животных не различались по цвету и консистенции. Установлено, что в организме при переваривании фотообработанного корма происходит тушение ФИ сигналов ЭПР при исследовании темновых сигналов ЭПР собранных и высушенных фекалий крыс опытной и контрольной групп зарегистрирована интенсивность сигнала ЭПР соответственно 5,3±0,1 и 5,4±0,1 единиц “марганца”. Показатели одинаковы в пределах допустимой точности.

Полученные в результате переваривания кормов фекалии инертны для воздействия на них светом по технологии фотообработки и составляют (5,3–5,4)±0,1 единиц “марганца” для опытной и контрольной групп крыс.

2. Исследованиями нативной, замоченной в дистиллированной воде, высушенной кукурузной муки установлена интенсивность сигнала ЭПР  $0,5 \pm 0,1$  ед. “марганца”,  $q$  – фактор 2,0042, ширина линии сигнала ЭПР  $\Delta H=8,5$  гс. Соответственно фотообработанная мука, замоченная в воде ( $pH=5,5$ ), имела показатели:  $1,0 \pm 0,1$  ед. “марганца”,  $q$  – фактор 2,0052  $\Delta H=9,8$  гс. Таким образом, после замачивания в воде и высушивания фотообработанная мука сохраняла свои новые качества, полученные в результате фотообработки при этом наблюдалось: увеличение интенсивности сигнала ЭПР, увеличение ширины линии сигнала ЭПР и сохранение на прежнем уровне  $q$  – фактора.

Фотообработанная мука, замоченная в слюне, а затем высушенная, имела интенсивность сигнала ЭПР  $0,4 \pm 0,1$  единиц “марганца”,  $q$  – фактор 2,0043, ширина линии сигнала ЭПР –  $\Delta H=9,6$  гс.

Таким образом, при замачивании в слюне с последующей сушкой фотообработанной муки интенсивность ФИ сигнала ЭПР муки уменьшилась до уровня темного (основного) сигнала, различия в  $q$  – факторе и ширине линии сигнала ЭПР незначительны (в пределах допустимой точности).

3. При ветсанэкспертизе качества мяса бройлеров, вскормленных с использованием фотообработанной муки, установлено, что в соответствии с ГОСТ 7702.0-7702.74 органолептические, физико-химические, микроскопические и бактериологические качества мяса птицы соответствуют свежему доброкачественному мясу. Стандартными методами показано, что реакция на наличие аммиака и солей аммония отрицательная (нормальная); перекисное число жира не более 0,01 (нормальное); кислотное число не более 1,0 (нормальное). Микроскопический анализ мазков-отпечатков установил единичные кокки. Согласно бактериологического анализа патогенной микроформы в образцах не содержится.

4. ФИ сигналы ЭПР муки при хранении в течение 30 дней в бумажных крафт-мешках в условиях сухого проветриваемого помещения колеблются в пределах исходных величин перед хранением и составляют  $1,0 \pm 0,1$  ед. “марганца”,  $q$  – фактор 2,004, ширина линии сигнала ЭПР  $\Delta H=8-9$  гс.

Биологическая оценка качества корма при хранении выявлялась при вскармливании фотообработанного корма пороссятам.

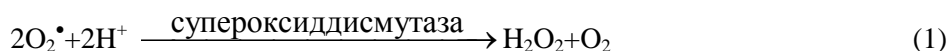
Результаты выращивания (табл. 2) показывают, что фотообработанная мука обеспечила ускорение роста и снижение затрат кормов. Привесы опытной группы поросят были выше на 17%, чем привесы контрольной группы, а затраты кормов в рационе на единицу привеса были ниже у животных опытной группы на 15%, чем у животных контрольной группы. При изучении качества туш установлено снижение убойного веса у поросят контрольной группы на 4% по сравнению с убойным весом у поросят опытной группы ( $77 \pm 0,5\%$ ,  $73 \pm 0,9\%$ ).

Таблица 2. Влияние фотообработки муки из семян кукурузы на откормочные качества вскармливаемых поросят-отъемышей крупной белой породы

Группа	Рацион кормления животных	Питательность съеденных кормов, к.ед. на животное в сутки	Количество животных в группе, шт.	Средний возраст, месяцев	Средний расходный вес одного животного, кг	Среднесуточный привес одного животного за период опыта		Затраты кормовых единиц на 1 кг привеса	
						г	%	к.ед.	%
I	О.Р. + фотообработанная мука	1,85	6	2-2,5	20-22	491	117	3,76	85
II	О.Р. + нативная мука	1,85	6	2-2,5	20-22	420	100	4,40	100

### Обсуждение

В процессе эволюции аэробных организмов выработаны биохимические механизмы защиты от супероксидных радикалов кислорода и перекисей путем синтеза взаимосвязанных ферментов супероксиддисмутазы и каталазы [4, 5, 7, 10, 11].



Здесь  $\text{O}_2^{\bullet}$  – супероксидный радикал кислорода;  $\text{H}_2\text{O}_2$  – перекись водорода;  $\text{H}^+$  – протон водорода среды окружения;  $\text{H}_2\text{O}$  – вода,  $\text{O}_2$  – молекулярный кислород.

Активность каталазы наибольшая при слабощелочной реакции окружающей среды. В зерне для каталазы отсутствует оптимум pH среды окружения. Это положение, на наш взгляд, имеет значение для понимания механизма обезвреживания кислородных радикалов слюной. Можно полагать, что тушение долгоживущих ФИ сигналов ЭПР задерживается из-за отсутствия оптимальных условий реализации реакции (1) и (2), то есть образования и разрушения перекиси водорода каталазой. Этим обеспечиваются длительные сроки хранения ФИ сигнала ЭПР в муке кукурузы. Известно, что в муке зерна кукурузы кислотные элементы преобладают над щелочными, что составляет соответственно сумму грамм-эквивалентов основных – 0,200, а кислотных – 0,370 [8]. Однако, при смешивании фотообработанной муки со слюной во рту животного, слабо-щелочная pH слюны является фактором оптимизации условий для увеличения активности каталазы муки, и в конечном счете, всех звеньев реакции (1) и (2), сдвигая ее константу равновесия, ускоряя тушение радикалов кислорода.

Буферные системы слюны (белки, ионы и др.) могут также осуществить неэнзиматическое тушение радикалов активного кислорода. Так, при фотообработке пигмент-белковых комплексов, входящих в состав простетических групп ферментов, например, флавопротеидов оксигеназ, возможна известная цепь реакций. Под влиянием фотообработки, флавины  $\text{FN}_2$  реагируют с кислородом по радикальному механизму [9]. Сначала образуются семихиноны  $\text{FN}^{\bullet}$  и супероксидный радикал  $\text{O}_2^{\bullet}$ , а затем пергидроксильный анион  $\text{HO}_2^{\bullet}$  полностью окисляет флавины:



Промежуточной реакцией является образование пергидроксильного иона  $\text{HO}_2^{\bullet}$  с использованием активного кислорода:



В этом случае конечным результатом реакции является перекись водорода. Реакции (3), (4), (5) происходят неэнзиматически при комнатной температуре.

Можно полагать, что при добавлении слюны и смешивании ее с фотообработанной мукой, буферные системы нейтрализуют перекись водорода, сдвигают константу равновесия реакций (3), (4), (5), чем в конечном счете ускоряют тушение радикалов семихинонов и активного кислорода.

Автор выражает благодарность Е.Ю. Конаровскому за ценные замечания и обсуждение результатов.

#### **Заключение**

При фотообработке кормов возникают долгоживущие фотоиндуцированные (ФИ) сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Время жизни  $\sim 10^6$ – $10^7$  с.

Показано, что при переваривании животными фотообработанной муки из семян кукурузы происходит тушение ФИ сигналов ЭПР. Предложены гипотезы ферментативного и неферментативного механизма этого явления в зависимости от pH и буферного состава среды окружения. Дано обоснование безвредности мясных продуктов бройлеров, вскормленных с использованием фотообработанных кормов, обоснованы сроки хранения таких кормов; приводятся результаты влияния вскармливания фотообработанными кормами на скорость роста, и убойный вес поросят-отъемышей, а также на затраты кормов.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Бузов В.Н., Коварский В.А., Коварский Вал.А. Фотодинамическая природа долгоживущих фотоиндуцированных сигналов ЭПР семян кукурузы // Биофизика. Т. 33. В. 1. 1989. С. 137–138.
2. Коварский Вал.А., Коварский В.А., Филипп Б.С. Фотодинамическая модель повышения обменной энергии в кормах растительного происхождения (англ.) Kovarsky Valentin A., Kovarski Victor A., Philipp Boris S. Photodynamic model of metabolizable energy growth in food of vegetable origin // Электронная обработка материалов. 1999. № 4. С. 65–72.



3. Зотин А.И., Зотин Р.С. Феноменологическая теория развития роста и старения организма. М., 1993. С. 261–266.
4. Fridovich J. The biology of oxygen radicals: The superoxides provide an important defense // Science, 1978. Vol. 201. N 4359. P. 875–880.
5. Ленинджер А. Основы биохимии. 1985. М., Т. 1. С. 259; Т. 2. С. 522.
6. Коварский Вал.А., Коварский В.А., Бережинский М.Я. и др. Энергетическое питание сельскохозяйственных животных // Сборник научных трудов ВНИИФ и БП с/х животных. Боровск, 1987. Т. 34. С. 147–154. Алиментарный фотодинамический эффект и его значение в кормлении животных.
7. Strother W.C. The roll of free radicals in leaf senescence // Geratology, 1988. Vol. 34. N 3. P. 151–156.
8. Минеральный состав кормов. ВНИИЖ. М., 1967. С. 232–233.
9. Метелица Д.И. Активация кислорода ферментными системами. М., 1982. С. 60–61; 64–65.
10. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. М., 1977. С. 183–199.
11. Янковский О.Ю. Токсичность кислорода и биологические системы. Санкт-Петербург, 2001.

*Поступила 18.06.2001*

### **Summary**

During the photo-treatment of forage the long-term photo-induced signals (PIS) of the electronic paramagnetic resonance (EPR) are observing ( $10^6$ - $10^7$  s). It is demonstrated, that during digesting of the photo-treated meal from the maize seeds the extinguishing of the PIS appears. The process is going during mixing of forage with saliva. The substantiations of alimentary safeness of meat products from birds reared with photo-treated forage, as well as terms of storage of such products, is given.

---

Е. К. Севидова, В. И. Здыбский\*, П. С. Доронин\*

## ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ИГЛ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОАКУПНКТУРЫ

*Национальный технический университет,  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина*

*\*Харьковская медицинская академия последипломного образования,  
ул. Корчагинцев, 58, г. Харьков, 61176, Украина*

### **Введение**

Электроакупунктура (ЭАП) используется в практике рефлексотерапии прежде всего с целью усиления лечебного воздействия акупунктуры (АП) [1]. В связи с этим известно ее применение для достижения некоторых эффектов, невозможных при АП (например, процессы электродиагностики, диатермокоагуляции и электрообезболивания в зубных каналах) [2].

В рекомендациях по реализации метода ЭАП, как правило, указывается сила лечебного тока, длительность его наложения и полярность. По поводу влияния последнего параметра на терапевтическое воздействие сложились разноречивые мнения [3], что ограничивает внедрение ЭАП в медицинскую практику.

Одной из причин таких разногласий, на наш взгляд, может быть факт неучтенности характера химико-физических процессов, происходящих на границе электрода (иглы) и жидкой среды мышеч-

ных тканей, которые в свою очередь зависят от природы материала иглы. Из практики АП известно, что серебряная и золотая игла оказывают различное влияние на организм (седативное или стимулирующее соответственно), что принимается во внимание при рефлексотерапевтическом лечении [4].

Подтверждением влияния природы металла на характер лечебного эффекта служат также данные авторов [4, 5], использовавших в качестве объектов воздействия на акупунктурные точки (АТ) различные металлические аппликаторы - пластины, шарики (цуботерапия) и т.д.

Факт различного реагирования организма на различные виды металлов можно объяснить при допущении, что при контакте физиологическая среда вступает в реакцию с металлом, в результате чего появляются новые вещества (ионы), которые вызывают затем определенные биохимические изменения.

При ЭАП и электропунктуре (ЭП) вероятность появления новых веществ увеличивается, поскольку непрерывное протекание электрического тока по замкнутой электрической (гальванической) цепи (рис. 1) предусматривает прохождение окислительных или восстановительных (в зависимости от полярности) реакций на границе электрод (игла) – жидкая среда (физиологическая жидкость), что приводит к появлению и накоплению в приэлектродном пространстве продуктов окисления или восстановления.

В рамках настоящей работы были проведены исследования электрохимического поведения некоторых металлов, используемых в рефлексотерапии, с целью прогнозирования результатов от их химического воздействия на организм в процессах ЭАП и ЭП.

### Методика исследования

Исследования проводили в физиологическом растворе (0,97% растворе NaCl), моделирующем состав межклеточной жидкости. В качестве рабочих образцов исследовали акупунктурные иглы из сплавов золота, серебра и нержавеющей стали, а также пластины из меди и платины.

Для оценки электрохимической активности использовали поляризационные зависимости J-E, которые снимали потенциодинамическим способом на потенциостате ПИ-50-1.1. Значения потенциалов приведены относительно потенциала нормального водородного электрода [6].

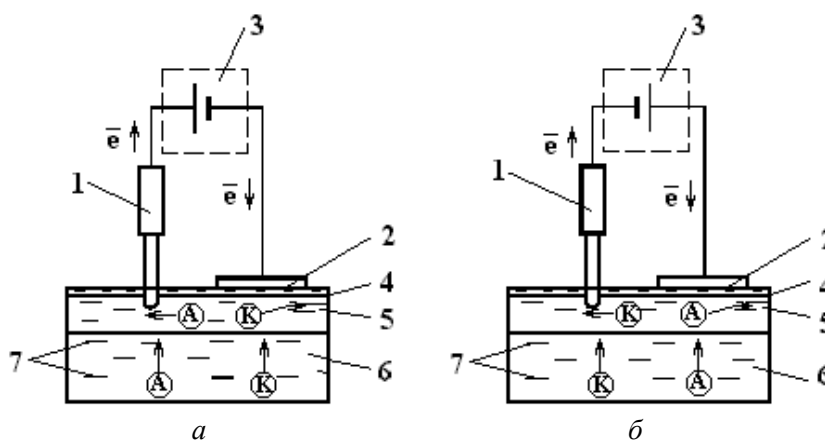


Рис. 1. Принципиальная схема прохождения тока при электропунктуре с положительно (а) и отрицательно (б) заряженным активным электродом: 1 – активный электрод; 2 – пассивный электрод; 3 – источник тока; 4 – слой физиологической жидкости на коже; 5 – кожа; 6 – мышечная ткань; 7 – межклеточная жидкость.

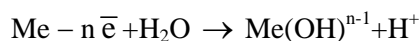
### Обсуждение результатов

Анализируя представленные на рис. 2,а анодные поляризующие кривые (соответствующие варианту положительно заряженного активного электрода на рис. 1,а), можно сделать ряд заключений.

1. При одной и той же плотности\* тока на различных металлах достигаются различные анодные потенциалы в физиологическом растворе. В зависимости от этого на иглах – электродах могут происходить различные окислительные реакции:

1) активное растворение (ионизация) электродного металла с последующей возможной гидратацией или гидролизацией

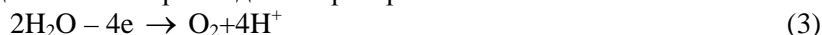




2) окисление анионов, в том числе ионов хлора:



3) выделение кислорода с подкислением прианодного пространства



Вероятность прохождения указанных реакций (или их комбинаций) зависит не только от природы металла иглы, но и от исходного состояния ее поверхности – степени запассивованности (покрытия окислами и другими пассивными пленками), наличия остаточных деформирующих напряжений (после волочения), существования дефектов (пор, раковин и др.)

Учитывая данные о термодинамических потенциалах рассмотренных металлов [6], можно предположить, что на электродах из меди, нержавеющей стали и серебряного сплава (соответственно кривые 1, 2, 3 на рис. 2) при плотности тока  $100 \text{ мкА/см}^2$  проходит реакция по первому типу. На игле из золотого сплава (кривая 4, рис. 2) при идентичной плотности тока достигается потенциал реакции выделения кислорода по третьему типу, которая может происходить параллельно с реакцией окисления ионов металла скорее всего меди, входящей в состав золотого и серебряного сплавов. На платиновой игле достигается потенциал окисления  $\text{Cl}^-$  ионов, а следовательно, наряду с кислородом, на электроде может выделяться хлор.

При катодном включении иглы (отрицательной полярности) в физиологическом растворе наиболее вероятно\*\* протекание двух типов реакций, приводящих к подщелачиванию приэлектродного пространства:

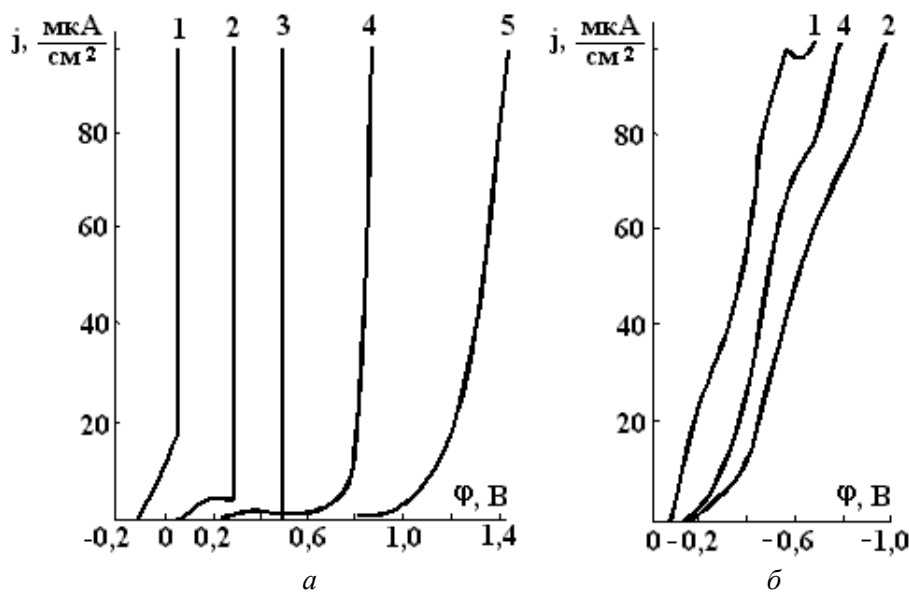
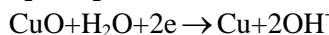
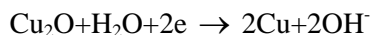


Рис. 2. Анодные (а) и катодные (б) потенциодинамические кривые в физиологическом растворе металлических материалов: 1 – Cu; 2 – 12X18H10T; 3 – Ag; 4 – Au; 5 – Pt.

Материал электрода в данном случае (рис. 2, б) практически не влияет на характер и природу конечных продуктов катодных реакций, но может изменять их процентное соотношение в общем восстановительном процессе.



\* Плотность тока  $J = \frac{I}{S}$ , где  $I$  – сила лечебного тока, мкА,  $S$  – площадь поверхности иглы, погруженной в ткань организма.  $S = \pi \cdot d \cdot h$ , где  $d$  – диаметр иглы,  $h$  – глубина погружения.

\*\* На металлах, имеющих окисные пленки, не исключаются реакции восстановления окислов.

### **Заключение**

Для конкретизации и уточнения информации о продуктах электрохимических процессов в каждом случае необходимо дополнительно провести химический анализ жидкой среды приэлектродного пространства. Но уже на данном этапе исследований корректно сделать заключение, что при использовании метода ЭАП, кроме прямого и теплового воздействия электрического тока следует учитывать фактор химического раздражения на АТ, который при анодном включении на различных материалах игл имеет различный характер. Это обстоятельство может быть рационально использовано для усиления лечебного эффекта.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Портнов Ф.Г.* Электропунктурная рефлексотерапия / Изд. 3-е, переработанное и дополненное. Рига, 1987.
2. *Магид Е.А., Мухин Н.А.* Атлас по фантомному курсу в терапевтической стоматологии. М., 1981.
3. *Здыбский В.И., Климович Л.В., Мельник Н.А., Доронин П.С.* Поверхностная рефлексотерапия и устройства для ее осуществления. Харьков, 1997.
4. *Лувсан Г.* Очерки методов восточной рефлексотерапии. Киев, 1986.
5. *Вельховер Е.С., Никифоров В.Г.* Основы клинической рефлексотерапии. М., 1984.
6. *Жук Н.Г.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М., 1976.

*Поступила 27.02.2001*

### **Summary**

An electrochemical study of different materials for acupuncture needles at physiological solution was made. It was shown that principal influence of the needles material on the electroacupuncture process can be observed at anodic polarization. It is explained by formation of different products of oxidizing reactions at the similar value of current density.

---

---

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

---

Т. А. Манько

### ОТВЕРЖДЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ

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

Использование инфракрасного (ИК) излучения значительно сокращает процесс отверждения полимерного материала по сравнению с его термоотверждением в печах [1]. В качестве источников излучения применяют как «светлые» (коротковолновые), так и «темные» (длинноволновые) генераторы. Последние особенно эффективны для обработки стеклопластиков вследствие значительного поглощения ИК лучей в длинноволновом диапазоне спектра материала [2]. Среди «темных» излучателей преимущественными являются трубчатые электронагреватели (ТЭН), отличающиеся простотой конструкции, надежностью эксплуатации, возможностью обеспечения «мягких» режимов обработки [3].

Отверждение стеклопластиков проводили в экспериментальной установке, в которой генератором являлась система ТЭН. При расчете установки определяли мощность излучателей, их размеры, количество и расположение, основным требованием выдвигалось обеспечение равномерности облучения поверхности материала в процессе нагрева до заданной температуры. При решении задачи создания равномерной плотности излучения нагревателей экспериментально изучали поля излучения отдельных источников и их групп. Расчет установки проводили с использованием дифференциального уравнения теплового баланса [4]. Так как температура излучающих поверхностей не ниже 670 К, а температура нагреваемого материала не превышает 430 К, уравнение теплового баланса принимает вид уравнения теплообмена излучением между двумя серыми телами произвольной формы, представляющими собой замкнутую систему:

$$Q = C_{np}(T_1^4 - T_2^4)H. \quad (1)$$

Если пренебречь влиянием обратного отражения от нагреваемого материала, формула (1) преобразуется в (2):

$$Q = C_{np}T_1^4H, \quad (2)$$

где  $Q$  – количество тепла, передаваемого излучением от тела 1 к телу 2 в результате взаимного излучения;  $T_1$  и  $T_2$  – абсолютные температуры поверхностей тела 1 и тела 2;  $H = \varphi_{1-2}f_1 = \varphi_{2-1}f_2$  – взаимная излучающая поверхность тел 1 и 2;  $f_1$  и  $f_2$  – средние коэффициенты облученности тела 1 на тело 2 и тела 2 на тело 1;

$$H = \int_{F_1} dF_1 \int_{F_2} \frac{\cos \Psi_1 \cos \Psi_2}{\pi r^2} dF_2, \quad (3)$$

где  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  – углы, образованные направлением излучения с нормальными к площадкам  $dF_1$  и  $dF_2$ ;  $r$  – расстояние между площадками;  $H$ ,  $\varphi_{1-2}$  и  $\varphi_{2-1}$  – геометрические параметры, зависящие от формы и взаимного расположения тел;  $C_{np}$  – приведенный коэффициент излучения;  $C_{np} = 4,9\varepsilon_{np}$ ;

$$\varepsilon_{np} = \frac{1}{1 + (1/\varepsilon_1 - 1)\varphi_{1-2} + (1/\varepsilon_2 - 1)\varphi_{2-1}}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – степень черноты тел 1 и 2.

Наиболее просто задача определения величины взаимной излучающей поверхности  $H$  и соответствующих коэффициентов облученности тела  $\varphi_{1-2}$  и  $\varphi_{2-1}$  решается с помощью разработанной Г.Л. Поляком алгебры однородных потоков [5].

Для случая взаимного расположения излучающих поверхностей, имеющих форму неограниченной плоскости и однородного ряда труб, схема которого приведена на рис. 1.

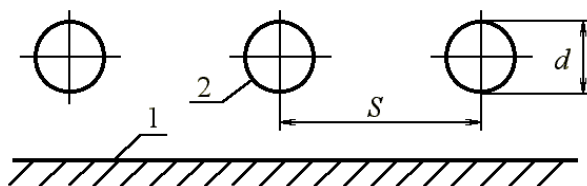


Рис. 1. Схема расположения излучающих поверхностей.

$$\begin{aligned} \varphi_{1-2} &= 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha}{S}\right)^2} + \frac{d}{S} \operatorname{arctg} \sqrt{\left(\frac{S}{d}\right)^2 - 1} ; \\ \varphi_{2-1} &= \frac{1}{\pi} \left[ \frac{S}{d} - \sqrt{\left(\frac{S}{d}\right)^2 - 1} + \operatorname{arctg} \sqrt{\left(\frac{S}{d}\right)^2 - 1} \right] ; \\ H &= \varphi_{1-2} \cdot S = \varphi_{2-1} \cdot \pi \alpha , \end{aligned} \quad (5)$$

где  $H$  отнесено к 1 м длины трубы.

Значения входящих в формулы величин определяли опытным путем при изучении полей излучения отдельных источников и их групп.

Измерение температурных полей, формируемых различными источниками, осуществляли термопарами «хромель–алюмель». При проведении измерений под излучателями располагали координатную сетку с квадратом (2x2) см.

На рис. 2 представлены поля излучения одиночного трубчатого электронагревателя, создаваемые на различных расстояниях  $l$  от него. Кривые имеют колоколообразный вид с вершинами на оси нагревателя. С увеличением расстояния от ТЭН до облучаемой поверхности наклон кривых уменьшается.

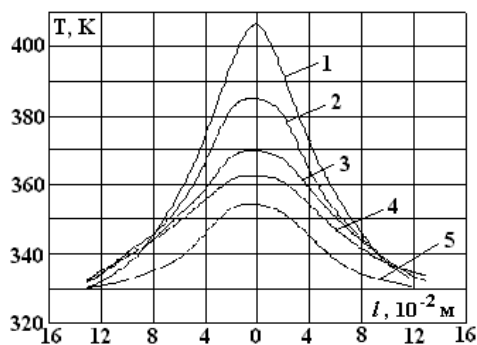


Рис. 2. Поперечное сечение поля температур одного ТЭН ( $U = 100\text{В}$ ;  $h = \text{const}$ ).

Применение рефлектора позволяет увеличить значения величины облученности  $E$  и создать более равномерное поле излучения. На рис. 3 изображено поле излучения системы ТЭН–экран. В центре кривых под осью нагревателя наблюдается уменьшение величины интенсивности излучения, что вызвано экранирующим действием ТЭН, не пропускающего лучи, отраженные от рефлектора. Из рис. 3 следует, что изменение расстояния от экрана до ТЭН позволяет повысить равномерность создаваемого поля излучения.

Более равномерное поле облучения формирует группа излучателей, при этом значение величины облученности, созданной совместным излучающим действием нагревателей, значительно возрастает.

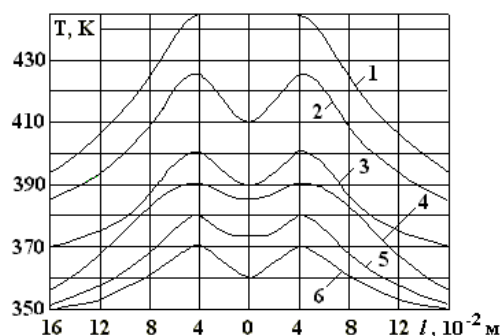


Рис. 3. Поперечное сечение поля температур одного ТЭН с плоским отражателем ( $U = 100В$ ;  $h = const$ ).

Экспериментально путем изменения мощности излучателей за счет регулировки напряжения питания  $U$ , расстояния от ТЭН до облучаемой поверхности  $h$ , расстояния от отражателя до ТЭН  $h_1$  и расстояния между ТЭН 1 были выбраны значения  $U$ ,  $h$ ,  $h_1$  и  $l$ , позволяющие обеспечить близкое к равномерному поле температур необходимой величины  $T = 430$  К. При этом по оси ТЭН величина  $E$  практически одинакова в зоне отверждаемого материала.

Подставляя в формулы (5), (4) и (2) полученные из проведенных экспериментов размеры ТЭН, их количество, расстояние между нагревателями, температуру поверхности, размеры облучаемого образца, спектральные характеристики материала образца и ТЭН, проводили тепловой расчет нагревателей. Результаты теплового расчета подтвердили, что выбранные в качестве нагревателей ТЭН обеспечивают необходимую мощность установки.

По результатам проведенных экспериментов и расчетов была изготовлена установка, содержащая систему ТЭН, медный полированный отражатель для уменьшения тепловых потерь в пространство и создания направленного лучистого потока на облучаемую поверхность. В установке предусмотрено перемещение нагревателей относительно поверхности облучения и отражателя относительно нагревателей.

В описанной установке проводили отверждение образцов стеклопластика с применением ИК облучения. Кинетика нагрева трубчатых электронагревателей изображена на рис. 4. В качестве критерия оценки качества отверждения образцов использовали прочность на разрыв. Образцы изготавливали из лент предварительно пропитанной бакелитовым лаком кремнеземной ткани. Заготовки образцов, представляющие собой наложенные “внахлест” полоски препрега размером (140x20) мм с шириной перекрытия 25 мм, предварительно опрессовывали при давлении 0,5–0,7 МПа и температуре  $430 \pm 5$  К в течение 30 минут. Сформованные заготовки подвергали ИК нагреву при температуре 430 К, используя ТЭН.

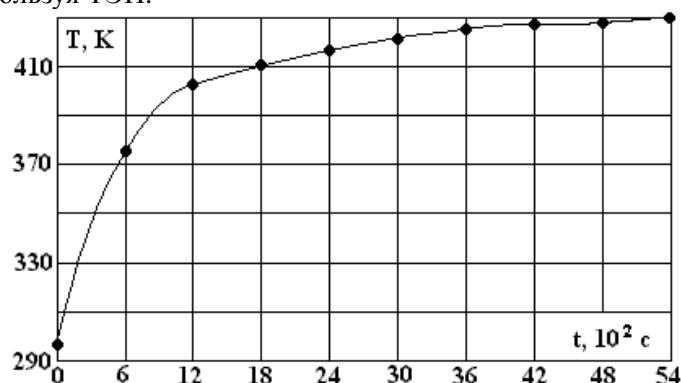


Рис. 4. Кинетика нагрева при облучении двух ТЭН ( $h_1 = 2$  см;  $h = 2,5$  см;  $l = 14$  см).

В таблице приведены средние значения усилий разрыва  $P_p$  при механических испытаниях образцов, изготовленных по разным режимам отверждения.

Сравнительная оценка эффективности применения ИК излучения трубчатых электронагревателей и термоотверждения показывает перспективность применения для отверждения стеклопластиков инфракрасного нагрева. Экспериментально подобранные режимы обработки образцов обеспечивают наиболее высокие физико-механические характеристики материала по сравнению со



свойствами, полученными конвективным нагревом при значительном сокращении времени отверждения (6~7 раз).

*Разрывная прочность образцов стеклопластика*

Вид отверждения	Режим отверждения, К/мин	R <sub>p</sub> , МПа	Количество образцов
ИК излучение ТЭН	(420–430)/40	12,7	12
	подъем (290–430/85)	11,4	12
Термоотверждение	подъем (290–350/2 ч)	10,4	12
	подъем (350–430/6 ч) 430/1 ч		

Таким образом, разработанный физический метод воздействия инфракрасного облучения на стеклопластики можно считать эффективным технологическим средством повышения физико-механических свойств композитов при существенной интенсификации процессов отверждения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин Д.Б., Прохоров Ю.И. Применение лучистого инфракрасного нагрева в электронной промышленности. М., 1980.
2. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. Чулановского. Л., Химия, 1969.
3. Гинзбург А.С., Ляховицкий Б.М. Генераторы инфракрасного излучения. М., 1971.
4. Гинзбург А.С. Инфракрасная техника в пищевой промышленности. М., 1966.
5. Поляк Г.Л. Теория лучистого теплообмена. М., 1939.

*Поступила 02.04.2001*

### Summary

The prospectiveness of the use of infrared radiation of pipe electric heaters for hardening of glass-plastics has been shown. Experimentally selected modes provide high physical and mechanical properties of the materials and substantially intensify the process of their manufacturing.

---