

А.И. Дикусар*, О.О. Редкозубова*, С.П. Ющенко*, Л.Б. Криксунов**, Д. Харрис**

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРООБРАБОТКИ ПРИ НАЛИЧИИ ИЗОЛИРУЮЩИХ МАСОК НА АНОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ: РОЛЬ ГИДРОДИНАМИКИ И ИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

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

***VMC Ind. Inc.
30 Kellogg Road, Cortland, NY 13045 (USA)*

Использование электрохимической микрообработки (ЭХМО) как альтернативы химической (ХМО) позволяет: осуществлять процесс со скоростями, существенно более высокими, чем при ХМО; расширить возможности управления процессом и его автоматизации посредством регулирования токовой нагрузки или потенциала электрода; значительно снизить нагрузку на окружающую среду [1]. В настоящее время имеются примеры успешного применения ЭХМО в технологии микрообработки, в основном в электронной промышленности [1, 2].

При ЭХМО в варианте с использованием изолирующих масок очень важной проблемой является проблема локализации [1–3], от которой зависят возможности технологии. Возможности управления ею определяются знанием механизмов микрораспределения локальных скоростей анодного растворения при образовании полостей в процессе обработки. Микрораспределение локальных скоростей анодного травления связано прежде всего с закономерностями первичного распределения тока, то есть геометрией поверхности (распределением изолирующих участков, глубиной травления и т.д.). Для расчета параметров формы при ЭХМО при наличии масок в этом случае могут быть использованы подходы, основанные на применении численных методов расчета первичного распределения тока [4 – 9]. Вместе с тем в [10–12] отмечалось, что вследствие необходимости использования при ЭХМО высокоскоростного растворения определяющими для формирования формы полости травления, а следовательно, и локализации, являются условия ионного массопереноса.

В [13] показано, что при определенных условиях растворение разных участков поверхности может подчиняться различным закономерностям. Подтравливание под изоляцией, например, может определяться закономерностями первичного распределения, в то время как травление в нормальном направлении осуществляется при кинетическом или диффузионном контроле [13].

От механизма, задающего распределение локальных скоростей растворения, зависят методы управления локализацией. В условиях, при которых определяющим для распределения локальных плотностей тока является первичное распределение, одним из основных методов повышения локализации будет контроль геометрических параметров маски (толщины изоляции, угла ее наклона к обрабатываемой поверхности в месте контакта и др.) [6, 7].

При кинетическом же контроле (а также в условиях третичного распределения тока) свойства границы раздела, особенности гидродинамики и ионного массопереноса могут быть определяющими при разработке методов уменьшения подтравливания под изоляцией и увеличения локализации [14, 15].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния различных гидродинамических условий (макроскопически неоднородный вращающийся дисковый

электрод (ВДЭ) [16, 17], обтекание неподвижного дискового электрода с использованием спреера (затопленной струи) [18], неподвижный электрод в ячейке с хаотическим объемным перемешиванием электролита в режиме локальной изотропной турбулентности [20–22]) на локализацию травления при наличии масок. Основной целью работы являлось определение гидродинамических условий и режимов обработки, при которых достигается максимальная локализация электрохимического травления.

Методика эксперимента

Изучение электрохимической микрообработки проводилось на системе малоуглеродистая сталь ($\rho = 7,9 \text{ г/см}^3$) – раствор 1 М NaCl, pH = 1,0. Исследования проводились при наличии на поверхности металла макроскопической неоднородности (фоторезистивной изоляции) двух типов (рис. 1) и толщине изоляции $l' \sim 5 \text{ мкм}$.

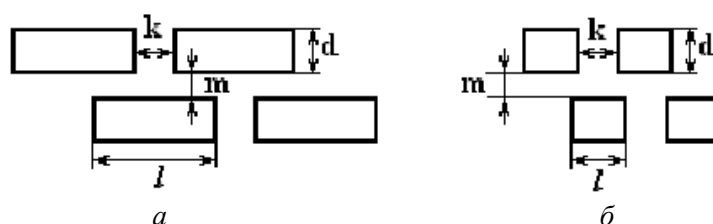


Рис. 1. Форма активных участков поверхности на образцах из малоуглеродистой стали:

$a-d = 393 \text{ мкм}, l = 753 \text{ мкм}, m = 505 \text{ мкм}, k = 214 \text{ мкм};$
 $b-d = 441 \text{ мкм}, l = 456 \text{ мкм}, m = 459 \text{ мкм}, k = 171 \text{ мкм}.$

Для исследования анодного растворения использовались три типа электродных установок с контролируемыми гидродинамическими условиями: неподвижный макроскопически неоднородный (рис. 1,а) дисковый электрод со спреерным обтеканием (рис. 2, 3); макроскопически неоднородный (рис. 1,б) ВДЭ (рис. 3); ячейка с хаотическим объемным перемешиванием (подробнее см. [22]).

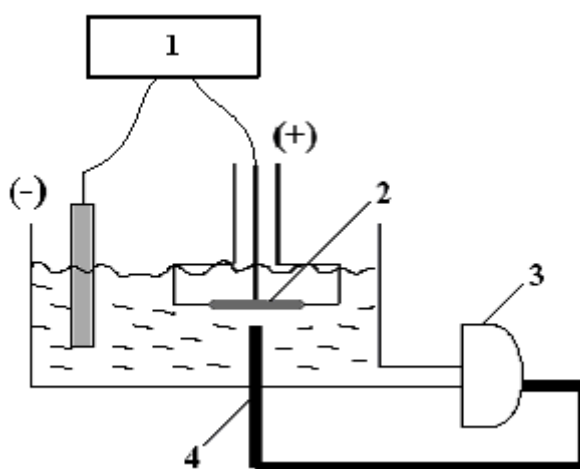


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
1 – потенциостат; 2 – образец; 3 – насос; 4 – спреер.

Электродная установка со спреерным обтеканием (внешний диаметр спреера составлял 6,5, внутренний – 5,5 мм) использовалась для увеличения скорости растворения (интенсификации процесса). Спреер фиксировался на расстоянии от поверхности электрода $\sim 5 \text{ мм}$. Электролит прокачивался через спреер с постоянной скоростью с помощью центробежного насоса (рис. 2, 3). В качестве источника тока использовались потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 при высоких токах – ТЕС 14 и ВС Б1–21.

Параметры формы (глубина, подтравливание) определялись с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Для определения величины пропущенного заряда применялся кулонометр ИРТ-1.

Растворение стали при наличии изолирующей маски в условиях спреерного обтекания осуществлялось на одиночных отверстиях (рис. 1,а, скорость потока электролита $b = 1,2 \text{ л/мин}$, при

хаотическом объемном перемешивании на серии из 16 отверстий (рис. 1,а, скорость вращения мешалки 600 об/мин) и на серии из 720 отверстий (рис. 1,б) при использовании ВДЭ со скоростью вращения $\omega = 100 \text{ с}^{-1}$ (где ω – угловая скорость вращения, $R_1 = 12 \text{ мм}$ – радиус ВДЭ), $T = 25^\circ\text{C}$ в гальваностатических условиях ($I = \text{const}$).

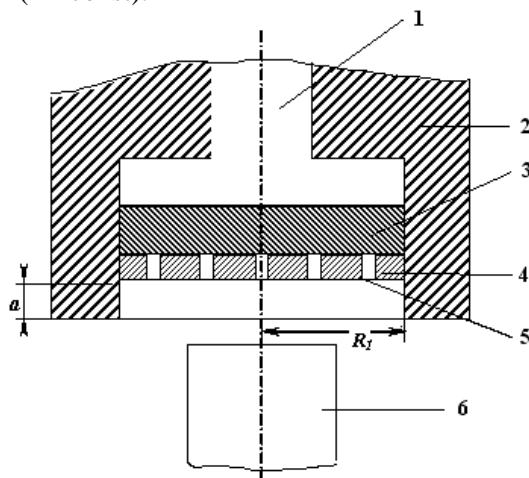


Рис. 3. Схема электрода (ВДЭ): 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая насадка; 3 – ВДЭ из сплава инвар; 4 – фоторезистивная маска; 5 – отверстия активной поверхности; R_1 – радиус ВДЭ; a – высота «буртика» насадки; 6 – спреер.

Для активации поверхности перед обработкой электроды выдерживались в растворе $\text{FeCl}_3 \sim 1$ мин. Затем образцы промывались и высушивались по той же методике и взвешивались. После обработки образцы снова промывались дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой и взвешивались для определения выхода по току (η). Затем с поверхности образцов удалялась изоляция (для этого образцы выдерживались в горячем растворе щелочи).

После удаления изоляции измерялись глубины травления h и подтравливание под изоляцией U с помощью металлографического микроскопа, определялся фактор травления. Поскольку образцы представляли собой прямоугольные отверстия (рис. 1), подтравливание под изоляцией измерялось в двух направлениях: d – в ширину, l – в длину.

Определение макро- и микрораспределения скоростей микрообработки. На ВДЭ эксперименты проводились при средних плотностях тока $i_{\text{avg}}^0 = 0,88; 3,5; 4,4$ и $5,0 \text{ А/см}^2$ (рассчитанных на видимую поверхность в начальный момент времени) или в интервале безразмерных скоростей микрообработки $i_{\text{avg}}^0/i_l = 0,2 - 1,1$ (i_l – предельные плотности тока анодного растворения; для использованных гидродинамических условий приведены в таблице, а их расчеты – в следующем разделе) при различных величинах плотностей пропущенного заряда от 167 до 583 Кл/см² (видимой поверхности). Предельные диффузионные токи соответствуют скоростям процесса, определяющимся скоростью ионного массопереноса. Изменение скорости микрообработки в вышеуказанных пределах позволяло регулировать микрораспределение скоростей обработки в полости. При $i_{\text{avg}}^0/i_l \sim 0,2$ концентрационные ограничения обычно пренебрежимо малы; при $i_{\text{avg}}^0/i_l \geq 1$ они играют определяющую роль.

Предельные анодные плотности тока в различных гидродинамических условиях

Гидродинамические условия	$i_l, \text{ А/см}^2$
ВДЭ ($\sqrt{\omega} = 10 \text{ с}^{-1/2}$)	4,4
Хаотическое объемное перемешивание (600 об/мин)	5,4
Спреерное обтекание ($b = 1,2 \text{ л/мин}$)	10,0

Специальными измерениями показано, что выход по току во всех случаях равен $\sim 100\%$, это позволяло с помощью закона Фарадея переводить измеренные величины h в скорость обработки (мкм/мин) или плотность тока (А/см²).

Макрораспределение скорости растворения определялось в виде отношения измеренных значений i_h/\bar{i}_h (i_r/\bar{i}_r), где i_h – локальная плотность тока, \bar{i}_h – среднее значение локальных плотностей тока по поверхности ВДЭ при растворении в нормальном направлении, i_r – локальная плотность тока «подтравливания», \bar{i}_r – среднее значение локальных плотностей тока «подтравливания» по поверхности ВДЭ (i_r и \bar{i}_r так же, как и подтравливание U , рассчитывались в двух направлениях: в ширину d и длину l). Неоднородность травления исследовалась по радиусу ВДЭ в виде зависимости от r_x/R_1 , где r_x – текущий радиус.

Измерения проводились при $r_x/R_1 = 0$ (центр ВДЭ); 0,075; 0,225; 0,375; 0,525; 0,675; 0,825; 0,975 на ВДЭ с размерами диска $R_1 = 12$ мм. Исследовалось изменение i_h/\bar{i}_h (i_r/\bar{i}_r) от r_x/R_1 . Поскольку значения i_h/\bar{i}_h (i_r/\bar{i}_r) изменялись не только в зависимости от r_x/R_1 , но и от i_{avg}^0/i_l (скорость микрообработки) и h (пропорциональной величине пропущенного заряда), определялись средние значения $(i_h/\bar{i}_h)_{avg}$ и $(i_r/\bar{i}_r)_{avg}$ и их зависимость от r_x/R_1 (макрораспределение). В условиях первичного распределения тока макрораспределение для дискового электрода радиуса R_1 , расположенного «заподлицо» с поверхностью изолятора, имеет вид [23]:

$$i_{(r_x)}/i_{avg} = 0,5(1 - r_x^2/R_1^2)^{-1/2}. \quad (1)$$

Вследствие конструктивных особенностей использованного в настоящем исследовании ВДЭ – электрод с изоляцией поджимался к токоподводу специальной гайкой из изолятора (рис. 3), на реальное распределение тока оказывала влияние высота изолирующего «буртика» a (см. рис. 3). В этом случае ВДЭ становился «утопленным».

ЭХМО при спреерном обтекании проводилась при плотностях тока $i_{avg}^0 = (0,5 - 20)$ А/см² или в интервале безразмерных скоростей микрообработки $i_{avg}^0/i_l = 0,05 - 2,0$ при различных величинах плотностей пропущенного заряда от 167 до 583 Кл/см² (видимой поверхности). ЭХМО в условиях хаотического перемешивания осуществлялось при $i_{avg}^0 = 1,0 - 10,5$ А/см² ($i_{avg}^0/i_l = 0,2 - 1,9$) и $Q = 210$ Кл/см².

Микрораспределение тока – распределение скоростей растворения в полости – определялось как зависимость фактора травления EF от скорости микрообработки i_{avg}^0/i_l , глубины травления h (пропорциональной величине пропущенного заряда) и геометрии r_x/R_1 . Величины EF определялись как

$$EF = \frac{h}{U}, \quad (2)$$

где h – глубина травления, U – подтравливание под изоляцией.

Результаты и их обсуждение

Расчет предельных токов диффузии анодного растворения малоуглеродистой стали в кислом хлоридном растворе. Экспериментальные результаты по изучению анодного растворения ВДЭ из железа [24] и никеля [25] в нейтральных и кислых растворах NaCl различной концентрации показали: наличие предельных токов анодного растворения, контролируемого скоростью ионного массопереноса i_l , пропорциональных $\sqrt{\omega}$; величины i_l зависят только от концентрации NaCl (линейное падение при увеличении C_{Cl^-}) и не зависят от кислотности раствора; при одинаковых значениях $\sqrt{\omega}$ зависимость i_l от C_{Cl^-} одна и та же для Fe и для Ni.

Учитывая сказанное, можно принять, что аналогичная зависимость будет иметь место и для малоуглеродистой стали в хлоридном растворе при pH = 1. Тогда очевидно, что в случае ВДЭ из стали, растворяющейся в 1М NaCl при pH = 1 i_l стали будет таким же, как в [24]:

$i_l/\sqrt{\omega} = 0,44 \frac{Ac^{1/2}}{cm^2}$, то есть при $\sqrt{\omega} = 10 \text{ с}^{-1/2}$ $i_l = 4,4 \text{ А/см}^2$ (табл. 1).

Специальными измерениями показано, что эффектами, связанными с макроскопической неоднородностью (дополнительные диффузионные потоки, обусловленные макроскопической неоднородностью, так называемый «краевой эффект», подробнее см. [17]) можно пренебречь при $\sqrt{\omega} \geq 7 \text{ с}^{-1/2}$, то есть в условиях описываемых экспериментов при $\sqrt{\omega} = 10 \text{ с}^{-1/2}$, $i_l = 4,4 \text{ А/см}^2$ и в условиях частичной фоторезистивной изоляции ВДЭ.

Критериальное уравнение, описывающее скорость массопереноса на ВДЭ имеет вид [16]:

$$Sh_d = 0,62 Re_d^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (3)$$

где $Sh_d = \frac{K_d r}{D}$ – критерий Шервуда (K_d – коэффициент массопереноса, r – радиус ВДЭ, D – коэффициент диффузии), $Re_d = \frac{\omega r^2}{\nu}$ – критерий Рейнольдса (ν – кинематическая вязкость), $Sc = \frac{\nu}{D}$ –

критерий Шмидта. Величина i_l определяет скорость массопереноса: $K = \frac{i_l}{nFC_0}$ (n – число перенесенных электронов в электрохимической реакции, F – константа Фарадея, C_0 – объемная концентрация диффундирующих частиц).

Аналогичное выражение для скорости ионного массопереноса при спреерном обтекании неподвижного дискового электрода имеет вид [19]:

$$Sh_s = 1,12 Re_s^{1/2} Sc^{1/3} (h'/d')^{-0,055}, \quad (4)$$

где $Sh_s = \frac{K_s d'}{D}$ (d' – внешний диаметр спреера), $Re_s = \frac{d' \bar{V}}{\nu}$ (\bar{V} – средняя линейная скорость истечения из спреера), h' – расстояние от конца спреера до поверхности (электрода). Согласно [19] зависимость (4) справедлива при турбулентном режиме течения при условиях: $4 \cdot 10^3 < Re < 16 \cdot 10^3$; которые соответствуют условиям проведенных экспериментов (критерий Re_s при расходе 1,2 л/мин был равен $5,5 \cdot 10^3$).

Из (3) и (4) получаем:

$$\frac{Sh_s}{Sh_d} = 1,81 \left(\frac{Re_s}{Re_d} \right)^{1/2} \left(\frac{h'}{d'} \right)^{-0,055}, \quad (5)$$

откуда следует

$$\frac{K_s^b}{K_d^{\sqrt{\omega}=10 \text{ с}^{-1/2}}} = 1,2^{n/мин} = 2,26 \quad (6)$$

(при $b = 1,2 \text{ л/мин}$, $\bar{V} = 84 \text{ см/с}$). Очевидно, что i_l для спреерного обтекания равна 10 А/см^2 (см. табл. 1).

Для ячейки с хаотическим объемным перемешиванием (неподвижный электрод в условиях локальной изотропной турбулентности) [22]:

$$Sh_m = 0,60 Re_m^{0,58} Sc^{0,26}, \quad (7)$$

где в качестве характерного линейного размера использован радиус электрода. Тогда

$$\frac{Sh_m}{Sh_d} = 0,968 Re^{0,08} Sc^{-0,07} \quad (8)$$

При скорости вращения 600 об/мин $Re_m = 250$ и $Sh_m/Sh_d = 0,93$ при Sc порядка 10^3 .

Однако экспериментально показано [22], что при относительно малых Re и малых размерах электродной поверхности наблюдается более высокая скорость массопереноса (видимо, сказывается влияние «краевого эффекта» и наличие дополнительных диффузионных потоков в радиальном

направлении; подробнее см. [17]). В этом случае (см. верхнюю кривую на рис. 2 из [22]) $Sh'_m/Sh_d = 1,7 \cdot 0,93$, (где 1,7 – коэффициент, учитывающий наличие дополнительного диффузионного потока по [22], соответствующий ему критерий Шервуда – Sh'_m). Тогда, учитывая разницу в скоростях вращения (600 и 1000 об/мин для ВДЭ), получаем $(i_l^m)_{n=600 \text{ об/мин}} = 5,4 \text{ А/см}^2$ (см. табл. 1).

Локализация при растворении ВДЭ. Имеется несколько принципиальных отличий гидродинамики и электрохимических параметров ВДЭ от двух других электродных систем. Первое заключается в том, что в условиях ВДЭ режим течения – ламинарный. Второе отличие состоит в том, что в условиях первичного распределения тока поверхность ВДЭ существенно «неравнодоступна». При отсутствии изоляции ($a = 0$, рис. 3) плотность тока в центре диска составляет половину от средней плотности тока по всей поверхности для первичного распределения [23] (уравнение (1)). В [23] настоящей работе использован ВДЭ, «частично утопленный» в изоляции [26, 27], для которого распределение тока более равномерно (кривая 1 рис. 4, [26]).

Экспериментальное исследование макрораспределения тока (на основе распределения скоростей растворения в нормальном направлении $(i_h/i_h)_{avg}$ и в области подтравливания $(i_r/i_r)_{avg}$ – линии 4 и 5 на рис. 4 соответствуют распределению плотностей тока подтравливания в ширину d и длину l (рис. 1)) показало, что макрораспределение травления близко к задаваемому первичным распределением. При этом следует отметить, что распределение плотностей тока травления в области подтравливания более равномерно, чем при растворении в нормальном направлении (рис. 4); а распределение скоростей растворения в нормальном направлении близко к определяемому первичным распределением (рис. 4). Экспериментальные данные лежат несколько выше расчетных (рис. 4), что видимо, обусловлено, особенностями расчета \bar{i}_h ; при увеличении \bar{i}_h (например, при использовании в качестве \bar{i}_h значения, равного расчетному среднему для первичного распределения тока, то есть $\bar{i}_h = (i_h)_{r_x/R_1=0,75}$) экспериментальные точки практически совпадают с расчетными для первичного распределения.

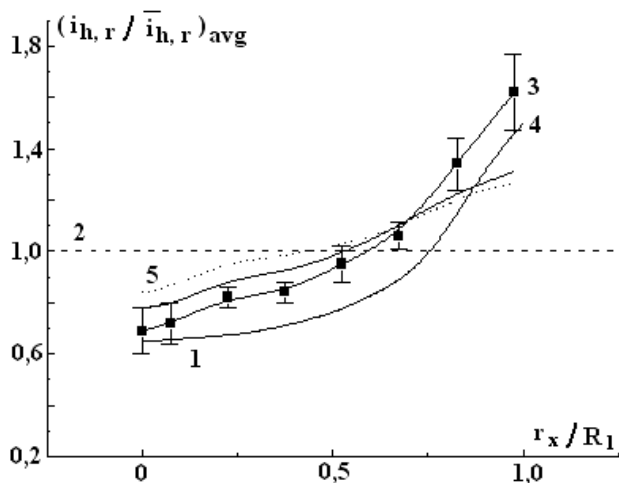


Рис. 4. Макрораспределение плотности тока на макроскопически однородном ВДЭ при первичном (1 – «утопленный») и третичном (однородном) (2) распределении тока и экспериментальное макрораспределение плотностей тока (3 – $(i_h/i_h)_{avg}$; 4, 5 – $(i_r/i_r)_{avg}$) на поверхности макроскопически неоднородного ВДЭ ($\sqrt{\omega} = 10,2 \text{ с}^{-1/2}$) из малоуглеродистой стали при $i_{avg}^0/i_l = 0,2 - 1,1$ и $R_1 = 12 \text{ мм}$.

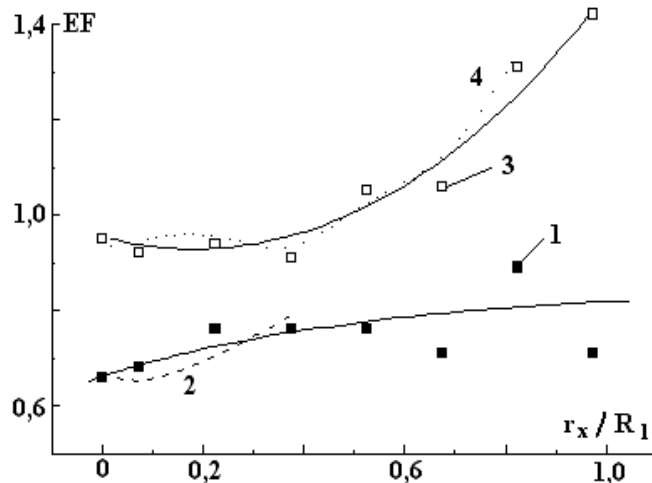


Рис. 5. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3$; $EF^l - 2, 4$) от расстояния от центра диска и плотности тока при растворении ВДЭ из малоуглеродистой стали в 1М NaCl pH = 1,0 ($R_1 = 12 \text{ мм}$, $Q = 333 \text{ Кл/см}^2$): 1, 2 – $i_{avg}^0/i_l = 0,2$; 3, 4 – $i_{avg}^0/i_l = 1,1$.

Неравномерность макрораспределения приводит к различным показателям локализации (как по радиусу ВДЭ, так и при изменении средней скорости растворения (рис. 5)).

Увеличение локализации наблюдается при увеличении как средней i_{avg}^0/i_l , так и локальной плотности тока (рис. 5). Вместе с тем значения EF очень низкие. При $i_{avg}^0/i_l = 0,2$ скорость растворения в нормальном направлении ниже скорости подтравливания. Если использовать в качестве «эталонных» для первичного распределения тока (по данным [4 – 6, 8, 9] значения $EF \approx 1,3 – 1,6$ для различной геометрии), то в случае ВДЭ они не наблюдаются даже в самых благоприятных условиях (высокие плотности тока и величины пропущенного заряда (рис. 5, 6)).

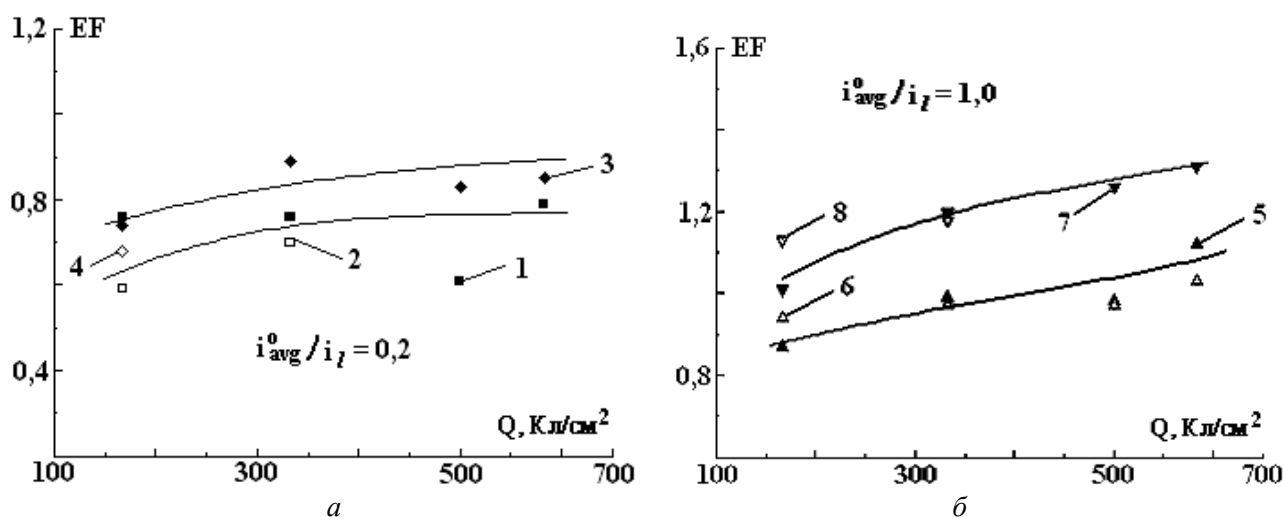


Рис. 6. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3, 5, 7$; $EF^l - 2, 4, 6, 8$) от плотности пропущенного заряда при растворении ВДЭ из малоуглеродистой стали в 1M NaCl , $\text{pH} = 1,0$ ($R_1 = 12$ мм) при $r_x/R_1 = 0,225$ (1, 2, 5, 6); 0,825 (3, 4, 7, 8): а) – $i_{avg}^0/i_l = 0,2$; б) – $i_{avg}^0/i_l = 1,0$.

Одна из специфических особенностей настоящего исследования состояла в том, что плотность активных участков поверхности относительно невысокая (~ 1 отв/мм^2) вследствие больших размеров растворяющихся участков. В [28] для более высокой плотности активных участков (~ 17 отв/мм^2) показано, что при $i_{avg}^0/i_l \sim 1 – 1,5$ наблюдаемые в условиях ВДЭ значения EF превышали расчетные для первичного распределения тока. Однако локализация в отличие от результатов, описанных в настоящей работе, уменьшалась при увеличении Q (нами наблюдается рост EF при увеличении Q , а следовательно, и глубин обработки (рис. 6). Кроме того, значения EF в самых жестких условиях не превышали $\sim 2,5$ (при увеличении h значения EF снижались до $\sim 1,5$ [28]).

Очевидно, что в случае использования ВДЭ максимальные значения EF наблюдаются при $i_{avg}^0/i_l \sim 1$, то есть при достижении анодных предельных токов (рис. 7,а, данные по EF получены при r_x/R_1 , соответствующих средней скорости растворения по поверхности диска). Однако вследствие специфических особенностей гидродинамики ВДЭ (видимо, связанных с ламинарным режимом течения), даже в этих условиях достигаются низкие показатели локализации травления, при которых скорость подтравливания превышает скорость травления в нормальном направлении. Аналогичные эффекты наблюдались в [13] для иных гидродинамических условий.

Электрохимическая микрообработка при использовании спреера. На рис. 7,а представлены зависимости EF от средней скорости обработки при спреерном обтекании турбулентным потоком электролита. Значения EF^d и EF^l соответствуют показателям травления, рассчитанным по (2) с использованием (как и в случае ВДЭ) подтравливания в направлениях d и l соответственно (рис. 1).

Сравнение с результатами, полученными для ВДЭ, показывает, что максимальная локализация наблюдается при $i_{avg}^0/i_l \sim 1$ и в тех и других гидродинамических условиях; локализация при спреерной обработке существенно выше, чем в условиях ВДЭ; при спреерном обтекании и контроле скорости реакции скоростью ионного массопереноса наблюдаемая локализация обработки значи-

тельно выше, чем задаваемая первичным распределением тока ($EF \sim 3$) (рис. 7,а). Увеличение глубины обработки (величин пропущенного заряда) лишь незначительно снижает показатели локализации (рис. 8). При низких скоростях обработки EF не изменяется с глубиной травления, находясь в пределах значений ~ 1 , что свидетельствует о контроле процесса локализации в основном первичным распределением тока (рис. 8).

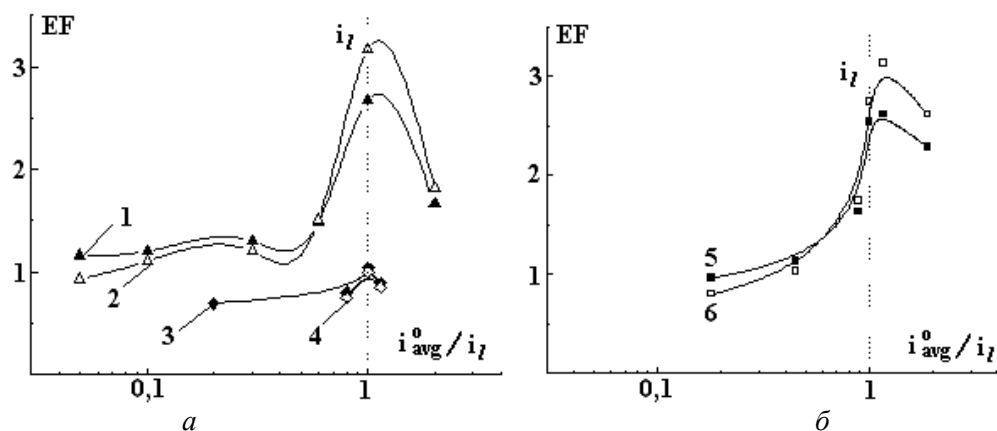


Рис. 7. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3, 5$; $EF^l - 2, 4, 6$) от плотности тока и гидродинамики системы при растворении образцов из малоуглеродистой стали в $1M NaCl$, $pH = 1,0$ при $Q = 210 \text{ Кл/см}^2$: 1, 2 – при спреерном обтекании; 3, 4 – при ВДЭ ($R_l = 12 \text{ мм}$); 5, 6 – при хаотическом объемном перемешивании.

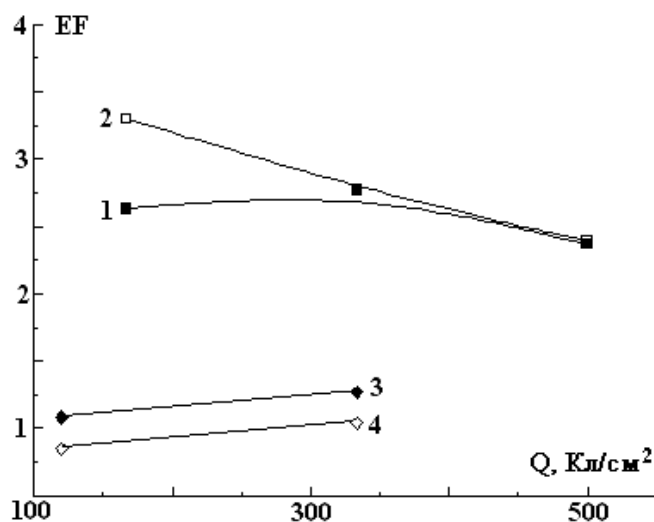


Рис. 8. Зависимость EF ($EF^d - 1, 3$; $EF^l - 2, 4$) от плотности пропущенного заряда при растворении образцов из малоуглеродистой стали в $1M NaCl$, $pH = 1,0$ в условиях спреерного обтекания при $i_{avg}^0/i_l = 1,0$ (1, 2); $i_{avg}^0/i_l = 0,05$ (3, 4).

Локализация микрообработки в ячейке с хаотическим объемным перемешиванием электролита. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 7,б, свидетельствуют, что и в этом случае максимальная локализация достигается при значениях плотностей тока, близких к анодной предельной, то есть при $i_{avg}^0/i_l \sim 1$. Следует, однако, отметить, что в данном случае максимум EF наблюдается при несколько большей плотности тока по сравнению с рассчитанной. Средняя плотность тока, при которой наблюдалось максимальное значение EF ($6,5 \text{ А/см}^2$), на 20% выше расчетной ($5,4 \text{ А/см}^2$). Однако, учитывая оценочный характер расчета скорости массопереноса в этих гидродинамических условиях (подробнее см. [22]), а также тот факт, что в этой области плотностей тока значения EF близки (рис. 7,б), ранее сделанный вывод может быть распространен и на данные гидродинамические условия.

Результаты, представленные на рис. 7 (для спреерного обтекания и для ячейки с хаотическим перемешиванием), получены для одной и той же геометрии маски (рис. 1,а); при равных величинах пропущенного заряда и для них характерны одни и те же особенности. Величины EF в областях

низких и высоких скоростей обработки практически равны для различных гидродинамических условий. Значения $EF^d > EF^l$ при низких скоростях травления, а при высоких $EF^d < EF^l$ (рис. 7).

Учитывая особенности использованной геометрии ($k \ll m$ (рис. 1,а)), именно показатели EF^l являются критическими при микрообработке. И именно EF^l являются максимальными в условиях турбулентного режима течения при контроле скорости реакции скоростью ионного массопереноса.

Очевидно, что контроль скорости электрохимической реакции скоростью ионного массопереноса является необходимым, но не достаточным условием повышенной локализации микрообработки при наличии масок. Для высокой локализации необходимы и соответствующие гидродинамические условия (реализуемые, в частности, в двух из трех использованных электродных систем).

Видимо, необходимым и достаточным условием является наличие замкнутых турбулентных вихрей в области подтравливания [10 – 12], которые затрудняют вынос из нее продуктов растворения. Вследствие этого наблюдается перераспределение плотностей тока растворения в сторону увеличения травления в нормальном направлении. Именно в этих условиях целесообразно применение импульсных методов анодно-катодной обработки, обеспечивающих еще большее повышение локализации [15].

Заключение

Исследование влияния различных в гидродинамическом отношении электродных систем на показатели локализации электрохимической микрообработки при наличии тонкой фоторезистивной маски (макроскопически неоднородный вращающийся дисковый электрод, спреерное обтекание, электрод в ячейке с хаотическим перемешиванием электролита) показали, что во всех трех случаях максимальная локализация травления для данных гидродинамических условий достигается при контроле скорости растворения скоростью ионного массопереноса (при достижении анодных предельных токов).

Сравнение различных гидродинамических условий показало, что только при турбулентном обтекании и наличии в области подтравливания замкнутых турбулентных вихрей (спреерное обтекание турбулентным потоком, локальная изотропная турбулентность в ячейке с хаотическим перемешиванием электролита), контроль скорости электрохимической реакции скоростью ионного массопереноса обеспечивает повышение локализации по сравнению с определяемой геометрией маски (первичным распределением тока).

На примере вращающегося дискового электрода установлено, что независимо от вида микрораспределения скоростей растворения в полости (первичное распределение, распределение скоростей ионного массопереноса) макрораспределение описывается законами первичного распределения, что позволяет распространить выводы, сделанные ранее в [28], на процессы, протекающие при электрохимической микрообработке с более низкой плотностью активной поверхности по сравнению с описанными в [28].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Datta M., Romankiw L.T.* Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in the Electronics Industry // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. N 6. P. 285C.
2. *Datta M.* Microfabrication by Electrochemical Metal Removing // IBM Journal of Research and Development. 1998. V. 42. N 5.
3. *West A.C., Matlosz M., Landolt D.* Normalized and Average Current Distributions on Unevenly Spaced Patterns // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 3. P. 728.
4. *West A.C., Madore Ch., Matlosz M., Landolt D.* Shape Changes during Through-Mask Electrochemical Micromachining of Thin Metal Films // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. N 2. P. 499.
5. *Kwon G.-J., Sun H.-Y., Sohn H.-J.* Wall Profile Developments in Through-Mask Electrochemical Micromachining of Invar Alloy Films // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 9. P. 3016.
6. *Shenoy R.V., Datta M., Romankiw L.T.* Investigation of Island Formation during Through-Mask Electrochemical Micromachining // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 7. P. 2305.
7. *Shenoy R.V., Datta M.* Effects of Mask Wall Angle on Shape Evolution during Through-Mask Electrochemical Micromachining // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 2. P. 544.
8. *Дикусар А.И., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П.* Моделирование эволюции формы полости в тонком слое металла при ЭХМО частично изолированной анодной поверхности // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 6. С. 724.
9. *Дикусар А.И., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П.* Экспериментальное исследование эволюции формы полости в тонком слое меди при ЭХМО частично изолированной анодной поверхности в нитратных

- растворах // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 6. С. 730.
10. *Alkire R., Deligianni H.* The Role of Mass Transport on Anisotropic Electrochemical Pattern Etching // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. N 5. P. 1093.
 11. *Alkire R., Deligianni H., Ju J.-B.* Effect of Fluid Flow on Convective Transport in Small Cavities // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. N 3. P. 818.
 12. *Georgiadou M., Mohr R., Alkire R.C.* Local Mass-Transport in Two-Dimensional Cavities in Laminar Shear Flow // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. N 8. P. 3021.
 13. *Дукусар А.И., Мустяцэ А.Н.* Электрохимическое формообразование в условиях частичной изоляции анодной поверхности. Скорость растворения в области границы с изоляцией // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 483.
 14. *Papapanayioto U., Deligianni H., Alkire R.C.* Effect of Benzotriazole on the Anisotropic Electrolytic Etching of Copper // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. N 9. P. 3016.
 15. *Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П., Дукусар 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.
 16. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М., 1972.
 17. *Филиновский В.Ю.* Предельный диффузионный ток на макроскопически неоднородный электрод // Итоги науки и техники. Электрохимия. М., 1989. Т. 29. С. 3.
 18. *Давыдов А.Д.* Высокоскоростное катодное и анодное электрохимическое формообразование // Итоги науки и техники. Электрохимия. М., 1989. Т. 29. С.38.
 19. *Chin D.-T., Chandran R.R.* Mass Transfer to an Impinging Jet Electrode // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. N 9. P. 1904.
 20. *Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н.* Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М., 1990.
 21. *Бардин М.Б., Дукусар А.И., Кишиневский М.Х.* Исследование массопереноса при турбулентном режиме течения к стационарному дисковому электроду в сосуде с механическим перемешиванием // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 2. С. 212.
 22. *Дукусар А.И., Мустяцэ А.Н., Ющенко С.П.* Термокинетическая неустойчивость поверхностных покрывающих слоев при высокоскоростном анодном растворении, контролируемом ионным массопереносом // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 2. С. 163.
 23. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М., 1977.
 24. *Кио Н.С., Landolt D.* Rotating Disk Electrode Study of Anodic Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media // Electrochim. Acta. 1975. V. 20. N 5. P. 393.
 25. *Давыдов А.Д., Кабанов Б.Н., Кащеев В.Д., Мирзоев Р.А., Ненашев В.А.* Анодное растворение никеля в перемешиваемых растворах хлоридов применительно к размерной электрохимической обработке // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 4. С. 139.
 26. *West A.C., Newman J.* Current Distributions on Recessed Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 6. P. 1620.
 27. *Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D.* Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Rotating Disk Electrode // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 10. P. 2947.
 28. *Дукусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д.* Микро- и макрораспределение тока и скоростей анодного растворения в условиях электрохимической микрообработки при наличии искусственной изоляции (масок) // Современная электротехнология в машиностроении. Сб. трудов международной научно-технической конференции. Тула, 2002. С. 94.

Поступила 05.08.2002

Summary

On a basis of results obtained from experimental investigation of distribution of local rates during electrochemical micromachining in presence of photoresist masks under various hydrodynamic conditions (macroscopically non-uniform rotating disk electrode, sprayer, electrode in the cell with chaotic electrolyte mixing) we demonstrated in all three cases under these hydrodynamic conditions maximum localization is reached when the rate of ionic mass-transfer controls the rate of dissolution (when anodic limiting current are achieved). In presence of closed turbulent vortices in the area of undercutting and turbulent flowing round the etch localization increases in comparison with localization provided by geometric parameters of mask (primary current distribution). These conditions (the control of electrochemical reaction by the rate of ionic mass-transfer, the presence of closed turbulent vortices in the area of undercutting) are necessary to develop methods to increase localization by pulse anodic-cathodic machining.

Е.К. Севидова, И.И. Степанова

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ ПО ЗАЩИТНЫМ СВОЙСТВАМ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина*

Введение

Целесообразность защиты медицинских имплантатов из титана и титановых сплавов различными покрытиями для улучшения их функционально-эксплуатационных свойств, в том числе биосовместимости, коррозионной стойкости, износостойкости, прочности подтверждена исследованиями и не вызывает сомнений. Для этих целей исследователями предлагается широкий спектр материалов – чистые металлы (ниобий, тантал [1]), нитриды и карбонитриды [2], алмазоподобные углеродные [3], керамические [4] и оксидные пленки [5].

К сожалению, практическая реализация большинства из перечисленных разработок ограничена технологическими трудностями нанесения функционально-защитных покрытий с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками на сложные поверхности изделий остеосинтеза и имплантатов. Как правило, для их формирования требуется специальное вакуумно-плазменное оборудование.

Наиболее приемлем для реального воплощения вариант с оксидными пленками и прежде всего благодаря простоте их формирования – химический или электрохимический. Согласно [6] оксидные пленки улучшают биосовместимость изделий за счет снижения химической активности и уменьшения значений поверхностной энергии. И хотя такие пленки не отличаются высокой износостойкостью и твердостью их применение вполне оправдано на изделиях, не подвергающихся трению, например, на каркасах протезов сердечных клапанов или черепных пластин. При этом лучшие показатели биосовместимости отмечаются у анодно-оксидированных изделий [5].

В связи с развитием вакуумно-плазменных технологий представляется еще одна возможность получения оксидных слоев титана на имплантационных материалах. По сравнению с электрохимическим способом физические методы, в частности КИБ (конденсация в условиях ионной бомбардировки поверхности), реализуемая на установках типа «Булат», имеет ряд преимуществ. Во-первых, оксидные слои титана можно сформировать практически на любом виде биоинженерного материала, а не только на титане и титановых сплавах. В то же время известно, что при электрохимическом оксидировании наиболее плотные защитные пленки образуются на чистом титане. Легирование титана Al, V, Fe ухудшает структуру пленок, увеличивает ее дефектность в местах включения компонентов [7].

Защитные свойства вакуумно-плазменных оксидных пленок растут с толщиной, поскольку связаны с эффектом перекрытия регулярной пористости между осаждающимися микрочастицами оксидов Ti_xO_y . Толщина оксидного слоя ограничивается возникающими внутренними напряжениями в оксиде, отрицательно влияющими на адгезионную прочность с основным материалом, что может привести к растрескиванию и отслаиванию внешних слоев. В анодированных слоях титана защитные свойства, как правило, обеспечивает относительно тонкий барьерный слой, основной же слой увеличивает свою дефектность по мере роста толщины.

Существенным преимуществом вакуумно-плазменной технологии оксидирования является экологическая чистота процесса, что исключает включение в оксидные слои посторонних ионов-анионов минеральных кислот, в которых традиционно осуществляются процессы анодирования.

В процессе длительной эксплуатации чужеродные анионы, попадая в организм человека, могут вызывать патологические реакции и ухудшать показатели биосовместимости.

К недостаткам физических методов формирования оксидных слоев можно отнести необходимость наличия дорогостоящего специализированного оборудования.

В рамках настоящей работы были проведены сравнительные испытания защитных свойств оксидных слоев на титановых биоинженерных материалах, сформированных электрохимическим и физическим методами. В качестве титановых материалов использовали ВТ1-0 и ОТ4-1.

Методика исследования

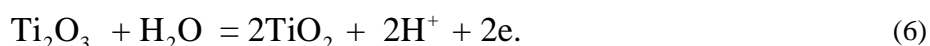
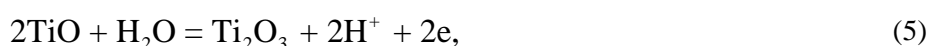
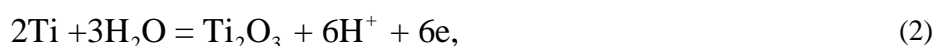
Вакуумно-плазменное покрытие (ВПП) получали на установке «Булат-6Т» по КИБовской схеме – ионным распылением титана в атмосфере кислорода при давлении $1,25 \cdot 10^{-1}$ Па. Время напыления – 400 с. Толщина защитного слоя, оцененная визуально по интерференционной окраске, составляла ~ 0,2 мкм. Для улучшения адгезионной связи между оксидом и материалом основы наносили промежуточный слой титана.

Электрохимическое окисление титановых сплавов проводили в 10% растворе серной кислоты с добавкой лимонной кислоты. Согласно проведенным ранее исследованиям [8], этот электролит при оптимальных режимах анодирования и проведении дополнительной операции «подформовка» с последующим кипячением изделий в дистиллированной воде обеспечивает получение анодных оксидных пленок (АОП) толщиной 0,1 мкм, характеризующихся высокой защитной способностью.

Оценку коррозионно-защитных свойств оксидных слоев проводили с помощью электрохимических методов. В качестве критериев использовали значения потенциалов коррозии $E_{кор}$ и характеристики анодных поляризационных кривых $i-E$, полученных в физиологическом растворе (0,9 % NaCl) при температуре $(37+2)^{\circ}\text{C}$. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью подачи потенциала 1 мВ/с на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1. Значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Обсуждение результатов

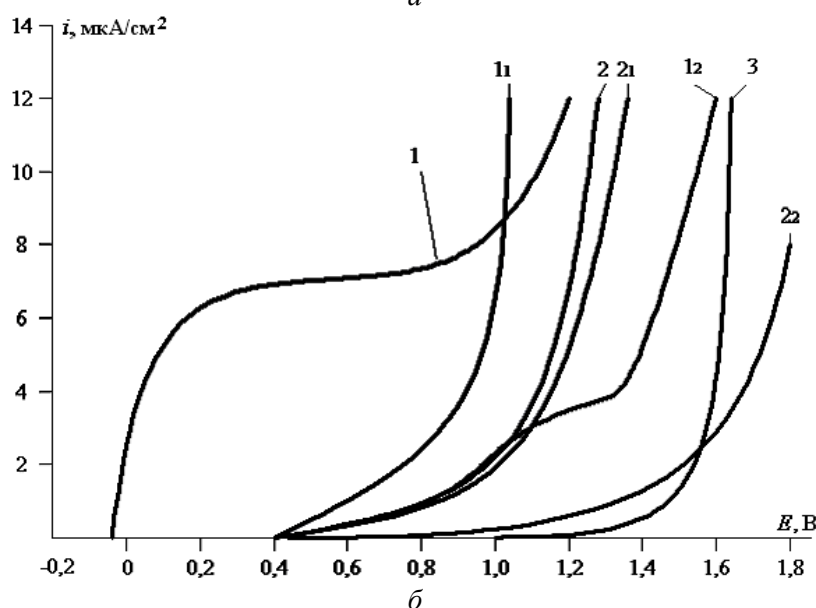
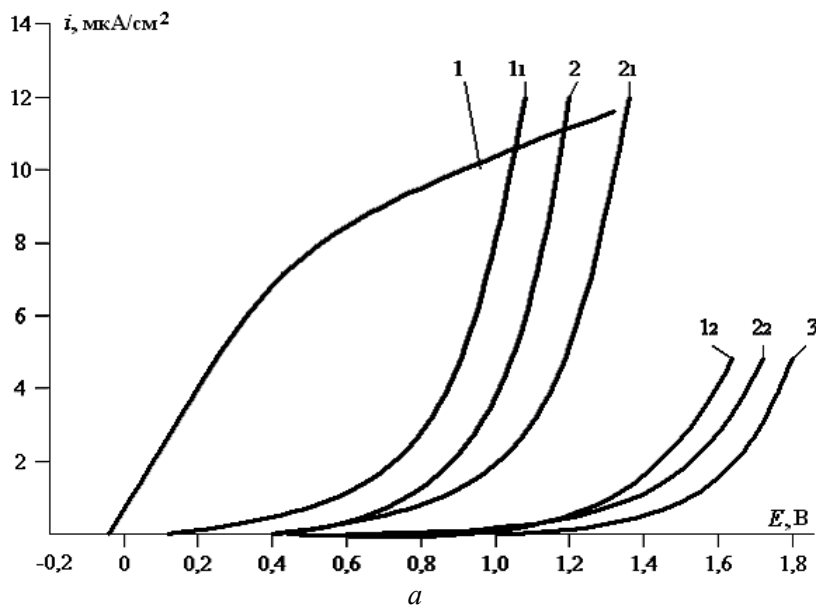
При анодной поляризации исходных титановых сплавов были получены классические кривые, типичные для металлов, склонных к пассивации [7], с характерными участками активно-пассивного растворения. Первичные подъемы на кривых начинаются непосредственно от потенциалов коррозии, установившихся в течение 30 минут после погружения в раствор. Скорее всего, это связано с процессами окислообразования по реакциям (1)–(4), равновесные потенциалы которых намного отрицательнее установившихся потенциалов коррозии, поскольку растворение основного компонента сплава титана в виде активных ионов Ti^{+2} и Ti^{3+} маловероятно. Кроме того, возможно также протекание реакций доокисления естественно образованных на воздухе и в растворе окислов (5), (6)



Выдержка сплавов в физиологическом растворе в течение суток приводит к облагораживанию потенциалов коррозии на 80–100 мВ и изменению характера поляризационных кривых, что связано с процессами самопассивации их поверхности. Как и следовало ожидать, на ВТ1-0 (см. рисунок, а), данные явления выражены в большей степени, так как на них образуются более плотные защитные оксидные слои из-за отсутствия легирующих компонентов. Это подтверждается также медицинским опытом – коррозии в организме человека в первую очередь подвергаются изделия из сплавов титана, уступая по коррозионной стойкости изделиям из титана и малолегированных сплавов.

Более кардинальное влияние на электрохимическое поведение имплантационных материалов оказывают оксидные слои, предварительно сформированные (кривые 2–3). Оба метода оксидирования обеспечивают снижение электрохимической активности систем с покрытием по отношению к исходным материалам, но эффективность их защитного действия различна.

На образцах с ВПП анодные процессы активируются практически от значений стационарных потенциалов коррозии, которые на 200–300 мВ положительнее аналогичных показателей для материалов подложки. Очевидно, эти процессы связаны с окислением титана, присутствующего в виде капельной фазы непосредственно в субстанции покрытия или в его порах как материал подслоя. Кроме того следует учесть, что при вакуумно-плазменном осаждении оксидов не исключено образование нестехиометрических соединений Ti_xO_y , в том числе и оксидов титана низшего порядка, которые будут доокисляться в процессе анодной поляризации по реакциям (5)–(6). Поэтому для образцов с ВПП, как и для исходных материалов, наблюдалась зависимость характеристик поляризационных кривых от времени выдержки в физиологическом растворе, связанная с явлениями самопроизвольного окисления.



Анодные поляризационные кривые имплантационных материалов на основе VT1-0 (а) и OT4-1 (б) в физиологическом растворе: 1, 1₁, 1₂ – материал основы, 2, 2₁, 2₂ – основа + ВПП, 3 – основа + АОП, 1, 2, 3 – вновь установленные, 1₁, 2₁ – после суточной выдержки в растворе, 1₂, 2₂ – после 50 суток выдержки.

Анодное поведение систем с ВПП практически не зависит от типа подложек и в основном определяется составом (стехиометрией структуры) защитного покрытия. Следует отметить, что защитная способность оксидных слоев, полученных за счет самопассивации, ограничена – даже после 50-суточной выдержки в физиологическом растворе анодная активация материалов и конструкций с покрытием ВПП начинается в одной и той же области потенциалов – 0,4–0,45 В.

В отличие от оксидных слоев, сформированных по вакуумно-плазменной технологии, АОП

полученные в сернокислотном электролите [8] в оптимальном режиме, обеспечивают титановым материалам электрохимическую инертность вплоть до потенциалов выделения кислорода. Это свидетельствует об образовании оксидов преимущественно стехиометрического состава с высокой степенью сплошности покрытия.

Для образцов с АОП были зафиксированы самые высокие значения потенциалов $E_{кор.} - 0,62$ В, которые практически не изменялись при различном времени выдержки в физиологическом растворе, что в свою очередь подтверждает высокую термодинамическую стойкость окисленных материалов.

При высоких анодных потенциалах (более 1,5 В) в области активного выделения кислорода (кривые 3, рисунка, *a* и *b*) наблюдаются различия в кинетике процесса анодированных образцов из ВТ1-0 и сплава ОТ4-1. В первом случае поляризуемость выше, что объясняется более совершенной структурой защитных покрытий на ВТ1-0. Однако в реальных условиях эксплуатации – в организме человека – достижение таких значений потенциалов маловероятно, поэтому обе конструкции можно считать электрохимически инертными и коррозионностойкими.

Заключение

Из приведенных результатов следует, что на рассмотренных типах имплантационных титановых материалов и режимов формирования анодные оксидные пассивирующие слои характеризуются более высокими защитными свойствами и обеспечивают изделиям большую область электрохимической инертности по сравнению с вакуумно-плазменными оксидными покрытиями. Преимущество обеспечивается за счет стехиометрического состава и упорядоченной структуры оксида титана, которым отличается электрохимический метод его получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gunsel R., Mandl S., Richter E., Chi P.* Противокоррозионная защита титана осаждением тонких пленок ниобия // Corrosion protection of titanium by deposition of niobium thin films // Surface and Coat Technol. 1999. 119, Sep. P. 1107–1110.
2. *Krupa D., Baczkiewicz L., Lezirska E. and other.* Влияние имплантации ионов азота на коррозионную стойкость титанового сплава ОТ4-4-0 в 0,9% растворе NaCl. Effekt of nitrogen ion implantation on the corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy in 0,9% NaCl environment // Surface and Coat Technol. 1999. 119. N 1. P. 86–91.
3. *Mitura S.* Medical Aspect and NCD Application. Prot. 4-th International symposium on Diamond Films and Related Materials. Kharkov, Ukrain, 20-22 Sep., 1999. P. 355–364.
4. *Hubber R.* Повышение твердости и коррозионной стойкости хирургических имплантатов путем формирования на их поверхности тонких керамических пленок. Hardness and corrosion protection enhancement behavior of surgical implant treated with ceramic thin films // Surface and Coat Technol. 1999. 119. Sep. P. 1111–1115.
5. *Jorgenson D.S., Centeno I.A., Mager M.H., Topper M.I.* Биологическая реакция на пассивное растворение титановых черепных микропластин. Biologic response to passive dissolution of titanium craniofacial microplates // Biomaterials. 1999. 20, N 7. P. 675–682.
6. *Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig F., Textor M., Spencer N.D.* Характеристика титановых поверхностей, подвергнутых искровому анодированию и используемых в биомедицине. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical application. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999. 10. P. 453–457.
7. *Томашов Н.Д.* Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. М., 1985.
8. *Севидова Е.К., Степанова И.И.* Влияние режимов анодирования на электрохимическое поведение титанового сплава ОТ4-1 в физиологическом растворе // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. 6. № 3.С. 35–40.

Поступила 01.03.2002

Summary

The protective properties of the oxidic layers on titanium bioengineering materials ВТ1-0 and ОТ4-1 formed by anodizing and vacuum-plasma deposition were studied. It was established that the anodic oxide films (AOF) by the thickness of 0,05 μm provide the rather large region of electrochemical inertness of the initial materials than the vacuum-plasma films (VPF) by the thickness of 0,5 μm . An activity of the systems with VPF up to the potentials of oxygen isolation is explained by the penetration of drop-shaped phase of titanium in the substratum of coatings, by the influence of titanium sublayer in pores of the coating and by the formation of oxides of the lowest order which suffer an additional oxidation at the anode polarization.

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА¹

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

Электролитическое осаждение хрома в настоящее время является широко используемым методом увеличения коррозионной стойкости и повышения износостойкости деталей машин. Характерные свойства процесса электроосаждения хрома – его низкий выход по току и возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, приводящая к низкой рассеивающей и кроющей способностям [1].

Одним из методов, позволяющих управлять технологическими показателями хромирования, является импульсное электроосаждение [2]. Известно [3], что электроосаждение хрома из растворов хромовой кислоты с использованием импульсного тока позволяет не только интенсифицировать процесс, но и изменять структуру, а следовательно, и свойства электролитического хрома. В основе метода лежит чередование импульсов, в течение которых пропускается ток, и пауз, во время которых происходит вынос продуктов реакции и отвод тепла из зоны обработки – релаксация системы [4].

Методика эксперимента

В данной работе исследовано импульсное электроосаждение хрома на малоуглеродистой стали как метод улучшения рассеивающей способности процесса хромирования при достаточно высокой температуре ($t = 50^\circ\text{C}$). Электроосаждение хрома проводилось на образцах из стали диаметром 1,025 см. Электрохимическая ячейка содержала 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4 , то есть стандартный хромовый электролит, температура которого поддерживалась термостатированием. Электроосаждение проводилось без перемешивания. Основная количественная характеристика, измеряемая при проведении эксперимента – выход по току хрома; для чего перед и после электроосаждения образцы взвешивались, то есть определение было гравиметрическим.

Электроосаждение хрома проводилось при постоянной плотности тока ($0,1 - 1 \text{ А/см}^2$) и импульсном токе (i_{avg} изменялось в пределах $0,1 - 0,4 \text{ А/см}^2$, где i_{avg} – средняя плотность тока при использовании импульсов). Прямоугольные импульсы налагались на электрохимическую ячейку (рис. 1) в гальваностатическом режиме. Длительность импульса τ_p варьировалась от 200 мкс до 200 с.

Средняя плотность тока i_{avg} определялась как i_p/q , где i_p – плотность тока в импульсе, а q – скважность. Все эксперименты в импульсном режиме проводились при $q = 3,5$.

Общее количество пропущенного заряда составляло в одной серии опытов 826 Кл, а в другой – в два раза больше.

Результаты и их обсуждение

Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что при постоянной плотности тока выход по току увеличивается с увеличением плотности тока в исследуемой области. Скорость осаждения изменялась при этом от 0,06 до 1,85 мкм/мин.

Изучение влияния импульсного электроосаждения на выход по току при постоянной средней плотности тока i_{avg} , равной $0,2 \text{ А/см}^2$, показано на рис. 3 при величине пропущенного заряда 826 и 1652 Кл. Из полученных данных можно заключить, что скорость осаждения хрома растет с увеличением длительности импульса. При $\tau_p = 2 \text{ с}$ выход по току (и скорость электроосаждения) в несколько раз больше, чем при постоянном токе при такой же плотности тока (рис. 3).

¹Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения» 25 апреля 2002 года.

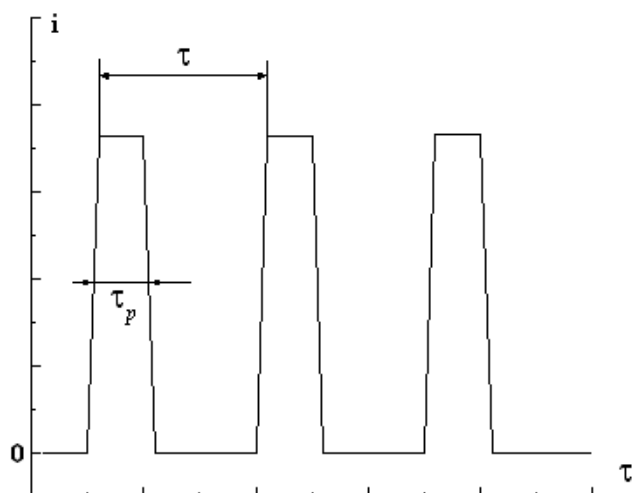


Рис. 1. Схема импульсного тока.

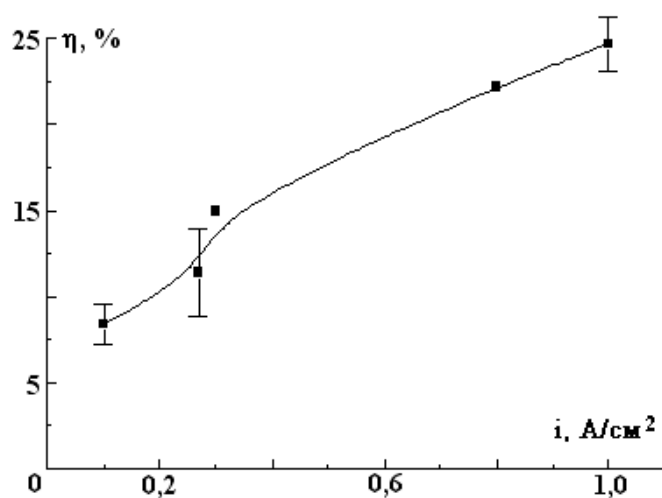


Рис. 2. Влияние плотности тока на выход по току при электроосаждении хрома при постоянном токе.

Очевидно также, что имеет место смещение максимума скорости электроосаждения в сторону больших длительностей импульса при увеличении толщины осадка (рис. 3).

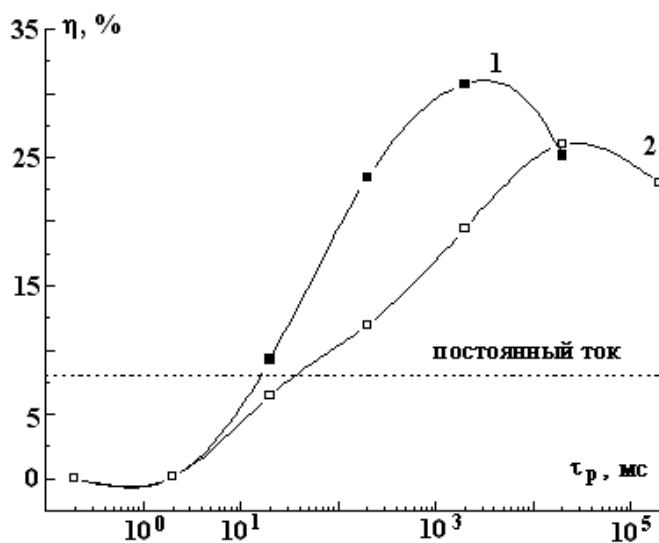


Рис. 3. Влияние длительности импульса на выход по току в условиях электроосаждения хрома при скважности $\tau/\tau_p = 3,5$ и $i_{avg} = 0,2 \text{ A/cm}^2$: 1 – 826; 2 – 1652 Кл.

При тех же длительностях импульсов и скважности, но большей средней плотности тока ($i_{avg} = 0,39 \text{ A/cm}^2$), в пределах ошибки измерения выход по току при увеличении толщины осадка практически не изменяется (рис. 4) (пунктирными линиями показан разброс измеренных значений выхода по току).

Исследование влияния средней плотности тока на выход по току при различных длительностях импульсов ($\tau_p = 20 \text{ мс} - 2 \text{ с}$) и $i_{avg} = 0,1 - 0,4 \text{ A/cm}^2$ (рис. 5) показывает, что выход по току η растет с увеличением i_{avg} в интервале длительностей импульсов $\tau_p = 20 - 200 \text{ мс}$. При $\tau_p = 2 \text{ с}$ ($q = 3,5$) и $i_{avg} = 0,2 - 0,35 \text{ A/cm}^2$ наблюдается падающая зависимость выхода по току от средней плотности тока. При переходе к более высоким плотностям тока наблюдается нестабильность результатов. Выход по току изменяется от 23 до 40 % при постоянной средней плотности тока. Очевидно, необходимо дальнейшее выяснение условий, обеспечивающих получение воспроизводимых результатов. Тем не менее, наличие падающей зависимости выхода по току от плотности тока в определенной области плотностей тока позволяет надеяться, что эти условия могут обеспечить повышение рассеивающей способности и равномерности электроосаждения.

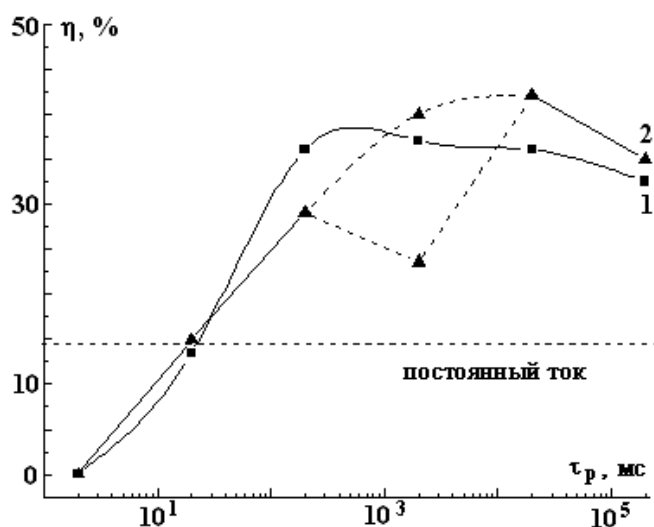


Рис. 4. Влияние длительности импульса на выход по току в условиях электроосаждения хрома при скважности $\tau/\tau_p = 3,5$ и $i_{avg} = 0,39 \text{ A/cm}^2$: 1 – 1652; 2 – 826 Кл.

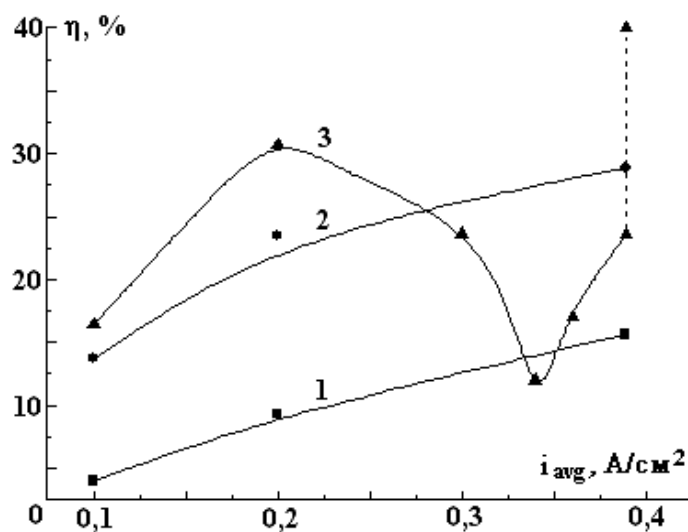


Рис. 5. Влияние средней плотности тока на выход по току при электроосаждении хрома. Пунктиром показан разброс наблюдаемых значений выхода по току при $i_{avg} = 0,39 \text{ A/cm}^2$.

1 – $\tau_p = 20 \text{ мс}$; 2 – $\tau_p = 0,2 \text{ с}$; 3 – $\tau_p = 2,0 \text{ с}$.

Заключение

Показано, что при использовании импульсного электроосаждения хрома из стандартного электролита при $t = 50^{\circ}\text{C}$ в определенной области плотностей тока наблюдается падающая зависимость выхода по току от плотности тока, что может быть использовано для повышения рассеивающей и кроющей способностей процесса хромирования. При этом выход по току и скорость осаждения превышают таковые при использовании постоянного тока. Область длительностей импульсов, в которой наблюдаются вышеописанные закономерности, составляет 0,2–20 с.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mandich N.V.* Practical Considerations in Bright and Hard Chromium Plating – Part IV // Metal Finishing. 1999. V. 97. N 9. P. 79.
2. *Chin D.T., Zhang H.* A Study of Pulse Plating of Chromium// Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 299.
3. *Аджиев Б.У., Сакмаров В.М., Соловьева З.А.* О некоторых свойствах электрохимического хрома, осажденного импульсным током // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 4. С. 580.
4. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.

Поступила 25.04.2002

Summary

We investigated plating of chromium at direct (0,1–1 A/cm²) and pulse (0,1–0,4 A/cm²) current from standard chromic electrolyte. The pulse plating was carried out at a duty cycle ~ 0,3. Duration of a pulse varied in range 200 μs – 200 s. We demonstrate that at temperature of chromium plating 50°C pulse plating allows to increase a current efficiency up to ~ 40%. We determined conditions of pulse plating, at which current efficiency falls with increasing current density. In this case better throwing and covering power of electrolyte is observed.

В.В. Морозов, А.И. Григорьев, С.О. Ширяева

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННО-КЛАСТЕРНОГО ПУЧКА В ЖИДКОСТНЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ

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

В масс-спектрометрии нелетучих и термически нестабильных органических веществ на начальной стадии формирования ионного пучка используется явление электрогидродинамического диспергирования растворов таких веществ в слабых электролитах [1–4]. Идея метода заключается в получении при электродинамическом диспергировании кластеров или малых капель раствора, содержащих порядка одной исследуемой молекулы и некоторого количества ионов и молекул растворителя, после удаления которых из кластера тем или иным способом должен остаться комплекс из иона и молекулы исследуемого вещества. Несмотря на успешное практическое использование идеи, до сих пор существуют разногласия в теоретических представлениях о физических закономерностях появления ионов и ионных кластеров в составе ионного пучка [2, 3]. В связи со сказанным представляет интерес исследование условий возникновения и формирования ионно-кластерного пучка в масс-спектрометре.

1. Будем рассматривать тип масс-спектрометра, в котором формирование ионно-кластерного пучка происходит в вакууме при низких температурах. Масс-спектрометры данного типа получили наибольшее применение при исследовании нестабильных органических веществ, структура которых разрушается при нагревании. Перед исследованием вещество растворяют в воде или другом растворителе. Полученный раствор вводят в разрядную систему масс-спектрометра через металлический капилляр, при этом раствор на торце капилляра, находящегося в разрядной системе, замерзает, так как в последней поддерживается низкая температура. На капилляр подают потенциал, и на поверхности ледышки, вследствие джоулева тепловыделения при протекании по ней электрического тока, образуется тонкий слой расплава (раствора исследуемого вещества). Поскольку раствор находится в достаточно сильном электрическом поле, на заряженной поверхности слоя жидкости возникают эмиссионные выступы, с вершин которых идет эмиссия малых сильно заряженных капель и кластеров раствора.

Естественно предположить, что в данном случае определяющую роль в формировании ионно-кластерного пучка играет эффект полевого испарения ионов и кластеров из растворов. В методе полевого испарения ионов из растворов существуют представления, согласно которым эмиссия заряженных кластеров может осуществляться как с вершин эмиссионных выступов на свободной поверхности раствора [1, 2, 7], так и с поверхности сильно заряженных капелек субмикронных размеров, в свою очередь эмиттируемых заряженной поверхностью раствора на нелинейной стадии реализации ее неустойчивости по отношению к собственному заряду [4–6, 8].

Полевое испарение ионов с вершины эмиссионного выступа может осуществляться при достаточно большой кривизне последнего. Кривизна вершины эмиссионного выступа оказывает влияние и на размеры капелек, эмиттируемых при неустойчивости, а следовательно, и на условия дальнейшей эволюции капли, которая в зависимости от ее радиуса и вязкости может распадаться либо путем эмиссии большого количества сильно заряженных весьма мелких (с радиусом $R \leq 0,1$ мкм) капелек, либо, делясь на две части сравнимых размеров [9]. Условие, при выполнении которого капля, неустойчивая по отношению к поверхностному заряду, разрывается на две части сравнимых размеров, выглядит следующим образом:

$$\mu \equiv \nu(\rho_m/R\sigma)^{1/2} \geq 1. \quad (1)$$

Здесь ν – коэффициент кинематической вязкости; R – радиус капли; ρ_m – плотность жидкости; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Условие (1) выполняется для капель микронных размеров [8, 9]. Однако в рассматриваемых нами масс-спектрометрах, в которых используется явление электрического диспергирования жидкости, капельки и кластеры, входящие в состав ионно-кластерно-капельных пучков, имеют существенно субмикронные размеры. Таким образом, можно предположить, что на начальной стадии формирования ионного пучка происходит рэлеевский распад капель, а на финальной стадии происходит интенсивное полевое испарение ионов с поверхности дочерних капелек.

2. Образование эмиссионных выступов, с которых испаряются капли микронного и субмикронного размера, идет за счет суперпозиции неустойчивых коротковолновых мод [10, 11]. В экспериментах [10] при исследовании электрического разряда в неоднородном электростатическом поле с поверхности тающей льдинки было зафиксировано образование эмиссионного выступа в виде солитона, высота которого как минимум на порядок превосходила толщину пленки. В анализируемой ситуации низкотемпературного масс-спектрометра на поверхности раствора, который вводят в разрядную систему, также следует ожидать появления эмиссионных выступов, имеющих форму солитона.

Для целей необходимого качественного анализа условий формирования ионно-кластерного пучка необходимо оценить радиус кривизны вершины солитона, так как он позволяет определить напряженность поля в окрестности полевого испарения ионов и, следовательно, оценить интенсивность этого испарения. Согласно [12], аналитическое выражение, определяющее форму солитона высотой H в слое жидкости толщины h , имеет вид:

$$y = H \cdot \sec h^2 \left[\frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{3H}{2h}} \right],$$

здесь $\delta = \zeta(x, t) = x - vt$, v – константа, имеющая размерность скорости.

Радиус кривизны вершины солитона r определяется выражением:

$$r = \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial \delta} \right)^2} / \frac{\partial^2 y}{\partial \delta^2} \right]_{\delta=0} \equiv \left(\frac{\partial^2 y}{\partial \delta^2} \right)_{\delta=0}^{-1} \equiv \frac{h^3}{3H^2}.$$

Полагая согласно данным [10] $(h/H) \sim 0,1$, несложно получить, что кривизна вершины $r \sim 10^{-2} h$. Эффективное полевое испарение кластеризованных (сольватированных) ионов имеет место при напряженности электрического поля у заряженной поверхности $E \sim 1$ В/нм [13]. Применительно к условиям масс-спектрометра при $h \approx 4$ мкм находим $r \approx 40$ нм. Это означает, что уже при значении потенциала на капилляре, подающего раствор в разрядную систему, 100 В напряженность поля у вершины эмиссионного выступа будет достигать величины $\sim 2,5$ В/нм и, следовательно, может иметь место полевое испарение голых и кластированных ионов.

3. Проведем численную оценку интенсивности полевого испарения ионов Na^+ из раствора NaCl в воде с концентрацией 10^{-3} М и степенью диссоциации молекул 0,9, принимая согласно п.2, что полевое испарение ионов идет с вершины солитона с радиусом кривизны вершины – 40 нм при напряженности электрического поля у поверхности раствора $E=2,5$ В/нм. Так как согласно [13] физический механизм полевого испарения ионов и заряженных кластеров принимается идентичным механизму полевого испарения ионов с поверхности металла, то константа скорости полевого испарения иона из раствора электролита K должна считаться по формуле, аналогичной формуле Аррениуса [14]:

$$K = (kT/h) \exp \left[- \frac{Q - (z^3 |q|^3 E)^{1/2}}{kT} \right], \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; T – абсолютная температура; q – заряд иона; z – зарядовое число; Q – энергия активации испарения иона. Полагая, что энергия активации полевого испарения иона Na^+ равна $Q_{\text{NaCl}}=2,01$ эВ, получим из (2) $K \approx 10^{10}$ с $^{-1}$.

Чтобы найти скорость полевого испарения ионов, необходимо домножить константу K на N – число недиссоциированных молекул соли, находящихся на поверхности раствора в условиях

действия сильного электрического поля: $V = K \cdot N$. Несложно найти, что для NaCl $N \sim 10$. Тогда интенсивность полевого испарения ионов Na^+ будет равна $V \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что соответствует току через эмиссионный выступ $\sim 0,01 \text{ мкА}$. Приведенная оценка груба и определяет лишь верхнюю границу возможных токов, поскольку при $N \sim 10$ на интенсивность испарения ионов будет накладываться скорость выхода за счет диффузии молекул соли из объема раствора на поверхность эмиттирующего выступа, в область высокой напряженности электрического поля ($E \geq 1 \text{ В/нм}$).

Следует отметить, что кроме процесса испарения голых и кластированных ионов с вершины эмиссионного выступа может иметь место и отрыв капель с характерным размером порядка радиуса кривизны эмиссионного выступа, несущих заряд чуть больше критического в смысле устойчивости по Рэлею [8]. Как было сказано в п.1, дальнейшая судьба таких капель определяется их вязкостью.

4. Заключение. Качественный анализ модели функционирования источника ионов в масс-спектрометре с электрогидродинамическим способом ввода анализируемого вещества при низких температурах системы позволил выделить основные физические особенности феномена эмиссии кластированных и голых ионов из растворов. Показано, что основным физическим механизмом создания ионно-кластерного пучка в масс-спектрометре является полево испарение кластированных и голых ионов. Проведена оценка величины напряженности электрического поля у вершины эмиссионного выступа, с которого происходит полево испарение ионов. Оценена интенсивность этого феномена на примере раствора соли NaCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Simons D.S., Colby B.N., Evans C.A.* Electrohydrodynamic ionization mass- spectrometry the ionization of liquid glycerol and non-volatile organic solutes // *Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc.* 1974. V. 15. № 3. P. 291–302.
2. *Золотой Н.Б., Карнов Г.В., Скурат В.Е.* О механизмах образования ионов и ионных кластеров из заряженных капель // *ЖТФ.* 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 315–323.
3. *Fenn J.B., Mann M., Chin Kai Meng.* Electrospray ionization for mass-spectrometry of large biomolekules // *Science.* 1989. V. 246. № 4926. P. 64–71.
4. *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* Физические закономерности формирования ионно-кластерно-капельного пучка в жидкостном масс-спектрометре // *ЖТФ.* 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 162–170.
5. *Григорьев А.И.* О роли полевого испарения ионов в распаде заряженной капли // *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27. Вып. 4. С. 52–56.
6. *Григорьев А.И.* О полево испарении ионов из растворов электролитов // *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
7. *Золотой Н.Б.* Масс-спектрометрия полевого испарения ионов из растворов. Определение напряженности электрического поля с целью выяснения механизма полевого испарения ионов из растворов // *ЖТФ.* 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 159–163.
8. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // *Изв. РАН. МЖГ.* 1994. № 3. С. 3–22.
9. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Закономерности рэлеевского распада заряженной капли // *ЖТФ.* 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19–28.
10. *Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryayeva S.O.* Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunderstorm activity // *J. Sci. Exploration.* 1991. V. 5. № 2. P. 163–190.
11. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Капиллярные колебания и неустойчивость по отношению к поверхностному заряду тонкой пленки вязкой жидкости на твердой подложке // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 27–31.
12. *Пелиновский Е.Н.* Волны цунами // *Нелинейные волны. Распространение и взаимодействие.* М., 1981. С. 187–202.
13. *Iribarne J.V., Thomson B.A.* On the evaporating of small ions from charged droplets // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 6. P. 2287–2294.
14. *Мюллер Э., Цонь Т.* Автоионная микроскопия. М., 1972.

Поступила 08.05.2002

Summary

The phenomenon of origin and formation of an ion-cluster beam in low temperature spectrometers is explored. Is shown, that the value of an electric field strength at vertexes of emission bulges originating in mass spectrometers on a surface of a thin layer of a solution of investigated substance, is sufficient for intensive field evaporation of a naked ions and charged clusters.

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ В ОРГАНОПЛАСТИКАХ ПРИ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКЕ

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

Применение магнитной обработки при отверждении термореактивных эпоксидных связующих приводит к изменению их пространственной структуры, упорядочению и уплотнению атомного строения внутри молекул, способствует образованию дополнительных сшивок между макромолекулами, упорядочению внутренней структуры за счет образования циклов с водородными связями [1]. Качественная оценка структурных изменений в полимерах может быть проведена методом измерения объемного электросопротивления в процессе полимеризации. Применяемая методика изложена в [2] и позволяет определить степень отверждения связующих в произвольный момент времени. Она может использоваться для выбора и оптимизации термовременных режимов как наполненных, так и ненаполненных связующих.

При экспериментальных исследованиях кинетики отверждения эпоксидного связующего ЭДТ-10 в качестве наполнителя применяли препреги органоволокон и жгутов, хаотически расположенных во внутреннем объеме измерительной ячейки. Содержание связующего составляло 35–40%. Измерение электросопротивления проводили терраомметром ЕК-6-11. Постоянное магнитное поле формировали в зазоре прямоугольных пластин из феррита бария. Напряженность магнитного поля варьировали изменением межполюсного зазора пластин. Величину напряженности поля определяли измерителем магнитной индукции Ш 1-8 в центральной части зазора между пластинами магнитов противоположной полярности. Ячейки располагали таким образом, что плоскости электродов были параллельны плоскостям пластин. Одновременно с термоотверждением в магнитном поле с фиксированными значениями напряженности 6,37; 7,96; 9,55; 14,32 кА/м осуществляли измерение электросопротивления в контрольных ячейках, расположенных вне магнитного поля.

После нагрева измерительной ячейки с наполненным или ненаполненным связующим до заданной температуры измеряли электросопротивление через определенный временной интервал, зависящий от скорости отверждения. По полученным экспериментальным данным строили графики зависимости электросопротивления R от времени отверждения t при постоянной температуре T . По известным значениям сопротивления в начальный и произвольный моменты времени R_0 и R_t соответственно определяли степень конверсии эпоксидных групп, используя соотношение

$$\alpha_t = (R_\infty - R_t) / (R_\infty - R_0),$$

где α_t – степень отверждения; R_∞ – электросопротивление отвержденного полимера.

На рис. 1 приведена зависимость логарифма электросопротивления от времени отверждения при обработке в магнитном поле напряженностью 9,55; 14,32 кА/м. Термомагнитную обработку (ТМО) осуществляли при одинаковых условиях отверждения, включающих нагрев и выдержку при температуре 353 К в течение 8 час, нагрев и выдержку при температурах 373, 393 и 413 К в течение 4 часов.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии магнитной обработки на кинетику отверждения ЭДТ-10. В начальных стадиях реакция полимеризации электросопротивления магнитообработанных образцов уменьшается по сравнению с контрольным измерением ($H=0$). В дальнейшем оно нелинейно возрастает и в конце реакции отверждения превышает электросопротивление контрольных образцов на один-два порядка.

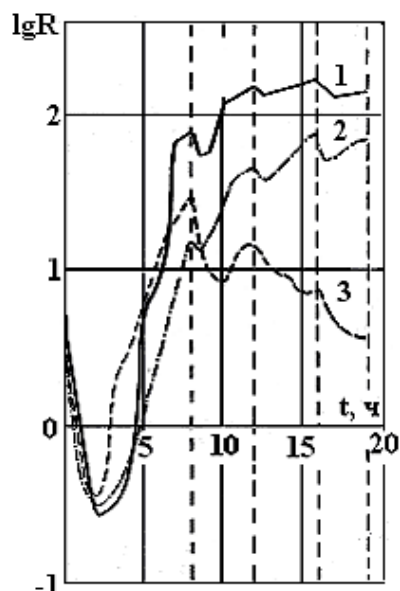


Рис. 1. Зависимость логарифма электросопротивления ЭДТ-10 от времени ТМО.
 1 – $H = 9,55$; 2 – $H = 14,32$ кА/м; 3 – $H = 0$.

Наиболее интенсивный рост электросопротивления наблюдается при температурах 353 – 373 К, что позволяет выделить указанный интервал температур как наиболее существенный с точки зрения воздействия магнитного поля на процесс формирования структуры полимера. В исследованном диапазоне магнитных полей наибольшее изменение электросопротивления наблюдается в магнитном поле напряженностью 9,55 кА/м.

Для выбора режимов отверждения при магнитной обработке изучали кинетику полимеризации ЭДТ-10 в разных температурных диапазонах с изменением времени отверждения при воздействии магнитного поля напряженностью 9,55 кА/м. Результаты измерения электросопротивления магнитообработанных и контрольных образцов приведены на рис. 2–4.

При исследовании установлена зависимость эффекта воздействия магнитного поля от времени выдержки при температурах 353, 373 К. Интенсивный рост электросопротивления при полимеризации ЭДТ-10 в магнитном поле наблюдается при температуре 353 К с выдержкой в течение интервала времени $\Delta t \geq 7$ часов и при температуре 373 К с выдержкой в течение 2–3 часа.

Уменьшение времени отверждения при указанных температурах существенно снижает эффект влияния магнитной обработки на кинетику полимеризации. При отверждении ЭДТ-10 по укороченному режиму, общепринятому в промышленности при изготовлении тонкостенных оболочек и пластин (373 К/2 час; 393 К/2 час; 433 К/2 час), заметного воздействия магнитного поля обнаружено не было. Использование удлиненных термовременных режимов при более низких конечных температурах обеспечивает достаточно полное отверждение (97,8–98,4%), что подтверждается данными по измерению степени полимеризации в конце реакции. Введение в связующее ЭДТ-10 наполнителя СВМ не влияет на характер кинетики отверждения.

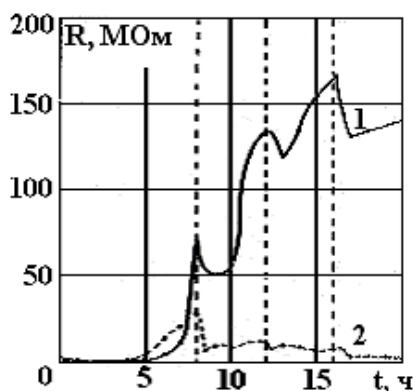


Рис. 2. Кинетика отверждения ЭДТ-10, $T = 353$ – 413 К. Здесь и на рис. 3 и 4:
 1 – отверждение в магнитном поле; 2 – контрольный образец.

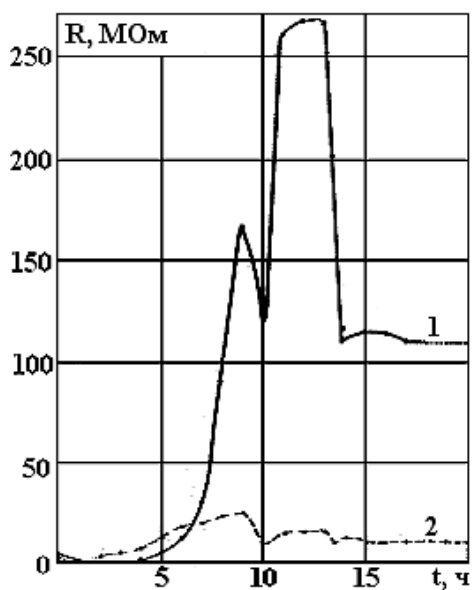


Рис. 3. Кинетика отверждения ЭДТ-10,
 $T = 353\text{--}393\text{ К}$.

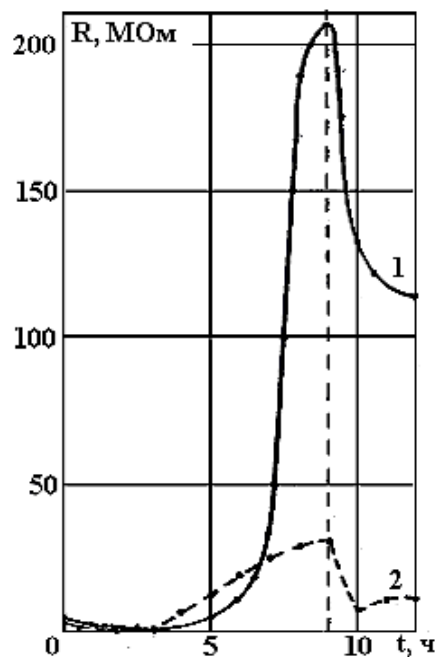


Рис. 4. Кинетика отверждения ЭДТ-10,
 $T = 353\text{--}373\text{ К}$.

Проведенные исследования позволяют отметить особенности кинетики отверждения эпоксидных полимеров в магнитном поле. Для них характерна взаимная зависимость эффективности магнитной обработки и режимов термоотверждения. Магнитное поле увеличивает дипольный момент макромолекул, усиливает их поляризацию, перемещение в пространстве для сближения противоположных зарядов на расстояния, при которых становится возможной коллективизация валентных электронов водорода, приводящая к возникновению дополнительных сшивок между макромолекулами. Магнитная обработка инициирует процесс полимеризации, при этом скорость реакции определяется величиной напряженности поля и длительностью нагрева в диапазоне температур 353–373 К. Смещение интервала стеклования в низкотемпературную область позволяет использовать режимы отверждения, исключая применение высоких температур, что является существенным фактором при назначении технологических режимов формования органопластиков в магнитном поле, обеспечивающих их упрочнение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кваша А.Н., Манько Т.А., Рябовол А.А. и др. Изменение объемного электросопротивления полимеров, отвержденных в постоянном магнитном поле // Механика композитных материалов. 1980. № 6. С. 1111–1113.
2. Манько Т.А., Кваша А.Н., Соловьев А.В. и др. Структурные исследования эпоксидных полимеров, отвержденных в постоянном магнитном поле // Механика композитных материалов. 1984. № 4. С. 589–592.

Поступила 12.04.2002

Summary

The kinetics of epoxide binding ЭДТ-10 solidification has been studied. The dependence of initiating a polymerization reaction by a magnetic field on thermoteme rates of solidification has been stated.

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПРОВОДНИКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВЕ

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

При моделировании технологических процессов, использующих электрический взрыв металлических проводников (ЭВП) для импульсной обработки металлов давлением [1], нанесения металлических покрытий [2] и др. зачастую необходимо физически правильно и количественно точно (по крайней мере с точностью эксперимента) описывать поведение термодинамической поверхности взрываемого металла в широкой области параметров. Учитывая, что точность эксперимента по измерению теплофизических параметров металла при ЭВП не превышает 10% [3], использовать дорогостоящий доступ к банкам теплофизических данных в вычислительных программах пользователя не имеет смысла, да и не всегда возможно, так как система хранения данных не всегда бывает для этого достаточно гибкой. Для проведения сквозных газодинамических расчетов и других циклических вычислений в широком интервале изменения физических условий удобно использовать широкодиапазонные уравнения состояния, осуществляющие адекватное описание свойств вещества в обширной области фазовой диаграммы, желательного аналитического вида – то есть без явного выделения границ областей твердых, жидких и газообразных фаз, чтобы избежать громоздких численных расчетов. Общепринятым подходом в этом случае является конструирование полуэмпирических моделей, в которых общий вид функциональной зависимости устанавливается на основании теоретических соображений, а для определения численных значений коэффициентов в этих зависимостях используются данные эксперимента.

Теоретически обоснованной формой уравнения состояния для умеренно сжатого газа является вириальное разложение [4]

$$\frac{PV}{NT} = 1 + \frac{N}{V} B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^3 D(T) + \dots, \quad (1)$$

где N – переменная вириального разложения; B , C , D – вириальные коэффициенты разложения, частным случаем которого является известное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (которое как раз реализует идею непрерывности газообразного и жидкого состояния). Для его получения необходимо ограничиться только вторым вириальным коэффициентом $B(T)$ и взять его в виде $B(T) = 1 - a/T$:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{RTV}. \quad (2)$$

В интерполяционной форме, перейдя к безразмерным переменным

$$p = \frac{P}{P_c}; \quad x = \frac{\rho}{\rho_c}; \quad \tau = \frac{T}{T_c}; \quad z = Z_c = \frac{P_c}{RT_c \rho_c},$$

где индексом “с” обозначены значения параметров в критической точке, уравнение Ван-дер-Ваальса можно представить в виде

$$p = \left(1 + \frac{1}{3}x + \frac{1}{9}x^2 + \dots + \frac{1}{3^n}x^n + \dots \right) \frac{x\tau}{z} - 3x^2. \quad (3)$$

Переход к приведенным значениям температуры и плотности применяется обычно при конструировании уравнений состояния для повышения устойчивости решения системы уравнений при определении подгоночных констант.

Вместо полного вириального разложения с теоретическими коэффициентами на практике обычно применяют так называемые квазивириальные уравнения – конечные многочленные разложения по степеням плотности или давления с температурными функциями произвольного вида, содержащими параметры, которые являются эмпирическими подгоночными константами. Зачастую для улучшения аппроксимационных свойств квазивириальных уравнений дополнительно к многочленной структуре вводятся трансцендентные добавки. Наиболее простую, на наш взгляд, из возможных форм подобного рода можно представить в виде

$$p = \frac{\tau x}{z} + Ax^2 e^{-Dx}. \quad (4)$$

Константы этого уравнения можно определить по условиям в критической точке:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{x_c} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right|_{x_c} = 0. \text{ Решая несложную систему уравнений и выбирая только корни, которые дают}$$

правильные знаки перед составляющими, определяющими силы отталкивания и притяжения, соответственно получим $z = 0,2929$; $A = -4,3370$; $D = 0,5858$. Как и в случае уравнения Ван-дер-Ваальса, константы являются функциями критических параметров:

$$A = \frac{z-1}{z} \exp\left(\frac{2z-1}{z-1}\right); \quad D = \frac{2z-1}{z-1}.$$

На основании результатов, приведенных в работе [5], и ряда справочных данных, нами проведен расчет фактора сжимаемости z в критической точке для более чем 50 металлов. Оказалось, что для большинства металлов это значение лежит в пределах $z = 0,284 \pm 10\%$ (исключение составляют щелочные металлы). Можно предположить, что для этих металлов выполняется принцип соответственных состояний, то есть существует такое приведенное уравнение состояния, которое в некоторой области справедливо для всей группы металлов с одинаковым значением z . Учитывая, что для предложенного нами уравнения состояния (4) $z = 0,2929$, то есть отличие от экспериментальных значений не превышает 3%, можно предположить, что оно с хорошей степенью точности работает в не очень далекой от критической точки области. Для уравнения Ван-дер-Ваальса, кстати, это значение равно $z = 0,3333$, то есть отличие от экспериментальных значений составляет 15–20%.

Размеры области, в которой локальное уравнение состояния (4) выполняется с допустимой точностью, можно попытаться определить с помощью следующих соображений. Согласно [6] имеется еще ряд соотношений, которые характеризуют фазовые переходы жидкость – пар и твердое тело – жидкость. По правилу Кларка температуры плавления различных веществ соответствуют одинаковым долям от критической температуры $T_{пл}/T_c = 0,44$. Температуры кипения жидкости при атмосферном давлении (правило Гульдберга – Гюи) $T_{кун}/T_c = 0,64$. Для металлов (проверка проведена для тех же 50 металлов) эти соотношения не выполняются: $T_{кун}/T_c$ лежит в пределах 0,3–0,4. Лишь для 5 металлов это отношение составляет 0,5–0,7. Таким образом, уже в области равновесного кипения это уравнение требует корректировки – по крайней мере, его тепловая составляющая. Для ее корректировки используем подход к построению уравнения состояния [7], позволяющий представить давление в среде p в виде суммы тепловой p_T и “холодной”, или упругой составляющих

$$p = p_T + p_x. \quad (5)$$

В рамках этого подхода для уравнения Ван-дер-Ваальса, ограничиваясь вторым членом разложения, тепловая составляющая имеет вид

$$p_T = \frac{1}{z} \tau x + b \frac{1}{z} \tau x^2. \quad (6)$$

В более общем случае можно предположить, что тепловая составляющая имеет вид

$$p_T = \frac{1}{z} \tau x + K_m \frac{1}{z} (1 - \tau) x^2, \quad (7)$$

поскольку выражения вида $(\tau-1)$, $(1-\tau)$ или $(1 - \tau^\alpha / x^\beta)$, где α и β – целые числа, более адекватно описывают поведение системы в окрестности критической точки. При этом можно показать, что замена функции $(1-\tau)$ на $(\tau-1)$ приводит лишь к изменению знака коэффициента K_m . Коэффициент пропорциональности K_m необходимо определить, исходя из соотношений, описывающих поведение системы вдали от критической точки. Для этого можно воспользоваться известным [7] соотношением

$$\frac{dP_T}{dT} = \beta_T / \chi, \quad (8)$$

позволяющим выразить зависимость тепловой компоненты от термодинамических параметров среды: β_T – коэффициент объемного теплового расширения, χ – изотермическая сжимаемость среды. Используя в качестве первого приближения уравнение (6) и соотношение (8), при $T \rightarrow T_0$, $\rho \rightarrow \rho_0$, пренебрегая членами второго порядка малости, можно получить

$$K_m = \frac{z T_c \beta_T}{P_c \chi x_0^2} - \frac{1}{x_0}. \quad (9)$$

Здесь $x_0 = \rho_0 / \rho_c$, индекс “0” относится к значениям параметров при нормальной температуре (0–20°C).

Если учесть более сложный вид зависимости

$$\frac{dP_T}{dT} = \frac{\beta_T}{\chi(1 - \beta_T)}, \quad (10)$$

предложенный в [8], то после соответствующих преобразований коэффициент K_m можно записать в виде

$$K_{m_1} = \frac{K_{m_0}}{1 + 2\beta_T T_c}, \quad (11)$$

где K_{m_0} – полученный выше (9).

Использование тепловой составляющей давления p_T в виде (7) с коэффициентом (11) позволяет косвенным образом учесть влияние фазовых переходов на изменение термодинамических параметров. Произведение $\beta_T T_c$ некоторым образом учитывает эффективное увеличение объема при изменении температуры до критической. Обозначим его как $S_c = \beta_T T_c$. Соответственное изменение объема при увеличении температуры до температуры плавления обозначим через $S_n = \beta_T T_{пл}$. Здесь можно также учесть и относительное изменение объема при плавлении (обозначим его Δ). Тогда после несложных преобразований имеем

$$K_{m_n} = \frac{K_{m_0} + S_n / x_0}{1 + 2S_c - 3S_n}. \quad (12)$$

Таким образом, термическое уравнение состояния металлов для области параметров, простирающейся от температуры плавления до окрестности критической точки, можно записать в виде

$$p = \frac{\tau x}{z} + \frac{(1-\tau)x^2}{z} \cdot \frac{K_{m_0} + S_n/x_0}{1 + 2S_c - 3S_n} + Ax^2 e^{-Dx}, \quad (13)$$

где K_{m_0} берется в виде (9).

Для проверки работоспособности уравнения (13) был построен ряд его изотерм и проведено сравнение полученных результатов для ряда металлов в интервале параметров, где имеются достаточно надежные результаты. Первым обнадеживающим результатом является то, что изотермы уравнения (13) в области температур $\tau \geq 0,4$ уже не содержат отрицательных давлений, в отличие от уравнения Ван-дер-Ваальса, у которого это наблюдается только для $\tau \geq 0,9$. Кроме того, сравнение полученных результатов с данными работы [5] для области критической точки дает хорошее совпадение, что, впрочем, не удивительно в контексте вышесказанного.

Таким образом, для проведения газодинамических расчетов, при моделировании разрушения металлических проводников в процессе электровзрыва, расчете и оценках параметров металлов в различных технологических процессах уравнение (13) можно использовать для получения информации о термических характеристиках металлов в области температур, где получение этих данных затруднено или пока вообще невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кривицкий Е.В.* Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
2. *Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Хайнацкий С.А.* К вопросу о нанесении покрытий электрическим взрывом проводников в жидкости // Электронная обработка материалов. 2000. № 2. С. 5–9.
3. *Коваль С.В., Кускова Н.И., Ткаченко С.И.* Исследование механизма электрического взрыва проводников и теплофизических характеристик жидких металлов // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 6. С. 876–879.
4. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. М., 1972.
5. *Фортон В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* Оценка параметров критической точки // Теплофизика высоких температур. 1975. Т.13. № 5. С. 1072–1080.
6. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
7. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Уравнение состояния реальных газов. М.–Л., 1948.
8. *Крячко В.М.* Вычисление “тепловой” и “холодной” компонент внутреннего и акустического давления в жидкости // Акустический журнал. 1988. Т. 34. Вып.2. С. 267–272.

Поступила 17.04.2002

Summary

In the work a simple kvazivirial equation of state for metals intended for electric, hydrodynamic and magnetohydrodynamic model of electric explosion of wires is proposed. Dependence of temperature for the elastic component of pressure is determined. It is shown, that the head component of pressure can be expressed through the known thermodynamic parameters of metals – the coefficient of volumetric thermal expansion and isothermal compressibility. The simplified approach which permits to take indirectly into account the influence of phase transients on the values of the equation coefficients. The accuracy of the proposed equation is evaluated in wide temperature range.

ВЛИЯНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ УТЕЧКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

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

Данная работа посвящена диэлектрическим барьерам в поле плоского воздушного промежутка. Барьеры исследовались с целью получения наибольшего распределенного тока с учетом стойкости к электрическому пробоям.

Введем критерий оценки для диэлектрических барьеров:

$$K = I_{\max} \cdot t \cdot U^{-1} = \frac{I \cdot t}{U} = \frac{Q}{U}, \quad (1)$$

где t и U – время и напряжение пробоя.

Представляет интерес барьер с самым высоким критерием K , то есть, который пропускал бы наибольший распределенный ток при наименьшем напряжении на промежутке и максимально возможной длительностью. Проанализировав размерность критерия, видим, что он совпадает с электрической емкостью:

$$K = \frac{Q}{U} = C.$$

Испытания барьеров проводились между двумя пластинами, где обязательно присутствовал воздушный зазор. На пластины подавалось постоянное высокое напряжение, регистрировался ток и время до пробоя при фиксированном напряжении. Оценка по выбранному критерию показала несомненное преимущество гетинакса над такими материалами, как дерево, стеклотекстолит, стекло, оргстекло, полиэтилен, фторопласт. На втором месте стояло дерево. Корреляция по относительной диэлектрической проницаемости не прослеживалась.

Эксперименты показали, что основную роль в барьерах с высоким критерием K играл начальный ток утечки. Любой малый ток через газовый промежуток состоит из дискретных импульсов различной величины с определенным частотным диапазоном. Поэтому появление малого тока утечки барьера означает появление переменной составляющей тока. Эта переменная составляющая легче проходит через барьер с высокой диэлектрической проницаемостью. Однако до тех пор, пока утечки нет и нет тока переноса через промежуток.

Если подключить последовательно с плоским промежутком с диэлектрическим барьером острый промежуток, то получим увеличение тока переноса. Можно говорить о повышении критерия K для диэлектрического барьера. На наш взгляд, это связано с появлением переменной составляющей тока по следующему механизму.

Острый и плоский промежуток можно рассматривать как два последовательных конденсатора C_0 и $C_{пл}$. Емкость второго намного больше, а электрическая прочность первого намного меньше. При включении высокого напряжения происходит заряд конденсаторов токами смещения, но возможно также наличие токов автоэлектронной эмиссии и небольших токов утечки диэлектрика. Не принимая во внимание последние, через определенное время получим два последовательно заряженных конденсатора C_1 и C_2 с напряжениями на них $U_1 \gg U_2$ и зарядами $Q_1 = C_1 U_1$ и $Q_2 = C_2 U_2$, которые равны друг другу из-за последовательного характера соединения. После пробоя C_1 потенциал среднего электрода резко изменяется, что приводит к увеличению тока смещения через C_2 . Получается автоколебательная система. В нашем случае такая система приобретает свойства дозатора тока через разрядный промежуток со свойствами инвертора напряжения (постоянное – в пульсирующее). Защита от пробоя гарантируется качеством диэлектрического барьера, а величина тока определяется его площадью и диэлектрической проницаемостью.

Такой механизм используется уже давно, например в озонаторах со стеклянным барьером.

Роль острия выполняет шероховатость электрода, отделенного газом от стекла. Интересная особенность данного промежутка в том, что на емкости C_2 (рис. 1) скапливается заряд одного знака, того же, что и на острие. Это происходит из-за того, что конденсатор C_2 практически не пропускает постоянную составляющую, а C_1 при пробое пропускает ток определенного знака. В промышленных озонаторах избыточный ток перезаряжается с частотой сети. Для озонаторов большой производительности такая низкая частота является главным ограничителем процесса.

На рис. 2 показана эквивалентная схема промежутка с утечкой: D_1 – пороговый элемент, который открывается при $U_{C_1} > U_D$, а после разрядки C_1 восстанавливает свои свойства.

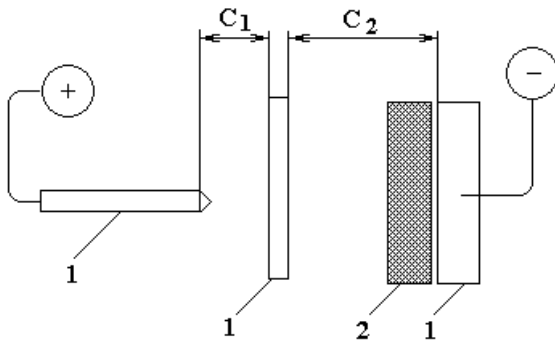


Рис. 1. Последовательно соединенные острый и барьерный промежутки.
1 – металл; 2 – диэлектрик; C_1 – емкость плоского (барьерного) промежутка.

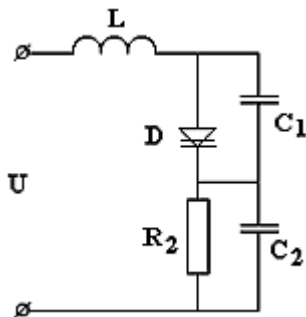


Рис. 2. Эквивалентная схема. R_2 – сопротивление утечки; D – пороговый элемент; C_1 – емкость острейного (в более общем плане воздушного) промежутка; C_2 – емкость плоского промежутка (в более общем плане барьера); L – индуктивность цепи, которая в типичном случае мала и определяется подсоединительными проводами.

Сопротивление утечки R_2 определяет производительность процесса. При $R_2 \rightarrow \infty$ C_2 заряжается довольно быстро и разряды C_1 прекращаются. Способ повышения производительности установки – увеличение частоты напряжения на электродах. Введем емкость воздушного зазора, равную сумме емкостей острейных промежутков в нашей модели:

$$C_{\Sigma_1} = \sum C_1. \quad (2)$$

Тогда ток разряда каждого острия должен уравновеситься током источника:

$$C_{\Sigma_1} \cdot U_1 \cdot f_1 = C_1 \cdot U_D \cdot f_2, \quad (3)$$

где U_1 и f_1 – напряжение и частота источника; $U_D \cdot f_2$ – напряжение и частота перекрытия воздушного промежутка.

Не эффективно с целью уменьшения частоты источника искусственно увеличивать емкость C_{Σ_1} путем подключения параллельной емкости, так как большую часть периода напряжение на воздушном промежутке будет меньше пробойного:

$$U_1 < U_D. \quad (4)$$

Поэтому для увеличения производительности надо увеличивать частоту источника до частоты перекрытий, то есть до десятков килогерц.

Другой путь – увеличение утечки. Уменьшив R_2 , пропустим ток переноса мимо емкости C_2 :

$$I_2 = C_1 f_2 \cdot U_D = \frac{U_2}{R_2} = \frac{U C_1}{R_2 (C_1 + C_2)}. \quad (5)$$

Откуда

$$R_2 = \frac{U}{U_D f_2 (C_1 + C_2)}. \quad (6)$$

С сопротивлением утечки, рассчитанным по (6), промежуток будет работать даже на постоянном напряжении. Однако переменная частота источника позволит понизить ток утечки, так как параллельно R_2 будет перезаряжаться емкость C_2 с частотой источника; таким образом общий ток переноса пополнится частью тока смещения C_2 на частоте источника f_1 :

$$i_{\Sigma} = \frac{U_2}{R_2 \left\| \frac{1}{\omega_1 C_2 \cdot \gamma} \right.} = \frac{UC_0(2\pi f_1 C_2 \cdot l_2 + \gamma)}{(C_1 + C_2) \cdot R_2 \cdot \gamma}, \quad (7)$$

где $\omega_1 = 2\pi f_1$; γ – доля тока, для которого выполняется условие (4).

Оценим частоту источника как

$$f_1 \approx \frac{1}{2\pi R_2 (C_2 + C_1)} \quad (8)$$

или с учетом (6):

$$f_1 = \frac{U_D \cdot f_2}{2\pi \cdot U} \approx \frac{f_2}{10}. \quad (9)$$

Таким образом верхняя граница частоты источника остается недостижимо высокой и может использоваться разве что для ограничения мощности, выделяемой на барьере, так как R_2 – параметр, зависимый от условий процесса. Однако в случае $R_2 \gg R_{\text{оттл.}}$ по условию (5) частота источника может иметь приемлемое для реализации значение, то есть на несколько порядков меньше f_2 . Поэтому оценка частоты источника по условию (8) может сэкономить значительную часть затрат на высоковольтный источник.

Приведенный выше анализ показал важную роль утечки диэлектрического барьера в системах с распределенным током. Это подтвердили упомянутые выше эксперименты.

В литературе проанализированы времена сохранения электрической прочности материалов с большими потерями (с высоким $\text{tg } \delta$).

Рис. 3 заимствован из [1]. Такая же качественная картина получена нами для гетинакса.

Большая проблема состоит в получении высокой производительности по пропущенному через барьер току при длительной работе, то есть увеличение емкости барьера (критерий К).

Увеличение толщины и объема барьера в целом увеличивает ток утечки и одновременно вероятность пробоя. Поэтому увеличение электрической прочности барьеров с большими потерями можно ожидать в связи с технологическими новшествами: такими, как слоистые структуры с разнородными диэлектриками и взаимным перекрытием по толщине. Большое значение имеет термостойкость таких барьеров. Однако в таких сложных барьерах следует ожидать усиления роли объемного заряда во внутренних слоях и в связи с этим увеличение роли формы питающего промежутка напряжения.

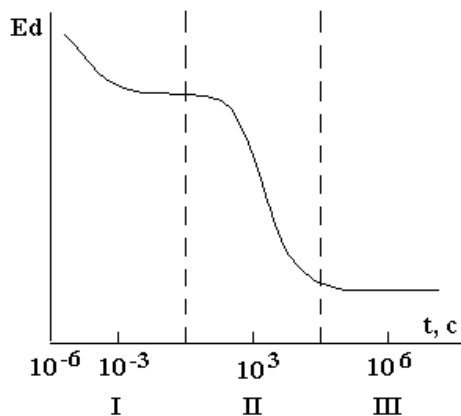


Рис. 3. Зависимость электрической прочности от времени воздействия напряжения: I – импульсные напряжения; II – периодическое напряжение; III – постоянная работа.

Выводы

1. Применена простая модель барьерного разряда.
2. Показана важность такого параметра барьера, как сопротивление утечки или потерь, который наряду с общепризнанным влиянием частоты питающего напряжения играет важную роль в эффективности систем с барьерным разрядом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Техника высоких напряжений: теоретические и практические основы применения. MANFRED BEYER и др. М., 1989.

Поступила 16.01.2002

Summary

The given activity is dedicated to dielectric barriers in a field of a flat air interval. The barriers were investigated with the purpose of obtaining the greatest distributed current with allowance for of stability to a voltage breakdown.

КАТОДНОЕ ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ И ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ РАСТВОРА

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

1. Введение

Газовый разряд, зажигаемый в системе, содержащей растворы электролитов, приводит к активации растворов, что позволяет инициировать многие окислительно-восстановительные химические процессы и добиваться существенных технологических эффектов [1].

Расширение сферы практических применений таких систем и оптимизация химических и технологических процессов требует знания механизма газового разряда с электролитными электродами, механизма и кинетики активирующего действия разряда на растворы. В случае тлеющего разряда с электролитным катодом основные активирующие эффекты вызваны бомбардировкой поверхности раствора потоком положительных ионов из зоны плазмы. Естественно, что эффективность вызываемых ионной бомбардировкой процессов ионизации и диссоциации молекул растворителя (и, возможно, растворенного вещества) зависит от природы бомбардирующих раствор ионов и их энергии. Последняя же определяется величиной катодного падения потенциала и режимом движения ионов в катодной области. С другой стороны, в соответствии с существующими представлениями о механизме тлеющего разряда низкого давления с металлическими электродами формирование катодной области и величина катодного падения потенциала однозначно связаны с кинетикой объемной ионизации молекул плазмообразующего газа электронными ударами и с величиной эффективного коэффициента эмиссии электронов из катода под действием всех активных факторов разряда и прежде всего – ионной бомбардировки [2]. Таким образом, знание катодного падения потенциала в разрядах с жидкими электролитными катодами представляет интерес с точки зрения как исследований природы разряда, так и анализа механизма и кинетики его активирующего действия на растворы.

Падение потенциала у жидкого электролитного катода тлеющего разряда измерялось в работах [3–7]. В работе [3] для условий тлеющего разряда в воздухе при давлении 50 – 250 и токе разряда 0,02 – 0,2 А с раствором водопроводной воды в качестве катода получена величина катодного падения потенциала 415 В. Измерения были сделаны методом перемещающегося зонда между анодом и поверхностью жидкого катода. В работах [4–5] катодное падение потенциала находили из результатов измерений зависимости падения напряжения на разрядном промежутке от его величины (см. табл. 1).

В табл. 2 представлены величины катодного падения потенциала при различной кислотности раствора [7].

Коэффициент эмиссии электронов из раствора H_2SO_4 (рН=14) в условиях тлеющего разряда при давлении 400 – 1100 мбар и токе 100 мА был найден в работе [7]. Оценки коэффициента эмиссии сделаны на основе предположений, что при повышенных давлениях связь между катодным падением потенциала и коэффициентом эмиссии электронов линейная и эмиссия электронов происходит благодаря отрыву электрона от атома водорода Н в газовой фазе недалеко от поверхности раствора.

В табл. 3 приведены величины коэффициентов эмиссии электронов в условиях тлеющего разряда с металлическими катодами.

Следует отметить, что экспериментальные значения катодного падения потенциала у электролитного катода, как правило, существенно превышают нормальные катодные падения в тлеющих разрядах с металлическими катодами. Но если механизм формирования катодного падения потенциала при этом одинаков, коэффициенты эмиссии электронов из растворов электролитов должны быть ниже, чем известные коэффициенты γ -эмиссии из металлов. С этой точки зрения значения коэффи-

циентов эмиссии электронов из растворов электролитов, найденные в работе [7], являются завышенными.

Таблица 1. * Катодное падение потенциала

Катод	Воздух	N ₂
Al	229	180
Cu	370	208
Pt	277	225
2н H ₂ SO ₄	435±0,5 [6]	
2н H ₂ SO ₄ +2·10 ⁻² М HCl	447±0,5 [6]	
H ₂ O (водопроводная)	415 [3]	
1% NaCl	400–500 [5]	
NH ₄ OH	390 [4]	
FeSO ₄		470 [4]
H ₂ SO ₄	515±5[7]	

* Данные для металлических катодов взяты из [2].

Таблица 2. Катодное падение потенциала при различной кислотности

Катодное падение	pH
530	1,5
570	2
695	2,7
805	4
800	6
790	7,3

Таблица 3. Коэффициенты эмиссии электронов

	He ⁺	Ne ⁺	Ar ⁺	He	K ⁺	Воздух
Mo	0,1324	0,0457			0,103	
Cu	0,3322	0,138	0,0379	0,3959	0,194	
Al	0,248	0,103	0,062		0,0653	
Pt	0,041	0,0347	0,024		0,028	
Ni	0,1324	0,0466	0,078		0,0807	
N ₂ /W					0,1004	
H ₂ SO ₄						0,0214

2. Установка и методика эксперимента

Рабочая ячейка (рис. 1) представляла собой стакан из стекла пирекс с рабочим объемом раствора 40–60 мл. Размещаемый в объеме раствора электрод (катод) 5, изготовленный из медной проволоки или нержавеющей стали, заземлялся. Потенциальный электрод 4, служивший анодом, представлял собой заостренный стержень из меди, нержавеющей стали, алюминия или молибдена, мог перемещаться в вертикальном направлении с помощью устройства от микроскопа. Диапазон перемещений составлял около 7 мм, точность отсчета положения электрода – (± 0,002 мм).

Распределение потенциала в плазме проводилось методом перемещающегося анода. Применение этого метода предполагает независимость свойств газоразрядной плазмы от длины положительного столба. В наших экспериментах минимальная длина разрядного промежутка составляла около 0,6 мм. При меньших расстояниях деформация поверхности раствора под действием внешнего поля приводила к сильным искажениям результатов. За начало отсчета (положение поверхности раствора) принималась точка касания заостренного электрода поверхности электролита, которая определялась визуально или по началу прохождения тока в цепи при подаче на анод напряжения в несколько вольт.

В качестве электролита использовались: раствор 1,4·10⁻⁴М HNO₃, растворы NaOH и Na₂SO₄ различных концентраций.

Для учета вклада в измеряемую разность потенциалов падения напряжения в растворе, его величина измерялась при заданном токе, но без зажигания разряда при касании анодом поверхности раствора.

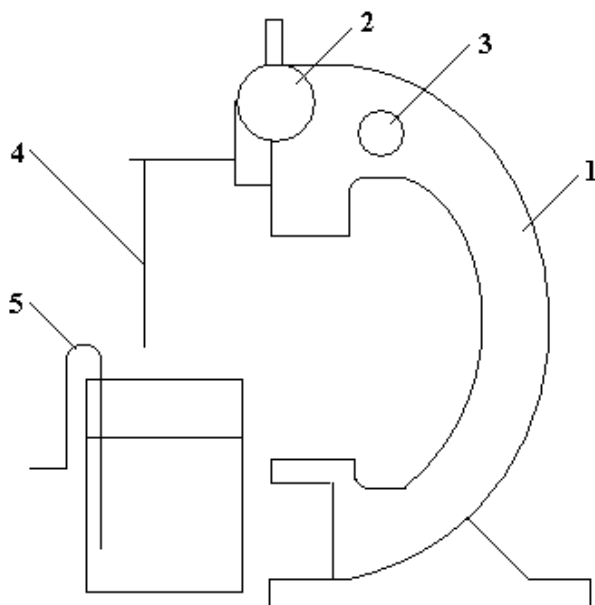


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для исследований распределения потенциала в положительном столбе разряда атмосферного давления. 1 – штатив от микроскопа; 2 – барабан грубой настройки; 3 – барабан точной регулировки; 4 – верхний электрод (анод); 5 – погруженный электрод (катод).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Распределение потенциала в положительном столбе и напряженность поля

Типичное распределение электрического потенциала в положительном столбе разряда представлено на рис.2, а соответствующие значения напряженности поля в столбе – на рис. 3.

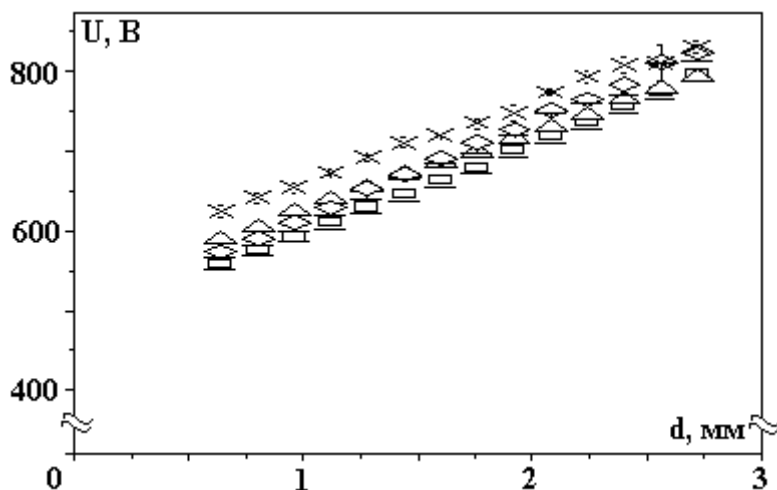


Рис. 2. Типичное распределение потенциала в положительном столбе разряда. Катод – раствор NaOH концентрацией $7,5 \cdot 10^{-2}$ Моль/л, ток 30 мА.

Напряженности поля в плазме составляют $(1-2) \cdot 10^3$ В/см, что превышает средние значения градиента потенциала в свободно горящих дугах при токах равных нескольким амперам [8], но не противоречит этим данным с учетом зависимости напряженности поля от тока разряда. Рост тока приводит к падению градиента потенциала в плазме, так же, как это наблюдается в дуговых разрядах атмосферного давления и тлеющих разрядах пониженного давления. Изменение концентрации электролита в исследованном нами диапазоне не оказывает заметного влияния на поле в зоне плазмы (рис. 4).

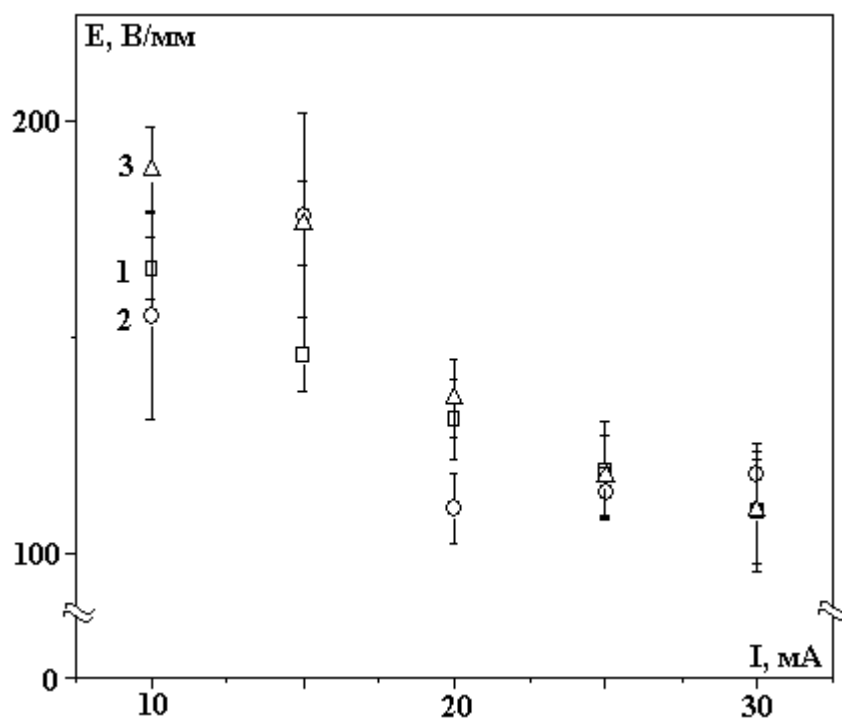


Рис. 3. Влияние тока разряда на напряженность поля в положительном столбе.
Катод – растворы: 1 – Na_2SO_4 концентрацией $7,1 \cdot 10^{-2}$ Моль/л; 2 – HNO_3 концентрацией $1,4 \cdot 10^{-4}$ Моль/л; 3 – NaOH концентрацией $1,12 \cdot 10^{-2}$ Моль/л.

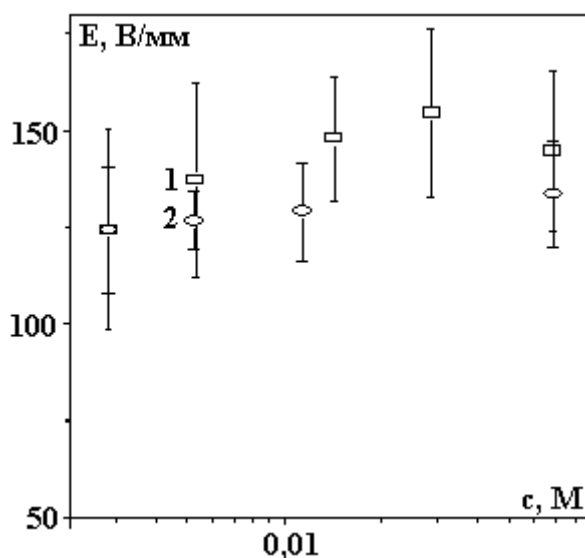


Рис. 4. Влияние концентрации раствора на напряженность поля в положительном столбе при токе разряда 20 мА. Растворы: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – NaOH .

3.2. Катодное падение потенциала

Экстраполяция зависимости потенциала в столбе разряда от длины зоны плазмы к нулевому межэлектродному расстоянию позволила определить катодное падение потенциала в разрядах с электролитными катодами. Полученные данные (рис. 5) показывают, что падение потенциала у электролитного катода по порядку величины выше катодных падений потенциала в свободно горящих дугах с металлическими (включая ртутные) и угольными катодами [9], а также значительно превышает нормальное катодное падение тлеющего разряда пониженного давления с металлическими катодами [2]. С ростом тока разряда (в области малых токов) скачок потенциала у электролитного катода остается неизменным или слабо возрастает (рис. 5). Концентрация растворенного вещества оказывает заметное влияние на катодное падение потенциала (рис. 6).

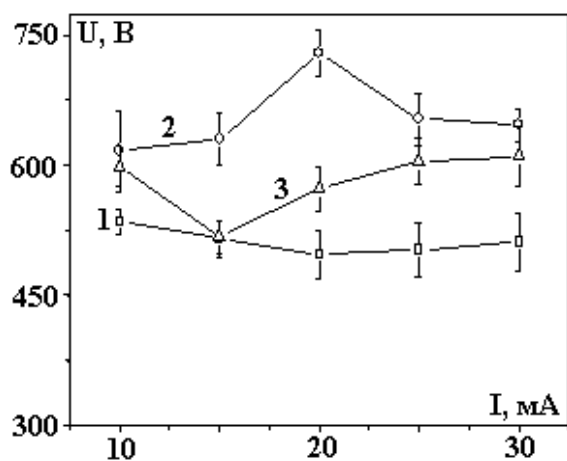


Рис. 5. Влияние тока разряда на катодное падение потенциала.
Катод – растворы: 1 – Na_2SO_4 концентрацией $7,1 \cdot 10^{-2}$ Моль/л; 2 – HNO_3 концентрацией $1,4 \cdot 10^{-4}$ Моль/л; 3 – NaOH концентрацией $1,12 \cdot 10^{-2}$ Моль/л.

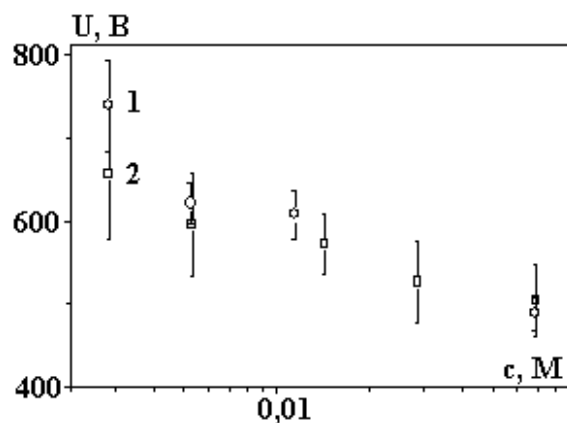


Рис. 6. Влияние концентрации раствора на катодное падение потенциала при токе 20 мА.
Растворы: 1 – NaOH ; 2 – Na_2SO_4 .

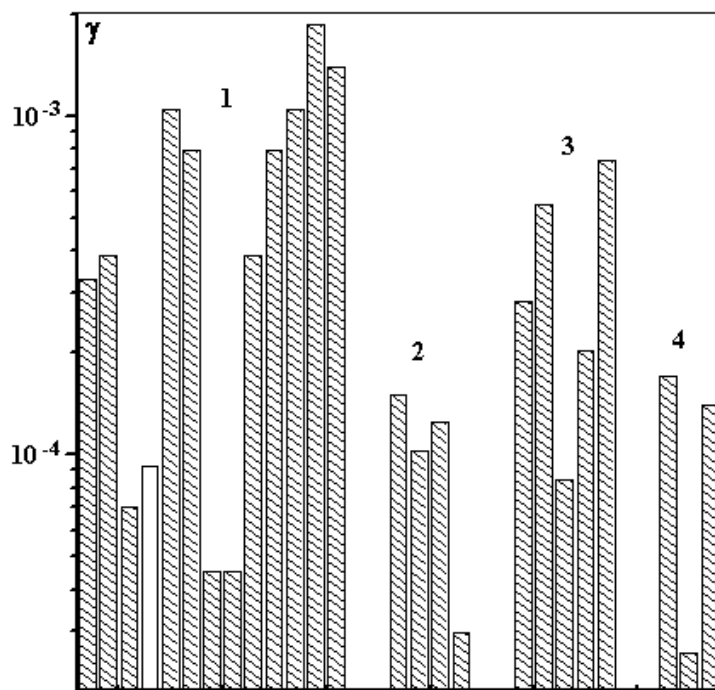


Рис. 7. Коэффициенты эмиссии электронов из жидких электролитных катодов.
Катоды – растворы различных концентраций: 1 – H_2O (дистилл); 2 – HNO_3 ; 3 – NaOH ; 4 – Na_2SO_4 .

3.3. Оценки коэффициента γ -эмиссии электронов

Теория катодного падения потенциала связывает с плотностью тока разряда три основных величины: катодное падение потенциала, коэффициент γ -эмиссии и коэффициент объемной ионизации молекул ударами электронов. Для случая нормального тлеющего разряда выражение для катодного падения потенциала не включает плотность тока и имеет следующий вид:

$$U_c = \frac{3B}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right).$$

Здесь γ – искомый коэффициент электронной эмиссии, а величины A и B – константы аппроксимации зависимости коэффициента ударной ионизации молекул газа от приведенной напряженности поля. Для воздуха и паров воды, которые прежде всего должны присутствовать в нашей плазме, оно почти одинаково (22,3 и 24,3 В, среднее 23,3 В) [2]. Следовательно, зная экспериментальные значения катодного падения потенциала, можно найти γ . Полученные таким путем результаты показаны на рис. 7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
2. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М., 1961.
3. Hickling A., Ingram M.D. // Trans. Faraday. Soc., 60(1964). P. 783.
4. Hickling A., Linacre J.K. J. Chem. Soc. 1954. P. 711.
5. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р. // Физика и химия обработки материалов, 1985. № 4. С. 58–64.
6. Klemenc A.Z. Phys. Chem. 1938. Abt. A. Bd.182. P. 91–101.
7. Cserfalvi T., Mezei P.J. Anal. Chem. 1996. 355. P. 813–819.
8. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А. Исследование электрического пробоя воздуха между электролитом и металлическим электродом. Низкотемпературная плазма // Межвузовский сборник. Казань, 1983, С. 43–51.
9. Энгель А. Ионизованные газы. 1959.

Поступила 21.01.2002

Summary

The atmospheric pressure glow discharge with electrolyte cathode was investigated. The NaOH, Na₂SO₄, HNO₃ solutions were used as liquid cathode. The potential distribution in the positive column was measured by means of moving anode. The dependence of cathode potential fall and electric field strength from discharge current, concentration and nature of solution were determined. On the base of cathode potential fall theory the electron emission coefficients for solutions were estimated. Values of these coefficients were found in the range 10⁻⁵–10⁻³.

РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАСС ИЗ ОБЪЕКТА “УКРЫТИЕ”. ЧАСТЬ IV (Фрагменты технологии)

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина,
объект “Укрытие”,
г. Славутич, Киевской обл., 255190, Украина*

Связь электроразрядного генератора упругих колебаний (ЭРГУК) с разрушаемой средой изучалась теоретически и экспериментально. Только после этого можно было приступить к разработке собственно разрядно-импульсной технологии разрушения и дробления бетонов, топливосодержащих материалов (ТСМ) и радиоактивных лав – операций, предшествующих контейнеризации их с целью контролируемого хранения. Ясно, что эти материалы имеют различные физико-механические характеристики и, в частности, модули упругости. Это заставляет изучать процесс распространения импульса упругих колебаний ЭРГУК в вязко-упругой разномодульной среде.

Физическая и математическая модель распространения двумерных волн в вязко-упругой разномодульной среде

Основные уравнения механики сплошной среды, взятые в координатах Лагранжа, в цилиндрической системе координат имеют вид [1]:

уравнения движения

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_r - \sigma_\Theta}{r}, \\ \rho \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\tau_{rz}}{r}; \end{aligned} \quad (1)$$

уравнение неразрывности

$$\frac{\dot{v}}{v} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{u}{r}; \quad (2)$$

скорости деформаций

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_{rr} &= \frac{\partial u}{\partial z}, \dot{\varepsilon}_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \dot{\varepsilon}_{rz} &= \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z}, \dot{\varepsilon} = \frac{u}{r} \end{aligned} \quad (3)$$

определяющее соотношение разномодульных сред

$$\dot{\sigma} = F(\dot{\varepsilon}, l_{kl}, S_{kl}, \sigma_i, \varepsilon_i, \mu, a_m). \quad (4)$$

Здесь использованы следующие обозначения: r, Θ – полярные координаты в плоскости разрушаемого материала, ось z направлена по нормали к этой поверхности; u, w – скорости в направлении осей r, z ; $\sigma_r, \sigma_z, \sigma_\Theta$ – полные напряжения, τ_{rz} – касательное напряжение, l_{kl}, S_{kl} – девиаторы тензоров деформаций и напряжений, v – относительный объем, $v = \rho^0/\rho$, ρ^0 – начальная

плотность материала; σ_i , ε_i – интенсивности напряжений и деформаций; μ – вязкостной член, a_m – некоторые константы, характеризующие данный материал, полученные из экспериментов; вид функции F будет уточнен ниже; ε , σ – функции деформации и напряжения.

Точка над параметрами означает производную по времени для фиксированной частицы. Система (1)–(4) может служить для описания движения и в плоской декартовой системе координат, если вместо z , r взять x , y соответственно, а слагаемые, помеченные *, опустить.

Сформулируем краевую задачу: в цилиндрической расчетной области $G = (0 \leq r \leq R_0, 0 \leq z \leq H)$ при $t > 0$ требуется найти решение системы (1)–(4), удовлетворяющее нулевым начальным и следующим граничным условиям:

на лицевой стороне, $z = 0$ при $r \leq R_1$

$$\sigma_z(t, r, 0) = g_1(t, z), \tau(t, r, 0) = g_2(t, r), \quad (5)$$

где g_1 , g_2 – известные функции;

боковая поверхность, $r = R_0$, принимается свободной от внешних воздействий

$$\sigma_z = \tau(t, R_0, z) = \tau(t, R_0, z) \equiv 0; \quad (6)$$

на тыльной стороне, $z = H$, следует предусмотреть различные законы взаимодействия разрушаемой плиты с основанием, от свободной поверхности, $\sigma_z \equiv \tau_{rz} \equiv 0$, до неподвижной

$$u(t, r, H) \equiv 0. \quad (7)$$

Опишем конечно-разностную постановку задачи, предложенную впервые в [2].

Для численного решения задачи в плоскости r , z вводятся две одинаковые сетки: одна для кинематических величин, другая для напряжений и деформаций. Сетки сдвинуты друг относительно друга на полшага так, что узлы одной из них совпадают с центром другой, причем скорости будем помещать в точки с целыми индексами, а напряжения – с полуцелыми. Для замены производных, входящих в уравнения, разностными отношениями можно воспользоваться их естественной аппроксимацией через линейные интегралы по границе сеточного элемента. Например, производную по r можно определить так:

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \lim_{S \rightarrow 0} \left(\oint_{\Gamma} f dz / \oint_{\Gamma} r dz \right),$$

где Γ – граница элемента, а S – его площадь. Применяя эту формулу к четырехугольнику, получим следующее разностное соотношение для производных по r в точках с целыми и дробными индексами:

$$\left. -\frac{\partial f}{\partial r} \right|_{ij} \approx \frac{f_{i+0.5, j+0.5} + f_{j+0.5, j-0.5} - f_{i-0.5, j+0.5} - f_{i-0.5, j-0.5}}{2h_r}, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{i+0.5, j+0.5} \approx \frac{f_{i+1, j+1} + f_{i+1, j} - f_{i, j+1} - f_{i, j}}{2h_r},$$

где h_r – шаг сетки в направлении оси r .

Учитывая, что аналогичное выражение справедливо и для производных по z , укажем конечно-разностные аналоги и для уравнений (1)–(4).

Каждая из величин, входящих в эти уравнения, является трехиндексным объектом $f_{j, k}^n$. Верхний индекс относится к временному слою, j – к слою по оси r , k – по оси z . В дальнейшем для сокращения записи индексы, относящиеся к базисной точке, то есть n , j , k , будут просто опускаться, для их различных комбинаций применим следующие обозначения:

$$A=j, k-1; B=j+1, k; C=j, k+1; D=j-1, k; A=n-0,5; \\ I=j+0,5, k+0,5; 2=j-0,5, k+0,5; 3=j-0,5, k-0,5; I=n+0,5.$$

Дискретизацию удобно начать с уравнения сохранения массы (2). Масса, соответствующая каждому четырехугольному элементу, в начальный момент определяется путем умножения плотности на объем тела, полученного вращением вокруг оси z :

$$M_1 = 1/3 \left(\frac{\rho^0}{V} \right)_1 * [(r_2 + r_3 + r_4) * S_1 + (r_1 + r_2 + r_4) * S_2],$$

где S_1, S_3 – площади треугольников, на которые разбивает исходный четырехугольник его диагональ, проведенная из точки 2 в точку 4. Массы M_2, M_3, M_4 вычисляются аналогично. Применяя формулы (8), получим:

$$V_1 = 1/3 \left(\frac{\rho^0}{M} \right)_1 * [(r_2 + r_3 + r_4) * S_1 + (r_1 + r_2 + r_4) * S_2], S = S_1 + S_2, \quad (9)$$

для произвольного временного слоя.

Уравнения движения центрируются в точках с целыми индексами и имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} u^1 &= u^{-1} + \Delta t [(\sigma_r)_1(z_B - z_C) + (\sigma_r)_2(z_C - z_D) + (\sigma_r)_3(z_D - z_1) + (\sigma_r)_4(z_A - z_B) - \\ & - (\tau_{rz})_1(r_B - r_C) - (\tau_{rz})_2(r_C - r_D) - (\tau_{rz})_3(r_D - r_A) - (\tau_{rz})_4(r_A - r_B)] / 2 * \varphi + \Delta t * B \odot; \\ w^1 &= w^{-1} - \Delta t [(\sigma_z)_1(r_B - r_C) + (\sigma_z)_2(r_C - r_D) + (\sigma_z)_3(r_D - r_A) + (\sigma_z)_4(r_A - r_B) - \\ & - (\tau_{rz})_1(z_B - z_C) - (\tau_{rz})_2(z_C - z_D) - (\tau_{rz})_3(z_D - z_A) - (\tau_{rz})_4(z_A - z_B)] / 2 * \varphi + \Delta t * A \odot; \\ \varphi &= \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 (\rho^0 * A \odot / V)_m, A \odot = \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 \tau_{2z}(A \odot / M)_m, B \odot = \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 [(\sigma_2 - \sigma_\theta) * (A \odot / M)]_m. \end{aligned} \quad (10)$$

Поскольку сетка движется вместе со средой, необходимо определить новые координаты узлов:

$$z^l = z + w^l * \Delta t^l, \quad r^l = r + u^l * \Delta t^l.$$

Деформации определяются в полуцелых точках как во времени, так и по пространству.

Сначала находятся их скорости:

$$\begin{aligned} (\dot{\varepsilon}_{rr})_1^{n1} &= -((u_B - u_D) * (z_C - z_A) - (z_B - z_D) * (u_C - u_A))^{n1} / 2S_1^1, \\ (\dot{\varepsilon}_{zz})_1^{n1} &= ((w_B - w_D) * (r_C - r_A) - (r_B - r_D) * (w_C - w_A))^{n1} / 2S_1^1, \\ (\dot{\varepsilon}_{zz})_1^{n1} &= (((u_B - u_D) * (z_C - z_A) - (r_B - r_D) * (u_C - u_A)) - ((w_B - w_D) * (r_C - r_A) - \\ & - (r_B - r_D) * (w_C - w_A))^{n1} / 2S_1^1; \\ (\dot{\varepsilon}_{\theta\theta})_1^{n1} &= \left(\frac{\dot{V}}{V} - (\dot{\varepsilon}_{rr} + \dot{\varepsilon}_{zz}) \right)_1, \end{aligned} \quad (11)$$

а затем сами деформации:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{rr})_1^{n1} &= (\varepsilon_{rr})_1^{nA} + (\dot{\varepsilon}_{rr})_1^{n1} * \Delta t^1, \\ (\varepsilon_{zz})_1^{n1} &= (\varepsilon_{zz})_1^{nA} + (\dot{\varepsilon}_{zz})_1^{n1} * \Delta t^1, \\ (\varepsilon_{\theta\theta})_1^{n1} &= (\varepsilon_{\theta\theta})_1^{nA} + (\dot{\varepsilon}_{\theta\theta})_1^{n1} * \Delta t^1, \\ (\varepsilon_{zr})_1^{n1} &= (\varepsilon_{zr})_1^{nA} + (\dot{\varepsilon}_{zr})_1^{n1} * \Delta t^1. \end{aligned} \quad (12)$$

Выражение (4) при известных деформациях представляет систему четырех обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка относительно напряжений независимо от конкретного вида функции F , стоящей в первой части. Погрешность при решении системы должна быть более высокого порядка, чем погрешность аппроксимации частных производных. Наиболее подходящим здесь представляется двухшаговый метод, имеющий локально третий порядок точности. На первом шагу, предикторе, предсказывается значение $(\sigma)_1^{n1}$ по методу Эйлера:

$$\left(\bar{\sigma} \right)_1^{n1} = \sigma_1^{nA} + F(\varepsilon_1^{nA}, l_{kl}^{nA}, \sigma^{n1}, \sigma_i, \varepsilon_i, \mu, a_m),$$

а на втором шагу происходит уточнение:

$$(\sigma)_1^{n1} = \sigma_1^{n1} + F(\varepsilon_1^{n1}, l_{kl}^{n1}, \bar{\sigma}, \sigma_i, \varepsilon_i, \mu, a_m),$$

если масса элемента повернулась в плоскости r, z на угол α за время Δt^{n1} , то напряжения должны быть пересчитаны так, чтобы они относились к системе координат r, z в их новом положении. Поправка на поворот путем пересчета компонент девиатора напряжений:

$$\begin{aligned} S_{\odot rr} &= S_{rr} * \cos^2 \alpha + S_{zz} * \sin^2 \alpha + 2\tau_{rz} \sin \alpha \cos \alpha \\ S_{\odot zz} &= S_{zz} * \cos^2 \alpha + S_{rr} * \sin^2 \alpha + 2\tau_{rz} \sin \alpha \cos \alpha \\ \tau_{\odot rz} &= \tau_{rz} * \cos 2\alpha + (S_{zz} - S_{rr}) \sin \alpha \cos \alpha. \end{aligned} \quad (13)$$

Угол α находим из соотношения:

$$\sin \alpha = \frac{\Delta t^{n1}}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right).$$

Выражения для частных производных, стоящих в правой части последнего равенства, уже были приведены.

В связи с многообразием краевых условий рассмотрим только одно, дискретизация которого производится типичным образом. Пусть рассматриваемые ячейки прилегают к оси z . Для каждой пары таких ячеек зеркальным отображением через границу введем фиктивные симметричные ячейки. Тогда в их общей вершине (точка с индексами i, j, k) будут иметь место следующие равенства:

$$\begin{aligned} u &\equiv 0, M_D = M_1, M_C = M_B, \\ (\sigma_{rr})_D &= (\sigma_{rr})_A, (\sigma_{rr})_C = (\sigma_{rr})_B, \\ (\tau_{rz})_D &= -(\tau_{rz})_A, (\tau_{rz})_C = -(\tau_{rz})_B. \end{aligned} \quad (14)$$

Эта процедура нуждается в уточнении, если точка j, k лежит на свободной поверхности. В этом случае рассматриваемая точка будет иметь лишнюю массу соответствующих воображаемых ячеек. Для правильного вычисления ускорения вдоль оси z необходимо воспользоваться уравнением:

$$\dot{w} = -\frac{1}{2\varphi} (((\sigma_{rr})_A - (\sigma_{rr})_B) * (y_2 - y_3) - (\tau_{rz})_A (z_2 - z_3) - (\tau_{rz})_B (z_3 - z_4)). \quad (15)$$

Схема (9)–(15) является явной и вычисления по ней проводятся последовательно по временным слоям. Рассмотрим подробно вид функции в правой части (4). В связи с образованием в объекте “Укрытие” материалов, механические характеристики которых зависят от вида напряженного состояния, необходимо совершенствование теории упругости, с учетом этого фактора. К этим материалам относится и бетон, упругая часть изотропного поведения которого характеризуется различными модулями Юнга E и коэффициента Пуассона γ при растяжении и сжатии. Для построения в таких случаях зависимостей между напряжениями и деформациями за последние тринадцать лет был предложен ряд модельных соотношений. Опишем три наиболее характерных.

В работе [3] рассматривается одна из простейших моделей, обобщающая закон Гука на разномодульные материалы. Они характеризуются четырьмя независимыми упругими коэффициентами, которые определяются из экспериментов на одноосное сжатие и растяжение. В ее основе – принятый в настоящее время в механике твердого деформируемого тела феноменальный подход. Уравнение потенциала деформаций определяется, исходя из его физической и геометрической интерпретации в пространстве главных напряжений. Потенциальная поверхность равного уровня является гладкой, состоит из сопряженных эллиптических поверхностей, удовлетворяющих дополнительным требованиям (например, невыпуклости). Разномодульность описывается знаками двух инвариантов: первого инварианта тензора напряжений и нечетного инварианта его девиатора (угла вида напряженного состояния или параметра Надан-Лоде). При этом связь между главными напряжениями и деформациями будет кусочно-линейной, а соотношение между компонентами тензоров напряжений и деформаций, вследствие неподобия в общем случае их девиаторов, нелинейными. Для определения конкретного вида соотношений необходимо выбрать некоторую гипотезу о потенциалах деформации и напряжения. В [3] принято, что эти потенциалы равны, а напряжение вида $\sigma_{ij} = 1/3 \sigma t_{ij}$

вызывает только деформацию вида $\varepsilon_{ij}=1/3\sigma t_{ij}$, причем $t_{ij}=0$ при $i \neq j$, $t_{ii}=1$, $\sigma = \sigma_{ii}$, $\varepsilon = \varepsilon_{ii}$. Следствием этих предположений будут равенства:

$$\begin{aligned} e_{ij} &= 1/2 \left(\frac{2}{G^-} - \frac{1}{G^+} \right) S_{ij} + 3/2 \left(\frac{1}{G^+} - \frac{1}{G^-} \right) S_{11} (e_i e_j - 1/3 t_{ij}), -\frac{\pi}{6} \leq \psi \leq 0, \\ e_{ij} &= 1/2 \left(\frac{2}{G^+} - \frac{1}{G^-} \right) S_{ij} + 3/2 \left(\frac{1}{G^-} - \frac{1}{G^+} \right) S_{33} (n_i n_j - 1/3 t_{ij}), 0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{6}, \\ \varepsilon &= 1, 3\sigma * K^+, \sigma \geq 0, \varepsilon = 1/3\sigma * K^-, \sigma \leq 0, \\ G^+ &= 0,5E^+ / (1 + \nu^+), G^- = 0,5E^- / (1 + \nu^-), \\ K^+ &= 1/3E^+ / (1 - 2\nu^+), K^- = 1/3E^- / (1 - 2\nu^-), \end{aligned} \quad (16)$$

где e_i, n_i – направляющие скорости главных осей тензора σ_{ij} , $\sin 3\psi = -\sqrt{3} * 4 * S_{ij} * S_{ik} * S_{jk} / (S_{ij} * S_{ij})^2$. В последних равенствах по повторяющимся индексам ведется суммирование.

В одной из последних работ по разномодульной теории упругости [4] было предложено такое выражение для плотности энергии упругой деформации W :

$$\begin{aligned} W &= (b_1 + b_2 c) \sigma^2 + (b_3 + b_4 + b_5 \cos 3\varphi) \tau^2, \\ \tau &= (S_{ij} S_{ij} / 3)^{1/2}, S_0 = (\sigma^2 + \tau^2)^{1/2}, c = \sigma / S_0, d = \tau / S_0, \cos 3\varphi = \sqrt{2} \det S_{ij} / \tau^3, \end{aligned}$$

константы b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 находятся через экспериментальные величины E^+, E^-, ν^+, ν^- . Соответствующие этому потенциалу зависимости имеют нелинейный вид:

$$\begin{aligned} e_{ij} &= 2/3(b_1 + b_2 c) \sigma t_{ij} + 2/3(b_3 + b_4 c + b_5 d * \cos 3\varphi) S_{ij} + \\ &+ 1/3 b_3 c (d^2 \sigma t_{ij} - c^2 S_{ij}) + 1/3 b_4 d^2 (d \tau t_{ij} - c S_{ij}) + \\ &+ 1/3 b_5 (c^2 d S_{ij} \cos 3\varphi + d \tau t_{ij} * (1,5 \tau p - cd)) + 1/2 b_5 d \tau^2, \\ p &= \partial \cos 3\varphi / \partial \sigma_{ij}. \end{aligned} \quad (17)$$

Очевидно, что использование той или иной модели связано со степенью соответствия теоретических результатов экспериментальным данным. В связи с этим следует заметить, что такой выбор W был сделан с учетом экспериментальных данных по нагружению бетона с пределом прочности на осевое сжатие $R = 34$ МПа.

В работе [5] для описания динамического сопротивления бетона предлагается взять закон, связывающий интенсивность напряжений σ_i с интенсивностью деформации $\varepsilon_i, \varepsilon_i'$ следующим образом:

$$\sigma_i = E \odot \varepsilon_i + \mu \varepsilon_i \odot = (E - B \varepsilon_i^n) * \varepsilon_i + \mu \varepsilon_i \odot, \quad (18)$$

где E – начальный модуль упругости бетона, μ – его вязкость, n – величина, определяемая из условия наилучшего совпадения расчетов с экспериментом, $B = E / (n + 1) / \varepsilon_0^n$, ε_0 – предельная интенсивность деформации бетона, которая зависит от состояния материала. Величина ее может определяться по формуле: $\varepsilon_0 = k \varepsilon_U$, где ε_U – предельная прочность бетона при одноосном сжатии, k – эмпирический коэффициент работы бетона

$$\begin{aligned} k &= \frac{\lambda(1-q)}{2} + \sqrt{\left(\frac{\lambda(1-q)}{2} \right)^2 + \frac{R^+}{R^-} (1-q)}, \\ \lambda &= 3 \left(1 - \frac{R^+}{R^-} \right) \frac{\sigma_m}{\sigma_i}, q = l \left(1 - \frac{S^3}{\sigma_i^3} \right), \sigma_m = \sigma / 3, \\ S^3 &= 13,5 (\sigma_{11} - \sigma_m) (\sigma_{22} - \sigma_m) (\sigma_{33} - \sigma_m), l = (1 - 3R_0 / R^+ R^-), \end{aligned}$$

здесь R^+, R^-, R_0 – пределы прочности бетона при одномерном растяжении, сжатии, жестком сдвиге.

Сравнивая приведенные варианты деформационных теорий, необходимо отметить следующее. Формулы (17) являются наиболее обоснованными, но весьма громоздкими. Их применение при расчетах может в несколько раз повысить затраты машинного времени, что резко сократит возможность численного эксперимента. Выражения (16) более простые, но они никак не привязаны к бетону, так как в них не используется характеристика жесткого сдвига; выражения (18) предназначены специально для бетона, не имеют теоретического обоснования, могут оказаться не пригодными для некоторых комбинаций входных параметров. Окончательный выбор уравнения состояния среды может быть осуществлен сравнением расчетных и натуральных экспериментов.

Поскольку бетон является материалом, чувствительным к скорости нагружения, то в определяющих соотношениях должен быть член, задающий вязко-пластичную часть деформации. Это слагаемое предполагается брать в том же виде, что и в случае одномерного нагружения. При этом в качестве аргументов следует брать не одноосные напряжения и деформации, а их интенсивности.

Таким образом, условие (17) имеет вид:

$$e_{ij} = \phi(S_{ij}) + \mu \left(\frac{\sigma_i - f(\varepsilon_i)}{f(\varepsilon_i)} \right) \frac{S_{ij}}{\sigma_i},$$

здесь ϕ – правая часть одной из систем равенств (16), (17), (18), μ – вязкостной член, $f(\varepsilon)$ – статическая характеристика бетона.

Таким образом, оказалась обоснованной необходимость перехода к экспериментальным исследованиям процессов разрушения бетонных образцов в стендовых условиях, но с макетами ЭРГУК в натуральную величину. Поскольку среды разномодульные, то процессы их разрушения идут с разными скоростями и граница раздела контрастная, в связи с чем можно прогнозировать послойное снятие разнородных участков наслоений с совершенно четким выделением укрытого слоя другого материала.

Стендовые образцы бетона

Все стендовые образцы бетона изготовлены из бетона марки 200. Форма образцов: плита $1500 \times 1500 \times 300$ мм³ на стальной подложке, толщиной 4 мм; навалочный холмообразный монолит на бетонной плите толщиной 300 мм; навалочный холмообразный монолит на собственном свободном основании массой 350 кг. Они представлены на специальном стенде. Состав бетона следующий: 0,45 м³ песка; 0,90 м³ щебня; 0,2 м³ воды; 300 кг цемента М400; 0,8 кг сульфатно-спиртовой барды; 18 кг бентонитовой глины.

Кроме того, для проведения сравнительных исследований эффективности различных режимов разрушения (дробления) бетона использовались стандартные образцы диаметром 80 мм и двух размеров по высоте: 80 и 160 мм.

Для испытаний в стендовых условиях могли использоваться два вида манипуляторов: ручной и с электромеханическими приводами.

Манипулятор

Предназначен для перемещений и управлений электроразрядными рабочими органами (РОР) разрушения двух типов:

A – тяжелого, массой до 200 кг, в вариантах "Клин" (с концентраторами упругих колебаний) и собственно ЭРГУК (с плоской эластично-подвижной плитой);

B – облегченного, массой до 80 кг.

Для исполнения типа *A* манипулятор обеспечивает постановку РОР на забой в нижнем положении с близким к горизонтальному положению рабочей плоскости РОР. Для исполнения типа *B* манипулятор обеспечивает установку РОР на забой в положение, определяемое подвижностью его звеньев.

Манипулятор имеет 6 степеней свободы:

- 1) поворот стрелы относительно вертикальной оси;
- 2) подъем и опускание стрелы с поворотом относительно горизонтальной оси;
- 3) удлинение стрелы;
- 4) поворот головки, несущей РОР, относительно продольной оси стрелы;
- 5) поворот головки относительно оси, перпендикулярной продольной оси стрелы;
- 6) перемещение РОР вдоль продольной оси головки.

Основной привод манипулятора электрический от двух асинхронных электродвигателей мощностью 0,5 кВт с напряжением питания 380 В трехфазного тока. Подача РОР к забою обеспечивается пневмоцилиндром. Один электродвигатель установлен на станине, второй – на стреле.

Первый обеспечивает поворот стрелы относительно вертикальной оси, второй обеспечивает:

- подъем и опускание стрелы с поворотом относительно горизонтальной оси;
- удлинение стрелы;
- поворот головки, несущей РОР, относительно продольной оси стрелы;
- поворот головки относительно оси, перпендикулярной продольной оси стрелы.

Перемещение РОР вдоль продольной оси головки и прижатие электроразрядного разрушителя к забою осуществляется пневмоцилиндром. Питание пневмосистемы предусматривается от баллона со сжатым воздухом с начальным рабочим давлением 15,0 МПа. Исходное положение РОР, обеспечиваемое пневмосистемой – "РОР убран".

РОР исполнения *Б* через кардан связан с манипулятором. Держатели кардана по направляющим перемещаются относительно головки пневмоцилиндром. Положение электроразрядного разрушителя относительно кардана выбрано таким образом, чтобы центр тяжести РОР находился в плоскости кардана. Поддержание положения кардана в нейтральном положении обеспечивается спиральными пружинами, установленными в осях подвески. С момента прижатия к забою возникает самоориентировка РОР (и соответственно кардана) по отношению к плоскости забоя, при этом происходит закрутка спиральных пружин. Ограничители, установленные на кардане, допускают отклонение продольной оси РОР относительно головки на угол не менее 8 градусов. Для смягчения ударных нагрузок, передаваемых от РОР на манипулятор, внутреннее кольцо кардана изготовлено упругим.

Манипулятор с РОР исполнением типа *А* имеет три (первые) степени свободы. Вместо головки к стреле крепится держатель цепи, на который подвешивается РОР исполнением типа *А*.

Манипулятор выполнен таким, чтобы его, кроме установки на штатные передвижные средства, можно было доставить в самые труднодоступные помещения аварийного 4-го блока ЧАЭС через завалы, наплывы бетона и нагромождения фрагментов строительных элементов здания. Для этого предлагается в дальнейшем использовать шасси – салазки.

Шасси-салазки предназначены для транспортирования манипулятора, разобранного на транспортные блоки, к месту работы или испытаний; сборки манипулятора на месте; установки манипулятора с РОР на исходную позицию для начала работы.

Состав комплекса шасси-салазки следующий:

- шасси-салазки основные;
- лебедка;
- подъемник;
- электроблок;
- комплект грузов;
- шасси-салазки вспомогательные.

На шасси-салазках основных (ШСО) должна быть смонтирована лебедка и электроблок с выносным пультом управления; на ШСО постоянно будет установлена колонка поворотная в сборе. На шасси-салазках вспомогательных (ШСВ) будет крепиться снятая с манипулятора стрела в сборе для транспортировки ее к месту использования лебедкой, устанавливаемой на ШСО.

ШСО с установленной на них колонкой поворотной в сборе будет транспортироваться к месту испытаний в труднодоступные помещения волоком, с помощью лебедки, свободный конец каната которой может быть застопорен любым способом на месте.

ШСВ будет транспортироваться также лебедкой, установленной на ШСО, при этом ШСО стопорится от перемещения любым способом на месте.

Монтаж стрелы манипулятора на колонке поворотной будет осуществляться лебедкой с помощью легкого съемного подъемника, состоящего из стрелы подъемника и укосины подъемника. Сначала при схваченном зажиме каната будут поднимать стрелу манипулятора и при отпущенном зажиме каната опускать стрелу на место установки.

ШСО в дальнейшем будут использовать как основание при испытаниях и работе РОР в тесных и загроможденных помещениях.

Для обеспечения устойчивости можно будет применять комплект грузов, которыми станут нагружать ШСО. При положении стрелы в продольном (по отношению к ШСО) направлении грузы укладываются непосредственно на ШСО, а при рабочем положении стрелы в поперечном направлении грузы можно будет укладывать на съемный кронштейн.

Естественно, эти схемные предложения будут детально проработаны на последующих этапах проекта "Разработка технологии и установки электроимпульсного разрушения железобетонных строительных конструкций, бетонных и топливосодержащих масс".

Технологические приемы разрушения бетона

Основное внимание в технологических исследованиях было уделено процессам разрушения напластований бетона в монолите с помощью РОР – ЭРГУК.

Был предложен следующий основной прием разрушения напластований бетона:

- откол от массива РОР "Клин" блока шириной 1–1,2 калибра и длиной 5–6 калибров;
- разделка полученного блока на 5–6 частей поперечными расколами РОР "Клин";
- дробление каждой отделенной части блока на куски с характерным размером 50 мм РОР "Клин", снабженным дробителем-концентратором крестообразной формы;
- при необходимости получения фракций с размерами меньше 50 мм, доизмельчение материала РОР "ЭРГУК" с мембраной необходимой толщины.

В тех случаях, когда из-под напластований бетона необходимо освободить какой-то особый объект (например, лаву или лавообразные новообразования, захороненный контейнер с делящимися материалами, топливную сборку и т. п.) бетон следует разрушать послойно тонкими слоями РОР "Клин", снабженном гребенчатым рыхлителем-концентратором или РОР ЭРГУК с тонкой мембраной. Слои бетона необходимо разрушать в режиме шагово-построчного перемещения РОР в заданной области поверхности напластования. При этом уже измельченный тонкий слой материала бетона сгребается периферийной частью гребенчатого рыхлителя или мембраны, освобождая "свежие" слои бетона.

При проведении сравнительных исследований эффективности процесса разрушения различными РОР или с различными режимами выделения электрической энергии в разрядном промежутке, использовались идентичные цилиндрические бетонные стандартные образцы диаметром 80 мм и длиной 80 мм или 160 мм. Эти образцы устанавливали на бетонной массивной плите вертикально на торец, а РОР мембраной на противоположный торец соосно с образцом. В таком положении производится импульсное нагружение образца до его разрушения.

Основной силовой электрический режим макета и в варианте "Клин", и в варианте ЭРГУК: $U_0 = 45$ кВ, $W_0 = 1$ кДж, $f = 2-4$ Гц.

Результаты этих испытаний приводятся ниже.

Некоторые результаты технологических исследований рабочих органов разрушения

Испытания и исследования макетов РОР "Клин" и ЭРГУК выполнялись при одновременной обработке технологии электроразрядного разрушения (разделки) монолитных бетонных наплывов и куч, то есть моделировании реальной ситуации и состояния потенциальных объектов обработки.

Откол блока бетона от массива и его разделка на куски

Отбойка бетона от массива возможна лишь при ступенчатой форме забоя. Дезинтеграционная деструкция осуществляется в твердом бетоне с поверхности последовательно по заданной линии поля механических напряжений, приводящих к зарождению и в основном направленному распространению трещин в массив. С выходом трещин на боковые поверхности или на подошву массива происходит его дезинтеграция, то есть откол блока заданных размеров от массива. Дезинтеграционная деструкция материалов наименее энергоемка, так как разрыв связей происходит поагрегатно. При этом в максимальной степени используются всегда присутствующие в материале дефекты структуры, благодаря которым на 3–4 порядка снижается прочность материала на разрыв. Главным классификационным признаком является способ создания в твердом теле поля напряжений. Именно он определяет характер нагружения и соответственно энергетику разрушения.

Большим разнообразием специфических особенностей отличается способ с применением РОР "Клин" в связи с использованием различных конечных концентраторов импульсных и волновых полей и механических напряжений (долото, дробитель, рыхлитель). Главной особенностью нагружения бетона по этому способу является то, что к разрушаемому объекту прикладывается высокоскоростная импульсная нагрузка (скорость линейного перемещения концентратора до 150 м/с) с преобразованием в волны импульсных напряжений растяжения. При этом, поскольку второй фокус эллипсоида вращения – разрядной камеры приходится в тело концентратора, последний испытывает интенсивные упругие колебания, значительно облегчающие проникновение концентратора в толщу бетона и соответственно возникновение локального поля растягивающих напряжений. Высокоскоростное нагружение обеспечивает физический механизм хрупкого разрушения бетоноподобных масс. В этом случае в максимальной степени используется клиновое действие концентраторов, поддержи-

вающее рост трещин в массиве и за счет передачи импульса механических напряжений в зону развития трещин. При направленном расколе монолитов на блоки энергетические затраты на единичную площадь раскола составили 10–35 кДж/м². По сравнению с существующим буро-клиновым методом в 2–3 раза сокращаются затраты времени на получение одного кубометра блоков.

Технологический процесс откола бетонных блоков от массива следующий:

- РОР "Клин" ориентируется на линейное перемещение вдоль боковой поверхности бетонной плиты на расстоянии 250–300 м от кромки;

- клиновой концентратор разворачивается вдоль линии перемещения;
- клиновой концентратор подвижкой манипулятором РОР устанавливается "в упор" на плиту;
- включается прокачка воды в РОР и одновременно включается генератор импульсных токов с рекомендуемой задаваемой частотой посылок импульсов 2–4 Гц;
- производится 6–10 разрядов в точке установки;
- клиновой концентратор отрывается от плиты манипулятором и переставляется на один шаг (рекомендуемая величина шага $S = 2,5 l$, где l – ширина клинового концентратора);
- клиновой концентратор подвижкой манипулятором РОР вновь устанавливается "в упор" на плиту;
- производится 6–10 разрядов; и так далее до последнего шага у противоположного края плиты;
- РОР "Клин" ориентируется на обратное движение вдоль боковой поверхности бетонной плиты на расстоянии 250–300 мм от кромки;
- клиновой концентратор подвижкой манипулятором РОР устанавливается "в упор" на плиту в пространстве между зонами воздействия (разрушения) за первый переход;
- включается прокачка воды в РОР и одновременно включается генератор импульсных токов с рекомендуемой задаваемой частотой посылки импульсов 2–4 Гц;
- производится 6–10 разрядов в точке установки;
- клиновой концентратор подвижкой манипулятором РОР устанавливается "в упор" на плиту в следующем пространстве между зонами воздействия (разрушения) за первый переход;
- включается прокачка воды в РОР и одновременно включается генератор импульсных токов... и так далее до завершения обратного перехода РОР вдоль боковой поверхности.

Как правило, после прохода обратным движением 3/4 длины пути (ширины бетонной плиты) происходит полное отделение бетонного блока от массива.

Далее следуют операции разделки блока на фрагменты.

На РОР "Клин" клиновой концентратор разворачивается на 90°, то есть ориентируется поперек бетонного блока. Производится разделка блока на фрагменты с формой приближающейся к кубической (300×300×300 мм³):

- клиновой концентратор подвижкой манипулятором РОР устанавливается "в упор" на верхнюю поверхность бетонного блока на расстоянии около 300 мм от кромки по центру;
- включается прокачка воды в РОР и одновременно включается генератор импульсных токов с рекомендуемой задаваемой частотой 2–4 Гц;
- производятся 3–6 разрядов в точке установки, после него 1-й фрагмент отделяется от блока;
- клиновой концентратор подвижкой манипулятором РОР устанавливается "в упор" на верхнюю поверхность бетонного блока на расстоянии около 300 мм от новой кромки и так далее до полной разделки бетонного блока на 5 фрагментов.

Каждый фрагмент бетонного блока дробится на фракции 20–50 мм по следующей последовательности операций:

- замена типа концентратора на концентратор-дробитель;
- "дробитель" подвижкой манипулятором РОР устанавливается по центру фрагмента на его поверхности;
- включается прокачка воды в РОР и одновременно включается генератор импульсных токов с рекомендуемой частотой посылок импульсов 2–4 Гц;
- производится 6–10 разрядов на месте установки "дробителя", при этом фрагмент разваливается на фракции 20–50 мм и несколько кусков с характерным размером более 50 мм (60–100 мм);

- каждый из крупноразмерных кусков додрабливается воздействием "дробителя", как описано выше.

На рисунках 1–5 приведены фотографии (кадры из видеофильмов) зон разрушения и дробления бетонных образцов.



Рис. 1. Общий вид разрушаемого ЭРГУК напыла бетона с первоначальным размером 1000X900X500 (высота) мм³.



Рис. 2. Щадящее разрушение (в последней фазе) слоя бетона над захороненным тонкостенным контейнером диаметром 450 и высотой 250 мм.



Рис. 3. Щадящее разрушение слоя бетона над имитатором лавовой пены (пемзы). Высвобожденный без повреждений блок пенобетона-имитатора на переднем плане.



а



б

Рис. 4. Разделка на блоки 300X300X300 отделенной ЭРГУК с концентратором от плиты бетона (пластифицированного) 1500X1500X300 полосы 1500X300X300 мм³: а – начало процесса отделения; б – отделение блока от полосы.



а



б



в



г



д

Рис. 5. Дробление ЭРГУК отделенного от полосы бетона блока 300X300X300 мм³:

а – 1-я секунда; б – 15-я; в – 30-я; г – 40-я; д – 50-я секунда.

Частота следования импульсов 0,5 Гц.

На фотографиях хорошо представлены результаты откола от массива, дробления на крупные куски и дезинтеграция их на фракции 10–20 мм. Все эти процессы происходят без пыления и общего динамического нагружения строительных конструкций. Процессы разрушения уже на начальных стадиях надежно фиксируются визуально оператором.

Макет рабочего органа разрушения "Клин" всесторонне испытывался в режимах выполнения описанных выше технологических операций. Производительность, достигаемая им по прочно-пластичному бетону, превышает 1 м³/ч с учетом и вспомогательного времени при энергии в импульсе

1кДж. При этом получены данные, которые позволят на натурном образце РОР значительно увеличить производительность.

Положительным является также использование единственного энергоносителя и минимального количества вспомогательных операций, повышенная безопасность процесса.

Энергоемкость разрядно-импульсной технологии разрушения бетона РОР "Клин" составила всего 100–150 Дж/см³, что является лучшим показателем по сравнению со способами, использующими специальные чисто механические породоразрушающие инструменты: ударные, вращательные (бурение порошками, алмазное бурение), ударно-вращательные, вращательно-ударные; а также без использования специальных породоразрушающих инструментов: взрывным, гидравлическим, электротермическим, электрогидравлическим, электроимпульсным, лазерным, и приблизительно равным такому способу, как гидроимпульсный (в условиях объекта "Укрытие" неприменимого из-за использования открытой высокоскоростной струи жидкости).

Наглядно это показано в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение различных методов разрушения бетона в объекте "Укрытие"

№	Способ разрушения лав и бетонopodobных сред	МДж м ³	минут/минут	ед.	ед.	Степень опасности	Надежность
1	Электроимпульсный бесшпур.	90	0/60	1	1	Низкая	Средняя
2	Электроимпульсный шпуров.	140	240/300	3	1	Высокая	То же
3	Гидромолот	100	0/240	1	3	Средняя	Низкая
4	Шпуро-клиновой	160	320/420	4	5	Высокая	То же
5	Шпуро-взрывной	170	320/380	4	4	То же	То же

Примечание: в столбцах: 3 – энергозатраты; 4 – время: бурения шпуров/общее разрушения; 5 – количество вспом. операций; 6 – количество энергоносителей.

Послойное снятие бетона на массиве

В случае необходимости осторожного снятия относительно тонких слоев бетона технологическая последовательность операций следующая:

- замена типа концентратора на концентратор – рыхлитель;
- "рыхлитель" подвижкой манипулятором РОР устанавливается в любую крайнюю точку зоны бетона, с которой необходимо снять слой бетона;
- включается прокачка воды в РОР и одновременно включается генератор импульсных токов с рекомендуемой частотой посылок импульсов 2 Гц;
- манипулятор перемещает РОР по поверхности в режиме шагово-построчного сканирования со скоростью 0,5–1 м/мин до полного обхода всей поверхности и снятия необходимого слоя бетона.

Разрушенный до фракций 0,5–5 мм бетон возвратно-поступательными движениями самого "рыхлителя" выносится на периферию зоны послойного разрушения и удаления бетона.

С учетом фактора мелкого дробления и измельчения, здесь производительность составляет 0,2–0,25 м³/ч.

Возбуждение механических колебаний подстилающих поверхностей

Важнейшее требование к создаваемой технологии – предельная минимизация воздействия на несущие конструктивные элементы аварийного блока, поскольку они значительно ослаблены действием катастрофического взрыва реактора.

При выполнении работ по разрушению бетонных плит (толщиной до 300 мм) и рыхлению куч свежего свободного окаменевшего бетона (с переменной толщиной от 500 до 100 мм), изготовляемых и размещенных непосредственно на существенных строительных конструкциях в здании стендов ИИПТ, производились измерения параметров импульсов, распространяющихся за пределы объекта разрушения. Датчики размещались под объектом разрушения (непосредственно в толще бетона на глубине 100 мм от поверхности воздействия), а также радиально на расстояниях 2,0 и 5,2 м с помощью специальной заделки в строительных конструкциях. Кроме того, производилось тщательное визуальное обследование строительных конструкций после разрушения образцов, удаления продуктов дробления и влажной уборки поверхности.

В результате этих исследований установлено следующее.

В серии из 25 импульсов воздействия первым датчиком зафиксированы ускорения в интервале 8–10 g (где g – ускорение силы тяжести), уже второй датчик фиксировал ускорение в 677–708 раз меньше, а третий – исчезающе малое ускорение в 21250–30286 раз меньше. Результаты измерений сведены в табл. 2.

Таблица 2. Величина уровней ускорения (g) в точках пола при первом, десятом и двадцать пятом ударах рабочего органа

№ удара	точка	1	10	25
первый		8,5 g	0,012 g	0,0004 g
второй		8,8 g	0,013 g	0,00035 g
двадцать пятый		10,6 g	0,015 g	0,00035 g

Анализ нагружения строительных конструкций с помощью вычисления уровней спектральной плотности ускорения приведен в табл. 3. В такой же серии из 25 импульсов оказалось, во-первых, частоты выше 350 Гц вообще не проходят в строительные конструкции и поглощаются в бетонной массе объекта разрушения; во-вторых, в точке 2 (датчик на расстоянии 2,0 м) уровень спектральной плотности низких частот (порядка 50 Гц) составляет всего 1/4751/613 от уровня спектральной плотности, измеренной в точке 1 (датчик под разрушенной плитой); в точке 3 – всего 1/3343–1/4680.

Таким образом, при разрушении массивных блоков бетоноподобных масс уровень динамической нагрузки непосредственно примыкающих к ним строительных конструкций очень мал из-за управления глубиной прорастания трещин при каждом новом импульсе нагружения. Такие нагрузки не разрушают даже подстилающие конструкции, что подтверждается тщательными визуальными наблюдениями на освобожденном после разрушения макетных образцов шлифованном бетонном полу толщиной 100 мм. Практически факт управляемой глубины проникновения трещин подтверждается описанным выше способом послойного щадящего разрушения бетонного массива, что может использоваться для снятия сравнительно “чистого” бетона, прикрывающего радиоактивную лаву или пемзу.

Таблица 3. Уровни спектральной плотности ускорения в точках измерения при первом, десятом и двадцать пятом импульсах РОР на различных частотах

№ удара	частота, Гц ; уровень $g/\sqrt{\text{Гц}}$		
	точка 1	точка 2	точка 3
первый	0,128 (250)	$2,7 \cdot 10^{-4}$ (48)	$3,2 \cdot 10^{-5}$ (50)
первый	0,126 (800)		$2,2 \cdot 10^{-5}$ (70)
первый	0,092 (5550)		
первый	0,140 (11150)		
десятый	0,132 (250)	$2,15 \cdot 10^{-4}$ (55)	$2,82 \cdot 10^{-5}$ (37)
десятый	0,140 (800)	$1,23 \cdot 10^{-4}$ (310)	$16 \cdot 10^{-5}$ (97)
десятый	0,099 (3550)		
десятый	0,072 (10350)		
двадцать пятый	0,107 (950)	$2,25 \cdot 10^{-4}$ (47,5)	$3,2 \cdot 10^{-5}$ (47,5)
двадцать пятый	0,100 (3500)	$1,43 \cdot 10^{-4}$ (305)	$2,6 \cdot 10^{-5}$ (97)
двадцать пятый	0,08 (6600)		
двадцать пятый	0,06 (11000)		

Примечание: числа в скобках – “для данной частоты спектра”, Гц.

Оценка возможности разрушения напластований "свежего бетона" без разрушения подложки

Подложка – пемзообразная лава

Пемзообразная лава моделировалась блоками стандартного пенобетона с плотностью $\gamma = 0,7–0,8 \text{ т/м}^3$, толщина напластованного "свежего бетона" находилась в пределах 250–300 мм. Образцы после заливки бетоном набирали прочность 42 сут.

Энергия импульса ЭРГУК с плоской мембраной была выбрана 1500 Дж, частота посылок импульсов – 1 Гц. Операция разрушения напластования бетона выполнялась в режиме "сканирования" ЭРГУК на заданной площади разрушения с последовательной уборкой (сгребанием) разрушенных слоев бетона. Оказалось, что толщина разрушаемого слоя на проход составляет от 20 до 50 мм и в значительной степени зависит от величины фракции наполнителя бетона.

После снятия последнего ближнего к пеноблоку слоя "свежего бетона" оказалось, что погребенный под ним блок пенобетона не имеет никаких ни локальных ни общих разрушений ни на лицевой, ни на боковых поверхностях.

Таким образом, существуют режимы разрушения тяжелых напластований "свежего бетона" на лавообразных массах ТСМ, при которых, убрав бетон, можно не нарушать целостность лавообразных масс. Для разрушения же самих лавообразных масс необходим другой режим работы ЭРГУК, который можно будет устанавливать целевым образом.

Подложка – тонкостенный металлический контейнер, заполненный обломками РАО

Контейнер моделировался цилиндрическим коробом из металлического листа толщиной 0,8 мм. Короб заполнялся обломками ранее разрушенного бетона, устанавливался на бетонный пол с ориентировкой глухого дна вверх и заливался "Свежим бетоном". Напластование бетона выше короба имело толщину около 250 мм.

Режим обработки и технологическая оснастка были такими же, как и описано выше.

Необходимо отметить, что время на разрушения пласта бетона над захороненным коробом, при одном и том же разрушенном объеме, примерно в 2 раза меньше, чем при снятии напластования над пеноблоком. Это объясняется тем, что граница раздела бетон-металл-воздух более резко выражена, здесь ударные волны претерпевают не только полное отражение, но и трансформацию в волны растяжения, значительно более эффективно разрушающие бетон в направлении от поверхности отражения (дно и стенки короба) к свободной поверхности напластования.

На коробе не обнаружено никаких деформаций (ни общих, ни локальных) или разрушений.

Таким образом, тяжелые напластования "свежего бетона" на полых металлоконструкциях могут быть разрушены и удалены щадящим образом без нарушения прочности стенок и герметичности полости выбором определенного технологического режима обработки.

Заключение

Результаты выполненных комплексных исследований электроразрядного способа разрушения бетона позволили создать и отработать (в принципиальных вопросах) специальные средства для реализации разрядно-импульсной технологии извлечения топливосодержащих масс из объекта "Укрытие" и саму эту технологию – не дорогую и эффективную, позволяющую использование их в составе дистанционно управляемых средств перемещения рабочих исполнительных органов в дальнейшем, при создании практических систем преобразования объекта "Укрытие" в экологически безопасную зону.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М., 1976.
2. *Уилкис М.Л.* Расчет упруго-пластичных течений // Вычислительные методы в гидромеханике. М., 1982. С. 217–263.
3. *Саркисян М.С.* О соотношениях теории упругости изотропных тел, материал которых по-разному сопротивляется растяжению и сжатию // Изв. АН СССР. МТТ. 1987. № 5. С. 87–94.
4. *Мангенко Н.М., Толокольников Л.А., Трещев А.А.* Определяющие соотношения изотропных разносопротивляющихся сред. Квазилинейные соотношения // Изв. РАН. МТТ. 1995. № 1. С. 73–78.
5. *Катаев В.А.* Вариант деформационной теории динамического сопротивления бетона // Изв. вузов. Строительство. 1993. № 4. С. 6–10.

Поступила 22.08.2002

Summary

Results of researches on creation effective electrodischarge technology for destruction similar concrete weights and lavas in object "Shelter" ChNES are resulted. Due to use of special electrodischarge generators of elastic fluctuations it was possible to solve a number of problems and to offer a sequence of operations on destruction of lavas and similar concrete weights in object "Shelter".

ЭЛЕКТРООЧИСТКА ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА ОТ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

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

Наряду с механическими фильтрами или вместо них в целях тонкой очистки топлив и других диэлектрических жидкостей применяются электрические методы [1, 2], основанные на эффекте разделения фаз под воздействием сильных электростатических полей ($E > 1$ кВ/см). На очищаемые жидкости накладываются ограничения по удельной электропроводности – не менее 10^9 Ом⁻¹·м⁻¹. К таковым относятся моторные масла на нефтяной и синтетической основе (МК-8, МС-20, ИС-20, В-3В трансформаторное масло), жидкости гидравлических систем АМГ-10, ВМП 3.

Кроме этих технических жидкостей методы электрической очистки (ЭО) также применимы к маслам растительного происхождения, в частности, к подсолнечному маслу [3–5], а также горючим и органическим растворителям.

Более эффективной очистке поддаются обычно жидкости, примеси которых обладают большей удельной электропроводностью, чем сама жидкость, а также меньшим временем релаксации ($\tau = \epsilon_0 \epsilon / \sigma$) [6].

В работах [7–9] исследованы вопросы ЭО, в частности, электрорелаксационные процессы в электрофильтрах [7], в работе [8] установлены на моделях различной конструкции основные закономерности процесса очистки в зависимости от времени при различных приложенных напряжениях на электрофильтре и расходах очищаемой жидкости (подсолнечное масло + воск). В работе приведены экспериментальные результаты, полученные на модели электрофильтра с ловушками [8], представляющими собой дополнительные электроды с плавающим потенциалом.

Некоторые теоретические аспекты проблемы ЭО рассмотрены в работе [9], в которой показано что классический чисто экспоненциальный спад концентрации примесей со временем неточен и предложена уточненная зависимость остаточной концентрации от времени с учетом экранирующего действия осаждаемого слоя примеси на внешнее поле. Тем самым созданы предпосылки для поиска обобщающих расчетных формул, пригодных для практических целей. Однако нехватка экспериментальных данных, в частности, для технических масел и более проводящих частиц затрудняет соответствующие обобщения. Чтобы устранить данный пробел, в этой работе проведено экспериментальное исследование процесса электроочистки трансформаторного масла от двух типов примесей (Cr_2O_3 – полупроводник и активированный электропроводящий уголь). Радиус частиц не более 10 мкм, а их начальная концентрация составляла $\varphi_0 = 0,05\%$. Экспериментальный стенд и методика исследований описаны в работе [8]. По полученным данным строились зависимости $\varphi^* = \varphi(t) / \varphi_0$, где $\varphi(t)$ – концентрации среды на выходе из электрофильтра, φ_0 – начальная концентрация, через каждые 5 минут после начала процесса очистки.

Экспериментальные зависимости рис. 1–7 носят такой же характер, как и в случае “подсолнечное масло + воск” [8], что свидетельствует об общности физического механизма процесса ЭО в обоих случаях. Малость начальной концентрации $\varphi_0 = 0,05\%$ по сравнению со случаем высокоомных примесей ($\varphi_0 = 0,5\%$) обусловлена ограничениями, связанными с возможностью создания достаточно сильного электрического поля, необходимого для существования эффекта очистки.

Кривые 1, 2 на рис. 1 соответствуют постоянному расходу жидкости ($Q = 7$ мл/мин) при различных напряжениях на электрофильтре ($U = 6, 15$ кВ – соответственно). Видно, что с повышением U глубина очистки увеличивается.

С целью выявления влияния расхода Q на ЭО были сняты кривые 1–3 рис. 2; $\varphi_0(t)$ при данном напряжении ($U = 9$ кВ) и различных расходах $Q = 20; 10; 4$ мл/мин – соответственно.

Из представленных графиков следует, что расход влияет на электроочистку противоположно влиянию электрического поля, то есть чем больше расход очищаемой жидкости, тем менее эффективна ее очистка. На рис. 3 кривые 1, 2 сняты при напряжении $U = 12$ кВ и расходах $Q = 11,3, 6,7$ мл/мин соответственно. Отмечено, что величина электрического тока через очистительную ячейку составляет 21 мкА и существенно не варьирует при переходе от одной кривой к другой. Аналогичные данные, но при большем напряжении представлены на рис. 4, из которого следует, что при данном напряжении ($U = 15$ кВ) очистку можно довести практически до 100%. Все представленные на рис. 1–4 экспериментальные данные относятся к суспензии “трансформаторное масло + Cr_2O_3 ”, в которой, как было отмечено, частицы примеси являются полупроводящими.

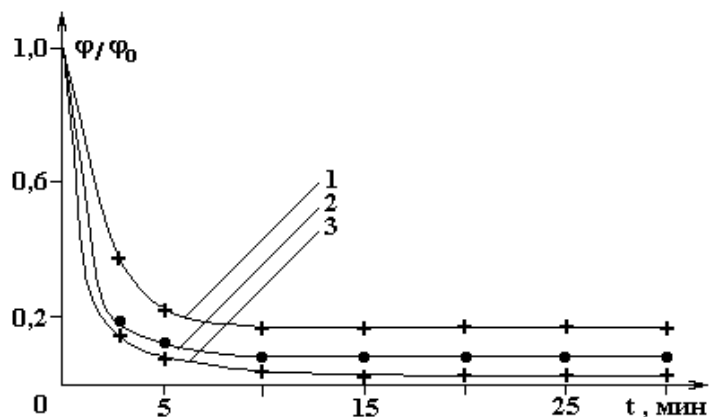


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации примеси частиц Cr_2O_3 в трансформаторном масле от времени. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3$ В: 1 – 6; 2 – 9; 3 – 15; $Q, \text{мл/мин}$: 1, 2 – 7,0; 3 – 10,0.

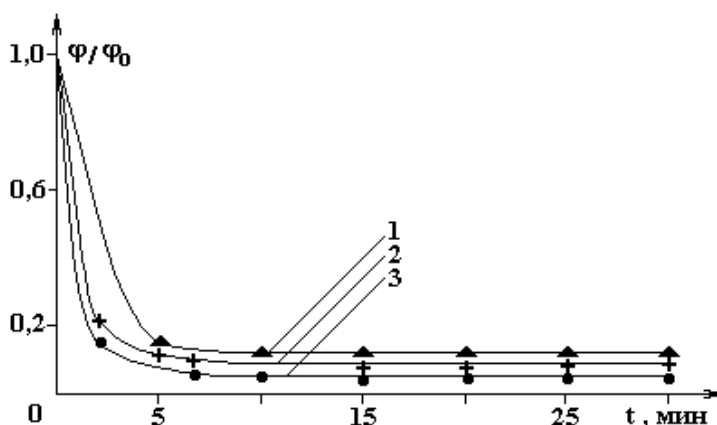


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации примеси частиц Cr_2O_3 в трансформаторном масле от времени. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3$ В: 1; 2; 3 – 9; $Q, \text{мл/мин}$: 1 – 20; 2 – 10; 3 – 4.

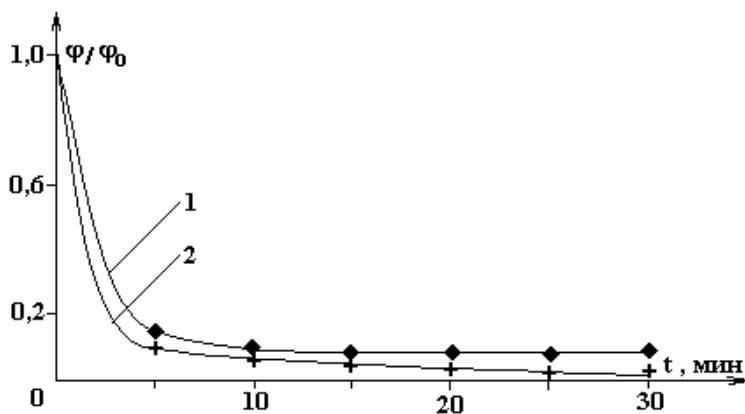


Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации примеси частиц Cr_2O_3 в трансформаторном масле от времени. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3$ В: 1; 2 – 12; $Q, \text{мл/мин}$: 1 – 11,3; 2 – 6,7.

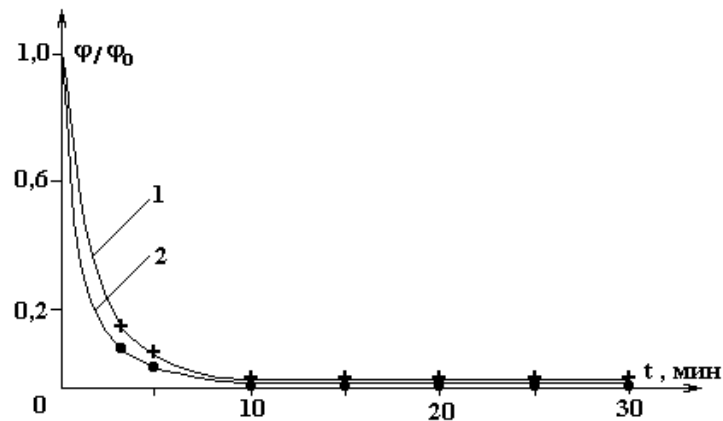


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации примеси частиц Cr_2O_3 в трансформаторном масле от времени. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3 \text{ В}$: 1; 2 – 15; $Q, \text{ мл/мин}$: 1 – 7,7; 2 – 5.

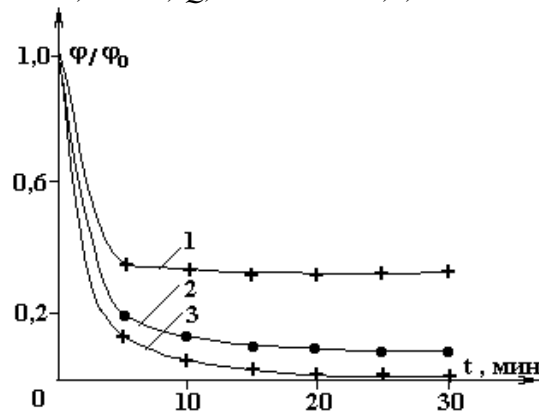


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации примеси угольных частиц в трансформаторном масле. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3 \text{ В}$: 1; 2; 3 – 5; $Q, \text{ мл/мин}$: 1 – 19; 2 – 10; 3 – 3.

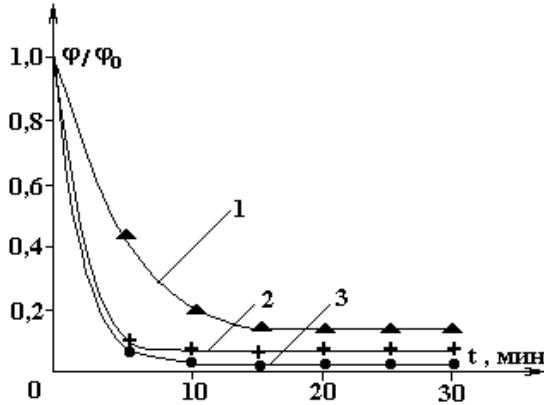


Рис. 6. Зависимость остаточной концентрации примеси угольных частиц в трансформаторном масле. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3 \text{ В}$: 1; 2; 3 – 7; $Q, \text{ мл/мин}$: 1 – 17; 2 – 8; 3 – 3.

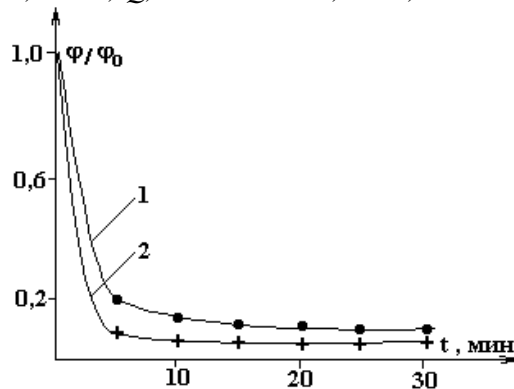


Рис. 7. Зависимость остаточной концентрации примеси угольных частиц в трансформаторном масле. $\varphi_0 = 0,05\%$, $U, 10^3 \text{ В}$: 1 – 5; 2 – 7; $Q, \text{ мл/мин}$: 1 – 10; 2 – 8.

С целью выяснения влияния электрического поля на процесс ЭО при более проводящих частицах примеси, как обычно бывает на практике [1, 2], были использованы частицы активированного угля. Соответствующие данные представлены на рис. 5–7.

Особенность соответствующих кривых – это то, что допустимые напряжения значительно ниже чем в предыдущем случае ($U = 10$ кВ), что оговорено выше. На рис. 5 кривые 1, 2, 3 получены при $U = 5$ кВ при расходах $Q = 19; 10; 3$ мл/мин, соответственно. При минимальном расходе ($Q = 3$ мл/мин) происходит практически полная очистка жидкости по истечении 20–30 минут. Аналогичные результаты представлены на рис. 6 кривые 1–3, но при $U = 7$ кВ и $Q = 17, 8, 3$ мл/мин. Качественные закономерности те же, однако степень очистки более высокая.

Рис. 7 (кривые 1, 2) дает общее представление о ходе кривых $\varphi^*(t)$ при одновременной вариации, как напряжения, так и расхода жидкости. Отличительной чертой опытов, проведенных с проводящими частицами, являются более надежные результаты по сравнению со случаем менее проводящих частиц.

Подводя итоги проведенных исследований, можно заключить, что в дополнении к исследованиям процесса ЭО от диэлектрических примесей [8], в данной работе исследования расширены на случай полупроводящих и проводящих примесей; тем самым охвачен весь диапазон проводимостей твердых тел.

Во всех случаях наблюдается резкий, почти экспоненциальный спад концентрации со временем, согласно полученной ранее зависимости [9]

$$\varphi^* = \frac{(1 - v) \cdot e^{-\lambda t}}{1 - v \cdot e^{-\lambda t}}, \quad (1)$$

где v и λ – параметры, зависящие от геометрических характеристик электрофильтра, величины напряжения и тока, а также свойств среды (подробнее см. [9]).

Однако зависимость (1) теряет смысл по истечению промежутка времени 10–20 мин., когда концентрация φ^* становится постоянной, равной предельно малой в зависимости от напряжения и расхода жидкости. Поэтому в общей сложности экспериментальный ход кривых $\varphi^*(t)$ представляет собой “усеченные” зависимости типа (1). Эффект перехода зависимостей $\varphi^*(t)$ в $\varphi^* = \text{const}$ предположительно [8, 9] связан с нехваткой времени пребывания жидкости в поле, необходимом для ее полной обработки.

К сожалению, зависимость (1) не содержит расход жидкости Q , так как получена в предположении отсутствия ее прокачки через электрофильтр, поэтому объяснения указанного эффекта на основе формулы (1) без дополнительной коррекции невозможно. Тем не менее, в подтверждении выдвинутого предположения оценим время, необходимое для прохождения объема жидкости V через измерительную ячейку электрофильтра.

Определив среднюю скорость течения жидкости формулой

$$\bar{v} = \frac{Q}{S_{\text{эфф}}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{эфф}}$ – эффективное поперечное сечение электрофильтра, искомое время можно оценить по формуле

$$t_0 = \frac{l}{\bar{v}}, \quad (3)$$

где l – длина электрофильтра. Подставив (2) в (3), с учетом того, что $l \cdot S_{\text{эфф}} = V$ – полный объем жидкости в ячейке, получим

$$t_0 = \frac{V}{Q}. \quad (4)$$

Ниже приводится таблица экспериментальных $t_{\text{оэ}}$ значений Q , вычисленных по формуле (4) (при $V = 125$ мл) и значения $t_{\text{от}}$ – теоретические.

В строке $t_{\text{оэ}}$ – приведены соответствующие значения, взятые из графиков $\varphi^*(t)$.

Из таблицы видно, что для большинства кривых теоретическая оценка $t_{\text{от}}$ по формуле (4) согласуется с экспериментальной величиной $t_{\text{оэ}}$. Однако было бы преждевременно считать данный вывод окончательным. Возможно, последующий учет расхода жидкости Q в формуле (1) приведет к

более адекватной зависимости остаточной концентрации $\varphi^*(t)$ в процессе электрической очистки диэлектрических жидкостей от примесей.

Экспериментальные $t_{оэ}$ и теоретические $t_{от}$ значения времени обработки, необходимые для прохождения полного объема жидкости через измерительную ячейку

Номер рисунка	2			3		4		5		6		
U , кВ	9			12		15		5		7		
Q , мл/мин	4	10	20	6,7	11,3	5	7,7	10	19	3	8	17
$t_{от}$, мин	31	13	6	19	11	25	16	13	7	40	15	7
$t_{оэ}$, мин	25	15	8	20	12	10	10	25	11	15	15	15

В заключение отметим, что экспериментальный материал, представленный в [8] и дополнительный, приведенный в настоящей работе, представляется более или менее достаточным для поиска обобщающих критериальных расчетных зависимостей применительно к практическим приложениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочанов Э.С., Кочанов Ю.С., Скачков А.Е. Электрические методы очистки и контроля судовых топлив. Л., 1990.
2. Никитин Г.А., Никитин А.Г., Данилов В.М. Экономия нефтепродуктов, используемых в технологических целях. Киев, 1984.
3. Коноплев В.П. и др. О применении электрического поля при рафинации подсолнечного масла в мицелле // Масложировая промышленность. 1975. № 10. С. 17–18.
4. Мартовщук Е.В. и др. Извлечение восков в электрическом поле // Масло-жировая промышленность. 1980. № 9. С. 13–16.
5. Болога М.К., Потемкина П.А., Берил И.И. Электрогидратация эмульсии вода – подсолнечное масло // Электронная обработка материалов. 1986. № 2. С. 63–66.
6. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977. С. 320.
7. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Релаксационные процессы в электрофильтрах // Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей. Сб. докладов VI Международной научной конференции, июнь 2002, Санкт-Петербург, С. 210–213.
8. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Экспериментальное исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2001. № 5. С. 34–39.
9. Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А., Леу В.И. К теории очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2001. № 6. С. 35–41.

Поступила 14.05.2002

Summary

Experimental investigation of dielectric fluid electric refinement from mechanical impurity with various electro physical parameters was conducted. The most suitable design of electric filters were determined. Exponential drop of the impurity residual concentration depending on the treatment duration was ascertained.

O.I. Deseatnicov, R.A. Sturza, J.Ia. Ciurac

**CALCIUM – PHYTIC ACID INTERACTION IN BREAD
SUPPLEMENTED WITH CALCIUM.**

*Technical University of Moldova,
Bd. Stefan cel Mare, 168, Chisinau, MD–2004, Moldova*

Scientific studies in the field of food technologies are related with creation of “healthy” food products. Such products should contain components showing specific physiological activity that completes their sensorial and nourishing properties. These products were named “functional physiologically”.

As for bread, the main product in the human’s nutrition, it’s important supplementing with mineral substances, in special with calcium, as the most deficient mineral substance of food products for mass consumption [1].

Calcium is not only the most important mineral in human organism, it is necessary for proceeding (or taking place) of many enzymatic processes in neuromuscular excitability and transmission of neural impulses. Calcium also plays a predominant role in osteoporosis and hypertension prevention [2].

Deficit of calcium in nutrition comes from both insufficiencies of this mineral in food and from violations in absorption of this mineral in human body. The amount of calcium which is being absorbed depends on its contain in alimentary ration, physiologic factors (age, various diseases, drug substances, alcohol abuse) and also depends on chemical composition of alimentary products and their reactivity [3].

Fortification of food products with salts of calcium aims not only enlargement of calcium contain but it’s bioavailability too, which can be characterized as ability of calcium to provide bone mineralization [3].

Bioavailability of calcium depends on combined effects of all components available in food regiment. So some components may increase the degree of calcium absorption (proteins, lactose and cholecalciferol), the others decrease calcium absorption in intestines by formation of insoluble complexes (phosphates, oxalates and phytates) [4, 5].

In this context, elaboration of process of bread fortification needs to study the interrelation of food components and supplements during baking process and in final product.

In the work the efficacy of supplementation process of bread products with the salts of calcium and evolution of fermentation process of supplemented dough was studied. The criterion of efficacy of supplementation process was containing of soluble calcium in the product. Evolution of fermentation process of dough was analyzed by general contain of accumulated ethyl alcohol.

Materials and methods

The subject for supplementation was wheaten flour produced local, which corresponds to state standards (GOST – 26574-85). The supplement was solution of calcium chloride (1 g of CaCl_2 in 10 ml of water), which was introduced in dough in necessary proportion [6].

Contain of soluble calcium was determined by complexometric method with the help of trilon B in presence of murexide. Evolution of fermentation process of dough was studied by general contain of accumulated ethyl alcohol. [7] Contain of phytates expressed by phytic acid was determined by photocolourimetric method. [8] All the experiments were performed in triplex.

Results and discussions

Nutritive value of food products depends both on their chemical composition and on applied technological processing. Supplementation of wheaten flour with the salts of calcium, procedure applied in the USA, Great Britain and other countries, is little efficient because during the baking process calcium forms helate-type complexes with phytic acid (mioinozitol hexaphosphoric) which can be found in wheaten flour in impressing amounts [8]. They are insoluble in alimentary tract, so calcium absorption is greatly reduced. So when in ionic form or in form of soluble complexes with some small molecules (soluble calcium) calcium is

available for gastrointestinal digestion. During the process of dough fermentation phytic acid is supposed to progressive dephosphorilation under influence of enzyme – phytaza, which is present in wheaten flour. Optimal phytazic activity develops at pH ~ 5,0 and $t \sim 50^{\circ}\text{C}$. On the contrary insoluble phytates of calcium are not disposable for enzymatic hydrolysis. That’s why ionic calcium incorporation should be done only after a part of natural phytates were dephosphorilated, because some products of hydrolysis (inozitol tri-, di- and monophosphate) do not form insoluble helates with cationes of metals, which are able to penetrate gastrointestinal barrier. [8].

Studies of the grade of calcium disposability in wheaten flour have demonstrated that almost all the calcium is insoluble. One mmol of phytic acid is able to fix about 6 mmol of calcium [8] that’s why, it is obvious, that in wheaten flour, where molar correlation calcium / phytic acid varies between 1,1 and 1,5 (tab.1) all the calcium is not disposable. This fact contradicts to widespread opinion that mineral bioavailability is higher in products made from highest quality flour: with the growth of the degree of flour extraction molar correlation calcium / phytic acid varies insignificantly. Growth of disposability of calcium during the baking process doesn’t take place because calcium phytates are not supposed to enzymatic hydrolysis.

Table 1. Contain of Minerals and phytic acid in wheaten flour

Flour quality	Flour constituents, mg %				$\frac{v(\text{Ca})}{v(\text{phytic acid})}$
	Ca	Mg	P total	Phytic acid	
Highest	21,6	40,5	91,3	324	1,1
I	27,6	51,3	98,8	348	1,3
II	53,6	82,6	111,3	395	1,5

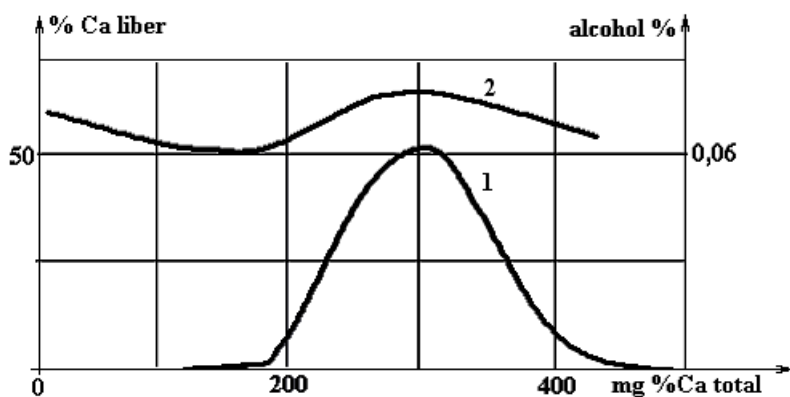
Taking into consideration that fortification of food products with calcium aims growth of its bioavailability evolution of containing of soluble calcium during the process of baking was studied by monophasic method, which consists in simultaneous intermix of all the ingredients and by biphasic method (leaven phase and dough phase). In the second case supplement is incorporated not in leaven but in dough.

It was established that in case of incorporation of the supplement at the first phase (monophasic method) contain of soluble calcium decreases quickly. So 75% of calcium introduced into dough becomes insoluble during the first 1,5 hours (tab.2). Then the amount of soluble calcium remains constant.

Table 2. Evolution of amount of soluble calcium during the dough fermentation

Baking phase	Soluble calcium, mg %						
	Contact duration, hours						
	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I. Monophasic method	200	120	104	45	44	44	45
II. Biphasic method	–	–	200	80	100	105	110

Supplement - CaCl_2 , 200mg%.



Evolutions of contain of soluble calcium (% in correlation with total calcium) (1) and of total contain of accumulated alcohol during dough fermentation in dependence on supplement concentration (2).

Introduction of the supplement at the beginning of the second phase, after the leaven fermentation also shows a significant decrease of contain of soluble calcium during the first hour but then a positive balance of soluble calcium is observed (tab.2). This fact is connected with development of an important phytazic activity during the first phase under the combined influence of phytaze, which is present in flour and in yeast used in baking.

Phytazic activity correlates directly with intensification of fermentation process, which can be evaluated by total contain of ethyl alcohol accumulated during the dough fermentation [6].

It was established that maximum of alcohol accumulation, what shows an important phytazic activity, is the main factor for calcium disposability (figure.).

The amount of supplement is also essential. At high concentrations (400 mg % of CaCl₂) suppression of fermentation process, which is associated with decrease of contain of accumulated alcohol and percent of calcium disposable for gastrointestinal digestion, takes place.

Conclusions:

– Performed studies have demonstrated that all the calcium available in wheaten flour with different degree of extraction is not disposable for gastrointestinal absorption, due to their existence in the insoluble phytates form.

– Supplementation of bread products in case of dough processing by monophasic method is not efficient, because in this case about 75% of introduced calcium are in transaction into helate form by phytates presented in flour, which lately are not supposed to enzymatic hydrolysis.

– Fortification of bread, prepared by biphasic method, at the beginning of the second phase allows developing an important phytazic activity during the first phase, what involves partial dephosphorisation of natural phytates and growth of amount of soluble calcium in the final product.

– Amount of introduced supplement influences essential at the fermentation process evolution (biphasic method) so at high concentrations of supplement suppression of fermentation process takes place, what influences the quality of final product.

– A correlation between the intensity of dough fermentation process, degree of calcium disposability and amount of introduced supplement exists.

*The research was bulfilled in the bramework of the project FICU « Supplimentation des aliments en micronutriments »

BIBLIOGRAPHY

1. *Ranum P., Kulp K., Barrett F.* Cereal fortification programs. Proc. 7th World Cereal and Bread Congress, Prague; 1983. Development in Food Science 5B, P. 1055–1063.
2. *Marti C., Fossati P.* Carences en calcium chez l'adulte; I – Physiopatologie // Cah. Nutr. Diet. 1993. 18. P. 309–312.
3. *De Vrese M., Schloz-Ahrens K., Barth C.A.* Bioavailability of calcium // Bull. IDF. 1991. 255. P. 33–42.
4. *Heaney R.P., Weaver C.M., Fitzsimmons M.L.* Soybean phytate content: effect on calcium absorption. // Am. Y. Clin. Nutr. 1991. 53. P. 745–747.
5. *Heaney R.P., Weaver C.M.* Oxalate in vegetables essect on calcium absorbability. Y. Bone Mineral Res. 8(supp). 1993. P. 333–337.
6. *Deseatnicov O., Sturza R., Chiumac J.* Despre biodisponibilitatea calciului în produse de panificație suplimentate. Meridian Injineresc. 2001. 2. P. 34–37.
7. *Чижова К.Н.* Справочник для лабораторий работников хлебопекарной промышленности. М., 1978.
8. *Latta M., Eskins M.* A simple and rapid colorimetric method for phytates determination // J. Agric. Food. Chem. 1980. 28. P. 1313–1318.
9. *Lepen B., Andrian L.* Les repercussions de l'acide phytique sur la biodisponibilite' de divers cations met-aliques. Sci. Aliments. 1983. 3. P. 629–644.

Summary

The process of fortification of wheaten bread with calcium salts was studied. The effect of interaction between phytic acid, containing in flour and calcium salts, introduced into the samples for fortification, on the amount of bioavailability calcium in the final product was analyzed. Calcium salts form insoluble complexes with phytic acid, which are not disposable for gastrointestinal digestion. During the fermentation process phytic acid is being dephosphorilazed under the action of phytaza and lowers its ability to form insoluble complexes with calcium. So, calcium introduced into the dough during the second phase of fermentation process becomes bioavailable. Phytazic activity correlates directly with intensification of fermentation process and the main factor showing calcium bioavailability is the total contains of ethyl alcohol. The amount of supplied calcium influences significantly on the evolution of dough fermentation. At high concentrations of supplement suppression of fermentation process takes place, what affects the quality of final product. There is a strict correlation between intensity of dough fermentation process, degree of calcium bioavailability, the amount of introduced supplement and the moment of its introduction.

В.П. Косов

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОДА*

*Научно-исследовательская лаборатория по очистке сточных вод и получению покрытий,
ул. Некулче, 10, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Разработка и совершенствование процессов осаждения и растворения металлов тесно связаны с изучением кинетики электродных реакций, свойств двойного электрического слоя (ДЭС) системы металл – раствор, энергетических показателей, зависящих от величины сопротивления, емкости, поляризации электродов, которые в свою очередь зависят от наличия взаимосвязанных фарадеевских и нефарадеевских процессов, заряда емкости ДЭС, концентрации реагирующих веществ в растворе, энергии активации электродного процесса и других электрокинетических характеристик.

Известно, что величина, например, интегральной емкости (C_u) ДЭС может быть определена из зависимости [1]:

$$C_u = \frac{\varepsilon}{\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}}, \quad (1)$$

где ε – заряд поверхности электрода, численно равный площади под кривой зависимости емкости от потенциала в интервале между $\varphi_{\varepsilon=0}$ и φ , то есть между потенциалом нулевого заряда и принятым значением потенциала; $\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}$ – потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности электрода.

Для определения точки нулевого заряда электрода разработано более десяти методов. Наиболее широкое применение нашли адсорбционный и электрокапиллярный. Эти методы применяют в основном для идеально-поляризуемых жидких и твердых электродов, помещенных в различные растворы, содержащие ионы солей и кислот, как например, Na F, Na I, NaCl, FeCl₂, Na₂SO₄, HCl, HBr, H₂SO₄ и др.

Наши исследования по прямому определению точки нулевого заряда поверхности электрода проводились с использованием периодического тока с обратным импульсом, изменяющегося по известному закону $i = I_0 \sin(\omega t + \alpha)$. Изучалась возможность применения на практике различных форм кривых изменения во времени периодического тока, получаемого путем преобразования токов одной, двух и трех фаз промышленной частоты. Для сравнительных исследований использовались железный, платиновый, серебряный электроды и каломельный электрод сравнения. Результаты пересчитывались относительно водородного электрода. Температура применяемых солей и кислот поддерживалась постоянной и равной 298 К.

При изучении протекающих на электроде нестационарных процессов производился быстрый разрыв поляризующей цепи с помощью разработанного нами тиратронного реле [2]. Во время протекания катодного и анодного импульсов производилось синхронное фотографирование кривых изменения во времени потенциала (φ) и тока (i) на экранах электронных осциллографов, при различных скоростях развертки. Для повышения стабильности результатов электролизер помещался в заземленный металлический экран; цепи поляризующего тока выполнялись экранированными проводами с

* Доклад на заседании международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам, обработки материалов “Петровские чтения” 25 апреля 2002 г.

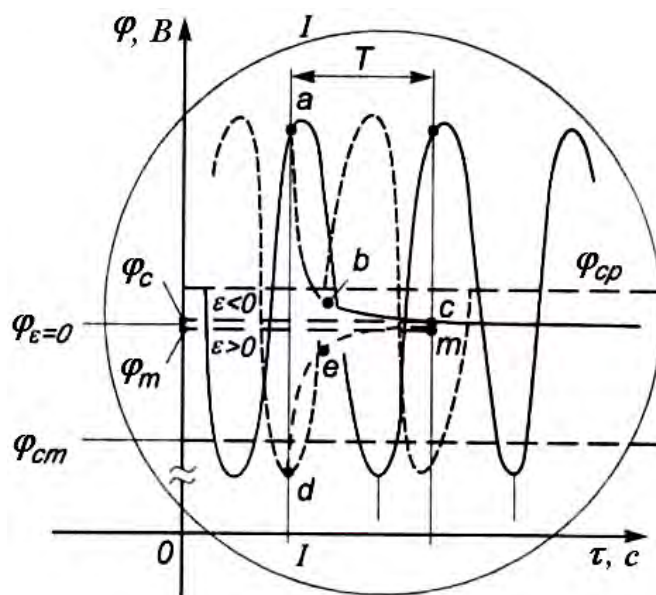


Рис. 2. Осциллограммы изменения во времени потенциалов в катодной (кривая *abc*) и анодной (кривая *det*) частях цикла, при совмещении моментов разрыва электрической цепи, (прямая *I-I*, точки *a, d*).

$\varphi_{ср}$ – средняя за период величина потенциала электрода; φ_c и φ_m – потенциалы, соответствующие точкам *c* и *m*, установленным через *I* период после разрыва электрической цепи; $\varphi_{\varepsilon=0}$ – потенциал нулевого заряда поверхности электрода; $\varphi_{ст}$ – стационарный потенциал электрода в растворе.

Как правило, при температуре растворов $T=298\text{ K}$, кривые *abc* и *dct*, после совмещения их начала по времени через *I* период тока практически сливаются в одну линию (точка *c* совпадает с точкой *m*). Измеренный при этом потенциал соответствует $\varphi_{\varepsilon=0}$; погрешность определения $\varphi_{\varepsilon=0}$ данным способом в отдельных случаях не превышает $\pm 1\text{ мВ}$.

Асимметричность кривой изменения потенциала электрода в течение одного периода тока относительного $\varphi_{\varepsilon=0}$, вероятно, вызвана тем, что анионы и катионы имеют различные размеры радиусов и в связи с этим при переходе от отрицательного к положительному заряду периодически изменяется и общая величина заряда емкости двойного слоя; при этом она не является постоянной величиной. В то же время периодическое окисление и восстановление электрода приводят к воспроизводимому состоянию его поверхности и повышает достоверность экспериментальных результатов.

Экспериментальные результаты определения $\varphi_{\varepsilon=0}$ с использованием периодического тока с обратным импульсом представлены в таблице (для 1 N раствора H_2SO_4 при 298 K).

Потенциалы нулевого заряда электродов из различных металлов

Металл	Значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ (В), полученные с помощью		
	расчета по Л. Антропову [4]	экспериментальных измерений другими методами	предлагаемого метода
Железо кубическое	-0,4	-0,35 [4] – 0,37 [3]	-0,385
Железо гексагональное	–		-0,410
Платина	+ 0,2	+0,02 [4] – +0,27 [3]	+0,310
Серебро	-0,4	+0,02 – +0,05 [3] -0,44 [4]	-0,695

Экспериментально установленное смещение в одном и том же растворе потенциала нулевого заряда железного электрода гексагональной сингонии в отрицательную сторону относительно электрода кубической сингонии, очевидно, связано с различием в распределении электронного газа в металле (рис. 3,а и 3,б).

Способ прямого измерения $\varphi_{\varepsilon=0}$ испытан при указанных выше формах кривых изменения периодического тока при условии, когда количества электричества в обратном импульсе достаточно для того, чтобы произвести перезарядку емкости ДЭС. Это условие контролируется по моменту

появления $\varphi_a - \tau$ – кривой. Определение потенциала $\varphi_{\varepsilon=0}$ поверхности электрода позволяет оценить величину дифференциальной ($C_{диф.}$), интегральной ($C_{инт.}$) емкостей и псевдоемкости ($C_{пс.}$) ДЭС с учетом того, что при этом справедливо равенство

$$C_{инт.} = C_{диф.} = \frac{dQ}{d\varphi},$$

где dQ – приращение заряда емкости ДЭС, определяемое по $i - \tau$ кривой; $d\varphi$ – соответствующее приращение потенциала электрода.

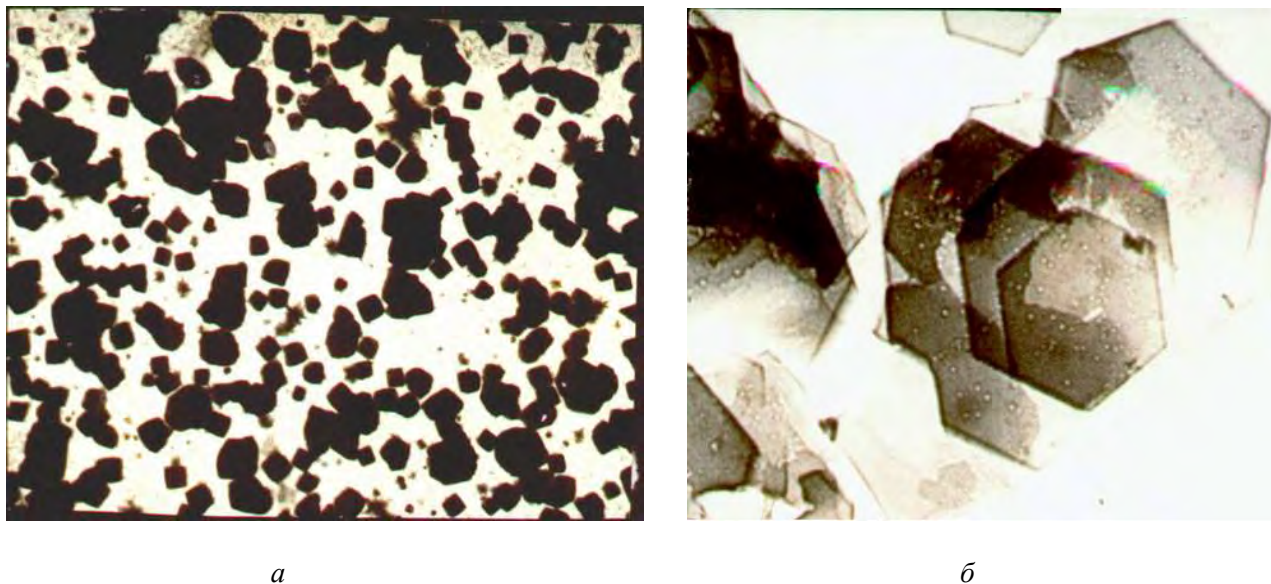


Рис. 3. Электронные микрофотографии кристаллов электролитического железа преимущественно кубической (а) и гексагональной (б) формы.

Такое разграничение емкостей, как показал П. Делахей, носит условный характер, так как емкость зависит не только от потенциала, но и от природы и концентрации компонента, его специфической адсорбции.

Способ прямого измерения $\varphi_{\varepsilon=0}$ может быть использован, кроме изучения ДЭС, при исследовании окислительно-восстановительных реакций, процессов адсорбции и десорбции поверхностно-активных веществ при электролизе, исследование коррозионных процессов, а также – при корректировке электролитов в лабораторных и заводских условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1965. С. 56–73.
2. Косов В.П., Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н., Белонучкин П.П. Тиратронное реле, применяемое при осциллографическом изучении электродных процессов // Электронная обработка материалов. 1965. № 5–6. С. 183–184.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1967.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1975. С. 276–283.

Поступила 25.04.2002

Summary

Method for determination of zero charge potential at using of polarization of electrode by periodic current with reversed pulse and fast breakdown of polarizing circuit has been presented. It is shown that after electric circuit was broken a displacement of potentials in anodic and cathodic parts of cycle happens by going to meet each other. The potential, at which the displacement of corresponding curves occurs, corresponds to zero charge point. This method can be used in investigation of redox reactions, adsorption and desorption of active-on-surface substances during electrolyze process; for correcting composition of electrolytes in labs and factories.

ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ВЕТРОВОЙ ГЕНЕРАТОР

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

В последние годы всевозрастающее внимание исследователей обращено к проблеме возобновляемых источников энергии, в частности – ветровой [1]. Настоящая работа посвящена электрогидродинамическому (ЭГД) способу преобразования энергии ветра в электрическую.

Преимущества такого способа перед традиционными (колесными) состоят в том, что мощность развивается при всех скоростях ветра; вырабатываемая энергия – постоянного тока, что делает ее более выгодной для передачи на расстояние; возможно использование установок больших размеров, что делает их более рентабельными и др.

Известные устройства ЭГД–генераторов [2], в том числе и ветровых, имеют следующий недостаток: коллектор обычно представляет собой решетку, усложняющую конструкцию и оказывающую препятствие ветровому потоку, что уменьшает его кинетическую энергию; часть заряженных частиц аэрозоля не попадает на коллектор и бесполезно теряется. Все это снижает коэффициент использования энергии ветра. Коллектор в известных устройствах обычно находится под высоким напряжением и должен отвечать следующим противоречивым требованиям: с одной стороны – задерживать частицы аэрозоля, то есть быть выполненным, в частности, в виде густой решетки; с другой стороны – не оказывать препятствия потоку ветра, то есть в идеале отсутствовать в потоке ветра.

Нами рассматривается устройство ветрового ЭГД–генератора, в котором генератор заряженного аэрозоля изолирован от земли, а коллектором служит земля.

Установление генератора аэрозоля на изоляторе позволяет повышать его электрический потенциал относительно потенциала земли, а землю – использовать в качестве коллектора, что исключает необходимость в специальном сооружении последнего и упрощает конструкцию, а вместе с тем устраняет препятствие потоку ветра. Бесполезная утечка заряда при этом исключается, так как все частицы аэрозоля рано или поздно попадают на землю, то есть на коллектор. Все это увеличивает коэффициент использования энергии ветра.

Устройство работает следующим образом.

При наличии ветра заряженные частицы аэрозоля уносятся от генератора, повышая его потенциал относительно потенциала земли. Под действием силы тяжести частицы аэрозоля оседают на землю, отдавая ей свой заряд. Таким образом между генератором аэрозоля и землей получается высокая разность потенциалов, а при подключении их к нагрузке – и ток.

На рисунке изображена расчетная схема ЭГД–генератора.

Мощность, получаемая с единичного поперечного сечения ветрового потока генератора, определяется произведением плотности тока j на разность потенциалов между эмиттером и коллектором φ

$$P = j \cdot \varphi \quad (1)$$

с одной стороны, и динамической мощностью ветрового потока $\gamma v^3/2$ с учетом коэффициента использования энергии ветра ξ , с другой:

$$P = \frac{\gamma v^3}{2} \xi, \quad (2)$$

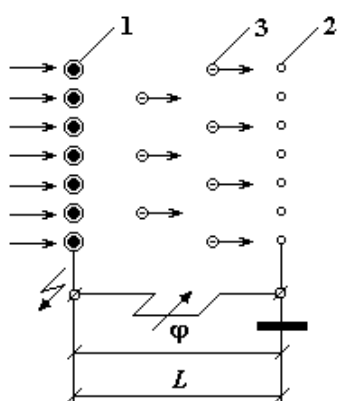
где γ – плотность воздуха; v – скорость ветра.

Плотность тока в генераторе определяется формулой

$$j = \rho(v - aE) = \varepsilon_0 \varepsilon E_3 \frac{v - aE_3}{L}, \quad (3)$$

где ρ – плотность заряда, определена формулой

$$\rho = n \cdot q, \quad (4)$$



Расчетная схема ЭГД – генератора.

1 – эмиттер; 2 – коллектор; 3 – частица аэрозоля; φ – разность потенциалов; L – межэлектродное расстояние. Стрелками показано направление ветра и частиц аэрозоля.

n – концентрация частиц аэрозоля; q – заряд частицы; a – подвижность носителей заряда (частиц аэрозоля); E – напряженность электрического поля; $\epsilon_0 \epsilon$ – диэлектрическая проницаемость воздуха; E_0 – напряженность поля на эмиттере.

Из (1) с учетом (2) – (4) находим

$$\varphi = \frac{\gamma v^3}{2} \frac{L}{\epsilon_0 \epsilon E_0 (v - a E_0)} \xi. \quad (5)$$

Расход частиц аэрозоля с учетом (3) и (4) равен

$$G = j / q = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0 (v - a E_0)}{L \cdot q}. \quad (6)$$

Масса частицы m может составлять величину порядка [3] 10^{-15} кг, а ее заряд q , получаемый при коронном разряде, определяется согласно литературным данным [3, 4] формулой

$$q = \frac{R}{d} \cdot e, \quad (7)$$

где R – радиус частицы; d – эффективный диаметр иона; e – заряд электрона.

Расход воды, с учетом (6), равен

$$G_* = G \cdot m = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0 (v - a E_0) \cdot m}{L \cdot q}. \quad (8)$$

Рассчитаем коэффициент использования энергии ветра ξ как отношение полезной мощности генератора

$$P = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0^2}{2} (v - a E_0) \quad (9)$$

к мощности ветрового потока $\gamma v^3/2$:

$$\xi = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0^2 (v - a E_0)}{\gamma v^3}. \quad (10)$$

Тогда из (5) с учетом (9) имеем

$$\varphi = \frac{LE_3}{2}. \quad (11)$$

Как следует из (8), большие значения L позволяют обходиться незначительными (приемлемыми) расходами воды для получения аэрозоля.

Выполним некоторые оценки.

При $L = 100$ м; $F_3 = 2 \cdot 10^6$ В/м; $\varepsilon_0 \varepsilon = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $v = 5$ м/с; $a = 3 \cdot 10^{-9}$ м²/с·В; $\gamma = 1$ кг/м³; $m = 10^{-15}$ кг; $q = 10^{-17}$ Кл согласно (5), (10) и (8) имеем

$$\varphi = \frac{100 \cdot 10^6}{2} = 5 \cdot 10^7 \text{ В};$$

$$P = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 10^{12} \cdot (5 - 2 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4} \cdot 10^6)}{2} = \frac{4 \cdot 8,85 \cdot 5}{2} \approx 90 \text{ Вт/м}^2;$$

$$G_* = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-15}}{100 \cdot 10^{-17}} = 8,85 \cdot 10 \cdot 10^{-7} \approx 10^{-5} \text{ кг/с} \cdot \text{м}^2;$$

или около 10^{-1} мл на 1 кВт электроэнергии.

Полученные результаты показывают, что существуют реальные перспективы практической разработки промышленных ветровых электрогидродинамических установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ветроэнергетика / Под ред. Д. де Рензо / Пер. с англ. / Под ред. Я.И. Шефтера. М., 1982.
2. Рубашов И.Б., Бортников Ю.С. Электрогазодинамика. М., 1971.
3. Матвеев Л.М. Основы общей метеорологии (физика атмосферы). Л., 1965.
4. Лившиц М.В., Садовский Ф.М. Электронно-ионная очистка воздуха от пыли в промышленности строительных материалов. М., 1968. С. 176.

Поступила 07.05.2002

Summary

Method of EHD wind turbine calculation is proposed. Perspectives of its application in energetics are outlined.

А.А. Горбунов, С.И. Иголкин

ИНЖЕНЕРНЫЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДУГИ, ГОРЯЩЕЙ МЕЖДУ ГРАФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В ОКРУЖАЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ

*Балтийский государственный технический университет,
ул. 1-я Красноармейская, д. 1, г. Санкт-Петербург, 198005, Россия*

Введение

Определение параметров электрических разрядов для большинства областей существования неравновесной низкотемпературной плазмы еще не стало общепринятой и даже – однозначной процедурой, несмотря на многочисленные работы в этом направлении [1–4]. Главной сложностью оказывается большой набор исходных данных при принципиально неравновесном характере практически всех протекающих процессов. Диапазон изменения определяющих параметров в подобных задачах, как правило, весьма широкий. Поэтому для каждого конкретного случая требуется своя, специфическая методика расчета, справедливая в полной мере только в определенных границах. Типичным примером подобного сложного плазменного объекта является электрическая дуга в установках по получению фуллеренов.

Процесс производства сажи, содержащей фуллерены, состоит из стадии испарения углерода с поверхности анода в сильноточном разряде, стадии нагрева в дуге, дальнейшего расширения пара, его охлаждения, переохлаждения и конденсации при движении к стенкам реактора в окружающей атмосфере гелия. Соответственно определение граничных условий в дуге “фуллеренового” разряда является комплексной задачей, включающей взаимосвязанные элементы названных стадий с учетом газодинамического расширения, диффузии, ионизации, рекомбинации, излучения и т.п. составляющих элементов эволюции неравновесной низкотемпературной плазмы. Для объединенного расчета параметров в настоящей работе сформирован алгоритм последовательных приближений на основе терминов и подходов монографий [1] и [5].

1. Основные характеристики разряда

Геометрические характеристики дуги, а также конкретные величины тока, напряжения и давления в дуговой камере в действующих установках могут изменяться произвольно и в довольно широком диапазоне. В расчете необходимо задание исходных базовых параметров, которые могли бы варьироваться или уточняться в процессе вычислений.

Этими параметрами являются следующие характеристики «среднестатистического» процесса в подобных установках по данным обзоров [6, 7]. В рабочей камере, заполненной гелием при давлении $P = 1,3 \cdot 10^4$ Па, организован разряд между графитовыми электродами. Диаметр электродов d и межэлектродный зазор L одинаковы: $d \cong L \cong 1$ см. Ток дуги $I \cong 300$ А; напряжение $U = 20$ В; мощность $W \cong 6$ кВт; расход пара $G_c = 2 \cdot 10^{21}$ 1/с, или 0,04 г/с.

Повторим, что конкретные данные по току дуги, мощности разряда и диаметрам электродов в конкретных установках могут отличаться в 2–3 раза от названных значений [6–8]. Это не выходит за рамки справедливости рассматриваемой методики, а результаты расчета не критичны к назначению этих начальных параметров. Только качественные изменения условий в разряде, например,

введение обдува дуги [9] или замена инертного газа, оказывают действительно сильное влияние на исходную постановку задачи и конечные характеристики, что полностью соответствует экспериментальным данным.

2. Особенности моделирования процесса

Образование фуллеренов происходит в результате сочетания нескольких элементарных процессов, описываемых достаточно далекими друг от друга разделами физической науки. Удобно выделить четыре задачи, допускающие сравнительно независимое рассмотрение.

1. Испарение графита с поверхности анода. Протекает на границе пара и твердого тела при высокой собственной температуре тела, и под действием бомбардировки поверхности свободными атомами и электронами дуги.

2. Горение электрического разряда, определяемое мощностью источника тока, геометрией электродов, химическим составом испаряемых электродов и окружающей атмосферы. Описывается методами электродинамики и кинетики неравновесной низкотемпературной плазмы.

3. Расширение углеродного пара из области дугового разряда, его охлаждение и движение в гелиевой атмосфере. Это чисто газодинамическая задача.

4. И, наконец, изменение молекулярно-кластерного состава переохлажденного углеродного пара. Может быть определено в расчетах кинетики конденсации при параллельной работе алгоритма газодинамической и кинетической задачи с начальными и граничными условиями, полученными для области дуги и пристеночной области реакционной камеры.

Общая картина усложняется наличием сплошного и линейчатого излучения электродов и рабочей среды межэлектродного промежутка в широком спектральном диапазоне. Излучение сдвигает параметры каждого из названных процессов, но, к счастью, ни в одной из названных задач, согласно предварительным оценкам, не является определяющим. Поэтому учет излучения может проводиться в качестве корректирующей поправки.

Еще одним обстоятельством, облегчающим расчет, является возможность использования хорошо известных экспериментальных данных. В частности, знание скорости эрозии анода, то есть – расхода углеродного пара, позволяет оставить в стороне задачу взаимодействия дугового разряда с поверхностью анода. В этом случае удобным базовым аналогом для газодинамической задачи является сферическое движение пара от точечного источника с заданным расходом. Достаточно точные взвешивания графитовых стержней до и после проведения длительного стационарного процесса дают значения скорости испарения в зависимости от конкретных режимов на уровне нескольких сотых грамма в секунду. Для определенности в расчете принято значение расхода углерода $G_C = 2 \cdot 10^{21}$ 1/с. Следующим шагом может быть уточнение этой цифры по известным экспериментальным зависимостям расхода графита от тока дуги.

Определение электрических и термодинамических параметров в разряде производится на основании соблюдения балансов частиц и энергий по каждой из компонент смеси, участвующих в процессе.

3. Оценка концентраций компонент

В качестве исходного приближения предполагаем, что температуры тяжелых частиц T_g , то есть газообразного углерода и гелия одинаковы:

$$T_C = T_{He} = T_g,$$

и соблюдается уравнение состояния газа в виде:

$$P_C = n_C k T_g; P_{He} = n_{He} k T_g,$$

$$P = P_C + P_{He} + (P_{C_2} + P_{C_i} + P_e \dots),$$

где P_C – парциальное давление паров углерода; P_{He} – парциальное давление гелия; P – суммарное давление смеси; k – постоянная Больцмана; n_C – концентрация атомов углерода; n_{He} – концентрация гелия; P_{C_2} – давление димеров (двухатомных молекул) углерода, P_{C_i} – давление ионов углерода, P_e – парциальное давление, создаваемое иными компонентами смеси.

Для первого шага расчета делаем предположение о наличии в дуге только мономеров углерода и чистого гелия и определяем базовые концентрации:

$$(n_C + n_{He}) = \frac{P}{k T_g}.$$

Для температуры тяжелых частиц $T_g = 7000$ К и давления $P = 1,3 \cdot 10^4$ Па:

$$(n_c + n_{He}) = 1,35 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

Расход углеродного пара G_C связан с его скоростью V_C уравнением неразрывности:

$$G_C = n_c V_C S,$$

Если пренебречь испарением углерода с боковых поверхностей электродов, то характерным начальным сечением S является площадь боковой поверхности цилиндра, охватывающего дугу. Тогда $S = \pi dL \approx 3 \text{ см}^2$, и при $n_c = n_{He}$:

$$V_C = \frac{G_C}{n_c S} \approx 0,7 \cdot 10^4 \text{ см/с}$$

То есть оцененные выше концентрации дают значения скорости углеродного пара на уровне 70 м/с. В предположении об отсутствии проникновения гелия в межэлектродный промежуток скорость истечения пара окажется вдвое меньше.

Отметим также, что при сферическом расширении скорость потока уменьшается пропорционально квадрату расстояния от источника, и на оси дуги формально $V_C = V_{He} = 0$.

Число Рейнольдса Re для данной геометрии, плотности и максимальной скорости потока составляет:

$$Re = \frac{\rho V_C l}{\mu} \approx \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 70 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-4}} \approx 3,5,$$

где ρ – плотность смеси, μ – динамическая вязкость смеси.

Столь малое отношение сил инерции к силам вязкого трения позволяет говорить о существенно вязком характере течения. Очевидно, что определяемый числом Рейнольдса газодинамический режим нигде не является турбулентным в отличие от допущений модели процесса в работах [8–12], а расширение углерода в приосевой области и в окружающей гелиевой атмосфере является не струйным, а диффузионным.

В таком потоке определяющими для параметров являются процессы диффузии и теплопроводности. Отметим этот факт, ибо, как известно, изменение режима расширения и изменение химического состава окружающего газа приводит к исчезновению фуллеренов из сажевых продуктов реакции.

Вопрос о присутствии гелия непосредственно в межэлектродном промежутке остается открытым. Ясна качественная картина изменений характеристик. При малых расходах углерод присутствует в дуге в качестве малой примеси. С ростом расхода пара гелий пропорционально вытесняется из зоны разряда, а начиная с некоторого момента, когда диффузия гелия не компенсирует его конвективный унос, возможно формирование размытой границы, за которой гелий будет отсутствовать. Только в таком случае на начальной стадии расширения реализуется струйное течение углеродного пара.

На основании данного анализа в первую очередь рассматривается диффузионная модель расширения углерода в атмосфере гелия и диффузионная модель горения дугового электрического разряда с испаряемыми электродами.

4. Определение коэффициента ионизации

Элементарные оценки показывают, что плазма рассматриваемого разряда существенно не равновесна и использование, в частности, уравнения Саха, как это сделано в работе [12], не справедливо. Для подобных стационарных плазменных объектов баланс концентрации электронов обеспечивается равенством скоростей ступенчатой термической ионизации углеродного пара и диффузионного ухода заряженных частиц из зоны разряда. Не вдаваясь в подробности, поясним, что для данных характеристик дуги не соблюдается термодинамическое равновесие, а иные процессы восстановления или нарушения равновесных соотношений – трехчастичная рекомбинация, дрейфовое движение к электродам, конвективный унос заряженных частиц и т.п. – менее эффективны. Это несложно продемонстрировать по методикам [13,14]. Наглядные обоснования подобного подхода изложены также в монографии [1].

Баланс заряженных частиц, выполняемый при равенстве скоростей прихода и ухода частиц из рассматриваемого объема, записывается как равенство характерных времен ионизации углеродного пара и диффузии ионов из зоны разряда следующим образом [13]:

$$\frac{1}{n_c \beta(T_e)} = \frac{\lambda^2}{D_a}, \text{ или: } \beta(T_e) = \frac{1}{n_g} \frac{D_a}{\lambda^2}$$

где $\beta(T_e)$ – коэффициент ступенчатой ионизации [5], D_a – коэффициент диффузии ионов, λ – геометрический параметр.

Отметим, что ввиду большой разницы в потенциалах ионизации параметры дуги определяются только углеродной компонентой. Присутствие гелия, моделируемое изменением расхода пара или искусственно задаваемой долей гелия в разряде, весьма слабо влияет на конечные результаты. Ток проводимости электрической дуги переносится в основном электронами, а скорость ухода ионов на катод практически равна скорости диффузионного потока.

В цилиндрической геометрии рассматриваемого разряда параметр λ при выбранном радиусе электродов R и длине цилиндрического разряда L определяется следующим образом [1]:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 = 32,5$$

Согласно [15] коэффициент амбиполярной диффузии ионов равен утроенному коэффициенту диффузии атомов в собственном газе. Он определяется через среднюю тепловую скорость \bar{V}_C и длину свободного пробега в смеси гелия и углерода с концентрацией n_Σ :

$$D_a \approx D \cdot 3 \approx \bar{V}_C (\sigma_C n_\Sigma)^{-1}.$$

$$\bar{V}_C = \sqrt{\frac{3RT_g}{A}} = 45,6 \sqrt{T_g}$$

где R – газовая постоянная для углеродного пара, A – атомный вес.

При температуре тяжелых частиц 7000 К скорость $\bar{V}_C = 3,81 \cdot 10^3$ м/с.

В итоге коэффициент ионизации:

$$\beta(T_e) = \frac{\bar{V}_C}{n_c n_\Sigma \sigma_C \lambda^2} = \frac{3,22 \cdot 10^5 \cdot 32,5}{n_c n_\Sigma \cdot 5 \cdot 10^{-16}} = \frac{2,47 \cdot 10^{22}}{n_c n_\Sigma}.$$

При ранее названных: $n_\Sigma = 1,4 \cdot 10^{17}$ и $n_c = 0,7 \cdot 10^{17}$ имеем:

$$\beta(T_e) \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

5. Оценка электронной температуры

Согласно [5] коэффициент ступенчатой ионизации связан с индивидуальными характеристиками ионизируемого газа следующим образом:

$$\beta(T_e) = \Gamma \Lambda_1 \frac{Ry^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{T_e} (E_1 - E_2)} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{T_e}\right),$$

где Γ – численный коэффициент, Λ_1 – кулоновский логарифм, Ry – число Ридберга.

Разность энергии первого возбужденного и основного состояний углерода равна [16]:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 7,5 \text{ эВ}.$$

В итоге, коэффициент ионизации для углерода:

$$\beta(T_e) = 1,73 \cdot 10^{-7} \Lambda_1 \frac{13,6^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{T_e} \cdot 7,5} \exp\left(-\frac{7,5}{T_e}\right)$$

Для температуры электронов 7000 К и концентрации электронов 10^{16} см^{-3} кулоновский логарифм $\Lambda_1 = \ln \lambda_K$:

$$\lambda_K = 1,24 \cdot 10^7 \left(\frac{T_e^3}{n_e}\right)^{\frac{1}{2}} = 1,24 \cdot 10^7 \left(\frac{7000^3}{10^{22}}\right)^{\frac{1}{2}} = 72,6$$

$$\Lambda_1 = \ln \lambda_K = 4,28$$

Подстановка в выражение для коэффициента ионизации дает:

$$\beta(T_e) = 1,73 \cdot 10^{-7} \cdot 4,28 \frac{13,6^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{T_e} \cdot 7,5} \exp\left(-\frac{7,5}{T_e}\right) = 5,62 \cdot 10^{-7} \frac{\exp\left(-\frac{7,5}{T_e}\right)}{\sqrt{T_e}}$$

Из решения этого уравнения имеем температуру электронов в разряде:

$$T_e = \frac{7,5}{\ln 5,6 \cdot 10^5} = \frac{7,5}{13,2} = 0,566 \text{ эВ, или } T_e = 670 \text{ К.}$$

6. Определение концентрации электронов

Полный баланс энергии электрического разряда включает: энергию излучения графитовых электродов, энергию испарения углерода, нагрев продуктов испарения до плазменной температуры, энергию ионизации атомов углерода, теплопроводностный, конвективный и лучистый выход тепла из зоны разряда.

В сумме полная мощность, подводимая к разряду:

$$W_d = UI = \sigma_{hv} T^4 \cdot S_{el} + H_{ev} \cdot G_c + C_p G_c k T_g + G_c \alpha I_C + \lambda_g \frac{dT_g}{dr} S_r + \sum n_e n_j \sigma_{e-j} \bar{V}_e h\nu_j V_{arc}$$

где σ_{hv} – постоянная Стефана-Больцмана; T – температура электродов; H_{ev} – теплота испарения графита; C_p – теплоемкость углеродного пара; α – степень ионизации; I_C – потенциал ионизации углерода 11,26 эВ; λ_g – коэффициент теплопроводности смеси; r – радиальная координата; n_e – концентрация электронов, n_j – концентрация частиц j -ого сорта (атомов, ионов); σ_{e-j} – сечение возбуждения внутренних степеней свободы компоненты j смеси в разряде; \bar{V}_e – средняя тепловая скорость электронов, $h\nu_j$ – энергия, передаваемая при взаимодействии электрона и частицы j -ого сорта; V_{arc} – объем дуги.

Последний член этого уравнения отражает неупругие соударения электронов, то есть ударное возбуждение атомов и ионов с последующим выходом излучения.

Первые три слагаемые не напрямую связаны с концентрацией электронов и могут быть выделены из общей мощности разряда.

Энергия испарения углерода:

$$H_{ev} \cdot G_c \approx 6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{21} \approx 2000 \text{ Вт.}$$

Энергия излучения электродов:

$$\sigma_{hv} T^4 \cdot S \approx 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot (3000)^4 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \approx 1400 \text{ Вт.}$$

Мощность нагрева атомов углерода до базовой температуры:

$$C_p \cdot G_c \cdot k T_g = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 10^{21} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,6 = 500 \text{ Вт.}$$

Концентрация электронов входит в остальные члены баланса дуги, связанные с нагревом и ионизацией тяжелой компоненты. Мощность теплообмена электронов с тяжелыми частицами j в упругих соударениях:

$$W_{e-j} = n_e n_j \sigma_{e-j} \bar{V}_e \frac{m_e}{m_j} k (T_e - T_g)$$

где m_e – масса электрона, m_j – масса частицы j -ого сорта, T_e – температура электронов.

Ионизация гелия мала, поэтому электрон-ионное, упругое взаимодействие можно учитывать только для ионов углерода. Ключевым параметром является сечение электрон-ионного обмена. Для текущего значения кулоновского логарифма и оцененной выше электронной температуры имеем [5]:

$$\sigma_{e-i} = 5,85 \cdot 10^{-6} \frac{\ln \lambda_k}{T_e^2} = 5,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}.$$

Энергия ионизации примерно:

$$G_C \alpha \cdot I_C = 2 \cdot 10^{21} \cdot 11,26 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 0,3 \cdot 10^4 \cdot \alpha,$$

где $I_C = 11,26$ эВ – потенциал ионизации, α – степень ионизации углерода.

Энергия упругих потерь электронов в столкновениях с тяжелыми частицами в стационарном режиме равна энергии теплопроводностного охлаждения тяжелых частиц, которая определяется в основном гелиевой компонентой:

$$\lambda_{He} \frac{dT_g}{dr} \cdot S \approx 10^{-2} \cdot (2-5) \cdot 10^3 \cdot 10 \approx (200-500) \text{ Вт.}$$

Значительная часть энергии разряда, очевидно, преобразуется в излучение, что подтверждает известный факт использования мощных дуговых разрядов с угольными электродами в качестве эффективных источников света. То есть, концентрация электронов, обеспечивающая энергетический баланс, должна зависеть и от процессов неупругого обмена. Оценим их эффективность согласно методикам [5].

Неупругие соударения с атомами гелия можно не учитывать ввиду большого потенциала возбуждения первого уровня гелия, по полной аналогии с пренебрежением процессом ионизации гелия. Энергия возбуждения первого уровня атома углерода $E_{a1} = 7,48$ эВ, энергия возбуждения первого уровня иона углерода $E_{i1} = 5,87$ эВ [16]. Оценка мощности, теряемой электронами в неупругих столкновениях с атомами углерода:

$$W_{hva} = n_e n_a \sigma_{e-a} \overline{V_e} \cdot E_{a1} e^{-\frac{E_{a1}}{kT}},$$

где σ_{e-a} – сечение электрон атомного взаимодействия.

Потери энергии электронов в неупругих столкновениях с ионами углерода, подсчитываются по аналогичной формуле.

Последовательная подстановка всех найденных значений мощностей в уравнение энергетического баланса дает при решении концентрацию электронов $n_e \approx 0,85 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Найденная степень ионизации $\alpha \approx 10^{-2}$.

Взаимодействия электронов с молекулами C_2 заслуживают отдельного рассмотрения с предварительным решением задачи определения концентрации димеров, например – с помощью кинетических расчетов. Случай присутствия димеров в дуге в результате непосредственного испарения с поверхности электрода пока не рассматривался из-за отсутствия до настоящего времени достаточных оснований для построения соответствующей модели.

7. Оценка температуры тяжелых частиц

Баланс энергии тяжелых частиц определяется аналогично балансу электронов разряда из равенства характерных времен процессов электрон-атомного, электрон-ионного обмена и теплопроводностного охлаждения среды:

$$n_e^2 \sigma_{e-i} \overline{V_e} \frac{m_e}{m_C} \frac{T_e - T_g}{T_g} = \frac{\lambda_g}{\lambda^2}.$$

где σ_{e-i} – сечение электрон-атомного взаимодействия.

Подстановка значений показывает, что плазма близка к изотермичной:

$$\frac{T_e - T_g}{T_g} \approx 0,1 \text{ и } T_g \approx 6000 \text{ К.}$$

Нахождение этой цифры позволяет вернуться к началу расчета с уточнениями всех ранее найденных параметров в последующих приближениях.

Предложенная схема определения параметров дуги позволила реализовать несложную итерационную процедуру, причем даже без привлечения численных методов. Компьютерные вычисления с использованием нескольких вложенных циклов дают точные, в рамках модели, численные значения параметров. Результаты хорошо отражают известные тенденции изменения характеристик разряда в зависимости от задаваемых внешних условий.

При ранее названных базовых условиях горения дуги для углеродного пара, состоящего только из мономеров, в результате расчетов получены значения параметров, приведенные в таблице. В первом столбце – для изначально задаваемого равенства концентраций углерода и гелия. Во втором столбце указаны значения тех же параметров при концентрации гелия в смеси 5% , то есть в 10 раз ниже, чем в первом случае.

Не включенные в данную таблицу остальные составляющие энергетического баланса не существенны. Подчеркнем, что данные приведены только для одного режима работы установки, и здесь показано влияние только одного фактора – доли гелия в зоне разряда. В действительности рассмотрено влияние многих параметров, механизмов воздействия на конечные результаты и методов их учета в алгоритмах расчета. Согласно предварительным оценкам, экспериментально определяемые оптимальные режимы для производства фуллеренов действительно находятся на грани качественных изменений некоторых условий течения процесса и на грани срыва дуги.

Расчетные значения параметров разряда

Температура электронов T_e , К	7120	6539
Температура тяжелых частиц T_g , К	7058	6508
Концентрация гелия n_{He} , см ⁻³	$8,33 \cdot 10^{16}$	$7,25 \cdot 10^{15}$
Концентрация углерода n_C , см ⁻³	$5,15 \cdot 10^{16}$	$1,38 \cdot 10^{17}$
Концентрация электронов n_e , см ⁻³	$1,10 \cdot 10^{15}$	$1,48 \cdot 10^{15}$
Степень ионизации α	0,022	0,011
Энергия излучения электродов кВт	1,44	1,44
Энергия испарения углерода кВт	1,92	1,92
Энергия нагрева углерода кВт	0,28	0,24
Энергия ионизации кВт	0,077	0,039
Мощность неупругого теплообмена электронов, рассеиваемая излучением дуги кВт	2,27	2,38

Анализ результатов

Предложенная схема позволяет определить важнейшие характеристики дугового разряда рассмотренного типа и моделирует влияние всех начальных параметров на выходные характеристики в достаточно широком диапазоне. Установлено, что решение устойчиво к изменению внешних условий, за исключением случаев уменьшения ниже порогового значения мощности разряда и задания выше пороговой величины расхода пара. Расхождение алгоритма в этих условиях физически соответствует срыву дуги.

При изменении внешних параметров наиболее консервативны концентрация электронов и температуры компонент плазмы. Двукратное увеличение расхода пара уменьшает температуры примерно на 500 К. Сильно зависящим от давления в камере и от модели задания расхода графита оказалось соотношение концентраций углерода и гелия в области разряда. Это отражает связь скоростей диффузии компонент с абсолютными значениями концентраций. Обратное влияние изначально задаваемого соотношения углерода и гелия на температуру и концентрацию электронов не существенно.

Учет испарения углерода в виде димеров и кластеров большего размера не проводился. Не проводилось также детальное рассмотрение влияния димеров на параметры дуги. Подобные процедуры имеют смысл после проведения кинетических расчетов образования простейших молекулярно-кластерных комплексов. Согласно предварительным оценкам, их концентрации в разряде не достигают значений, соизмеримых с концентрацией мономеров углерода.

Параметры разряда, а также граничные условия могут быть уточнены для конкретных установок. Диффузионный механизм соблюдения баланса заряженных частиц при переходе к иным

режимам очевидным образом заменяется в рассмотренной схеме на конвективный или рекомбинационный. Возможен итерационный учет совместного действия этих процессов.

В качестве первого приближения представленный способ инженерной оценки характеристик разряда данного типа представляется достаточно надежным. Полученные значения температур и концентраций в дуге дают базовые начальные условия для проведения модельных кинетических расчетов процессов образования фуллеренов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М., 1980.
2. Математическое моделирование электрической дуги / Под ред. В.С. Энгельшта. Фрунзе, 1983.
3. Жуков М.Ф., Урюков Б.А., Энгельшт В.С. и др. Теория термической электродуговой плазмы. Методы математического исследования плазмы. Новосибирск, 1987.
4. Глебов И.А., Рутберг Ф.Г. Мощные генераторы плазмы. М., 1985.
5. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М., 1982.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. 1993. Т.163. № 2. С. 33–60.
7. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжнев Г.А. Перспективы промышленных методов производства фуллеренов // ЖТФ. 2000. № 5. С.1–15.
8. Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. Образование фуллеренов в плазме газового разряда. II. Динамика реакций между заряженными и нейтральными кластерами углерода // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 42–47.
9. Афанасьев Д.В., Дюжнев Г.А., Кругликов А.А. Влияние газовых потоков на процесс образования фуллеренов // ЖТФ. 2001. Т.71. № 7. С. 137–139.
10. Афанасьев Д.В., Дюжнев Г.А., Кругликов А.А. Потоки углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 5. С. 134–135.
11. Алексеев Н.И., Chibante F., Дюжнев Г.А. О трансформации углеродного пара в газопламенной струе дугового разряда // ЖТФ. 2001. Т.71. № 6. С. 122–126.
12. Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. Дуговой разряд с испаряющимся анодом (Почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов?) // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 10. С. 41–49.
13. Иголкин С.И. Об определении степени неравновесности плазмы в электродуговом генераторе // Тезисы докл. XI Всес. конф. по генераторам низкотемпературной плазмы // Новосибирск, 1989. С. 265–266.
14. Gorshkov G.F., Igolkin S.I., Uskov V.N. Some Common Problems of Simplest Plasma Technologies // Thermal Plasma Processes, Abstracts of the Fifth European Conference // St.-Petersburg. 1998. P. 142.
15. Физические величины. Справочник. // Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М., 1991.
16. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980.

Поступила 12.03.2002

Summary

Gas-dynamic and plasma parameters are analyzed in the field of burning the arc discharge at typical method of fullerene-containing soot production. The determining processes are established and reasonable diffusion model of burning is choose. The technique of account using the terms and receptions of non-equilibrium low-temperature plasma kinetics is offered. Engineering account of concentration and temperatures of plasma components at arch axis is carried out. Parameters are simulated depending on applied ambient discharge factors.

ВЛИЯНИЕ НА ФОТОРЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ СВЧ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

* *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,*

ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь

** *Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,*
пр. Ф. Скорины, 70, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

*** *Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,*
пр. Ф. Скорины, 70, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Одним из основных процессов при изготовлении интегральных схем (ИС) в настоящее время является фотолитография, базирующаяся на использовании фоторезистивных пленок в качестве маскирующих покрытий. Фоторезистивные пленки применяются как защитные маски в процессах плазменного и химического удаления материалов, ионного легирования поверхностных слоев с целью придания им специфических свойств и т.д.

После проведения определенной технологической операции требуется удаление масочного маскирующего фоторезистивного слоя, для чего широко используются процессы плазмохимической обработки в объеме и в послесвечении плазмы, возбуждаемой высокочастотным (ВЧ) либо сверхвысокочастотным (СВЧ) электромагнитными полями. Причем, как показывают результаты экспериментов [1, 2], СВЧ плазмохимическое удаление пленочных покрытий происходит с намного большими скоростями, чем обработка в ВЧ разряде, независимо от характера предшествующей технологической операции.

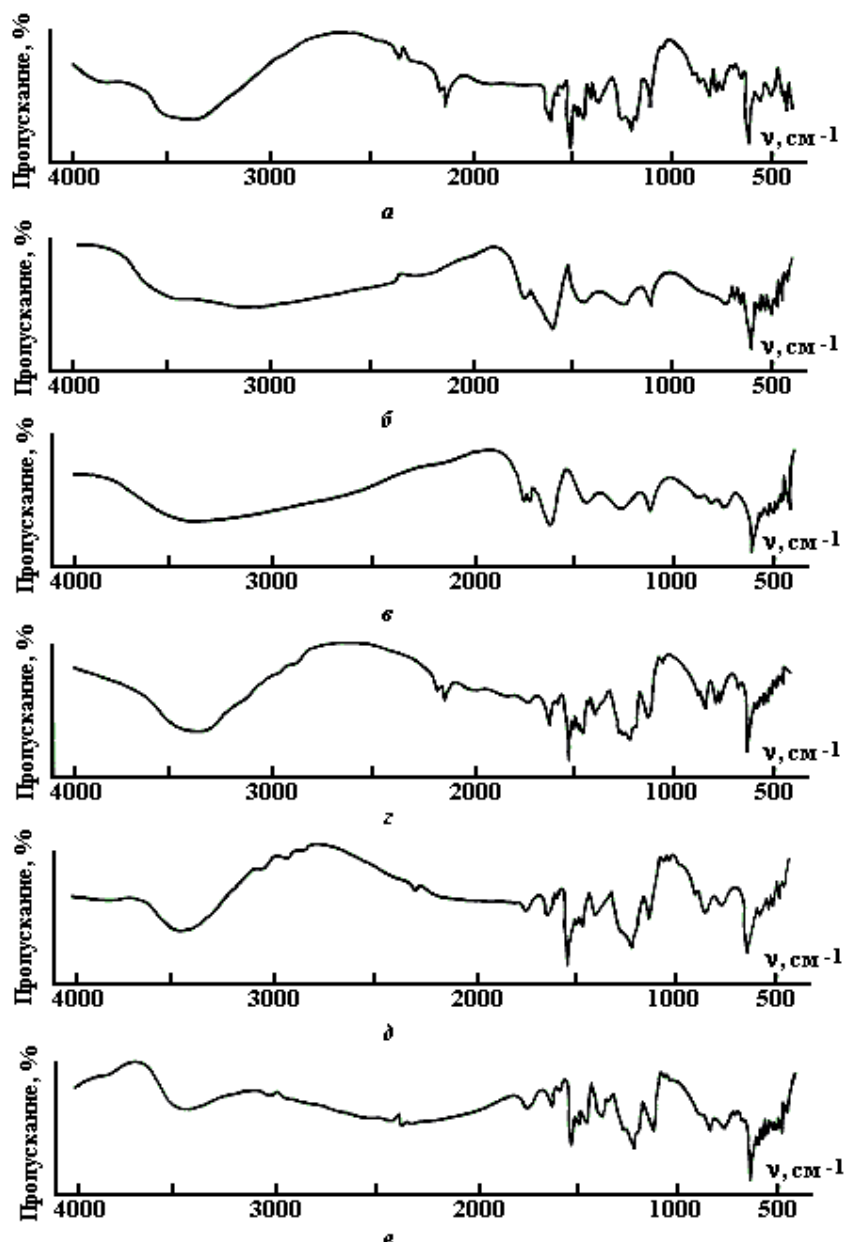
Однозначного объяснения этого эффекта в настоящее время нет, так как на протекание процесса влияет большое количество факторов, таких как концентрация и природа активных плазменных частиц [3,4], температура подложки [5], предположительно сами электромагнитные поля [6] и др. В связи с этим значительный интерес представляет выяснение возможных механизмов и стадий процессов деструкции органических защитных покрытий с целью выработки рекомендаций по применению и прогнозированию состояния этих материалов в конкретных технологических процессах плазменной обработки.

Изучение термохимических изменений состава и структуры фоторезистов, протекающих под воздействием на них химически активной плазмы СВЧ разряда, проводилось путем сопоставления ИК спектров поглощения твердых пленок фоторезистов, подвергаемых различным видам энергетического воздействия, в том числе СВЧ плазмохимической обработке материала.

В качестве факторов энергетического воздействия на фоторезистивные пленки использовались: термическая обработка в сушильном шкафу; электромагнитные поля сверхвысокого ($f = 2,45$ ГГц) и высокого ($f = 13,56$ МГц) диапазонов частот; плазменная обработка в разрядах разных газов; совместное воздействие излучением из плазмы и электромагнитным полем.

Исследования проводились на пленках фоторезиста ФП-383. В качестве подложек для нанесения органических пленок применялись электрохимически полированные пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-20 с ориентацией [111], которые предварительно испытывались на оптическое пропускание в ИК диапазоне. Пленки фоторезиста толщиной около 1,2 мкм формировались по стандартной методике, используемой в процессах фотолитографии при серийном изготовлении ИС. Основным методом исследования являлось изучение ИК спектров поглощения материала пленок до и после энергетического воздействия. Спектры регистрировались на спектрофотометре Sperecord 757R в области $400-4000$ см⁻¹. Положение максимумов полос поглощения определялось с точностью $\pm 1,5$ см⁻¹.

На рисунке в качестве примеров приведены несколько ИК спектров поглощения пленок фоторезиста ФП-383, подвергнутых разным видам энергетического воздействия. Сравнение и анализ полученных данных позволил установить следующее.



ИК спектры поглощения фоторезиста ФП-383 после различных видов обработки: а – исходная пленка; б – нагрев в термошкафу, $T=710\text{ K}$, $t=180\text{ с}$; в – СВЧ-поле ($f=2,45\text{ ГГц}$), мощность $W = 650\text{ Вт}$, $t=180\text{ с}$; г – ВЧ-поле ($f = 13,56\text{ МГц}$), мощность $W = 600\text{ Вт}$, $t=180\text{ с}$; д – кислородный ВЧ-разряд, давление $p=140\text{ Па}$, $t=80\text{ с}$; е – кислородный СВЧ-разряд, давление $p=140\text{ Па}$, $t=80\text{ с}$.

В процессе воздействия СВЧ поля с частотой 2,45 ГГц наблюдались структурные изменения материалов, которые, судя по ИК спектрам соответствуют структурным изменениям термического характера [7].

Обработка образцов в ВЧ поле ($f = 13,56\text{ МГц}$) приводила за то же время воздействия (2–3 мин) лишь к незначительным изменениям их спектральных характеристик по сравнению с исходными.

Наиболее значительные изменения ИК спектров за 80'' воздействия имели место в случае обработки образцов плазмой СВЧ разряда в среде O_2 , CF_4 , C_3F_8 , SF_6 и менее заметные – в среде Ar , N_2 .

Обработка образцов в кислородной плазме СВЧ разряда в течение 30'' приводит к изменениям в ИК спектре пленки, соответствующим воздействию плазмы ВЧ разряда в течение 60''.

Анализ кинетики спектральных изменений в пленках, обрабатываемых в плазме СВЧ разряда в кислороде, позволяет сделать вывод, что в первую очередь разлагается функциональная группа $\text{C}=\text{N}=\text{N}^+$ светочувствительного компонента, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности «дублета» полос с максимумами 2160, 2115–2118 см^{-1} . При дальнейшем воздействии

физических и химических факторов наблюдается уменьшение интенсивности (до исчезновения) низкочастотной сложной полосы в области νOH с максимумом около 3380 см^{-1} , обусловленное в основном валентными колебаниями OH -групп фенола, включенных в водородные связи димерного и полимерного типов [8], а также полос на частотах 1565 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1405 см^{-1} ($\text{O}-\text{SO}_2$). Одновременно видны появление и рост полос на частотах $1700\text{--}1730\text{ см}^{-1}$, принадлежащих $\nu\text{C}=\text{O}$ кислотной сложноэфирной группировке. Интенсивное поглощение в интервале частот $1800\text{--}1665\text{ см}^{-1}$ подтверждает наличие сильных полимерных H -связей в структуре продукта.

Следует отметить, что практическая неизменность интенсивности полос, обусловленных плоскостными деформационными колебаниями углерод-углеродного угла $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ на частоте $1105\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ и внеплоскостных деформационных колебаний замещенного бензольного кольца с частотой $610\pm 5\text{ см}^{-1}$ в термических реакциях и после СВЧ-воздействий указывает на отсутствие изменения типа и характера замещения бензольного кольца в макромолекуле фенолформальдегидной смолы.

Данные спектров свидетельствуют о полном удалении светочувствительного компонента и сохранении полимерного скелета смолы при термо- и СВЧ электромагнитном воздействии.

Таким образом, результаты изучения спектров поглощения обработанных пленок указывают на то, что СВЧ плазмохимической обработке свойственны более значительные структурные изменения в материале фоторезистивной пленки по сравнению с обработкой в кислородном ВЧ разряде либо термовоздействием. Эти изменения могут быть обусловлены совокупностью факторов физического и химического характера, оказывающих деструктивное воздействие на компонентный состав пленки. К таким факторам могут быть отнесены воздействие СВЧ полем как на материал пленки, так и подложки; тепловое воздействие плазмой разряда; действие потока химически активных плазменных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Достанко А.П., Бордусов С.В., Босяков М.Н., Грушецкий С.В.* Физико-химические особенности процессов плазмохимической обработки материалов микроэлектроники в СВЧ-разряде // *Материалы семинара «Плазменные методы обработки в технологии изделий микроэлектроники»*. Москва, 1987. М., 1988. С. 11–13.
2. *Бордусов С.В.* СВЧ плазменное удаление фоторезистивных покрытий с полупроводниковых пластин // *Журн. прикл. спектр.* 2001. Т. 68. № 6. С. 779–781.
3. *Достанко А.П., Кундас С.П., Бордусов С.В. и др.* Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. Том 1 / Под общ. ред. А.П. Достанко. Минск, 2000.
4. *Плазменная технология в производстве СБИС* / Под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна. М., 1987.
5. *Pasierb F., Ghanbari A., Ameen M.S., Heinrich R.S.* Characterization of a novel microwave stripper // *J.Vac. Sci. Technol. A*. 1992. V.10. № 4. P. 1096–1099.
6. *Бордусов С.В., Босяков М.Н., Грушецкий С.В.* Исследование стойкости фоторезистивных покрытий в плазме СВЧ-разряда // *Состояние и перспективы развития микроэлектронной техники: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. Ч.2*. Минск, 1985. С.72.
7. *Макаревич Н.И., Сушко Н.И., Иванов А.И. и др.* Исследование процессов термолиты некоторых типов промышленных фенолформальдегидных связующих // *Журн. прикл. спектр.* 1977. Т. 26. № 4. С. 735–741.
8. *Макаревич Н.И., Сушко Н.И., Иванов А.И. и др.* ИК спектры и структурные особенности некоторых типов промышленных фенолформальдегидных смол // *Журн. прикл. спектр.* 1973. Т. 18. № 4. С. 671–675.

Поступила 27.05.2002

Summary

As a result of study an infrared absorption spectrums of photoresist films, subjected to processing by different types of energy actions, it was established that microwave plasmachemical processing is characterized by more considerable structural changes in the material of a photoresist films in comparison with processing in high frequency oxygen discharge or thermic action. These changes can be stipulated by a plurality of physical and chemical factors rendering destructive action on a component composition of a film. These factors can be: action of a ultra high frequency field on the film and substrate; thermal action by plasma of the discharge; action with a flow of active plasma particles.

ИНФОРМАЦИЯ

Международная школа-семинар в области прикладной электрохимии и электрических методов обработки материалов «Петровские чтения»

Второе заседание Международной школы-семинара «Петровские чтения» состоялось 24 июня 2002 года в день рождения академика Ю.Н. Петрова в Государственном Аграрном университете Молдовы и было посвящено проблеме «Процессы формообразования поверхностей деталей машин и инструмента». В заседании семинара приняли участие более 50 человек из Молдовы, России и Турции.

Во вступительном слове зав. кафедрой «Ремонт машин и технология металлов» Аграрного университета Молдовы д.т.н. В.М. Сидоров кратко охарактеризовал деятельность академика Ю.Н. Петрова, известного в Советском Союзе специалиста в области технологии ремонта машин и теории и технологии формообразования деталей машин и инструмента. Отмечен большой вклад Ю.Н. Петрова как педагога в воспитание инженеров-специалистов высшей квалификации в республиках Советского Союза и прежде всего в Молдове, Ю.Н. Петров известен как автор учебника для вузов «Ремонт машин», так и специалист по подготовке инженерных и научно-педагогических кадров во время его работы в Таджикском сельхозинституте, Кишиневском сельхозинституте (ныне Государственный Аграрный университет Молдовы), Институте прикладной физики АН Республики Молдова. Академик Ю.Н. Петров всегда стоял у истоков новых технологий обработки металлов, будь то различные варианты электрохимической размерной или поверхностной обработки, эрозионное упрочнение или создание новых композиционных материалов.

В докладе проф. В.П. Косова «Применение периодического тока с обратным импульсом при исследовании основных параметров процесса электрохимического формообразования» отмечено, что используемые в процессе импульсного формообразования (на примере восстановления деталей машин железнением) параметры кинетики электрохимической реакции позволяют управлять процессом кристаллизации. Обнаружен новый нетрадиционный подход к непосредственному определению тока фарадеевского выпрямления из экспериментальных зависимостей тока и потенциала в условиях использования периодического тока с обратным импульсом. Показаны широкие возможности управления свойствами слоев, получаемых при импульсном электроосаждении с использованием обратного импульса.

Доклад А.В. Рыбалко, О. Сахина и А.В. Симинела (Институт высоких технологий, г. Гебзе (Турция) и Институт прикладной физики АН Республики Молдова) был посвящен созданию новой технологии и оборудования для электроискрового легирования поверхностей с низкой шероховатостью (до $R_a \sim 1$ мкм и менее). Показана возможность формирования управляемых импульсов малых энергий – порядка 10^{-2} Дж и менее. Представлены результаты исследования морфологии и химического состава формируемых покрытий, оценены характеристики массопереноса в этих условиях. Показано, что технологические показатели как самого процесса, так и формируемых покрытий в изученных условиях зависят не только от величины энергии импульса, но и от варьирования ее составляющими – амплитуды и длительности импульса. Показаны особенности оборудования для создания новой технологии и приведены параметры экспериментального образца, возможности которого были представлены в сообщении.

Особенностям формирования и перспективам применения композиционных гальванических покрытий был посвящен доклад проф. Г.В. Гурьянова (Брянский сельхозинститут)

и Т.В. Борцоя (Институт прикладной физики АН Республики Молдова). Были представлены результаты по созданию новых композиционных гальванических покрытий с целью формирования высокопрочных и износостойких слоев, а также самосмазывающихся контактирующих поверхностей, формированию жаропрочных, защитно-коррозионных и других композиционных покрытий.

Доклад д.т.н. Н.И. Корнейчука (Государственный Аграрный университет Молдовы) был посвящен интенсификации процессов электрохимического восстановления деталей машин. Показано, что проблема интенсификации гальванических процессов восстановления деталей машин является одной из ключевых. Накопленный опыт теоретических и экспериментальных исследований показывает, что решение этой проблемы может быть осуществлено следующим образом: а) разработка новых и совершенствование существующих электролитов и режимов электролиза; б) разработка принципиально новых и совершенствование существующих технологических приемов интенсификации процессов осаждения электролитических покрытий; в) разработка новых технологических решений, направленных на совмещение технологических операций, способствующих сокращению оперативного и штучного времени.

В работе показано, что механическое активирование покрываемой поверхности в процессе электролиза снижает потенциал осаждения металла и обеспечивает расширение диапазона рабочих плотностей тока при хромировании до 10 А/см^2 и при железнении до 4 А/см^2 . Показано, что при этом износостойкость в 1,3–1,8 раза выше, чем у аналогичных покрытий, полученных при стационарных условиях электролиза. В докладе были приведены примеры разработки технологических процессов интенсивного восстановления и упрочнения деталей машин.

Лазерной обработке с использованием CO_2 – лазера гальванопокрытий был посвящен доклад д.т.н. Е.Д. Плешко (Аграрный университет Молдовы). На примере последующей лазерной обработки распределительных и коленчатых валов автомобильных двигателей (следующей за процессом восстановления их железнением) показано, что лазерная обработка повышает износостойкость поверхностей. При этом уменьшается износ сопрягаемых деталей.

В докладе д.т.н. В.И. Добри и Я.В. Валуца «Способ получения прочносцепленных электролитических железных покрытий» (Государственный Аграрный университет Молдовы) представлены экспериментальные материалы, показывающие эффективность процесса железнения при поверхностном нагреве обрабатываемых деталей. Показано, например, что при поверхностном нагреве до 95°C (температура в объеме электролита – 40°C) прочность сцепления увеличивается в 1,5 раза по сравнению с известными способами.

Сцепляемости легированных железных покрытий со сталью при восстановлении деталей вариаторов были посвящены доклады Я.В. Валуца и С.Ф. Склифос и Я.В. Валуца и Л. Малай (Государственный Аграрный университет Молдовы).

Обзору докладов, сделанных на Международной конференции «Современная электротехнология в машиностроении» (Россия, Тула, 2002 год) и VI Международной конференции «Современные технологии, качество, восстановление» (Румыния, Яссы, 2002 год), было посвящено сообщение проф. А.И. Дикусара. Отражены как основные направления исследований и их результаты, так и особенности применения современных технологий в России, Румынии, Молдове.

Семинар был завершён церемонией возложения цветов на могилу академика Ю.Н. Петрова на Центральном кладбище города Кишинёва в день его рождения.

А.И. Дикусар