

В.Н. Халдеев

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭРОЗИИ ЭЛЕКТРОДОВ

*Научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
Проспект Мира д.37, г. Саров, 607190, Нижегородская область*

Технологические показатели процесса электроэрозионной обработки (ЭЭО) определяются в основном энергетическими параметрами единичного электрического импульса: его энергией W_n и длительностью t_n . Энергия импульса определяет при этом количество металла, удаляемого с поверхности обрабатываемой заготовки (а также и инструмента); длительность же импульса определяет процесс развития разряда, выброс расплавленного или испаренного металла из лунки, а также распространение тепла вглубь электродов.

Количество удаленного за импульс металла определяет производительность обработки и величину шероховатости обработанной поверхности. Последняя устанавливается не только объемом, но и формой эрозионной лунки, представляющей собой подобие сферического сегмента относительно большого диаметра и малой глубины. Соотношение глубины и диаметра лунки не является постоянным для всех режимов обработки, а зависит от величин энергии и длительности импульса. Чем меньше длительность импульса при неизменных величинах его тока и напряжения, тем больше это соотношение. Увеличение же длительности импульса, которое вызывает возрастание площади сечения канала разряда, увеличивает диаметр лунки, понижая тем самым соотношение величин глубины и ее диаметра. Наибольший эффект эрозии, то есть наибольшее количество металла, удаляемого с поверхности заготовки за один импульс, достигается при вполне определенном соотношении между энергией и длительностью импульса.

При назначении электрических параметров режима ЭЭО величину энергии импульса обычно задают исходя из требуемой величины шероховатости обработанной поверхности и заданной точности обработки. Длительность импульса может быть выбрана исходя из допустимой величины измененного поверхностного слоя.

Вполне очевидно, что достижение стабильного протекания процесса и получение высоких технологических показателей ЭЭО неизбежно требует вполне определенного соответствия между энергией и длительностью импульса. В реальных условиях обработки это соответствие весьма приближенное и достигается обычно эмпирическим путем с применением соответствующих таблиц или номограмм [1, 2]. Однако методика назначения электрических параметров режима с применением таблиц или номограмм не является совершенной, поскольку никакая таблица не сможет, естественно, охватить все многообразие ситуаций обработки. В связи с этим целесообразно попытаться получить аналитическую зависимость между энергией и длительностью импульса, применимую ко всем случаям обработки.

Зависимость между энергией W_n и длительностью t_n электрического импульса приведена в работах [3, 4], однако даже в лучшей из этих работ [3] в зависимость $W_n = f(t_n)$ входят эмпирические коэффициенты, значения которых определяются зачастую результатами эксперимента и к тому же являются неоднозначными в зависимости от условий его проведения. Поэтому зависимости $W_n = f(t_n)$, приводимые в этих и других работах, не являются универсальными и имеют ограниченное применение.

Прежде чем предпринимать попытку установления приемлемой аналитической зависимости $W_n = f(t_n)$, необходимо выявить ее физическую сущность. Как известно из многочисленных опытных

данных, большей величине энергии импульса, оцениваемой в основном величиной тока в импульсе, поскольку во время действия импульса напряжение между электродами остается практически постоянным и равным приблизительно 20 В, должна соответствовать также большая длительность импульса. В противном случае мощность электрического импульса не сможет быть реализована с достаточно высоким коэффициентом полезного действия.

Физически сила тока в импульсе представляет собой вполне определенное количество электронов (в расчет принимается только электронный компонент энергии электрического разряда), проходящее через сечение канала разряда к поверхности анода. Наибольшая эффективность действия электрического разряда достигается в том случае, когда все электроны передают свою энергию поверхности анода, на которой они тормозятся. При этом вполне допустимо предположение, что электроны на анод поступают порциями, а не непрерывно и хаотически. В основе такого предположения лежит характер кулоновского взаимодействия для одноименно заряженных частиц. При порционном поступлении электронов на поверхность анода одна или несколько первых порций электронов тормозятся на каком-то участке поверхности анода, находящемся в зоне воздействия канала разряда, и, передавая ему свою энергию, нагревают его, предположим, до температур, меньших температуры плавления. Последующие порции электронов доводят поверхностные слои этого участка до температуры плавления. Третья группа порций электронов, ударяясь о поверхность расплавленного металла, разбрызгивает его, выбрасывая за пределы теплового пятна. Четвертая группа порций электронов доводит до температуры плавления следующий (нижележащий) слой металла; пятая – вновь удаляет расплавленный металл из образовавшейся лунки и так далее до тех пор, пока не прекратится поток электронов, поступающих на анод во все время действия импульса. При этом во время действия импульса ток течет непрерывно, являясь в то же время дискретным. Описанная динамика поступления электронов на анод характерна лишь для того случая, когда между величинами энергии и длительности электрического импульса имеется идентичное соответствие.

Если энергия импульса, оцениваемая количеством электронов в порции, превышает оптимальное значение его длительности, то количество расплавленного предыдущей порцией электронов металла не будет успевать полностью отводиться последующей их порцией. При этом не удаленная часть расплавленного металла, получив дополнительно энергию от поступивших электронов, будет нагреваться до температур, превышающих не только температуру плавления, но и температуру кипения данного металла. При таких температурах некоторая часть расплавленного металла переходит в парообразное состояние и удаляется из зоны обработки в виде паровых струй, унося с собой некоторое количество энергии и охлаждая тем самым оставшийся в эрозионной лунке металл. Последующие порции электронов должны довести до температуры плавления нижележащие слои металла, однако на это уже может не хватить времени протекания импульса, поскольку его длительность, как было оговорено ранее, меньше оптимальной.

Если же, наоборот, длительность импульса превышает его оптимальное значение, то и количество электронов в каждой порции будет соответственно меньше оптимального. Поэтому процесс эрозии может не начаться совсем, или же величина эрозии будет чрезвычайно малой.

Итак, основываясь на вышеизложенной физической сущности, переходим к выводу аналитической зависимости между энергией и длительностью электрического импульса, для чего прежде всего определим количество электронов, поступающих на анод за время, равное длительности импульса.

Концентрация носителей тока (электронов и положительно заряженных ионов) в плазме канала разряда велика и оценивается величиной порядка $10^{13} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [3, 5, 6], что обуславливает высокую электропроводность канала разряда (его сопротивление не превышает 0,1 Ом [3, 7, 8]). Подвижность электронов в плазме в случае ЭЭО приблизительно равна $6 \cdot 10^5 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что на три порядка выше подвижности ионов, поэтому ток в плазме канала разряда (особенно в прианодной его области) создается в основном электронами [9].

Допуская, что носителями тока в прианодной области являются электроны, их количество, поступающее в единицу времени на анод, может быть определено площадью сечения канала разряда и минимальной величиной расстояния между ближайшими электронами в плазме канала разряда. Согласно [10], плотность тока в процессе электрического разряда при ЭЭО достигает 10^8 А/см^2 , что в пересчете на концентрацию электронов дает величину порядка $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Объем канала разряда, являющийся функцией времени, прошедшему с начала действия импульса, величины напряжения между электродами в данный момент времени, диэлектрических свойств рабочей жидкости, может меняться в достаточно широких пределах. Так, согласно экспериментальным исследованиям автора и в соответствии с [4], величина МЭП в процессе ЭЭО в зависимости от условий его проведения находится в пределах 10 – 150 мкм. Радиус канала разряда колеб-

лется в пределах от долей (0,1 – 0,2) мкм (в зависимости от длительности импульса) в начальный момент действия импульса до десятков и даже сотен микрометров к концу его действия. Тогда приближенное численное значение объема канала разряда будет находиться в пределах $5 \cdot 10^{-12} - 10^{-5} \text{ см}^3$. В таком объеме плазмы канала разряда в каждый момент времени должно находиться соответственно $10^4 - 2 \cdot 10^{10}$ электронов. При этом отвод электронов из зоны канала разряда в анод постоянно компенсируется поступлением их в канал с катода.

Радиус электрона $r_e = 2,81758 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ [11]. При нулевом расстоянии между электронами, то есть при касании их друг друга, сила только лишь кулоновского взаимодействия между ними, отталкивающая их друг от друга, равна 7,34 Н. Для электрона с его чрезвычайно малой массой это усилие весьма большое, поэтому в плазме канала разряда едва ли смогут находиться электроны, непосредственно касающиеся друг друга. С теоретической точки зрения электроны должны находиться на таком расстоянии друг от друга, когда силы электростатического отталкивания будут уравновешены силами гравитационного притяжения. Однако согласно произведенному расчету сила гравитационного притяжения для электронов может быть ощутимой лишь при очень малых расстояниях между ними.

Напряженность электрического поля, создаваемая каждым из электронов, находящимся в плазме канала разряда, равна [9]:

$$E_e = \frac{e}{r^2}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; r – расстояние между центрами соседних электронов.

Напряженность же поля в МЭП, создаваемая внешним источником, то есть генератором импульсов, равна [3]:

$$E = \frac{U}{l}, \quad (2)$$

где U – величина напряжения между электродами; l – величина МЭП.

Учитывая, что напряженность внешнего электрического поля многократно больше напряженности поля, создаваемого соседними электронами, следует полагать, что расстояние между электронами в направлении внешнего поля не будет равным расстоянию между ними в направлении, перпендикулярном ему. Полагая, что определяющее влияние на величину расстояния между электронами в направлении действия электрического поля оказывает именно это внешнее поле, приравнявая выражения (1) и (2), получим

$$r = \sqrt{\frac{el}{U}}. \quad (3)$$

Как следует из этого выражения, с увеличением напряжения между электродами расстояние между соседними в направлении поля электронами уменьшается.

Расстояние r_d между электронами в перпендикулярном к оси канала направлении определяется из следующей формулы [12]:

$$n \frac{4\pi}{3} r_d^3 = 1, \quad (4)$$

где n – концентрация электронов в плазме канала разряда.

Концентрация электронов в плазме канала разряда, как отмечено выше [3, 5, 6], составляет $10^{13} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Из экспериментальных данных, приведенных в [10], определено, что $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Подставив это значение в уравнение (4), находим расстояние r_d :

$$r_d = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}. \quad (5)$$

Зная величины расстояний r и r_d между электронами, можно получить выражение для определения количества электронов в объеме канала разряда. Для этого определим вначале количество слоев, находящихся в каждый данный момент времени в канале разряда:

$$n_{\text{сл}} \frac{l}{r} = \sqrt{\frac{Ul}{e}}, \quad (6)$$

то есть с увеличением напряжения между электродами количество слоев возрастает. Количество электронов в слое может быть определено следующим образом:

$$n_{\text{Еслое}} = \frac{S_{\kappa}}{S_{\text{д}}} = \frac{\pi R_{\kappa}^2}{\pi r_{\text{д}}^2} = \left(\frac{R_{\kappa}}{r_{\text{д}}} \right)^2. \quad (7)$$

Тогда количество электронов в объеме канала разряда

$$n_{\text{е}} = n_{\text{сл}} \cdot n_{\text{Еслое}} = \sqrt{\frac{Ul}{e}} \left(\frac{R_{\kappa}}{r_{\text{д}}} \right)^2. \quad (8)$$

Кинематические параметры электрона, движущегося в плазме канала разряда под воздействием приложенного к электродам напряжения, определим исходя из следующих зависимостей. Так, скорость электрона, движущегося под действием электрического поля в плазме канала разряда в момент времени t с начала движения, определяется следующей формулой [9]:

$$V = at = \frac{eU}{ml} t, \quad (9)$$

где a – ускорение движения электрона; m – масса электрона.

Минимальное время t_{min} прохождения электроном расстояния от катода до анода в предположении, что столкновение электронов друг с другом, а также с другими частицами отсутствуют, равно [9]:

$$t_{\text{min}} = \sqrt{\frac{2l}{a}} = l \sqrt{\frac{2m}{eU}}. \quad (10)$$

Тогда скорость электрона в момент поступления его на анод

$$V = \sqrt{\frac{2eU}{m}}. \quad (11)$$

Время t_{Δ} , за которое порция электронов преодолевает расстояние r , то есть интервал времени поступления порции электронов на анод, равно

$$t_{\Delta} = l \sqrt{\frac{2m}{eU}} - (l-r) \sqrt{\frac{2m}{eU}} = r \sqrt{\frac{2m}{eU}} = \sqrt{\frac{el}{U}} \cdot \sqrt{\frac{2m}{eU}} = \frac{\sqrt{2ml}}{U}. \quad (12)$$

Итак, временной интервал поступления порций электронов на анод в основном определяется величиной напряжения между электродами в данный момент времени, поскольку величина l (величина МЭП) также в основном определяется величиной приложенного напряжения.

Если за время, равное периоду поступления порций электронов на анод, процесс распространения тепла вглубь электродов успеет произойти полностью, и зона контакта электрода с каналом разряда успеет охладиться до первоначальной температуры, то и последняя порция электронов также едва ли вызовет эрозию электрода, то есть в данном случае электрод не будет подвержен электрической эрозии.

Если же интервал времени поступления очередной порции электронов на анод будет меньше времени полного отвода тепла от нагретого участка электрода, то после воздействия каждой порции электронов температура участка электрода, контактирующего с каналом разряда, будет повышаться.

Это повышение в конечном счете неизбежно приведет к электрической эрозии этого участка, причем тем быстрее, чем меньше период поступления порций электронов на анод и больше кинетическая энергия каждого из электронов. Именно этим может быть объяснен факт запаздывания выброса паров металла, а также и жидкого металла по отношению к началу действия импульса.

Практическая реализация вышеизложенного может быть представлена в виде зависимости между основными параметрами (энергией и длительностью) электрического импульса. К выводу этой зависимости подойдем следующим образом.

Максимально возможное количество электронов, поступающих за одну порцию на анод, согласно (7), равно

$$n_{\text{Еслое}} = \left(\frac{R_k}{r_d} \right)^2.$$

Согласно графической зависимости $r_k \approx r_n = f(t_n)$ [13] при $t_n = 10^{-5}$ с, $r_k \approx 60$ мкм, $n_{\text{в слое}} = 1,44 \cdot 10^6$.

Аппроксимируя вышеупомянутую графическую зависимость, можно представить ее в аналитическом виде

$$Y = 0,6203 \cdot e^{1,1793x}, \quad (13)$$

где $Y = r_n \cdot 10^5$; $x = \lg t_n$.

С учетом этой зависимости выражение (7) будет иметь вид

$$N_{\text{в слое}} = 2,5 \cdot 10^4 \cdot e^{2,3586 \lg t_n}. \quad (14)$$

Из выражения (14) следует, что количество электронов в порции функционально зависит от длительности импульса.

Суммарная кинетическая энергия ΣW_k порции электронов, переданная аноду, равна:

$$\Sigma W_k = n_{\text{в слое}} \frac{mV}{2} = 2,5 \cdot 10^4 \cdot e_3 \cdot U \cdot e^{2,3586 \lg t_n}. \quad (15)$$

Предполагая, что вся энергия поступающих на анод электронов расходуется на увеличение теплосодержания участка его поверхности и используя уравнение теплового баланса [16], можно составить следующее выражение:

$$2,5 \cdot 10^4 \cdot e_3 \cdot U \cdot e^{2,3586 \lg t_n} = cm\Delta T, \quad (16)$$

где c – теплоемкость материала анода; m – масса металла, температура которого под воздействием порции электронов увеличилась на ΔT .

Выразим m через произведение ρ на V , где ρ – плотность материала анода, а V – его объем, равный произведению площади S канала разряда в точке контакта его с поверхностью анода и глубины h проникновения теплового потока за время, равное периоду поступления порций электронов на анод.

Поскольку площадь S канала разряда в точке контакта его с поверхностью анода является функцией времени, ее можно выразить следующим образом:

$$S = \pi r^2 = 0,1212 \cdot 10^{-10} \cdot e^{2,2386 \lg t}, \quad (17)$$

где $r \approx r_n = 0,6203 \cdot 10^{-5} \cdot e^{2,3586 \lg t}$.

Глубина h проникновения теплового потока в поверхность анода, равная глубине проникновения электронов, может быть определена из следующей эмпирической формулы [14]:

$$h = 2,1 \cdot 10^{-8} \frac{U^2}{\rho} \text{ (м)}, \quad (18)$$

где U – напряжение между электродами, кВ; ρ – плотность материала анода, кг/м³.

Тогда величина объема V материала анода, температура которого под воздействием порции электронов увеличилась на ΔT , может быть определена с помощью формулы

$$V = \pi \kappa^2 h = 0,2545 \cdot 10^{-18} \frac{U^2}{\rho} e^{2,35861gr} \quad (19)$$

Подставив выражение (19) в выражение (16) и произведя небольшие преобразования, получим

$$2,5 \cdot 10^4 \cdot e_3 = cU \cdot 0,2545 \cdot 10^{-19} \cdot \Delta T,$$

откуда
$$\Delta T = \frac{e_3}{cU} \cdot 10^{23} = \frac{1,9 \cdot 10^4}{cU}. \quad (20)$$

Таким образом, каждая порция электронов приводит к нагреву участка поверхности анода, находящегося в зоне действия электрического разряда, на величину ΔT , обратно пропорциональную теплоемкости материала анода и величине напряжения между электродами.

С другой стороны, согласно [15], температура в точке приложения мгновенного источника тепла может быть определена с помощью следующего выражения:

$$T = \left(\frac{n}{8(n+2) \cdot I_n^2} \cdot \frac{E^2}{at} \right)^{\frac{1}{n+2}}, \quad (21)$$

где n – показатель степени в законе теплопроводности;

$$I_n = \int_0^1 (1-y^2)^{\frac{1}{n}} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{n+2} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{2}\right)};$$

$\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)$ и $\Gamma\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{2}\right)$ – гамма-функции; $E = \int_{-\infty}^{+\infty} T dx$ – величина энергии, передаваемая порцией электронов аноду. В данном случае величину E следует считать равной ΣW_k .

Приравняв выражения (20) и (21), получим

$$\left(\frac{n}{8(n+2) \cdot I_n^2} \cdot \frac{E^2}{at} \right)^{\frac{1}{n+2}} = \frac{1,9 \cdot 10^4}{cU} \quad (22)$$

температуропроводность материала анода; t – время вхождения электрона в анод.

Из этого соотношения получаем зависимость между энергией и длительностью единичной порции электрического импульса. То же самое соотношение будет определять зависимость между энергией и длительностью полного импульса, поскольку в этом случае правая и левая части равенства (22) должны быть умножены на одно и то же число, равное количеству порций в импульсе.

Итак, полученная зависимость между энергией и длительностью электрического импульса в условиях электроэрозионного формообразования имеет следующий вид:

$$W_n = E = \sqrt{\frac{8(n+2)}{n}} \cdot I_n \cdot \left(\frac{1,9 \cdot 10^4}{cU} \right)^{\frac{n+2}{n}} \cdot \sqrt{at_u}. \quad (23)$$

При $n = 2$, как наиболее часто встречающимся в термодинамических расчетах, уравнение (23) может быть записано следующим образом:

$$W_n = 4 I_n \left(\frac{1,9 \cdot 10^4}{cU} \right)^2 \cdot \sqrt{at_u}. \quad (24)$$

Учитывая, что при $n = \text{const}$ I_n является величиной постоянной и что величина напряжения U между электродами во время действия импульса остается практически постоянной и равной приблизительно 20 В, формулу (24) можно представить в еще более простом виде:

$$W_n = 2,834 \cdot 10^6 \frac{\sqrt{at_u}}{c^2}. \quad (25)$$

Полученное уравнение (25) выражает достаточно простую зависимость между основными параметрами W_n и t_n электрического импульса, являющегося рабочим инструментом в процессе проведения электроэрозионной обработки. Как следует из этого уравнения, соответствие между энергией и длительностью электрического импульса достигается в основном через теплофизические константы материала обрабатываемой заготовки.

Расчет величины энергии W_n импульса, произведенный по уравнению (25) для ЭЭО вольфрамовой заготовки с длительностью импульса $t_n = 10^{-3}$ с, показывает, что величина энергии импульса должна быть равной $4 \cdot 10^{-2}$ Дж. В справочной литературе, например в [1, 2], величину энергии для такого значения длительности импульса рекомендуется принимать несколько большей. Однако в соответствии с основными положениями настоящей работы избыточная по сравнению с расчетной по формуле (25) доля энергии импульса расходуется нецеленаправленно, то есть не совершает работы по удалению припуска с обрабатываемой заготовки.

Итак, полученная зависимость между энергией и длительностью электрического импульса, в основу которой положено явление дискретности его воздействия на электроды, позволяет производить обоснованный выбор электрических параметров режима ЭЭО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попилов Л.Я. Справочник по электрофизическим и ультразвуковым методам обработки материалов. Л., 1971.
2. Справочник по электрохимическим и электрофизическим методам обработки / Г.А. Амитан, И.А. Байсунов, Ю.М. Барон и др. / Под общ. ред. В.А. Волосатова. Л., 1988.
3. Золотых Б.Н. Физические основы электрофизических и электрохимических методов обработки. М., 1975.
4. Лившиц А.Л., Кравец А.Т., Рогачев И.С., Сосенко А.Б. Электроимпульсная обработка металлов. М., 1967.
5. Кролл Н., Трайвеллис А. Основы физики плазмы / Пер. с англ. М., 1975.
6. Александров А.Ф., Богданкевич Л.С., Рухадзе А.А. Основы электродинамики плазмы. М., 1978.
7. Семиохин И.А. Элементарные процессы в низкотемпературной плазме. М., 1988.
8. Милантьев В.П., Темко С.В. Физика плазмы. М., 1970.
9. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 2 // Электричество. М., 1973.
10. Марчук И.А., Никифоров С.В. О тепловом воздействии разряда при электроэрозионной обработке // Электронная обработка материалов. 1987. № 1. С. 8 – 13.
11. Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С. Краткий справочник по физике. М., 1964.
12. Свирский М.С. Электронная теория вещества. М., 1980.
13. Халдеев В.Н., Пашко О.В., Пашко И.В. Анализ решения уравнения теплопроводности в условиях импульсного электрического разряда // Электронная обработка материалов. 1992. № 4. С. 3 – 5.
14. Артамонов Б.А., Волков Ю.С., Дрожалова В.И. и др. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. Т. 2 // Обработка материалов с использованием высококонцентрированных источников энергии / Под. ред. В.П. Смоленцева. М., 1983.
15. Зельдович Я.Б., Компанеец А.С. К теории распространения тепла при теплопроводности, зависящей от температуры / Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе. М., 1950. С. 61 – 71.
16. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М., 1975.

Поступила 06.05.03

Summary

The mechanism of electrical anabrosis of the anode under effect the electronics component of electric pulse surveyed. Is exhibited, that the process of arrival of electrons on the anode wears discrete character. The dependence between energy and duration of electric pulse is obtained.

**ЭЛЕКТРОНИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ.
ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ И РАЗВИТИЕ.
НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИРОВЫХ ИНФОРМАЦИОННЫХ
ПОТОКОВ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ В 1999–2002 гг.***

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

Изучение процесса развития науки и ее влияния на развитие общества и цивилизации в целом может основываться на применении различных моделей – экономической, политической, социологической, логической, гносеологической, демографической, информационной и др. Моделью, допускающей количественный анализ, и наиболее активно и широко в настоящее время используемой, является информационная модель. В рамках этой модели наука рассматривается как самоорганизующаяся система, управляемая своими информационными потоками. Развитие науки при таком подходе изучается как развитие ее информационных потоков [1].

Развитие науки как мирового информационного процесса, с одной стороны, и достижения вычислительной техники, создание новых информационных технологий, с другой, определили развитие новой отрасли знания – наукометрии – количественного анализа мировых информационных потоков. В США эффективно работает обладающий мировой известностью Институт научной информации (Филадельфия), который издает журнал «Science Citation Index» (SCI – индекс научных ссылок). Индекс научных ссылок, как инструмент анализа цитируемости в научных публикациях, служит одним из основных показателей для оценки эффективности исследований. Информационные потоки, поступающие от исследователей различных стран, в настоящее время уже могут использоваться в качестве показателя общего уровня (в том числе экономического) развития государства.

В качестве примера можно привести данные, характеризующие информационные потоки от исследователей различных стран мира по данным SCI за 1996 – 2000 гг. (табл. 1). В таблице представлен (в процентах от общего количества статей, анализируемых SCI) вклад разных стран [2]. При этом следует учесть, что в SCI анализируются далеко не все, а приблизительно 3800 (из более чем 100 тысяч) издаваемых в мире научных журналов с наиболее высоким рейтингом по уровню их вклада в мировой информационный процесс.

Из данных табл. 1 видно, что ~ 90% всей мировой научной информации обеспечивается исследователями 20 стран, причем ~ 70% всей научной информации в сфере академической и университетской науки приходится на долю представителей высокоразвитых в промышленном отношении стран (то есть США, Великобритании, Японии, России и др., в том числе на долю США приходится 30%).

Сравнение данных за 1996 – 2000 гг. с аналогичными данными более раннего периода (1994 г.) [3, 4] показывает, что картина изменяется относительно мало, если не считать уменьшения доли России (с 4,09% в 1994 году до ~ 3,10% в 1996 – 2000 гг. с переходом на следующее место), а также увеличения на ~ 85% доли Китая (с 1,34 до 2,50%) с переходом на 6 мест вверх на 9 место и более чем двукратное увеличение вклада Южной Кореи (с 0,55 до 1,17%) с переходом на 10 мест вверх на 16-е место (табл. 1).

Эти данные показывают распределение по странам объема публикаций по всем отраслям знания. Аналогичное распределение по отдельным наукам может сильно отличаться от представленного в табл. 1. Целью настоящей работы является наукометрический анализ распределения мировых информационных потоков в области электрохимии.

* Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения» 13 мая 2003 г.

Таблица. 1. Вклад в мировой информационный процесс различных стран мира (первые 20 стран)

№ п/п	Страна	1994		1996-2000 гг.		№ п/п	Страна	1994		1996-2000 гг.	
		%	место	%	% [2]			%	место	%	% [2]
1	США	30,8	1	30,5	35,05	11	Испания	2,03	11	2,39	2,75
2	Великобритания	7,92	3	8,16	9,39	12	Голландия	2,28	9	2,23	2,57
3	Япония	8,24	2	8,16	9,38	13	Индия	1,64	13	1,86	2,14
4	Германия	7,18	4	7,56	8,69	14	Швеция	1,84	12	1,77	2,03
5	Франция	5,65	5	5,51	6,34	15	Швейцария	1,64	14	1,61	1,85
6	Канада	4,30	6	4,03	4,64	16	Южная Корея	0,55	26	1,17	1,35
7	Италия	3,39	8	3,51	4,04	17	Бельгия	1,06	17	1,14	1,31
8	Россия	4,09	7	3,10	3,57	18	Израиль	1,07	16	1,09	1,25
9	Китай	1,34	15	2,50	2,88	19	Тайвань	0,81	20	1,05	1,21
10	Австралия	2,15	10	2,46	2,83	20	Польша	0,91	19	1,01	1,16

Объект исследования. Основные каналы информации в области электрохимии

В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные на основе анализа публикаций в журналах, включенных в указатель цитируемости журналов “Journal Citation Reports” (JCR) по разделу «Электрохимия». Список этих журналов приведен в табл. 2. За последние несколько лет список значительно расширился. Еще в 1994 г. по разделу «Электрохимия» JCR анализировались только первые 7 журналов. Сейчас их 15. В настоящем исследовании анализировались публикации за 1999 – 2002 гг. в 12 из 15 указанных журналов. Анализировались все публикации за 1999 – 2002 гг. в 3 ведущих журналах рассматриваемого раздела (“J. Electrochemical Society”, “J. Electroanalytical Chemistry” и “Electrochimica Acta”), а также в 12 журналах (указанных в табл. 2) за 1999 и 2002 гг. Это позволило не только определить распределение информационных потоков по различным регионам и странам, но и его динамику.

Безусловно, принятый подход, при котором анализировались только статьи из раздела «Электрохимия», охватывает далеко не все информационные потоки, поскольку различные (и зачастую весьма глубокие и важные) работы в области электрохимии публикуются не только в этих журналах, а также в таких, например, как “Thin Solid Films” или “Bioelectrochemistry”, в различных журналах коррозионного профиля (например, “Защита металлов”), национальных, неэлектрохимических, обзорных журналах, и др. Следует учесть также, что журналы, анализируемые JCR, охватывают только ~ 6% всей мировой информации (~ 5700 журналов) (в частности, «Электронная обработка материалов» не входит в этот список).

Нужно отметить важную особенность представленного списка, который отражает наблюдаемые тенденции в развитии электрохимии, что и учитывается при определении списка анализируемых SCR журналов. Эта особенность заключается в том, что электрохимия все в большей степени становится связанной с физикой твердого тела, что отражается даже в названиях журналов (например, “Electrochemical and Solid State Letters”). Как будет показано ниже, это приводит к достаточно неожиданным результатам.*

В табл. 2 представлены количественные характеристики по рассматриваемым журналам: общее количество работ, доля работ выполненных совместно исследователями разных стран, среднее количество авторов публикаций, а также страны, лидирующие по числу публикаций в рассматриваемом журнале. Учитывались только научные сообщения (научные статьи, обзоры, краткие сообщения). Если работа выполнялась исследователями разных стран, то определялась доля, приходящаяся на данную страну в соответствии с количеством авторов из этих стран (сумма этих долей равна 1). Доля работ (в %), выполненных в рамках международного сотрудничества, оценивалась как отношение работ с участием представителей разных стран к общему количеству статей, опубликованных в данном журнале. Такой же анализ проводился и по всем публикациям за 1999 г. с целью исследования динамики этого наукометрического показателя.

Результаты, представленные в табл. 1, получены на основе данных SCI [2, 3], однако методы подсчета вклада исследователей разных стран различались. Так, данные, отражающие вклад за 1994 г., получены с учетом доли исследователей соответствующих стран от общего количества авто-

* Авторы осознают возможность возражений в связи с произвольностью определения выборки анализируемых источников информации, однако они следуют общепринятой методике.

ров конкретной статьи. Поэтому каждая статья рассматривается только один раз (сумма долей авторов разных стран равна 1), а сумма вкладов всех стран равна 100% [3]. Данные же за 1996 – 2000 гг. получены без учета доли авторства, то есть считается, что исследователи каждой из стран-участниц являются авторами одной статьи. Поэтому сумма учтенных таким образом публикаций превышает 100% [2]. Это хорошо иллюстрирует табл. 1, в которой сумма вклада только приведенных 20 стран за 1996 – 2000 гг. превышает 104%. С целью получения взаимно согласованных результатов применен следующий прием. В соответствии с данными табл.2 количество работ, выполненных с международным участием, составляет ~ 15%. Поэтому распределение за 1996 – 2000 гг. скорректировано простым делением на коэффициент 1,15 на основе предположения, что указанная доля совместных работ характерна для всех наук в целом. Величина возможной ошибки при такой коррекции оценивалась по доле работ с международным участием для ряда стран, представленных в табл. 1, и не превышала 3%.

Необходимо отметить, что разные журналы имеют различный «вес», определяемый объемом журнала, а следовательно, количеством публикуемых статей. Так, например, количество статей в ведущем электрохимическом журнале “J. Electrochemical Society” составляет ~ 21%, а, например, публикации в “Chemical Vapor Deposition” только ~ 1 % от общего количества учтенных публикаций (табл. 2).

В приведенный список входят не только международные журналы (такие как “Electrochim. Acta”, “J. Electroanal. Chem.”, но и национальные (“J. Electrochem. Soc” (журнал Американского электрохимического общества), “Electrochemistry” (“Denki Kagaku” – японский электрохимический журнал), “Russian J. of Electrochemistry” (“Электрохимия” – российский электрохимический журнал, объединяющий исследователей в основном из стран СНГ и Балтии). При этом следует отметить, что, например, “J. Electrochem. Soc.” давно перестал быть национальным, а по существу, является международным журналом (табл. 2). Как будет показано ниже, и в таких национальных журналах, как “Denki Kagaku” и “Электрохимия”, процент работ с международным участием постоянно возрастает, что является одной из тенденций современного развития науки.

По представленным данным видно, исследователи каких стран вносят максимальный вклад в информационный поток по данному журналу. За исключением журналов “Denki Kagaku” и “Электрохимия”, в которых публикации исследователей Японии и России соответственно составляют подавляющее большинство, в остальных наблюдается гораздо более равномерное распределение между исследователями различных стран.

Всего было учтено 3380 публикаций за 1999 г., 3430 – за 2002 г. и в трех ведущих журналах 6493 за период 1999 – 2002 гг. (число публикаций в этих журналах составило 1674 в 1999 году (~50% от общего количества) и 1572 в 2002 году (~ 46%), что позволяет считать такую выборку достаточно представительной).

Особенности распределения мировых информационных потоков в области электрохимии

В табл. 3 дано распределение вклада по 10 ведущим странам мира. Там же приведен вклад данной страны, рассчитанный только по публикациям в трех вышеуказанных ведущих журналах («J. Electrochem. Soc», «J. Electroanal. Chem.», «Electrochim. Acta») за 1999 – 2002 гг. Видно, что на долю исследователей этих 10 стран приходится ~70% всей мировой информации. Однако представленное распределение значительно отличается от приведенного в табл. 1 резким увеличением доли стран Юго-Восточной Азии (Японии, Южной Кореи, Китая, Тайваня). Если вклад этих стран (а также Сингапура) в общий мировой информационный поток составляет ~13%, то в аналогичный поток по разделу «Электрохимия» ~33%. Следует подчеркнуть, что этот вклад практически одинаков независимо от того, как его рассчитывать: по общему объему публикаций или объему публикаций в ведущих журналах. (Например, оценка уровня вклада по публикациям в «J. Electrochem. Soc.» в 2002 г. дает ~36% (табл. 4).

Видимо, вполне обоснованно можно предположить, что наблюдаемые различия обусловлены спецификой электрохимии как науки, тесно связанной с развитием электронной промышленности. Известно, что одной из основных особенностей стран Юго-Восточной Азии является широкое развитие в этом регионе электронной промышленности, что обусловлено сугубо экономическими причинами (относительная дешевизна рабочей силы, низкая энергоемкость производства, относительно малые объемы капиталовложений). Однако развитие электронной промышленности неизбежно влечет за собой развитие науки (в том числе и электрохимии), причем науки достаточно высокого уровня.

Большая доля азиатских стран в электрохимических исследованиях влечет за собой снижение вклада в общий информационный поток в этой области исследователей других регионов. Это хорошо

видно на примере США, доля которых в числе публикаций по всем наукам составляет ~ 30% и лишь ~ 17% в области электрохимии. Напротив, при доле Японии ~ 8% публикаций по всем наукам в электрохимии ее доля достигает тоже ~ 17%. Относительно высокий уровень вклада электрохимиков России имеет своеобразную особенность: он достигается в значительной степени за счет русскоязычного журнала «Электрохимия» («Russian J. of Electrochemistry»), «весовая доля» статей, которого составляет ~ 6% от общего количества статей (табл. 2). В силу традиционной ориентации электрохимиков России (а также стран СНГ) именно на этот журнал доля их публикаций в других журналах существенно ниже (см. табл. 3, 4).

Таблица. 2. Характеристика журналов, анализируемых JSR по разделу «Электрохимия» (2002 г.)

№ п/п	Название журнала	Количество статей	Число авторов на статью	Доля работ с международным участием, %	Ведущие страны
1	<i>J. Electrochemical Society</i>	722	4,0	12	США – 30% Япония – 18% Южная Корея – 9%
2	<i>J. Electroanalytical Chemistry</i>	428	3,4	16	США – 13% Япония – 13% Великобритания – 11%
3	<i>Electrochimica Acta</i>	422	3,7	17	США – 13% Япония – 13% Франция – 11%
4	<i>J. Applied Electrochemistry</i>	177	4,1	20	Япония – 9% Франция – 7% Китай – 7%
5	<i>J. Power Sources</i>	477	3,7	10	США – 23% Южная Корея – 17% Япония – 11%
6	<i>Electrochemistry (Denki Kagaku)</i>	174	3,1	10	Япония – 97% Китай – 1% США – 1%
7	<i>Электрохимия (Russian J. of Electrochemistry)</i>	205	3,3	12	Россия – 79% Литва – 3% Украина – 3%
8	<i>Sensors and Actuators B: Chemical</i>	310	4,1	15	Япония – 13% США – 13% Китай – 12%
9	<i>Electrochemical and Solid State Letters</i>	200	4,1	32	США – 34% Япония – 22% Южная Корея – 12%
10	<i>Electrochemical Communications</i>	195	3,6	22	Япония – 13% США – 11% Китай – 10%
11	<i>J. Solid State Electrochemistry</i>	78	3,3	22	Германия – 9% США – 7% Франция – 6% Тайвань – 6%
12	<i>Chemical Vapor Deposition</i>	42	4,6	17	Южная Корея – 19% Япония – 18% Великобритания – 14%
13	<i>Bulletin of Electrochemistry</i>	–	–	–	
14	<i>Corrosion Review</i>	–	–	–	
15	<i>New Materials for Electrochemical Systems</i>	–	–	–	

Таблица. 3. Распределение вклада ведущих стран в мировой информационный процесс в области электрохимии

№ п/п	Страна	Доля в общем количестве публикаций, %	
		2002	1999 – 2002*
1	США	17,3	20,0
2	Япония	17,3	16,6
3	Южная Корея	6,41	5,29
4	Россия	5,57	1,19
5	Франция	5,55	7,59
6	Китай	4,84	3,69
7	Германия	4,75	5,18
8	Великобритания	4,35	3,65
9	Тайвань	3,20	3,04
10	Италия	2,78	3,14
	<i>Итого</i>	72,05	69,37

* По трем ведущим журналам за период 1999 – 2002 гг.

Табл. 4. Динамика вклада исследователей различных стран в общий объем публикаций журнала “J. Electrochemical Society” за 1999 – 2002 гг

№ п/п	Страна	Доля в общем количестве публикаций по годам, %			
		1999	2000	2001	2002
1	США	35,82	29,5	28,3	30,2
2	Япония	17,7	20,7	18,0	17,8
3	Южная Корея	6,19	8,87	9,42	9,37
4	Тайвань	5,33	4,83	4,84	4,99
5	Франция	5,20	4,18	5,43	4,62
6	Канада	3,41	4,37	3,25	3,40
7	Германия	3,40	2,64	2,66	2,38
8	Бельгия	2,32	1,43	1,42	0,62
9	Китай	2,23	1,31	2,69	2,75
10	Италия	2,13	1,57	2,89	2,71
11	Великобритания	1,97	2,22	2,17	1,90
12	Швеция	1,53	2,68	1,62	2,12
13	Испания	1,44	2,20	2,14	2,34
14	Швейцария	1,42	1,73	1,26	0,74
15	Голландия	1,39	1,25	2,31	1,39
16	Польша	0,83	0,58	0,55	1,05
17	Сингапур	0,74	0,88	1,42	1,47
18	Индия	0,71	0,42	2,66	0,79
19	Норвегия	0,53	0,34	0,14	0,76
20	Израиль	0,47	1,33	1,25	1,08
	<i>Итого</i>	94,66	93,03	94,12	93,08

Сделанный вывод иллюстрируется диаграммой на рис. 1, на котором приведены значения логарифмов отношения доли публикаций по электрохимии к доле публикаций по всем наукам для десяти ведущих стран в области электрохимии в 2002 г. (K_1). Это отношение является полуколичественной характеристикой интенсивности развития рассматриваемой отрасли науки по отношению ко всем наукам.

По определению доля публикаций по всем наукам и доля публикаций по электрохимии (или другой науке) для конкретной страны равны соответственно:

$$k_{\Sigma}^i = \frac{n}{N},$$

где n – число публикаций данной страны, N – общее оцениваемое число публикаций в мире;

$$k_{\text{ЭХ}}^i = \frac{m}{M},$$

где m – число публикаций исследователей данной страны и M – общее число публикаций по электрохимии. Поскольку общее количество публикаций по электрохимии составляет лишь часть общего объема научной информации, то $M = cN$ и, следовательно,

$$k_{\text{ЭХ}}^i = \frac{m}{cN}, \text{ а } K_1 = \frac{k_{\text{ЭХ}}^i}{k_{\Sigma}^i} = \frac{m}{cn}.$$

При $\lg K_1 > 0$ интенсивность развития данной отрасли науки выше, чем науки в целом в этой стране. Видно, что максимальные значения K_1 у азиатских стран (Южной Кореи, Тайваня, Японии, Китая). Рис. 1 наглядно демонстрирует также особенности российских публикаций (положительные значения $\lg K_1$, при оценке доли публикаций по всем журналам, и отрицательное значение – по публикациям в трех ведущих).

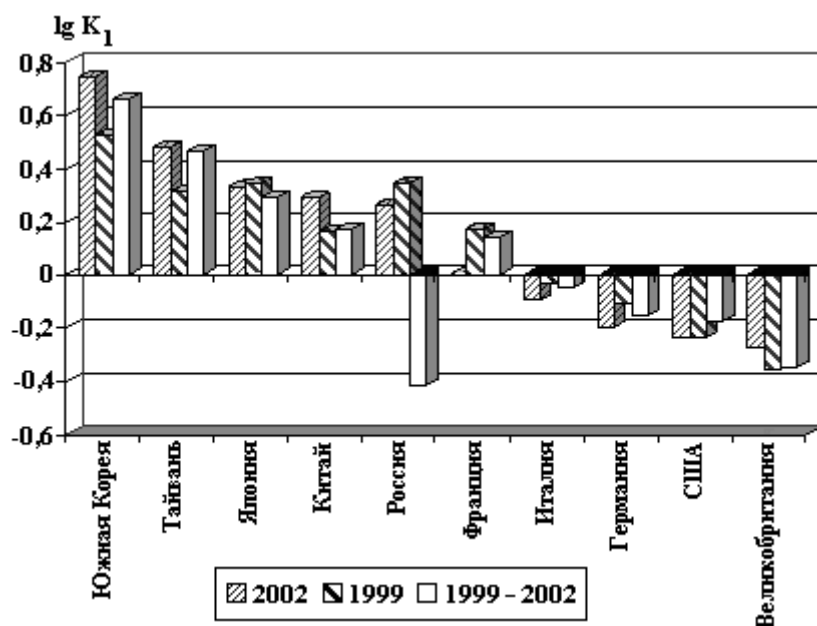


Рис. 1. Отношение доли публикаций в области электрохимии к доле публикаций по всем отраслям знания (K_1) для десяти ведущих стран в области электрохимии по результатам анализа журналов, входящих в список JSR. За 1999–2002 гг. данные получены по трем ведущим журналам

Второй особенностью полученного распределения является более высокая его однородность. Если рассматривать вышеприведенные потоки информации в качестве аналога внутреннего валового продукта (ВВП) только в сфере науки, то в качестве количественной оценки однородности распределения можно использовать аналог так называемого коэффициента Джинни, широко используемого в социологии. Метод его расчета показан на рис. 2. Строится зависимость суммарного вклада в информационный поток (при этом осуществляется суммирование вкладов всех стран, начиная с лидирующих, до конечной величины 1) от суммарной доли населения стран, обеспечивающих этот вклад. По площадям под полученными кривыми I (или II) (рис. 2) рассчитывается коэффициент Джинни (или его аналог, названный нами коэффициентом неравномерности распределения КН).

$$КН = S_p / S_{\text{ABC}}, \quad (1),$$

где S_p – площадь, ограниченная кривой распределения (I или II) и прямой AC, S_{ABC} – площадь треугольника ABC.

Очевидно, что в том случае, когда общий вклад в информационный поток будет обеспечиваться незначительным числом стран, составляющих малую доли от населения Земли, $КН \rightarrow 1$ (площадь под кривой I (или II) будет стремиться к площади треугольника ABC. При абсолютно равномерном распределении $КН \rightarrow 0$ (кривая I (или II) будет стремиться к прямой AC).

Для сравнения в табл. 5 приведены значения коэффициента неравномерности распределения по всем наукам ($КН_{\Sigma}$) и коэффициента неравномерности в области электрохимии ($КН_{ЭХ}$), а также их динамика. Видно, что в области электрохимии наблюдается существенно более однородное распределение. И это при том, что в общем потоке электрохимических исследований участвуют исследователи только ~ 80 стран. Только эти ~ 80 стран могут себе позволить развивать электрохимию достаточно высокого уровня. В общем потоке информации участвуют исследователи практически всех стран мира, то есть около 200 стран [2, 3]. Очевидно, что более высокая равномерность распределения электрохимических потоков информации также связана с большой долей вклада исследователей из стран Юго-Восточной Азии.

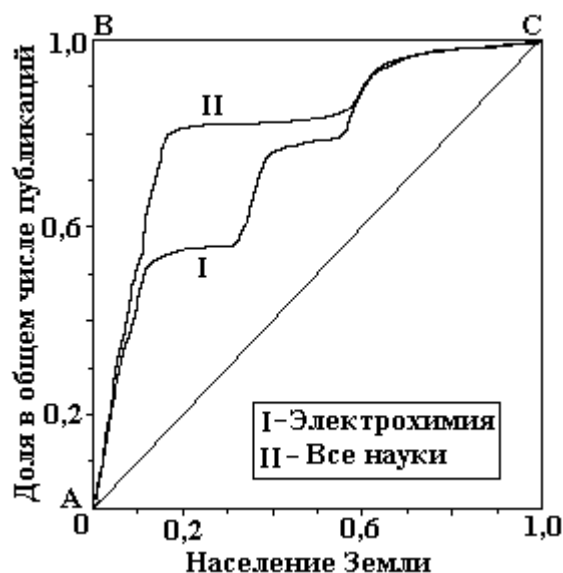


Рис. 2. Иллюстрация метода расчета коэффициента неравномерности распределения: зависимость суммарной доли публикаций стран, участвующих в процессе получения научной информации, от суммарной доли населения этих стран (относительно всего населения Земли). Пояснения в тексте

Из результатов, приведенных в табл. 5, видно следующее: 1) происходит снижение как $КН_{\Sigma}$, так и $КН_{ЭХ}$ во времени; 2) неравномерность распределения вклада существенно меньше для электрохимических исследований; 3) скорость снижения неравномерности распределения вклада для исследований в области электрохимии выше и составляет около 3% в год.

Динамика распределения

Распределения, приведенные в табл. 4 – 6, позволяют судить о динамике информационных потоков. Наряду с отмеченной выше тенденцией к уменьшению неравномерности, что характерно как для общего распределения, так и распределения в области электрохимии, следует обратить внимание на быстрый рост вклада стран Юго-Восточной Азии (рис. 3, табл. 6).

Таблица. 5. Изменение коэффициента неравномерности распределения вклада в мировой информационный процесс

Год	КН
Все науки ($КН_{\Sigma}$)	
1994	0,634
1996 – 2000	0,614
Электрохимия ($КН_{ЭХ}$)	
1999	0,578
2002	0,513

Очевидно, что наблюдаемое увеличение равномерности есть следствие процессов глобализации развития науки вообще и электрохимии, в частности, являющихся следствием общего процесса глобализации. Что же касается динамики распределения потоков электрохимической информации, то можно предположить, что она также обусловлена динамикой все углубляющихся взаимосвязей меж-

ду электрохимией и электроникой. Только за 1999 – 2002 гг. вклад таких стран как Южная Корея, Китай, Тайвань, Сингапур увеличился в среднем на ~ 60% (табл. 6).

Таблица 6. Распределение информационных потоков в области электрохимии за 1999 – 2002 гг

№ п/п	Страна	Доля от общего количества статей, %			№ п/п	Страна	Доля от общего количества статей, %		
		1999	2002	1999-2002*			1999	2002	1999-2002*
1	Япония	17,9	17,3	16,0	36	Мексика	0,26	0,67	0,48
2	США	17,5	17,3	20,0	37	Болгария	0,22	0,56	0,25
3	Франция	8,10	5,55	7,59	38	Дания	0,21	0,35	0,44
4	Россия	6,76	5,57	1,19	39	Молдова	0,21	0,07	0,01
5	Германия	5,85	4,75	5,18	40	Эстония	0,20	0,13	0,30
6	Южная Корея	3,91	6,41	5,29	41	Словения	0,19	0,13	0,20
7	Великобритания	3,63	4,35	3,65	42	Словакия	0,18	0,04	0,06
8	Китай	3,58	4,84	3,69	43	Норвегия	0,18	0,28	0,34
9	Италия	3,18	2,78	3,14	44	Новая Зеландия	0,16	0,12	0,16
10	Испания	3,09	2,72	3,50	45	Румыния	0,16	0,11	0,08
11	Канада	2,78	2,48	3,52	46	Египет	0,16	0,29	0,15
12	Тайвань	2,14	3,20	3,04	47	Чили	0,15	0,30	0,48
13	Индия	1,92	2,28	0,74	48	ЮАР	0,14	0,03	0,11
14	Польша	1,48	1,44	2,02	49	Грузия	0,12	–	–
15	Нидерланды	1,36	1,03	1,45	50	Иран	0,12	0,60	0,28
16	Бразилия	1,32	1,90	1,81	51	Турция	0,12	0,28	0,15
17	Швеция	1,22	1,30	1,64	52	Венесуэла	0,12	0,07	0,09
18	Аргентина	1,19	0,87	1,34	53	Марокко	0,11	0,12	0,09
19	Швейцария	1,15	0,93	1,48	54	Тунис	0,06	0,05	0,04
20	Бельгия	1,10	0,63	0,98	55	Пуэрто-Рико	0,06	0,06	0,08
21	Израиль	1,07	0,96	1,23	56	Ямайка	0,06	–	0,03
22	Австралия	0,81	0,84	0,88	57	Армения	0,05	0,02	0,01
23	Украина	0,66	0,37	0,32	58	Алжир	0,05	0,07	0,04
24	Финляндия	0,61	0,87	0,85	59	Куба	0,04	0,01	0,02
25	Сингапур	0,56	1,02	0,65	60	Саудовская Аравия	0,04	–	0,02
26	Чехия	0,56	0,40	0,48	61	Кувейт	0,03	0,12	0,04
27	Литва	0,37	0,67	0,25	62	Малайзия	0,03	0,14	0,02
28	Португалия	0,37	0,48	0,61	63	Люксембург	0,03	–	–
29	Австрия	0,35	0,23	0,24	64	Колумбия	0,02	0,01	0,06
30	Венгрия	0,34	0,60	0,76	65	Казахстан	0,02	0,01	–
31	Югославия	0,34	0,07	0,31	66	Латвия	0,01	0,03	0,04
32	Греция	0,31	0,31	0,48	67	Боливия	0,01	–	0,01
33	Хорватия	0,31	0,29	0,31	68	Вьетнам	0,01	0,03	0,01
34	Ирландия	0,31	0,25	0,27	69	Уругвай	0,01	0,04	0,01
35	Беларусь	0,29	0,15	0,17	70	Перу	0,01	–	–

* По трем ведущим журналам

На диаграмме, приведенной на рис. 3, даны значения логарифмов отношения доли публикаций по электрохимии в 2002 г. к доле публикаций в 1999 г. (K_2) по результатам, представленным в табл. 6, для 10 ведущих стран (по уровню 2002 г.). Видно, что и в этом случае максимальный рост наблюдается для исследователей стран Юго-Восточной Азии (Южной Кореи, Тайваня и Китая) Выборка из двадцати ведущих стран дает максимальное значение для Сингапура ($\lg K_2 = 0,26$).

Следует обратить внимание на уменьшение вклада стран СНГ. За этот же период общий вклад исследователей стран СНГ уменьшился на ~ 30% (табл. 6). И это притом, что далеко не все республики бывшего СССР сохранили (хотя бы в какой-то мере) свой научный потенциал. В сводной табл. 6 из 15 стран СНГ и Балтии представлены только 10 стран, а по результатам 2002 г. вообще 9.

Налицо катастрофическое снижение показателей таких стран, как Грузия, Казахстан, Латвия, в которых в период существования СССР исследования в области электрохимии были на достаточно высоком уровне. В то же время активно развиваются исследования в Литве (наблюдается даже рост публикаций), Эстонии (высокий уровень вклада публикаций в ведущих журналах).

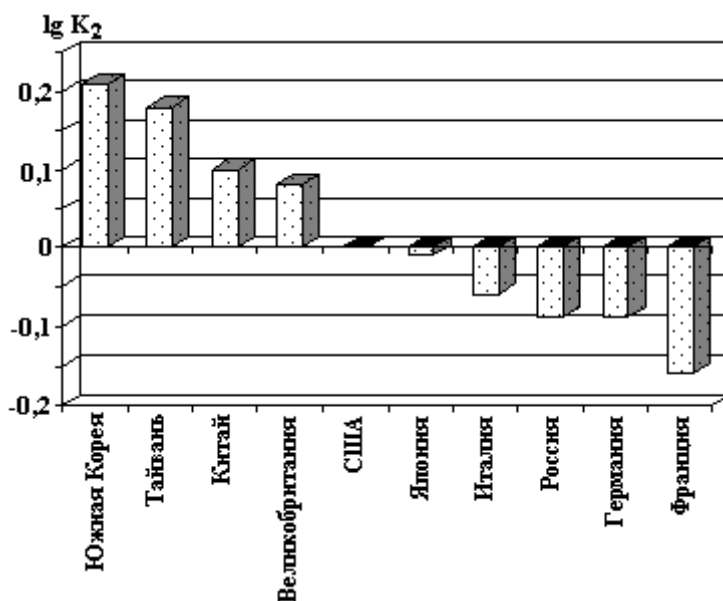


Рис. 3. Динамика вклада десяти ведущих стран в информационный процесс в области электрохимии по данным 1999–2002 гг

Была проанализирована также динамика работ, выполненных в рамках международного сотрудничества (в табл. 2 показаны только данные за 2002 г.). Существенных изменений за 1999 – 2002 гг. обнаружено не было, если не считать резкого (~ в 2 раза) увеличения доли работ с международным участием в таких национальных электрохимических журналах как “Denki Kagaku” и “Электрохимия”.

Относительный вклад в мировой информационный процесс

Весьма информативным является такой показатель, как относительный (на душу населения) вклад в мировой информационный процесс, определяемый коэффициентом научного развития (КНР) [4]. Его можно рассматривать как аналог ВВП, приходящегося на душу населения, только в сфере науки. КНР представляет собой отношение доли данной страны в мировом информационном потоке к доле этой страны в населении земного шара. На основе анализа с помощью этого показателя можно разделить все страны на четыре группы: с высоким уровнем научного развития ($KHP > 1$), средним ($0,1 < KHP < 1$), низким ($KHP < 0,1$) и нулевым [4]. К странам последней категории относятся не только бедные и переживающие эпоху кризиса страны (например, Афганистан), но и промышленно развитые, богатые страны, которые не развивают собственной науки.

На рис. 4 представлены данные по информационным потокам на душу населения по всем наукам за 1994 г. (данные SCI) [3, 4]. Видно, что ведущее положение занимают сравнительно малые страны, такие как Швейцария, Швеция, Израиль.

Такой показатель – коэффициент научного развития, основанный на данных SCI, является далеко не единственным, позволяющим оценивать уровень развития науки в обществе. Однако использование других показателей и методик принципиально не меняет картины.

Так, недавно в МГУ им. М.В. Ломоносова (Россия) была разработана усложненная методика анализа, в которой наука рассматривается как система с «входом» и «выходом» [5]. Соответственно все показатели были разделены на две группы. “Вход” – это ресурсные показатели (число ученых и инженеров на тысячу населения, расходы на научно-исследовательские и конструкторские работы (НИОКР) в расчете на жителя страны и на одного исследователя, доли финансовых отчислений на НИОКР от ВВП и т.д.). “Выход” – это показатели эффективности науки: количество публикаций на тысячу жителей, а также ученых и инженеров; число заявок на выдачу патентов на тысячу жителей, доля высокотехнологичной продукции в общем экспорте страны и т.д. И в соответствии с этими показателями, интегрированными по специальному алгоритму, ведущее положение в мире занимают

Швейцария и Швеция, в которых наука наиболее «эффективна», а скажем, Россия занимает промежуточное положение в общем списке из 57 стран (из-за недостатка необходимых данных по вышеуказанной методике было оценено только 57 стран). Сравнение полученных результатов, приведенных на рис. 4, показывает, что усложненный анализ и использование большого количества показателей развития науки дают практически те же результаты, что и данные SCI.

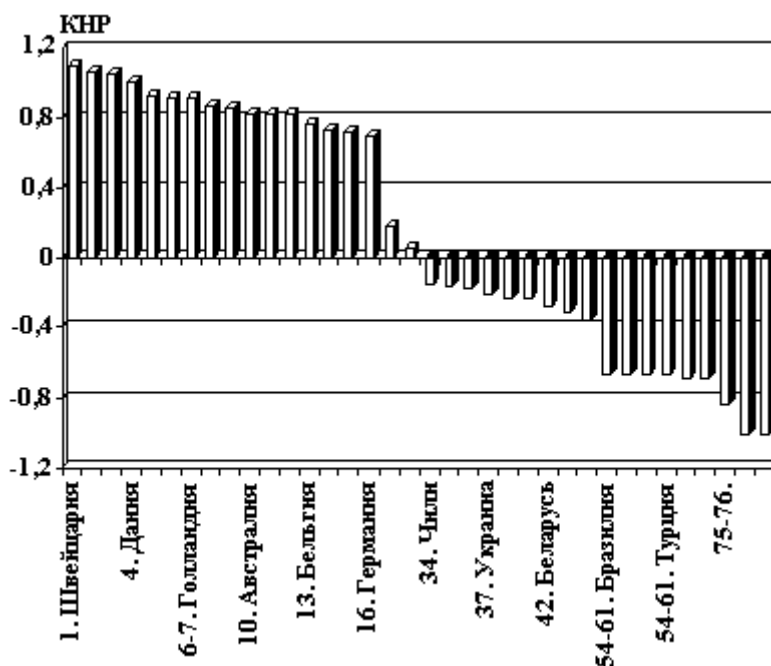


Рис. 4. Относительный вклад разных стран в мировой информационный процесс (КНР) по всем отраслям знания в 1994 г.

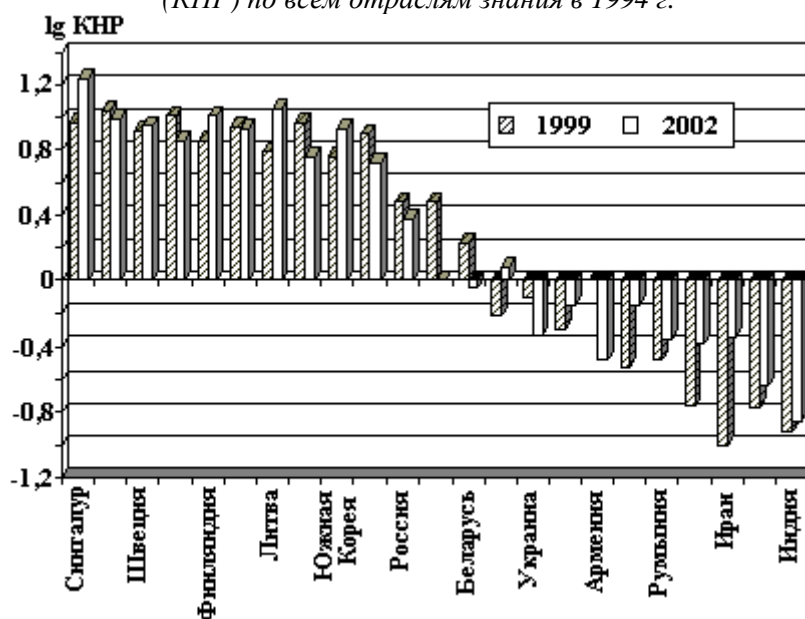


Рис. 5. Относительный вклад разных стран в информационный процесс в области электрохимии в 1999 и 2002 гг

Показатели относительного вклада в области электрохимии для некоторых стран (по данным JCR) представлены на рис. 5. Из ~ 70 стран, входящих в список, представленный в табл. 6, 40 стран имеет КНР > 1 (то есть их можно отнести к категории стран с относительно высоким уровнем развития электрохимических исследований). Еще ~ 20 стран можно отнести к категории стран со средним уровнем (рис. 5). Представленные результаты позволяют заключить, что показатели относительного вклада в области электрохимии: а) в значительной степени соответствуют данным по всем отраслям

знания (высокие показатели Израиля, Швеции, Швейцарии, Финляндии); б) демонстрируют существенные отличия, связанные с высоким уровнем интенсивности исследований в азиатских странах (Сингапур, Япония, Южная Корея); в) свидетельствуют о сохранении и развитии известных научных школ в области электрохимии прибалтийских стран (Литвы и Эстонии).

Данные, приведенные на рис. 5, являются дополнительным свидетельством ранее сделанного вывода относительно взаимосвязи развития электронной промышленности и электрохимической науки. Эти данные, как и вышеприведенные, указывают также на тесную взаимосвязь общего уровня развития науки в обществе и уровня развития конкретной науки.

Заключение

Сравнительный наукометрический анализ мировых информационных потоков в области электрохимии за 1999 – 2002 г., осуществленный по данным SCI и JSR, показал существенные различия в распределении вклада в мировой информационный поток от того, который наблюдается по всем отраслям знания. Они связаны с высокой долей вклада стран Юго-Восточной Азии. Высказана гипотеза, что наблюдающиеся особенности обусловлены современным уровнем развития электрохимической науки, тесно связанной с развитием электронной промышленности. Проанализирована динамика распределения мировых информационных потоков и показан рост вклада исследователей Юго-Восточной Азии и снижение доли вклада электрохимиков стран СНГ.

Авторы выражают глубокую признательность С.П.Ющенко и О.О.Редкозубовой за помощь при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Налимов В.В., Мульченко З.М.* Наукометрия. М., 1969.
2. Stan nauki i techniki w Polsce. Warszawa, Komitet Badan Naukowych. 2001. P. 54.
3. *Gibbs W.W.* Lost Science in the Third World // Scientific American. 1995. № 8. P. 76.
4. *Дукусар А.И.* Взаимное влияние процессов социально-экономического и научного развития общества // Науковедение. 1999. № 2. С. 51.
5. Химия и жизнь. 2001. № 10. С. 4.

Поступила 28.05.03

Summary

The fulfilled analysis of world information streams in the field of electrochemistry has shown significant differences in distribution of streams in the field of electrochemistry in comparison with distribution on all branches of knowledge. The differences are connected to a high share of the contribution of researchers from the countries of Southeast Asia to world information process in the field of electrochemistry. The assumption is proposed, that pointed features are caused by a modern level of development of the electrochemical science closely connected to development of high technology industries.

А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА МЕДНО-ОЛОВЯННЫХ КОНДЕНСАТАХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина*

Использование конденсированных пленок сплавов меди вместо драгметаллов в различных изделиях электронной техники предусматривает сохранение электрофизических свойств и эксплуатационных параметров при воздействии внешних факторов [1]. На всех стадиях воздействия окружающей среды различные поверхностные пленки (оксидные, сульфидные и пр.), образующиеся на исполнительных элементах электросхем, вносят существенные изменения в эксплуатационные показатели устройств. Эти пленки имеют высокое удельное сопротивление, отрицательный температурный коэффициент сопротивления, их образование в условиях различных по степени агрессивности атмосферах идет достаточно медленно. Практически единственным неразрушающим методом контроля закономерностей их роста является эллипсометрия [2, 3]. С использованием этого метода нами были изучены закономерности роста поверхностных пленок на конденсатах Cu, Al, Ni и сплавах Cu–Sn. Последние рекомендуются для использования в слаботочных скользящих контактах [4, 5].

Получение конденсированных структур проводилось в соответствии с методическими указаниями [1, 6 – 8]. Выбор сплава Cu–Sn в качестве основного обусловлен его слабым фракционированием при испарении конечных навесок в вакууме [1, 6, 7]. Легирующие добавки (Ni и Al) определяют коррозионную стойкость в различных климатических условиях. Толщина исследуемых конденсатов 0,4 – 2,0 мкм. Условия роста пленок изучены в четырех режимах: I – температура +20°C, влажность до 60%; II – +35°C, влажность до 60%; III – +20°C, влажность 100%; IV – +35°C, влажность 100%. Измерение параметров поверхностных пленок проводилось на вертикальном эллипсометре в двух временных интервалах – через 1, 3, 7 часов и через 1, 3, 7, 14 суток после получения конденсированных структур. Регистрируемыми параметрами были оптические постоянные поверхностных пленок: показатель преломления n и коэффициент поглощения k .

В ходе предварительных исследований установлено, что в изучаемом диапазоне толщин конденсированных систем параметры n и k для медных конденсатов не зависят от толщины оксидной пленки и соответствуют таковым для поверхностных пленок на массивной меди. В то же время при испытании конденсированных систем в различных влаготермических условиях установлен факт формирования неоднородных, не сплошных пленок с высоким коэффициентом поглощения. Точное определение толщины таких пленок и их оптических характеристик невозможно из-за сложности выбора правильной оптической модели для расчета. Однако поскольку более важным параметром является толщина поверхностных пленок, а не их оптические параметры (n и k), нами использованы приближенные формулы работ [2, 9], определяющих границы применения точного уравнения Друде первого порядка для прозрачных пленок ($k = 0$) и слабо поглощающих пленок толщиной до 10,0 – 15,0 нм. Исследованные пленки толщиной до 15 нм были прозрачные, тонкие, слабо поглощающие, что и обусловило корректность применения приближенных формул [9].

Результаты экспериментов показали (рис. 1), что в условиях сухого воздуха (до 60% влажности) заметного роста поверхностных пленок не наблюдается. Так, для медных конденсатов предельная толщина оксида достигает 5,0 нм в течение первых 100 часов испытаний, а процесс формирова-

ния поверхностных пленок подчиняется логарифмическому закону. Это соответствует известным температурным данным [10, 11]. Рост оксида на меди может продолжаться и дальше, достигая 12,0 – 15,5 нм за 4 – 7 месяцев. Это говорит о том, что пленки меди недостаточно устойчивы к атмосферной коррозии, продукты коррозии (оксиды) также обладают плохими защитными свойствами.

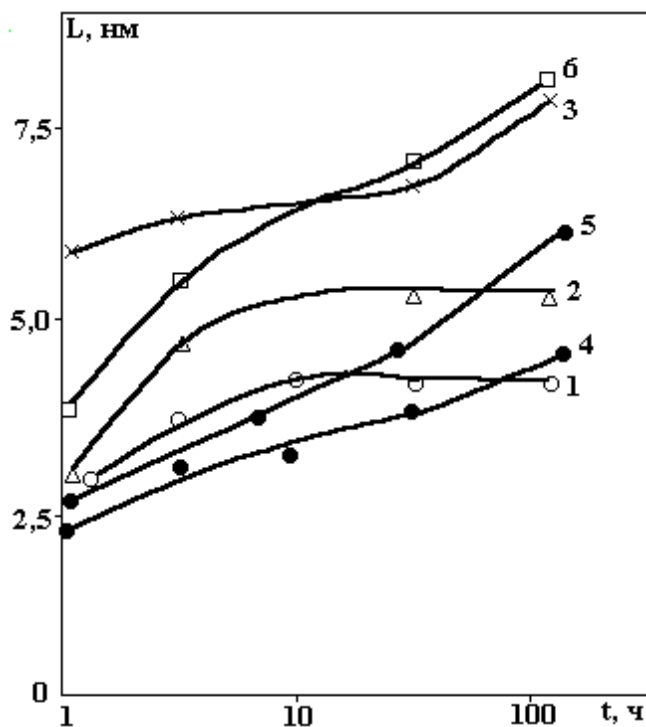


Рис. 1. Изменение во времени толщины оксидной пленки на медных (1–3) и алюминиевых (4–6) конденсатах в различных эксплуатационных условиях: + 20⁰С, влажность до 60% (1, 4); + 35⁰С, влажность до 60% (5); + 20⁰С, влажность 100% (2); + 35⁰С, влажность 100% (3, 6)

Необходимым условием начала окисления являются процессы физической и химической адсорбции кислорода [12], вызывающие перестройку атомного порядка в приповерхностном слое. При этом на поверхности образуются упорядоченные структуры хемосорбированных газов. Создаются условия для выхода атомов металла на поверхность. Эти структуры достаточно устойчивые при нагреве, однако на различных металлах условия устойчивости структур разные. Так, наиболее устойчива структура на никеле. Она формируется при отношении числа атомов O₂ к числу атомов Ni равному 1:2. Эта структура не разрушается при высоких температурах плавления Ni. Если же отношение равно 1:1, то разрушение структур хемосорбированных газов происходит при более низких температурах: 250 – 270⁰С. Эта температура связана с энергией активации процесса окисления никеля [13]. Но даже при этой температуре толщина NiO не превышает 5,0 – 6,0 нм. В естественных условиях на поверхности никеля практически мгновенно формируется слой оксида NiO толщиной 3,0 – 4,0 нм, который препятствует дальнейшему окислению. Следует ожидать, что легирование медно-оловянных сплавов никелем повысит их коррозионную стойкость.

Для медных структур в результате обменных процессов на поверхности металла возникают зародыши толщиной до 1 – 2 нм. По мере роста толщины оксида снижается поток электронов из металла за счет эффекта туннелирования. Это приводит к торможению или к полному прекращению процессов окисления металла. Только повышение температуры или увеличение влажности может возобновить процесс окисления, что видно из рис.1. Расчеты показателя преломления с точностью до 0,01 показали его постоянство, численные значения ($n = 2,83$) соответствуют фазовому оксиду Cu₂O, что согласуется с данными [14].

Окисление конденсатов Al (толщина конденсата 0,3 – 0,4 нм) выражено более резко (рис.1, кривые 4 – 6). Известно [15], что тонкие пленки металлов окисляются интенсивнее, чем массивные. Особенно резкие отличия наблюдаются в первые несколько часов испытаний. Предельная толщина оксида при комнатной температуре составила 4,5 нм уже к концу первых суток. В жестких условиях испытаний (+35⁰С, влажность 100%) толщина оксида Al₂O₃ приближается к 8,0 нм (рис.1, кривая 6).

На основании приведенных выше данных с учетом результатов коррозионных испытаний [1] выбраны системы с повышенной стойкостью к окислению в сравнении с чистой медью. Эта система Cu–Ni (содержание Ni 0,58 – 5,78% по массе) и система Cu–Sn (содержание Sn от 3,2% до 64%). Исследования эллипсометрических параметров (n и k) показало следующее (рис. 2 – 3).

Показатели преломления и поглощения поверхностных пленок существенно зависят от концентрации Ni и Sn. Для системы Cu–Ni параметры n и k монотонно возрастают с увеличением содержания никеля в сплаве, а для системы Cu–Sn зависимости $n = f(C_{Sn})$ и $k = \varphi(C_{Sn})$ имеют ярко выраженный максимум в диапазоне 37 – 42% Sn. Эти зависимости коррелируют с диаграммами состояния исследованных систем: зависимости рис. 2 характерны для систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов, а рис. 3 – соответствует наличию интерметаллидов в рассматриваемой системе. Кроме того, характер зависимостей n и k от содержания олова аналогичен концентрационным зависимостям удельного и контактного сопротивлений этой системы [1].

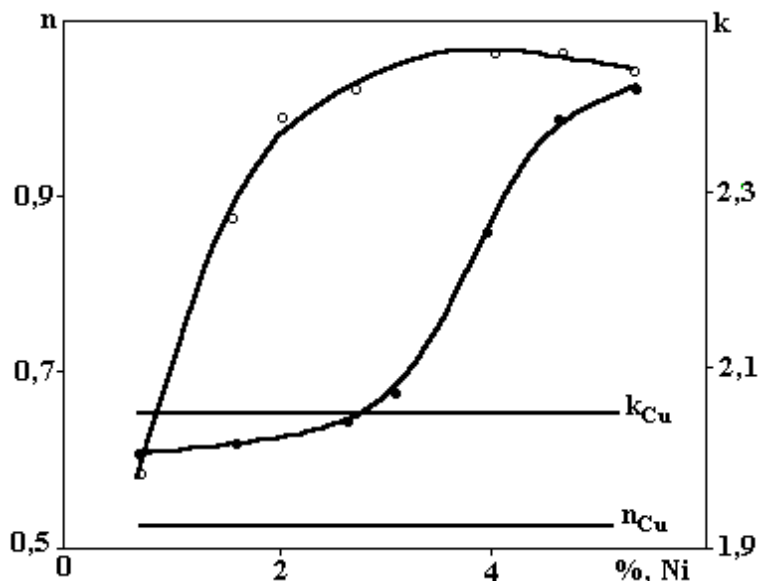


Рис. 2. Зависимость оптических параметров (n и k) поверхностных пленок на сплавах Cu – Ni от содержания никеля

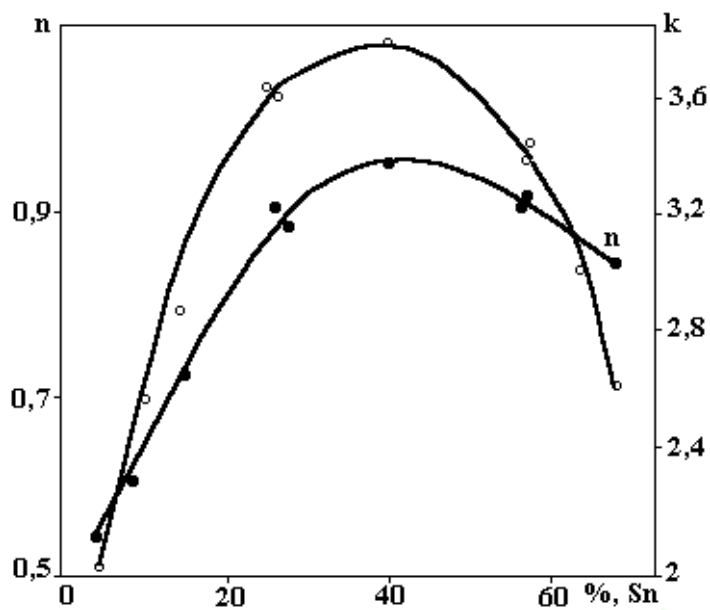


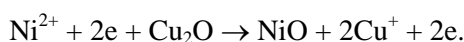
Рис. 3. Зависимость оптических параметров (n и k) поверхностных пленок на сплавах Cu – Sn от содержания олова

Установлены закономерности роста поверхностных пленок при циклическом температурном воздействии на свеженапыленные конденсаты.

Изменение толщины пленки на поверхности вакуумных конденсатов меди и ее сплавов на различных стадиях термообработки

Состав конденсата	Прирост толщины пленки ΔL_1 (нм) нм после этапов термообработки			
	I стадия	II стадия	III стадия	IV стадия
Cu (100%)	15,0	17,0	23,0	26,5
Cu – 0,6% Ni	3,2	3,4	3,65	3,85
Cu – 1,3% Ni	2,6	2,7	2,90	3,10
Cu – 5,8% Ni	0,8	0,9	1,1	1,90
Cu – 10,8% Sn	1,8	3,2	4,6	5,0
Cu – 20% Sn	2,6	3,5	4,8	4,8
Cu – 38% Sn	2,2	2,2	2,2	2,3
Cu – 62% Sn	1,2	2,0	2,0	2,2

Режим воздействия: выдержка при 355 К в течение 30 мин, последующее охлаждение, число циклов – 4. Незначительные добавки никеля резко повышают стойкость меди к атмосферной коррозии. На медном конденсате значения n и k соответствуют фазовому оксиду Cu_2O , а на легированных никелем конденсатах – известным значениям для NiO . Стойкость к окислению сплавов Cu-Ni определяется содержанием никеля, особенно на первой стадии термообработки. Механизм этого эффекта можно объяснить следующим образом. На начальных стадиях окисления на поверхности пленок Cu-Ni возникают центры кристаллизации обоих оксидов – Cu_2O и NiO . Вследствие высокой подвижности катионов меди в закиси меди Cu_2O по сравнению с закисью никеля NiO слабо устойчивая закись меди способна расти одновременно с NiO . Таким образом, на начальных этапах циклического воздействия температур возможно существование на поверхности смеси оксидов меди и никеля перемешанного состава [16]. На межфазной границе $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NiO}$ возможна реакция



Можно предположить, что в силу фракционирования сплава Cu-Ni при его испарении в вакууме поверхностные слои конденсата будут обогащены никелем. Структура и состав поверхностного слоя изменяется под действием внешних условий и в зависимости от степени агрессивности среды может обогащаться (в большей или меньшей степени) более стойкими компонентами. При этом прочность и характер связи кислорода или кислородосодержащих соединений с поверхностью основного металла в значительной степени определяют коррозионную стойкость поверхностной пленки [16]. Поскольку энергия образования оксида NiO существенно ниже энергии образования Cu_2O и, кроме того, энергия связи, приходящаяся на каждый атом кислорода в оксиде NiO больше, чем в Cu_2O , защитное действие поверхностной пленки на конденсатах сплавов Cu-Ni будут определяться присутствием пассивирующей пленки NiO .

Аналогичные условия циклических температурных воздействий на пленки сплавов Cu-Sn различных составов показали (см. таблицу), что основной тенденцией является уменьшение степени окисления с возрастанием содержания олова в сплаве. При этом, начиная с 60% содержания Sn, дальнейшее повышение концентрации Sn не влияет на стойкость к окислению. При малых концентрациях Sn (до 10%) состояние насыщения наблюдается после III стадии термоциклического воздействия, а при содержании Sn порядка 40% и выше, поверхностная пленка достигает своей предельной толщины уже после I стадии.

Таким образом, на основании эллипсометрических исследований можно сделать вывод о целесообразности введения в медь добавок олова и никеля для повышения устойчивости конденсатов в условиях атмосферной коррозии. Следует также учитывать влияние легирующих добавок на электропараметры пленок, в частности, на их удельное сопротивление [1, 4, 5]. Выбор конкретного состава для получения функциональных покрытий будет определяться совокупным влиянием легирующих добавок на эксплуатационные свойства конденсатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костржицкий А.И., Лебединский О.В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. М., 1987.
2. Горшков М.М. Эллипсометрия. М., 1974.

3. Ржанов А.В., Свиташев К.К., Семенов А.И. Эллипсометрические методы контроля в микроэлектронике // Микроэлектроника. 1975. Т. 4. № 1. С. 3 – 23.
4. Кабанченко М.П., Лепих Я.И., Костржицкий А.И. Применение вакуумных пленок из сплавов на основе меди в электрических контактах // Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудования. 1980. Вып. 2. С. 58 – 62.
5. Костржицкий А.И., Кабанченко М.П., Воробьев В.М. и др. О возможности замены благородных металлов в некоторых изделиях электронной техники // Электронная техника. 1979. Вып. 11. С. 3 – 6.
6. Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П., Соловьева О.Н. Справочник оператора по нанесению покрытий в вакууме. М., 1991.
7. Костржицкий А.И., Кабанченко М.П. Получение многокомпонентных вакуумных покрытий в установках периодического действия // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 5. С. 77 – 80.
8. Костржицкий А.И., Кабанченко М.П. Моделирование процесса формирования вакуумных пленок и покрытий на вращающихся подложках // Технология и конструирование электронной аппаратуры, 1992. № 1. С. 65.
9. Som C.S., Snoudnury C.N. The range of applicability of the exact first order ellipsometric calculation // Nouv. Rev. Opt. Appl. 1972. № 2. P. 389 – 394.
10. Шишаков Н.А., Андреева В.В., Андрущенко Н.К. Строение и механизм образования оксидных пленок на металлах. М., 1959.
11. Шкляревский Н.А., Агеев Л.А., Костюк В.П., Рачинский И.Л. Методика исследования окисления металлов // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 9. С. 3097 – 3100.
12. Черепнин Н.В. Сорбционные явления в вакуумной технике. М., 1973.
13. Span E.C., Marton J.P. Ellipsometric study of Ni-surfaces // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 4. P. 1681 – 1684.
14. Кабанченко М.П., Костржицкий А.И., Лебединский О.В., Ройх И.Л. Об окислении вакуумных конденсатов сплавов на основе меди // Металловедение и термодинамическая обработка металлов. 1980. № 3. С. 34 – 36.
15. Scnults L.G. The optical properties of Ag, Au, Cu and Al // J. Opt. Appl. 1954. V. 44. № 5. P. 357 – 359.
16. Беренблит В.М., Павлова Г.П., Половина И.Н. Коррозия и каталитическая активность сплавов Cu–Ni // Пассивность и коррозия металлов. М., 1971.

Поступила 17.03.03

Summary

The results of experimental researches of laws of propagation of films on the surface of the condensed alloys of copper are considered at various external influences. The optical parameters (n and k) for Cu-Sn alloys are determined to have the maximum in the range of 38 – 42% Sn. At cyclic temperature influences on Cu-Ni alloys the steady oxides NiO are formed ensuring reliable protection of an original material with the subsequent influences of the atmosphere. The explanation to the laws observed is offered. The questions of use of condensed films of copper alloys in products of electronic engineering are discussed.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

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

Электролитические железные покрытия при довольно высоких механических характеристиках не обладают достаточной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах [1]. Одним из способов повышения последней является легирование электролитического железа медью путем совместного осаждения железа и меди на металлическую основу [2]. Известно, что введение меди в состав сплавов железа повышает их коррозионную стойкость в условиях сельской, промышленной, морской атмосферы [3 – 5]. Значительный эффект достигается уже при введении в сталь 0,1% Cu. Это объясняется образованием на корродирующей поверхности плотного защитного слоя, формирующегося на сталях при воздействии атмосферы и в образовании которого медь играет важную роль [4]. В частности, медь положительно влияет на пассивацию железа и увеличивает стойкость воздушно-пассивной пленки против атмосферной коррозии.

Однако значительное различие между стандартными потенциалами меди и железа (0,76 В) [6] затрудняет процесс электролитического легирования. Поэтому лишь в немногих работах подтверждается возможность осаждения бинарных сплавов железо-медь при электролизе растворов простых солей железа и меди [7, 8]. Например, использованы электролиты с молярным соотношением компонентов [Cu]:[Fe] – 0,1:0,1; 0,19:0,01; 0,18:0,02; 0,17:0,03; 0,16:0,05; 0,12:0,08; 0,12:0,06; 0,08:0,12; 0,06:0,14. Плотность катодного тока при этом варьировали от 5,0 до 20,0 А/дм², электролиз проводили в течение 5 мин при температуре 20⁰С. В электролите, содержащем 0,1 М FeSO₄ и 0,1 М CuSO₄, у осадков, полученных при $i_k = 0,5 - 1,0$ и 1,5 А/дм², были свойства, идентичные металлической меди. Начиная от $i_k = 2$ А/дм² были получены глубоко-черные губчатые осадки. Осажденные покрытия имели неудовлетворительную адгезию к основе и невысокую микротвердость, что делает невозможным их практическое использование.

Мелкодисперсные порошкообразные электролитические сплавы железо-медь могут быть получены при электроосаждении из растворов простых солей в случае введения в состав электролитов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [9, 10], например раствора олеиновой кислоты в толуоле. Адсорбируясь на катоде в виде сплошной пленки или на отдельных участках его поверхности, ПАВ сдвигают потенциал меди в отрицательную сторону, что делает возможным совместное осаждение меди и железа. Однако этот метод также не позволяет получить железо-медные покрытия с достаточно высокими физико-механическими свойствами.

Кроме легирования, физико-механические и коррозионные свойства электролитических осадков железа можно повышать и их азотированием в электролитной плазме, что широко используется для ряда углеродистых сталей [11, 12].

Настоящая работа посвящена поиску способа осаждения из высокопроизводительных электролитов, содержащих хлориды осаждаемых металлов, на среднеуглеродистую сталь электролитических железо-медных покрытий с хорошими физическими свойствами и коррозионной стойкостью, а также улучшение этих свойств покрытий обработкой при электролитном нагреве.

Методика

Осаждение вели из хлоридного электролита железнения, содержащего хлорид железа (II) и соляную кислоту, в который добавляли хлорид меди (II). Концентрацию CuCl₂ варьировали в пределах 0,05 – 1,0 г/л. Граничные пределы концентрации были определены физико-химическими свойствами электролитических покрытий железо-медь и стабильностью электролита. Состав электролита, г/л: FeCl₂·4H₂O – 400,0; CuCl₂ – 0,05 – 1,0. Анодом служили пластины из малоуглеродистой стали.

Электролит готовили следующим образом. В подкисленной воде растворяли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор фильтровали и доводили до требуемого объема. Очистку электролита от Fe^{3+} проводили кипячением раствора со стружкой из армко-железа и последующим электролизом при $\text{pH } 0,6 - 0,8$, $i_k = 20 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60°C . Качественный контроль содержания Fe^{3+} осуществляли с помощью 10% раствора KCNS , а количественный – методом объемного титрования 0,05 Н раствором аскорбиновой кислоты. pH регулировали, добавляя соляную кислоту. Затем вводили рассчитанное количество CuCl_2 и раствор перемешивали.

Стальные цилиндрические образцы имели диаметр 7 – 8 мм при высоте 10 мм, а плоские – размеры $10 \times 10 \times 3$ мм.

Для получения покрытий с высокой адгезией к основе образцы после зачистки, обезжиривания натронной известью и промывки водой подвергали анодной обработке в электролите железнения при $i_a = 50 - 60 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60°C в течение 1 мин с последующей промывкой в горячей воде при температуре 60°C .

Для проведения сравнительных коррозионных и электрохимических исследований подготовлены образцы из углеродистой стали без химико-термической обработки и электролитического покрытия, образцы с железными покрытиями, содержащими медь и без нее, после химико-термической обработки и без нее.

Химический анализ электролитов и покрытий (последние растворяли в разбавленной HCl) на содержание меди проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на ААС–1. Определяли содержание меди в поверхностном слое покрытий на рентгенофлуоресцентном анализаторе VRA-30 и «Стереоскане–150», рентгенодифракционный анализ железо-медных покрытий проводили на дифрактометре HZG-4B в CoK_α -излучении. Изменение текстуры поверхности покрытия оценивалось по текстурному коэффициенту $\text{TC}(hkl)$ [13, 14]. По интегральным полуширинам B , аналитически выделенных $\text{K}_{\alpha 1}$ отражений (110) и (220), при аппроксимации экспериментального профиля линий функцией Гаусса определены физические уширения β соответствующих $\Theta/2\Theta$ -кривых. По полученным значениям β в соответствии с [15] определялись размеры зерен и неоднородная микродеформация решетки ϵ .

Химико-термическую обработку железненных и образцов без покрытия осуществляли при анодном процессе в растворе, содержащем 10% NH_4Cl и 5% NH_4OH при температуре 750°C в течение 5 мин с последующим охлаждением в электролите [11, 12]. Температура объема электролита 30°C .

Электрохимическое поведение образцов оценивали по потенциодинамическим кривым (4 мВ/с), снятым на потенциостате П-5827 в растворах 20% H_2SO_4 , 0,05 М Na_2SO_4 и 5% NaCl . Потенциалы даны по отношению к н.в.э.

Коррозионное поведение образцов изучали методом их полного погружения в 0,1 н раствор Na_2SO_4 при продолжительности испытаний 120 ч и промежуточном съеме образцов через 8, 24 и 48 часов. Коррозионную стойкость образцов с покрытиями и без них определяли с помощью экспресс-способов, разработанных в лаборатории [16–18].

Микротвердость покрытий измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 20 и 50 гс. Для испытаний на адгезию использовали метод сетки царапин по ГОСТ 16875-71.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На анодных потенциодинамических кривых (4 мВ/с), снятых в 20% H_2SO_4 (рис.1, кривые 3 и 4) на образцах стали 45 как с железными покрытиями, так и без них, наблюдается область активного растворения и пассивации. Область активного растворения в обоих случаях имеет раздвоенный максимум тока, что, по-видимому, связано с наличием локальных разрушений поверхностного слоя. Меньшая плотность тока растворения покрытия по сравнению с основой, вероятно, связана с его большей однородностью и меньшей шероховатостью ($R_a = 1,8$ мкм вместо 2,5 [19]). Разное падение тока в области 0,6 – 0,7 В обусловлено оксидной пассивацией.

Поляризационные кривые стальных и железненных образцов в растворе NaCl (рис. 1, кривые 1 и 2) близки по характеру, но вторая смещена в направлении более положительных потенциалов и меньших токов активного растворения. В растворе Na_2SO_4 (рис. 2) этот эффект усиливается: ток активного растворения железненных электродов снижается на 1,5 – 2 порядка: только по достижении $\varphi \geq 0,8$ В токи растворения тех и других образцов выравниваются. Именно в этом растворе железнение сильнее всего влияет и на потенциал коррозии, который во времени (рис. 3) сдвигается в положительном направлении на 0,20 – 0,32 В. В более агрессивных растворах NaCl и H_2SO_4 различия в значениях потенциала коррозии покрытия и основы меньше.

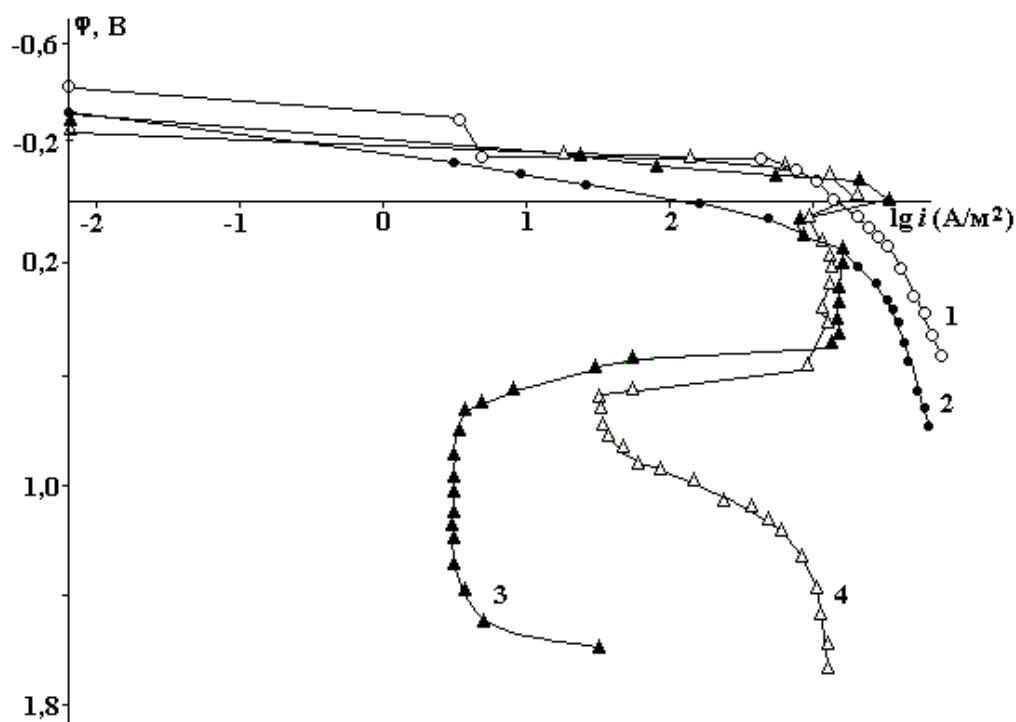


Рис.1. Поляризационные кривые (4 мВ/с) стали 45 без покрытия (1, 3) и с железными покрытиями (2, 4) в растворах: 5% NaCl (1, 2) и 20% H₂SO₄ (3, 4)

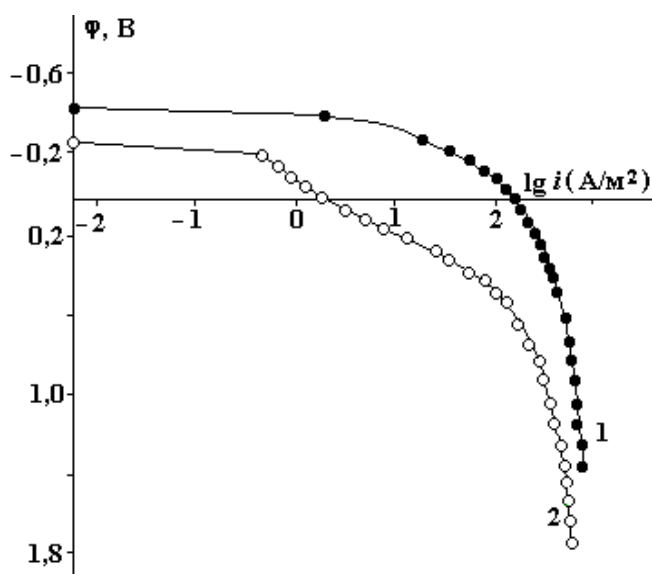


Рис.2. Поляризационные кривые (4 мВ/с) стали 45 без покрытия (1) и с покрытием (2) в растворе 0,05 M Na₂SO₄

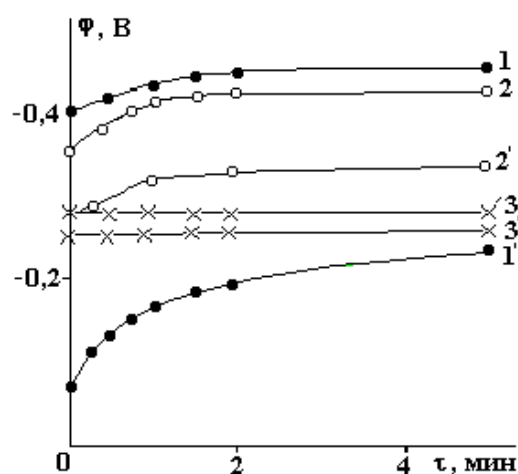


Рис.3. Зависимость потенциала коррозии от продолжительности испытаний для стали 45 (1 – 3) и стали 45 с гальваническим железным покрытием (1' – 3') в растворах 0,05 M Na₂SO₄ (1, 1'), 5% NaCl (2, 2') и 20% H₂SO₄ (3, 3')

Снижение $\Phi_{кор}$ во времени в растворах H₂SO₄ и NaCl свидетельствует о некоторой активации: в H₂SO₄ $\Phi_{кор}$ практически постоянен, что свидетельствует о высокой активности электродов с самого начала. При одинаковом постоянном потенциале 0,1 В железнение снижает начальный ток анодного растворения в растворе Na₂SO₄, что видно из данных табл. 1.

При свободной коррозии потери железных образцов (г/м²) меньше, чем в растворе NaCl в ~ 1,5 раза (за 24 часа), а в растворе Na₂SO₄ примерно вдвое (табл. 2).

Таблица 1. Влияние длительности экспонирования образцов на начальный ток анодного растворения в растворе Na_2SO_4

Длительность, мин	Ток образцов, A/m^2	
	без покрытия	с покрытием
0	12,2	1,6
0,25	30,0	16,0
0,5	31,5	18,5
1	31,5	23,0
1,5	31,0	21,0
2	26,0	18,5
3	21,0	17,5
4	17,5	16,0

Таблица 2. Влияние длительности экспонирования образцов на потери от коррозии образцов в различных растворах

Потери образцов, $\text{г}/\text{м}^2$	Раствор	Длительность, ч				
		8	24	48	96	120
Без покрытия	NaCl	5,0	9,0	11,0	13,8	–
	Na_2SO_4	4,4	8,0	11,0	16,2	–
	H_2SO_4	0,5	1,4	2,45	5,55	7,0
С покрытием	NaCl	2,0	6,0	9,2	13,0	–
	Na_2SO_4	1,1	3,0	6,0	12,0	15,7
	H_2SO_4	0,75	1,25	3,1	3,3	3,7

В растворах H_2SO_4 коррозионные потери железных образцов практически пропорциональны времени выдержки, а коррозия стали 45 во времени ускоряется, вероятно, вследствие накопления на поверхности карбидов железа с образованием микропар.

На практике размеры восстановленных деталей после нанесения покрытия подвергаются механической обработке. Поэтому сравнивались кривые ток–время при постоянном $\varphi = 0,1$ В в растворе Na_2SO_4 железных образцов без механической обработки, с зачисткой поверхности наждачной бумагой БЗ-5П и с последующей доводкой с помощью отмученного оксида хрома на мокром сукне, что следует из данных табл. 3.

Таблица 3. Влияние длительности экспонирования образцов на начальный ток анодного растворения в растворе Na_2SO_4

Длительность, ч	Ток, $\text{A}/\text{м}^2$		
	до механической обработки	после зачистки наждачной бумагой	после доводки оксидом Cr
0	1,8	0,23	0,18
0,25	26,0	9,6	5,5
0,5	27,5	16,5	12,0
1	35,0	23,0	12,5
1,5	30,0	23,0	13,3
2	28,0	22,0	12,5
3	30,0	16,0	10,5
4	30,0	13,7	10,5
5	26,0	–	13,7

Высота микронеровностей (R_a) поверхности образцов после механической обработки составляла соответственно 1,43 (после обработки наждачной бумагой) и 0,89 мкм (после доводки). Шлифовка, уменьшая шероховатость, снизила ток анодного растворения. Дальнейшему его снижению способствовала доводка оксидом хрома.

Влияние параметров железнения (i_k , температура и рН электролита) на защитные свойства покрытия также изучали путем измерения $\varphi_{\text{кор}}$ и снятия анодных потенциодинамических поляризации.

онных кривых в 0,05 М Na₂SO₄ при 20⁰С, определяя плотность тока при φ = 0,1 и 0,3 В [16–18]. Исследованию подвергали образцы из стали 45 с железными покрытиями, нанесенными из хлоридного электролита железнения при $i_k = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ А/дм².

Как видно из табл. 4, при температуре 60⁰С и рН 0,6 – 0,8 наиболее коррозионно-устойчивые покрытия осаждаются при плотности тока 5 – 10 А/дм².

Таблица 4. Влияние катодной плотности тока на φ_{кор} и ток анодного растворения железных образцов в растворе Na₂SO₄

$i_k, \text{ А/дм}^2$	φ _{кор} , В	$i_a, \text{ А/м}^2$ при 0,1 В	$i_a, \text{ А/м}^2$ при 0,3 В
5	–0,27	0,73	4,10
10	–0,25	4,90	38,90
20	–0,28	5,90	70,80
30	–0,30	9,80	92,60
50	–0,34	4,50	154,80

Покрyтия, нанесенные при такой плотности тока, имеют гладкую бархатистую поверхность. При повышении i_k бархатистость исчезает, появляется металлический блеск, образуются дендриты и наросты, соответственно φ_{кор} сдвигается в отрицательном направлении и возрастает ток анодного растворения покрытий.

При постоянной плотности тока 10 А/дм² и рН 0,6 – 0,8 температура осаждения мало влияет на коррозионно-химическое поведение покрытий, за исключением 80⁰С (табл. 5). Токи для этого покрытия выше (~ в 3 раза) и φ_{кор} сдвинуты в отрицательную сторону (на 0,1 В), что объясняется ухудшением качества поверхности.

Наконец, рН электролита железнения при $i_k = 10$ А/дм² и температуре 60⁰С оказывает влияние на свойства осаждаемого покрытия. Видно, что защитные свойства железных покрытий максимальны, когда в ванне железнения поддерживают рН 1,2 – 1,5 (табл. 6).

Легирование железных покрытий медью приводит к изменению как морфологии поверхности (табл. 7), так и ее физико-механических (табл. 8, 9), электрохимических и коррозионных свойств (рис. 4 – 6).

Испытания образцов на адгезию показали, что при введении в электролит уже 0,24 г/л Cu²⁺ адгезия покрытия ухудшается, что, по-видимому, связано с изменением химического состава железо-медных сплавов. Медь в составе железного покрытия уменьшает его микротвердость (табл. 8).

Как следует из табл. 7 и 8, введение в электролит от 0,024 до 0,142 г/л Cu²⁺ при сохранении остальных условий электролиза (рН, концентрация FeCl₂, катодная и анодная плотность тока) сравнительно мало влияет на морфологию и физико-механические свойства покрытий (адгезия, пористость, микротвердость). При дальнейшем увеличении содержания Cu²⁺ в электролите адгезия покрытия значительно ухудшается и оно приобретает характер осыпающегося осадка.

Исследование влияния i_k на выход по току при электроосаждении железных покрытий и электрохимических сплавов железо-медь показало, что в обоих случаях выход по току возрастает с увеличением i_k до ~ 20 А/дм², превышая 95% при железнении и составляя 85 – 90% при осаждении сплавов. При дальнейшем повышении i_k выход по току остается практически неизменным. При $i_k = 25$ А/дм² образуются дендриты и качество покрытия ухудшается. Оптимальной для осаждения железо-медных покрытий можно считать $i_k = 5 - 10$ А/дм².

В табл. 9 представлены результаты рентгеноспектрального и рентгенодифрактометрического изучения электролитических железных и железо-медных покрытий. В ней отражена зависимость приведенных структурных характеристик покрытий от содержания меди в полученном твердом растворе, от медьсодержащей добавки в электролите. Результаты исследования состава поверхностного слоя железо-медных покрытий показали, что содержание в них меди определяется в основном концентрацией медьсодержащей добавки в электролите железнения. Содержание меди в покрытии возрастает с увеличением концентрации CuCl₂. В изученном интервале концентраций в электролите от 0,05 до 0,30 г/л CuCl₂ содержание меди в покрытии соответственно изменяется от 0,16 до 1,22%. В области концентрации 0,17 г/л CuCl₂ происходит относительно резкий скачок – содержание меди в покрытии возрастает более чем в три раза по сравнению с покрытием, полученным в электролите с 0,10 г/л CuCl₂.

Таблица 5. Влияние температуры электролита железнения на $\varphi_{кор}$ и токи анодного растворения в растворе Na_2SO_4

Температура электролита железнения, $^{\circ}C$	$\varphi_{кор}$, В	i_a , A/m^2 при 0,1 В	i_a , A/m^2 при 0,3 В
20	-0,24	13,10	55,20
30	-0,28	21,90	75,20
40	-0,23	11,40	30,40
50	-0,23	12,00	59,80
60	-0,23	4,90	38,90
80	-0,33	33,40	150,5

Таблица 6. Влияние pH электролита железнения на $\varphi_{кор}$ и токи анодного растворения в растворе Na_2SO_4

pH электролита железнения	$\varphi_{кор}$, В	i_a , A/m^2 при 0,1 В	i_a , A/m^2 при 0,3 В
0,2	-0,32	18	86,50
0,4	-0,36	22,9	101,0
0,6	-0,25	4,9	38,90
0,8	-0,24	10,6	30,80
1,0	-0,25	6,0	18,10
1,5	-0,16	2,2	16,3
2,2	-0,24	6,0	37,3
2,6	-0,30	6,0	43,3
3,0	-0,32	7,8	41,5

Таблица 7. Влияние добавки Cu^{2+} в электролит железнения ($FeCl_2 \cdot 4H_2O - 400$ г/л) на морфологию покрытия ($i_k = 20$ А/дм², pH 0,6 – 0,8)

Номер образца	Концентрация Cu^{2+} , г/л	Толщина покрытия, δ , мкм	Внешний вид покрытия
1	–	131	Ровное, светло-серое, мелкокристаллическое, блестящее
2	0,024	130	Ровное, светло-серое, мелкокристаллическое, матовое
3	0,047	123	То же
4	0,094	126	То же
5	0,142	137	Неровное, темно-серое
6	0,19	126	Шероховатое, с неровностями игольчатой формы, темно-серое
7	0,24	137	Легкоосыпающееся, с наличием кристаллов игольчатой формы, темно-серое

Таблица 8. Влияние содержания меди в покрытии на микротвердость поверхности образцов (нагрузка 20 гс)

Номер образца	Содержание меди, %	H_{μ} , ГПа
Сталь 45	0	2,60
1	0	6,504
(нагрузка 50 гс)		
2	0,16	6,108
3	0,19	5,566
4	0,78	4,832
5	1,26	3,205

Цилиндрические образцы 3 – 6 (табл. 9) отличаются толщиной осажденного покрытия при одной и той же концентрации CuCl_2 . Рентгеноспектральные исследования позволяют сделать вывод о примерно равномерном распределении меди по толщине покрытия. Содержание меди в покрытии образцов 3 – 6 практически неизменно и составляет $\cong 0,70\%$.

Таблица 9. Содержание меди в железо–медных электролитических покрытиях и их структурные характеристики (электролит $400 \text{ г/л Fe Cl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + X \text{ CuCl}_2$)

Номер образца	Концентрация CuCl_2 в электролите, X, г/л	Содержание меди в покрытии, %	Толщина покрытия, мкм	Параметр кристаллической решетки, а, Å	Текстурный коэффициент, TC (211)	Размеры зерен, L, Å
Плоские образцы						
1	0,05	0,16	131	2,8600(8)	2,15	361
2	0,10	0,19	123	2,8613(6)	1,78	2722
3	0,20	0,78	126	2,8624(7)	1,04	340
4	0,30	1,22	137	2,8646(6)	1,16	361
Цилиндрические образцы						
1 исх.	–	–	–	2,8682	1,27	721
2 исх. + анодн.обр.	–	–	–	2,8683	1,43	
3	0,17	0,70	10	2,866	1,41	332
4	0,17	0,70	28	2,864	1,49	353
5	0,17	0,70	53	2,863	1,40	447
6	0,17	0,70	85	2,865	1,37	238
7 железн.	–	–	130	2,863	1,49	328
8 железн.	–	–	132	2,861	1,48	356

Рентгенофазовый анализ показал, что железо–медные электролитические покрытия представляют собой однородные твердые растворы меди в α -железе. Параметр кристаллической решетки железо–медного покрытия увеличивается от 2,8600(8) до 2,8646(6) Å при изменении концентрации меди от 0,16 до 1,22% соответственно. Зависимость параметра кристаллической решетки электролитического железо–медного покрытия от концентрации меди в нем носит нелинейный характер.

Носителем наиболее выраженных и типичных изменений текстурного коэффициента для всех образцов является TC(211) (табл. 9). В плоских образцах 1 – 4 с толщиной покрытия 123 – 137 мкм при повышении содержания меди от 0,16 до 1,22% текстурный коэффициент уменьшается примерно в два раза и становится близким к величине, характерной для нетекстурированного состояния. В цилиндрических образцах при изменении толщины покрытия (3 – 8) и постоянном его составе (3 – 6) TC(211) остается практически неизменным и близким к его значению для исходного образца после анодной обработки. Анодная обработка образца несколько повышает текстурный коэффициент TC(211).

У большинства образцов дисперсность покрытий характеризуется близкими значениями ($328 \text{ Å} \leq L \leq 361 \text{ Å}$), за исключением покрытия на плоском образце 2, содержащем 0,19% меди. Статистических результатов по такому составу покрытия и условиям его осаждения не набиралось. В этом покрытии с наиболее выраженной блочностью ($L = 2722 \text{ Å}$) доминирующий вклад в уширение дифракционных линий вносят дефекты упаковки. Благодаря им в покрытии поддерживаются относительно более высокие микродеформации ($\epsilon = 4,55 \cdot 10^{-3}$) по сравнению с этой характеристикой для остальных покрытий ($1,33 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq 4,19 \cdot 10^{-3}$).

Параметры TC(hkl) и L не коррелируют между собой.

На анодных потенциодинамических кривых в 20% H_2SO_4 (рис. 4) области активного растворения железа и сплавов железо–медь близки друг к другу. На сплавах наблюдаются характерные для железа изменения в ходе кривых. Следует отметить, что введение меди в покрытие повышает потенциал коррозии образца ϕ_k (до $-0,050 \text{ В}$) и незначительно уменьшает ток анодного растворения в активной области. В области пассивности железа, где скорость растворения меди имеет порядок 10 А/дм^2 [20], поведение покрытия определяется поведением как железа, так и меди (рис. 5,а, кривые 2, 3).

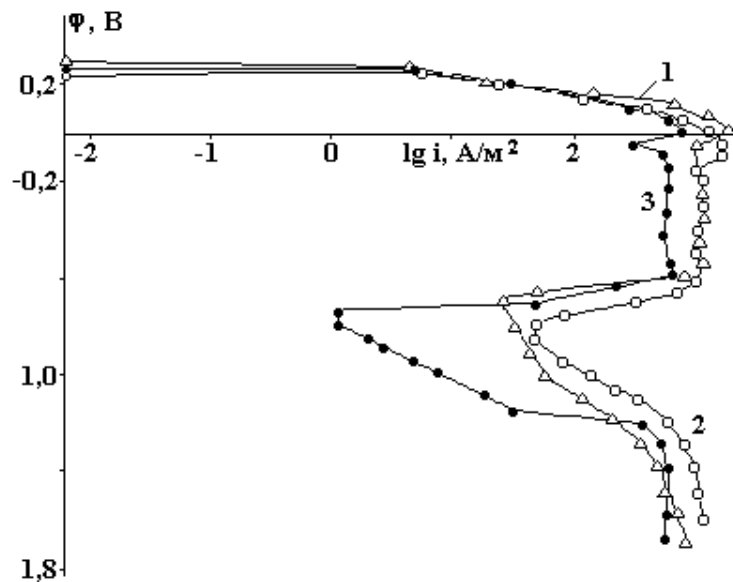


Рис.4. Поляризационные кривые (4 мВ/с) в 20% H_2SO_4 (цифры на кривых – соответствует номерам образцов табл.1)

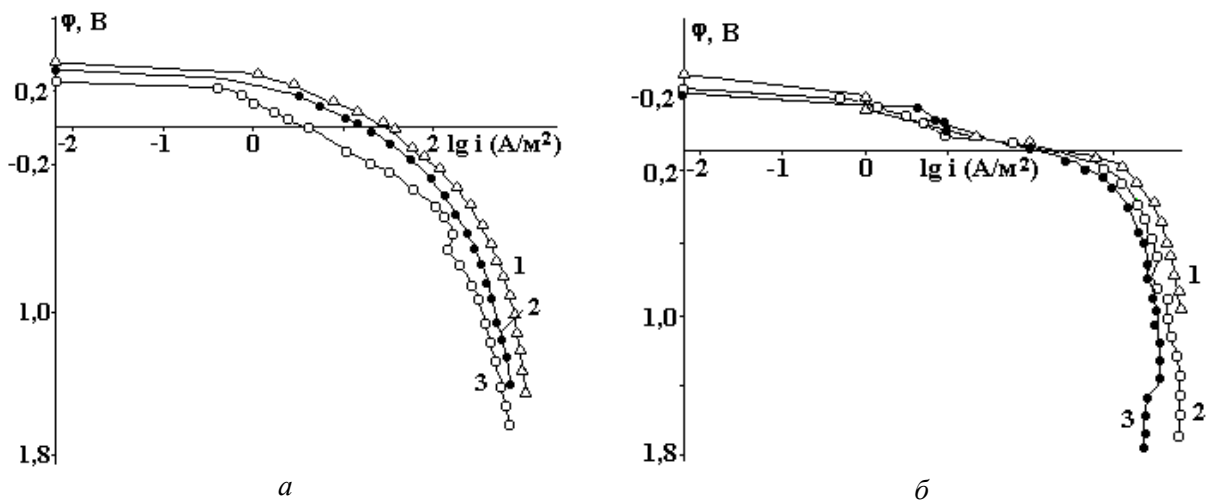


Рис.5. Поляризационные кривые (4 мВ/с) в 0,05 М Na_2SO_4 (а) и 5% $NaCl$ (б).
Номера кривых см. на рис. 4

В 0,05 М растворе Na_2SO_4 (рис. 5, а) анодные поляризационные кривые сплавов железо-медь идентичны кривой железного покрытия. С увеличением содержания меди в сплаве ток анодного растворения почти на всем протяжении кривой уменьшается, и $\varphi_{кор}$ повышается на 0,050 – 0,110 В в зависимости от содержания меди (рис. 5, а, кривые 2, 3).

В 5% растворе $NaCl$ (рис.5, б) анодные кривые сплавов железного покрытия и скорости их растворения различаются незначительно и определяются железной составляющей. Потенциал коррозии железо-медных покрытий выше, чем у железа на ~ 0,080 – 0,120 В. Таким образом, анодное растворение изучаемых сплавов в 5% $NaCl$ в интервале потенциалов от $-0,200$ до $+0,050$ В протекает с незначительной поляризацией; ни железо, ни сплавы не пассивируются. В указанном интервале потенциалов, по-видимому, образуются смеси гидроксидов железа и меди.

Характер изменения во времени $\varphi_{кор}$ образцов 1 и 3 (табл.7) примерно одинаков, что видно из данных табл. 10.

В 0,05 М растворе Na_2SO_4 и 5% $NaCl$ некоторая активация во времени связана, по-видимому, с разрушением оксидной пленки на поверхности электрода. В H_2SO_4 $\varphi_{кор}$ стабилен во времени, что свидетельствует о неизменной активности поверхности. Во всех случаях с введением меди в состав покрытия его $\varphi_{кор}$ немного повышается. Поскольку структура сплавов в основном однородна, это повышение, очевидно, обусловлено изменением состава поверхности.

Таблица 10. Влияние времени экспонирования образцов на $\varphi_{кор}$ различных растворах

Время от погружения в электролит, мин	0,25	1,00	1,50	2,00
0,05 М Na ₂ SO ₄ образец 1	-0,25	-0,32	-0,35	-0,37
образец 3	-0,06	-0,14	-0,19	-0,26
5% NaCl образец 1	-0,30	-0,32	-0,33	-0,34
образец 3	-0,09	-0,13	-0,18	-0,22
20% H ₂ SO ₄ образец 1	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28
образец 3	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25

Потенциостатическое (при 0,3 В) изменение во времени токов анодного растворения (А/дм²) образцов с железным (1) и железо-медным (3) покрытиями в 0,05 М растворе Na₂SO₄ приведено в табл. 11.

Таблица 11. Влияние времени экспонирования образцов на токи анодного растворения при $\varphi = 0,3$ В

Длительность, ч	Образец 1	Образец 3
0	0,14	0,11
0,5	4,33	2,33
1,0	4,56	3,25
2,0	2,72	3,18
4,0	2,60	2,11

Медь в составе железного покрытия и здесь несколько снижает ток его анодного растворения. При увеличении ее содержания в сплаве с 0,19 до 1,26% скорость растворения снижается на ~ 20% (с 274,5 до 221,5 г/(м²ч). Возможно, что такое поведение покрытия объясняется и тем, что по мере растворения сплава его поверхность обогащается медью.

Коррозионные испытания при 120-часовом погружении образцов в растворы (рис. 6) показывают, что образцы, покрытые сплавом железо-медь, корродируют в 5% NaCl в ~ 1,4, а в 0,05 М растворе Na₂SO₄ – в ~ 2 раза медленнее, чем с железным покрытием. Судя по кинетическому сходству процесса, в обоих растворах замедление может быть следствием обогащения поверхностного слоя медью. Медь же, как известно, положительно влияет на пассивацию стали и увеличивает защитное действие поверхностного слоя продуктов коррозии [21], способствуя его уплотнению.

Повысить коррозионную стойкость металлов и покрытий можно и химико-термической обработкой. Из данных рис. 7 и 8, табл. 12, следует, что увеличение защитных свойств азотированной поверхности благодаря образованию защитного конверсионного покрытия, содержащего оксиды и нитриды железа [12].

Таблица 12. Значение потенциалов коррозии и плотность тока анодного растворения в 0,05 М растворе Na₂SO₄ для стали 45 с различной обработкой

Образец	$\varphi_{кор}$, В	i_a , мА/см ² при $\varphi = +0,30$ В
Сталь 45 без покрытий и термообработки	-0,440	34,070
Сталь 45 без покрытий, азотированная	-0,073	0,017
Сталь 45, железненная в отсутствие CuCl ₂ и азотированная	+0,255	0,010

При азотировании железного покрытия, вследствие большей однородности электролитического железа, полученный конверсионный слой менее пористый и, следовательно, обеспечивает бо-

лее высокую коррозионную стойкость (рис. 7 и 8, кривые 3 и 4). Это подтверждается тем, что потенциал коррозии сдвигается в положительную сторону на 0,815 В по сравнению со сталью 45, не прошедшей термообработку, и на 0,448 В по сравнению со сталью 45, азотированной в тех же условиях, что электролитическое покрытие.

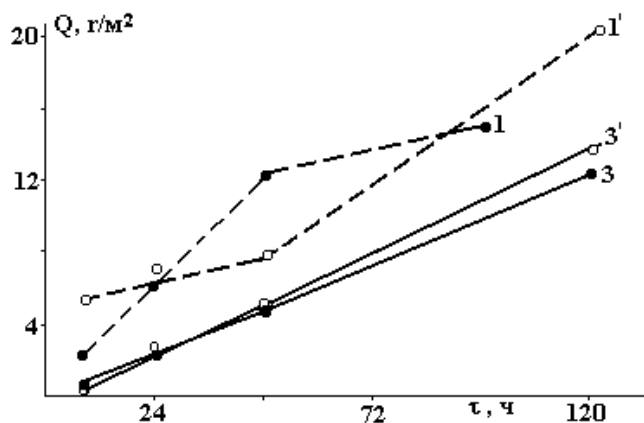


Рис.6. Потери массы образцов 1 и 3 в растворах Na_2SO_4 (1 и 3) и $NaCl$ (1' и 3')

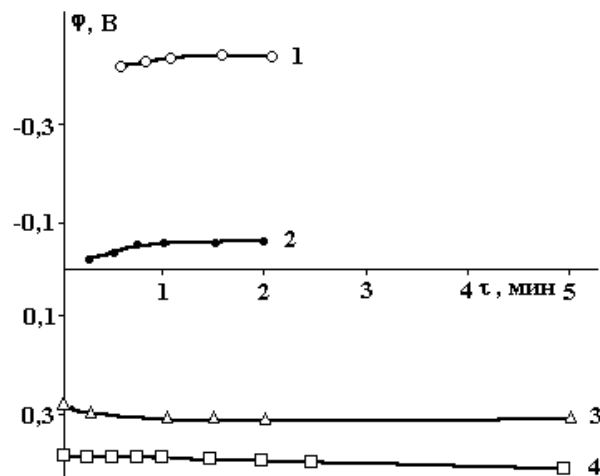


Рис.7. Зависимость $\phi_{кор}$ от времени выдержки в растворе 0,05 М Na_2SO_4 для стали 45 без термообработки и металлопокрытий (1), азотированной (2), с покрытием, нанесенным в электролите железнения без меди, и последующим азотированием (3); стали 40Х с покрытием, нанесенным в электролите железнения без меди и последующим азотированием

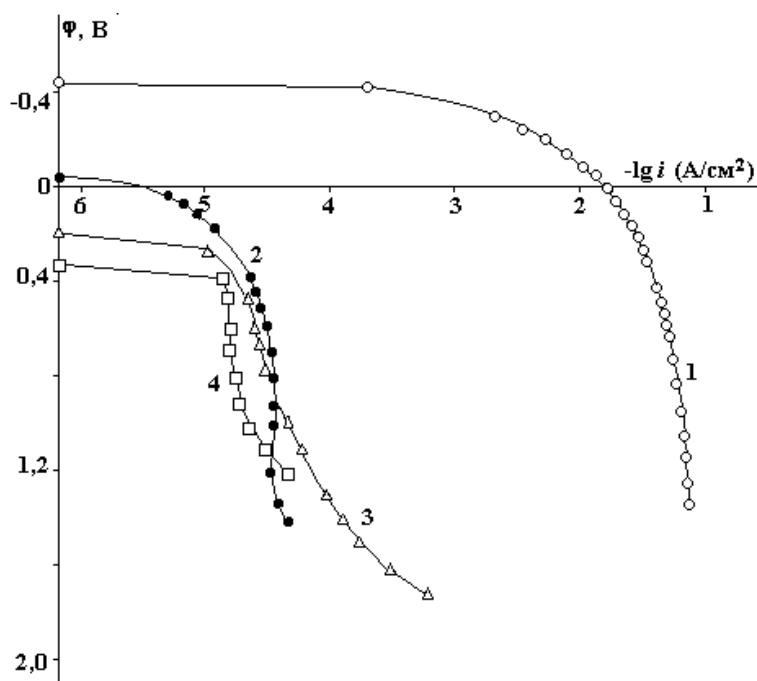


Рис.8. Поляризационные кривые (4 мВ/с) в 0,05 М растворе Na_2SO_4 (обозначения те же, что на рис. 7)

Соответственно токи анодного растворения этих же образцов, наблюдаемые в 0,05 М растворе Na_2SO_4 , уменьшаются при переходе от стали 45 без химико-термической обработки к азотированной стали на три порядка, а стали 45 и 40Х, азотированные по нанесенному железному покрытию, на 4 – 5 порядков. Данные свидетельствуют как о большей пассивируемости соответствующих покрытий в нейтральных средах, так и о повышении их коррозионной стойкости в атмосферных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко В.Г., Козлова Т.В., Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л. Коррозионное поведение электролитических железных покрытий // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 5. С. 778 – 782.
2. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Козлова Т.В., Шкурпело А.И. Поведение электролитических сплавов железо–медь // Электронная обработка материалов. 1992. № 4. С. 18 – 22.
3. Медь в черных металлах. М., 1988.
4. Томашов Н.Д., Локатилов А.А. Коррозия и защита сталей. М., 1959.
5. Скорчеллетти В.В., Тукачевский С.Е. К вопросу коррозии металлов в атмосфере при относительной влажности ниже 100% // Журнал прикладной химии. 1953. Т.26. № 1. С. 30 – 40.
6. Серпученко Е.А., Амеличкина Т.Н. Кинетика электроосаждения высокодисперсного сплава железо–медь // Украинский химический журнал. 1974. Т. 40. № 11. С. 1280 – 1282.
7. Creutzfeldt W.H. Uber die Kathodischen Niederschage aus den gemischten Losungenzweier, einfacher Metalgalze // Z. anorg. Chem. 1922. Bd.121. P. 25.
8. Stout L.E. Electrodeposition of aleeoys the copper-iron system // Wash. Univ. Studies. Sci. and Technol. (N.S.). 1932. № 6. P. 23 – 32 .
9. Серпученко Е.А., Амеличкина Т.Н. Влияние некоторых электрохимических параметров на получение высокодисперсного сплава железо-медь // Украинский химический журнал. 1974. Т. 40. № 11. С. 1137 – 1140.
10. Федотьев П.П. Электролиз в металлургии. Л., 1935.
11. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Паршутин В.В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в электролитной плазме // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 408 – 411.
12. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Чернова Г.П. и др. Влияние азотирования при электролитном нагреве на электрохимическое и коррозионное поведение стали 45 // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 56 – 59.
13. Barret C., Massalski T.B. Structure of Metals (Oxford: Pergamon), 1980, P. 204.
14. Benny Joseph, Gopchandran K.G., Manoj P.K. et al. Optical and structural characterization of ZnO films prepared by the oxidation of Zn films // Indian J. Phis. 1998. 72A. № 2. P. 99 – 105.
15. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Алавердова О.Г., Шпаковская Л.П. Рентгеновское исследование структурного совершенства эпитаксиальных пленок PbS методом двухкристального спектрометра // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 3. С. 608 – 614.
16. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Береза В.В. и др. Влияние азотирования на электрохимическое и коррозионное поведение сплавов // Коррозия и защита металлов. Кишинев, 1992, С. 5 – 31.
17. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Береза В.В. и др. А.с. 1185188 СССР // Б.И. 1985. № 38. С. 157.
18. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Томашов Н.Д. и др. А.с. 1241107 СССР // Б.И. 1986. № 24. С. 143.
19. Пласкеев А.В., Каспарова О.В., Колотыркин Я.М. Роль активных центров поверхности в процессе растворения железа и его сплавов в серной кислоте // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 62.
20. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Шмалько И.Я. Электрохимические характеристики и коррозионные свойства железо–медных сплавов. Рукопись депонирована в отделении НИИТЭХИМ 930 XII-85. Деп. 29.07.85. 257000. Черкассы, Шевченко, 205.
21. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., 1960.

Поступила 21.04.03

Summary

It was established technological parameters (i_k , the temperature and pH of electrolyte for ferrous galvanic coating), when come out most corrosion stability of ferrous coating. It was show, that leading with smoll quantity of copper in the composition of electrolytic ferrous coating or it termo-chemical processing not make worse physical and mechanical properties of the coatings but increase their corrosion stability in atmospheric conditions and in neutral mediums.

И.А. Акимов^{*}, А.И. Акимов^{*}, М.А. Фатыхов^{**}

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В УСТАНОВКЕ АВТОМАТИЧЕСКОГО ВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

^{}Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, 12, Уфа-центр, 450000, Башкортостан, Россия*

*^{**}Башкирский государственный педагогический университет,
ул. Октябрьской революции, 3, Уфа-центр, 450000, Башкортостан, Россия*

Композиционные материалы обладают уникальными упругими и прочностными свойствами, превосходящими параметры металлических изделий, в связи с чем широко применяются в современной промышленности. Одним из методов изготовления таких материалов является метод полимеризации. В качестве основного оборудования для полимеризации служат установки автоматического ведения технологического процесса (АВТП). Кроме того, технологии получения композиционного материала характерна, в частности, многостадийность процесса прогрева, многослойность соответствующих конструкций с различными теплофизическими свойствами и фазовые переходы. Основная трудность при этом возникает из-за необходимости учета этих факторов и управления ими, то есть необходимо найти оптимальный режим полимеризации композиционных материалов в установке АВТП. С этой целью проведены экспериментальные исследования изменения температуры во времени в композиционном материале, изготавливаемом в этой установке.

Описание экспериментальной установки АВТП

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки, основными частями которой являются источник питания, устройство управления им, измерительно-регистрающее и исполнительное устройства.

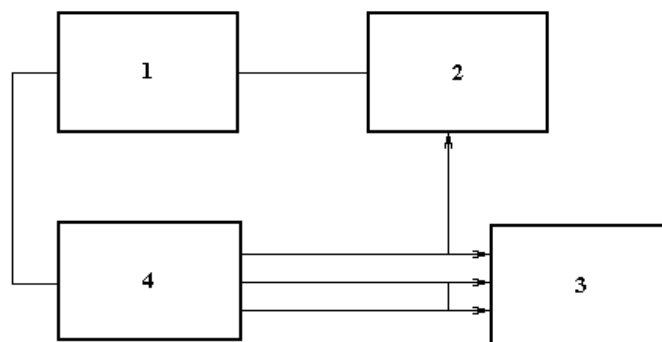


Рис.1. Общая схема экспериментальной установки: 1 – источник питания, 2 – устройство управления источником питания, 3 – измерительно-регистрающее устройство, 4 – исполнительное устройство – пресс-форма

Главный элемент исполнительного устройства этой установки – пресс-форма. Она состоит из нижних и верхних плит, выполненных из металла Д16Т. Нижняя плита стационарная, верхняя плита – открывающаяся относительно нижней. В плитах выполнены ручки, повторяющие наружный контур изделия в закрытом состоянии. По всей длине пресс-формы просверлены отверстия для контроля над изменением температуры. Кроме того, для определения скорости изменения температуры внутри материала было изготовлено препарированное изделие.

Для формирования внутреннего канала изделия и прессовки листов в пресс-формах работает система, обеспечивающая давление.

Система принудительного охлаждения применяется для ускоренного охлаждения пресс-формы после проведения режима совместной опрессовки. Она представляет собой отвод от сетевой магистрали сжатого воздуха, две трубы с отверстиями, установленные по всей длине под пресс-формой, и запорный кран. При использовании этой системы скорость охлаждения пресс-форм увеличивается в 1,5 – 2 раза.

Электронагревательные элементы изготовлены из ленточного металла марки 12Х118Н9Т, расположены в верхней и нижней частях плит вдоль всей длины пресс-формы и обеспечивают нагрев плит. Они уложены в обнаженную часть пресс-формы и прикрываются сверху П-образным профилем. Этот профиль имеет одну степень свободы для регулировки зазора между нагревателем и плоскостью обуженной части плиты пресс-форм. Регулировка зазора производится при помощи регулировочных устройств.

Подводка напряжения к нагревателям пресс-форм осуществляется при помощи шин сечением не менее 400 мм².

Источник питания состоит из понижающего силового трансформатора, трехфазного тиристорного выпрямителя и схемы управления ими. Понижающий трансформатор предназначен для снижения напряжения на нагревательных элементах пресс-форм до безопасных пределов. Применение тиристорного выпрямителя необходимо для обеспечения возможности регулирования выходной мощности в процессе прессования. Кроме того, трехфазная схема обеспечивает меньшую величину пульсаций выходного напряжения, что положительно сказывается на уменьшении погрешности измерений температуры. Она обеспечивает и равномерную нагрузку по фазам сети, что немаловажно при большой потребляемой мощности.

В устройство управления тиристорами входят следующие блоки: блоки защиты, сигнализации, импульсного регулирования, импульсно-фазового управления и выходных усилителей.

На рис. 2 показаны функциональные связи устройства управления тиристорами с внешними элементами.

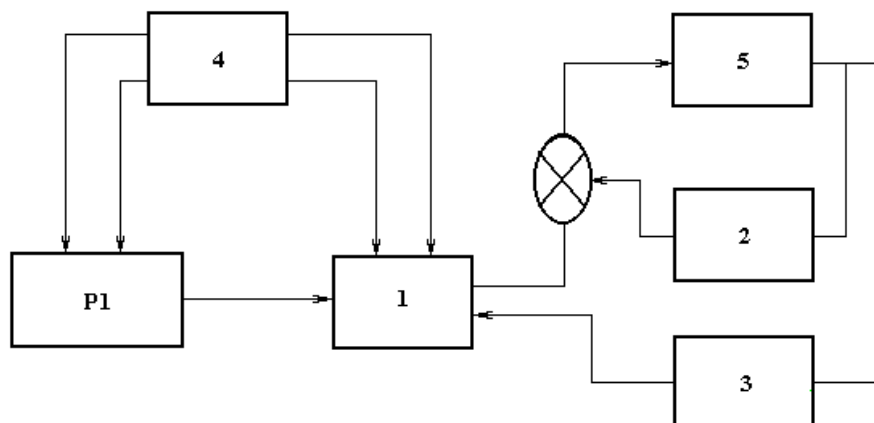


Рис. 2. Функциональная схема управления тиристорами: 1 – устройство управления тиристорами, 2 – датчик тока, 3 – устройство контроля и сигнализации, 4 – пульт дистанционного управления, 5 – блок тириستоров, P1 – регулятор напряжения

Рассмотрим принцип работы устройства управления тиристорами. Блоки защиты и сигнализации представляют собой устройства, осуществляющие защиту выпрямительного агрегата при коротких замыканиях и перегрузках по току. Защита от коротких замыканий построена на операционном усилителе, включенном по схеме компаратора, охваченного положительной обратной связью. В исходном состоянии имеем на выходе объекта управления напряжение положительной полярности.

В момент сравнения напряжения, снимаемого с датчиков тока с опорным напряжением, происходит изменение полярности с положительной на отрицательную, ограничиваемое диодом до нуля. Таким образом, на выходе блока защиты имеем изменение сигнала от +1 до 0. Нулевой сигнал поступает на блок сигнализации. Последний обеспечивает срабатывание реле, которое своими размыкающими контактами отключает контактор, а следовательно, и силовую часть выпрямительного агрегата. Одновременно сигнал 0 поступает на блоки импульсно-фазового управления, накладывая запрет на прохождение импульсов управления на силовые тиристоры.

Защита от перегрузок по току построена на двух операционных усилителях, включенных по схеме компаратора и на объекте управления, включенном по схеме интегратора. На выходе компаратора при перегрузке сигнал 0 поступает на блок сигнализации, предупреждая о появлении перегрузки. Одновременно начинается разряд интегрирующей емкости. Плавное изменяющееся напряжение на выходе интегратора подается на выход второго компаратора, и в момент сравнения напряжения с опорным происходит изменение полярности. Сигнал с выхода поступает на блок сигнализации. В результате

накладывается запрет на прохождение импульсов управления на силовые тиристоры, и происходит отключение агрегата от сети. Время, отсчитанное от момента изменения полярности на выходе компаратора до изменения полярности напряжения на втором компараторе, определяет временную задержку на отключение выпрямительного агрегата от сети при перегрузках по току. Если в течение временной задержки на отключение перегрузка прекращается, то схема защиты возвращается в исходное положение.

Блоки, формирующие импульсы управления тиристорами, осуществляют регулирование их по фазе. Всего имеется 6 каналов импульсно-фазового управления. Регулирование по фазе импульсов управления построено по вертикальному принципу. Вкратце рассмотрим работу одного из каналов импульсно-фазового управления. С помощью транзистора и цепи осуществляют формирование пилообразного напряжения. Начало формирования пилообразного напряжения связано с моментом перехода синхронизирующего напряжения фазы трансформатора синхронизации через нуль. В момент сравнения пилообразного напряжения с напряжением управления происходит изменение полярности напряжения на выходе операционного усилителя. С помощью дифференцирующей цепочки осуществляется формирование узкого импульса управления, который поступает на блок импульсного регулирования. С выхода блока импульсного регулирования сформированный импульс поступает на блок выходных каскадов для дальнейшего усиления. Аналогично формирование импульсов происходит и в остальных каналах. Каждый импульс сдвинут относительно друг друга на 60 эл. Для обеспечения устойчивой работы формирователя импульсов служит фильтр, который обеспечивает сглаживание всплесков и провалов в синхронизирующем напряжении.

Блоки входных каскадов представляют собой устройства, осуществляющие усиление импульсов управления, поступающих с блоков импульсно-фазового управления. Число выходных каскадов равно числу каналов.

Для контроля выходных параметров в выпрямительном агрегате установлены измерительные щитовые приборы, вольтметр и амперметр.

При проведении экспериментов использовались два режима системы управления.

Эксперименты с автоматическим регулированием проводились с использованием трансформаторов выпрямительных агрегатов. Устройство для автоматического регулирования температуры представляет собой упрощенную следящую систему с принципом регулирования по отклонениям. С ее помощью упрощается анализ динамических характеристик пресс-форм.

Для ручного регулирования в непосредственной близости от регулируемой пресс-формы пульт содержит кнопки «пуск» и «стоп», регулятор напряжения, вольтметр, амперметр.

Измерительно-регистрирующие устройства представляют собой систему, включающую соответствующие электроизмерительные приборы, потенциометры и манометры.

Для измерения, регистрации и регулирования температуры служат потенциометры КСП-4. Эти приборы предназначены для работы в стационарных условиях при температуре окружающей среды от 5 до 50⁰С. Потенциометры КСП-4 работают в комплекте с одним или несколькими термоэлектрическими преобразователями стандартных градуировок. Многоканальные приборы рассчитаны на работу с преобразователями одной градуировки с одинаковыми пределами измерений. Показания отсчитываются при помощи указателя по шкале и записываются на диаграммной ленте. В нашем случае при проведении экспериментов в приборе применялась наименованная диаграммная лента с равномерной сеткой, поэтому для считывания записанного температурного поля пользовались шкалой прибора. Для регистрации применялись двенадцатиканальные приборы с термоэлектрическими преобразователями ТХК.

В целях помехозащиты измерительной цепи потенциометра включен двойной Т-образный фильтр.

Для регистрации давления в пресс-форме используется самопишущий прибор типа МТС-1 с пределом измерения 0 – 16 кг/см² и скоростью движения диаграммы 15 угловых градусов за час.

В качестве датчиков температуры использовались термопары типа ХК₆₈. Число контролируемых точек в пресс-форме – 10, а в препарированном изделии – 12.

Методика и результаты эксперимента

Наборы листов из композиционного материала собираются в пакеты и, предварительно опресованные, укладываются при открытой верхней плите в нижний ручей совместно с резиновой пресс-камерой (технологическим мешком). Затем закрывают при помощи спецключей верхнюю плиту, совмещая плоскость разъема нижней плиты с верхней. Верхняя плита крепится при помощи болтов и затягивается гайками до зазора по плоскости разъема не более 0,3 мм.

С концевой сечением резиновая пресс-камера вытягивается дальше торца пресс-формы и глушится специальным пяточком. На торце концевой сечением пресс-формы вставляется торцевой фланец и затягивается гайками. К торцевому фланцу подходит система, обеспечивающая давление внутри канала пресс-камеры, и в свою очередь формирует внутренний канал изделия.

После выполнения операций закладки пакетов изделия в пресс-форму и подготовки к работе, пресс-форма включается на обогрев, выводится на заданный температурный режим, параллельно включается система, обеспечивающая давление в резиновой пресс-камере. Нагружение пресс-камеры сжатым воздухом производится плавно. После завершения прессования (полимеризации) изделия пресс-форма раскрывается при помощи спецключей. Предварительно перед раскрытием обязательно сбрасывается давление с пресс-камеры через клапан.

При проведении экспериментов в установке использовались два типа выпрямительных устройств: ВАК-3200/48УЧ и ТЕ800/48УЧ. На одну пресс-форму использовался один выпрямитель ВАК-3200/48 или два выпрямителя типа ТЕ-800/48, что дало возможность отдельной регулировки верхнего и нижнего нагревательного элемента. Основные технические характеристики выпрямителя ВАК-3200/48: напряжение сети – 380 В, число фаз – 3 с нулем, номинальное значение потребляемой мощности – 3200 А, номинальное выпрямленное напряжение – 48 В, диапазон ручного регулирования выпрямленного напряжения 0 – 49,2 В.

С целью изучения влияния на качество изготовления изделия параметров режима и внешних воздействий и определения возможности их автоматизации сняты характеристики процесса полимеризации изделия из композиционного материала, а также определены статические, динамические, тепловые и энергетические характеристики пресс-формы.

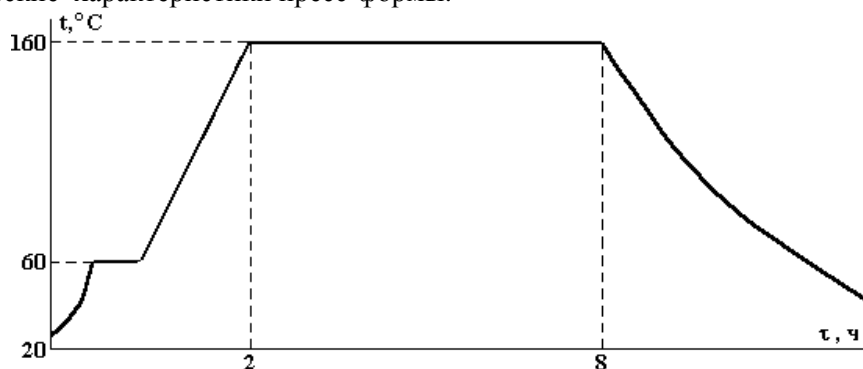


Рис. 3. Экспериментальная циклограмма процесса полимеризации

Снятие характеристик проводилось в трех вариантах: в пустой пресс-форме – с контролем температуры в теле пресс-формы; при закладке препариованного изделия без давления – с контролем температуры в теле пресс-формы и изделия и при закладке изделия с подачей давления в камеру прессования – с контролем температуры в теле пресс-формы и изделия. В первом и третьем случаях контроль температуры производится в 10 точках, во втором случае – по 22 точкам. Кроме того, проводилось снятие характеристик пресс-форм при реакции на единичное воздействие определенной мощности, распределение температуры по длине пресс-формы без внешних воздействий со стороны оператора.

Снятие характеристик проводилось в автоматическом режиме и позволило проследить реакцию пресс-форм при отработке переходных процессов.

Минимальная мощность силового агрегата для обеспечения требуемой скорости нагрева составила для пресс-формы 500 – 70 кВт, мощность для поддержания режима – 20–35%.

Мощность, необходимая для поддержания температурного режима, сильно зависит от степени теплоизоляции пресс-формы, температуры окружающего воздуха и скорости движения воздуха. Распределение температуры по длине пресс-формы зависит не только от этих параметров, но и от положения нагревательных элементов, их изоляции и точности геометрической формы.

На рис. 3 показана циклограмма процесса полимеризации композиционного материала. Здесь можно выделить три этапа технологии изготовления композиционного материала. Первый этап заключается в нагреве материала до температуры полимеризации (приблизительно до 165°C), который длится около двух часов. Имеющееся на рисунке первое плато обусловлено также фазовыми переходами (размягчение, уплотнение полимеризующейся массы, удаление воздушных пузырей и излишней влаги). На следующем этапе в течение шести часов происходит собственно полимеризация материала. Последний этап соответствует охлаждению готового изделия.

Поступила 09.01.03

Summary

The paper describes an experimental installation, which enables one to automatically conduct polymerization of multi-layer structures made of composite materials in an electric field. The authors present the technique and results of experimental examinations of temperature versus time changes in the material.

О РЕЗОНАНСНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕЛИНЕЙНЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ, НАХОДЯЩЕЙСЯ ВО ВНЕШНЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

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

1. Исследование электростатической неустойчивости заряженной жидкой капли представляет значительный интерес в связи с многочисленными академическими, техническими и технологическими приложениями (см., например, обзоры [1, 2] и указанную там литературу). При этом весьма часто в вышеупомянутых приложениях приходится иметь дело с осцилляциями капли (пузырька), взвешенной или движущейся в другой несмешивающейся с ней жидкости [3, 4]. Исследования подобных систем в линейном по амплитуде осцилляций приближении проводились в различных постановках неоднократно (см., например, [5–7]). Нелинейные же осцилляции капли в среде, несмотря на повышенный интерес последнего времени к нелинейным осцилляциям капель [8–10], пока не проведены.

2. Рассмотрим каплю радиуса R идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости, взвешенную в идеальной несжимаемой диэлектрической жидкости с плотностью ρ_2 и диэлектрической проницаемостью ϵ_* , занимающей бесконечный объем. Коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела среда–капля примем равным σ , а полный заряд капли – Q . Пусть в начальный момент времени $t = 0$ равновесная сферическая форма капли претерпела виртуальное осесимметричное возмущение фиксированной амплитуды, существенно меньшей радиуса капли, пропорциональное одной из мод капиллярных осцилляций системы. Зададимся целью найти аналитическое выражение для формы образующей нелинейно осциллирующей капли в любой момент времени $t > 0$.

В сферической системе координат с началом в центре масс капли уравнение границы раздела сред, возмущенной осесимметричным капиллярным волновым движением, имеет вид

$$F(r, \theta, t) \equiv r - r(\theta, t) \equiv r - R[1 - \xi(\theta, t)], \quad |\xi|/R \gg 1.$$

Движения жидкости в капле и среде будем полагать потенциальными, то есть примем, что поля скоростей волнового движения жидкости в капле $\vec{V} = \nabla\psi(\vec{r}, t)$ и в среде $\vec{U} = \nabla\phi(\vec{r}, t)$ определяются функциями потенциалов скорости капли $\psi(\vec{r}, t)$ и среды $\phi(\vec{r}, t)$.

Система уравнений, описывающих эволюцию поверхности раздела, в изложенной формулировке будет состоять из системы уравнений Лапласа для потенциалов скоростей $\psi(\vec{r}, t)$ и $\phi(\vec{r}, t)$ и электростатического потенциала $\Phi(\vec{r}, t)$:

$$\Delta\Phi(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\psi(\vec{r}, t) = 0; \quad \Delta\phi(\vec{r}, t) = 0;$$

и граничных условий:
в центре капли

$$r \rightarrow 0: \quad \psi(\vec{r}, t) \rightarrow 0;$$

на бесконечности

$$r \rightarrow \infty: \quad \Phi(\vec{r}, t) \rightarrow 0 \quad ; \quad \phi(\vec{r}, t) \rightarrow 0 \quad ;$$

на границе раздела сред: кинематического

$$r = 1 + \xi; \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \xi}{\partial \theta};$$

равенства нормальных компонент скоростей движения жидкости в капле и в среде

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} = \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \frac{\partial \xi}{\partial \theta};$$

динамического

$$-\rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\rho_1}{2} (\nabla \psi)^2 + P_{in} + P_E - P_\sigma = -\rho_2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\rho_2}{2} (\nabla \varphi)^2 + P_{ex};$$

$$P_E = \frac{\varepsilon_* (\nabla \Phi)^2}{8\pi}; \quad P_\sigma = \sigma \operatorname{div} \vec{n};$$

постоянства электрического потенциала поверхности капли

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_S(t).$$

В выписанных математических соотношениях P_{in} и P_{ex} соответственно давления в капле и среде; P_E – давление электрического поля на границу раздела сред; P_σ – лапласовское давление, \vec{n} – единичный вектор положительной нормали к поверхности капли; $\Phi_S(t)$ – постоянный вдоль поверхности капли электростатический потенциал.

Кроме вышеперечисленных граничных условий следует учесть также условия: неизменности электрического заряда

$$-\frac{\varepsilon_*}{4\pi} \oint_S (\vec{n} \cdot \nabla \Phi) dS = Q; \quad S = \begin{cases} r = R [1 + \xi(\theta, t)]; \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi; \end{cases}$$

неизменности объема капли

$$\int_{V_1} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad V_1 = \begin{cases} 0 \leq r \leq R [1 + \xi(\theta, t)]; \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi; \end{cases} \quad (1)$$

неподвижности центра масс капли

$$\frac{\rho_1 \int_{V_1} \vec{r} dV_1 + \rho_2 \int_{V_2} \vec{r} dV_2}{\rho_1 \int_{V_1} dV_1 + \rho_2 \int_{V_2} dV_2} = 0; \quad V_2 = \begin{cases} R [1 + \xi(\theta, t)] \leq r \leq \infty; \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi. \end{cases} \quad (2)$$

Начальные условия к поставленной задаче формулируем в виде задания начальной осесимметричной деформации равновесной сферической формы капли и равенства нулю начальной скорости движения поверхности

$$\xi(\theta, t = 0) = \xi_0 P_0(\cos \theta) + \xi_1 P_1(\cos \theta) + \varepsilon P_k(\cos \theta); \quad (k \geq 2);$$

$$\frac{\partial \xi(\theta, t = 0)}{\partial t} = 0.$$

Здесь ε – амплитуда начального возмущения, являющаяся малым параметром задачи; $P_k(\cos \theta)$ – полином Лежандра k -го порядка; ξ_0 и ξ_1 – константы, определяемые условиями (1) и (2), соответственно с точностью до второго порядка малости.

Следует отметить, что условия (1) и (2) должны выполняться в любой момент времени, в том числе и в начальный. Несложно показать, что если в начальный момент времени возбуждена только одна мода, то условия (1) и (2) выполняются автоматически, а выражения для констант ξ_0 и ξ_1 имеют вид

$$\xi_0 = -\varepsilon^2 \frac{1}{(2k+1)} + O(\varepsilon^3); \quad \xi_1 = 0.$$

3. Чтобы упростить решение задачи будем использовать безразмерные переменные, в которых $R = \sigma = \rho_l = l$.

При решении поставленной задачи в квадратичном по амплитуде осцилляций приближении воспользуемся известным методом многих масштабов [11]. Для этого искомые функции $\xi(\theta, t)$, $\psi(\vec{r}, t)$, $\varphi(\vec{r}, t)$, $\Phi(\vec{r}, t)$ представим в виде рядов по степеням малого параметра ε подобно тому, как это было сделано в [10] и будем считать их зависящими не просто от времени t , а от разных его масштабов T_m , определенных через $T_m = \varepsilon t^m$:

$$\begin{aligned} \xi(\theta, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \xi^m(\theta, T_0, T_1, \dots) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot M_n^{(m)}(\theta, T_0, T_1, \dots); \\ \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \psi^m(\theta, T_0, T_1, \dots) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot D_n^{(m)}(\theta, T_0, T_1, \dots); \\ j(\vec{r}, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \varphi^m(\theta, T_0, T_1, \dots) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot G_n^{(m)}(\theta, T_0, T_1, \dots); \\ \Phi(\vec{r}, t) &= \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot \Phi^m(\theta, T_0, T_1, \dots) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^m \cdot F_n^{(m)}(\theta, T_0, T_1, \dots). \end{aligned}$$

Сформулированная задача отличается от задачи о расчете нелинейных колебаний заряженной капли электропроводной жидкости в вакууме, подробно разобранный в [10], только учетом внешней несжимаемой идеальной диэлектрической среды, что приводит к появлению в математической формулировке задачи еще одного уравнения Лапласа для потенциала поля скоростей среды, соответствующего ему граничного условия для потенциала скорости на бесконечности, дополнительному условию равенства нормальных компонент скоростей среды и капли на границе раздела сред, а также некоторому изменению динамического условия на границе раздела сред. В этой связи опустим описание математической процедуры решения задачи, подобной использованной в [10], а сразу выпишем выражение для образующей формы заряженной капли идеальной несжимаемой жидкости, нелинейно осциллирующей в идеальной несжимаемой диэлектрической среде:

$$\begin{aligned} \xi(\theta, t) \approx \varepsilon \cos(\omega_k t) P_k(\cos\theta) - \varepsilon^2 \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(2k+1)} [1 + \cos(2\omega_k t)] + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^k \left[(\lambda_{k,k,2j}^{(-)} + \lambda_{k,k,2j}^{(+)}) \cos(\omega_{2j} t) - (\lambda_{k,k,2j}^{(-)} - \lambda_{k,k,2j}^{(+)}) \cos(2\omega_k t) \right] P_{2j}(\cos\theta) \right\} + O(\varepsilon^3 t) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\omega_n^2 = \chi_n n(n-1)[(n+2) - W]; \quad \chi_n = \left(1 + \frac{n\rho}{n+1} \right)^{-1}; \quad W = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_*}$$

$$\lambda_{m\ln}^{(\pm)} = \frac{[\gamma_{m\ln} \pm \omega_n \omega_l \eta_{m\ln}]}{[\omega_n^2 - (\omega_m \pm \omega_l)^2]}; \quad \rho = \frac{\rho_1}{\rho_2};$$

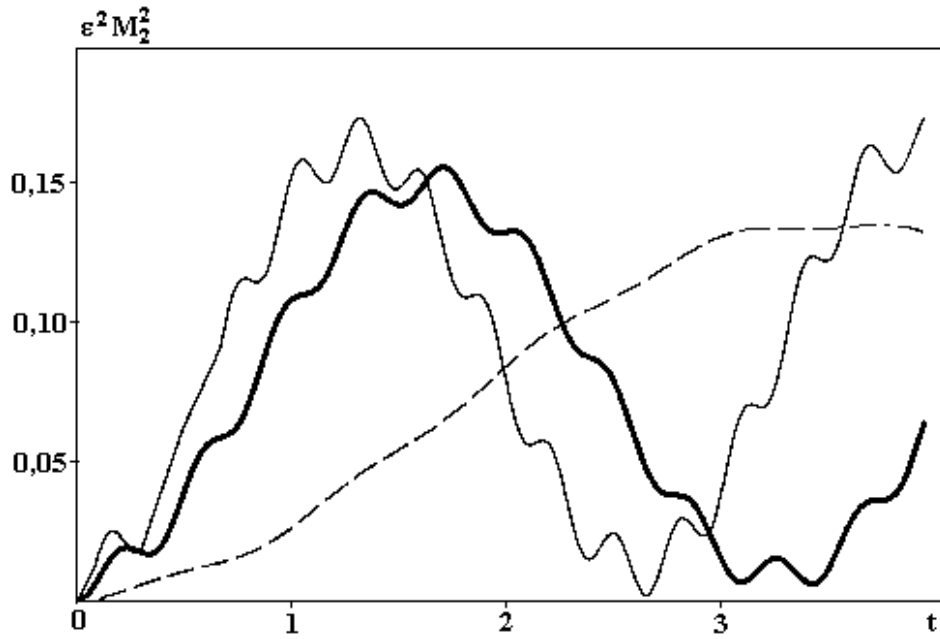
$$\begin{aligned} \gamma_{m\ln} \equiv \chi_n K_{m\ln} \left\{ \omega_m^2 \left[n - m + 1 - \frac{\rho n(n-m-1)}{n+1} \right] + 2n[l(l+1) - 1] + \right. \\ \left. + W \frac{n}{2} [l(m+1) - m(2m - 2n + 7) + 3] \right\} + \chi_n \alpha_{m\ln} \left\{ \omega_m^2 \left[\frac{1}{m} - \frac{n\rho}{(n+1)(m+1)} \right] + W \frac{n}{2} \right\}; \end{aligned}$$

$$\eta_{m\ln} \equiv \chi_n K_{m\ln} \left\{ \frac{n}{2} - m + 1 + \frac{\rho n(2m+3-n)}{2(n+1)} \right\} + \chi_n \alpha_{m\ln} \left\{ \frac{2l+n}{2ml} - \frac{\rho n(n+2l+3)}{2(m+1)(l+1)(n+1)} \right\};$$

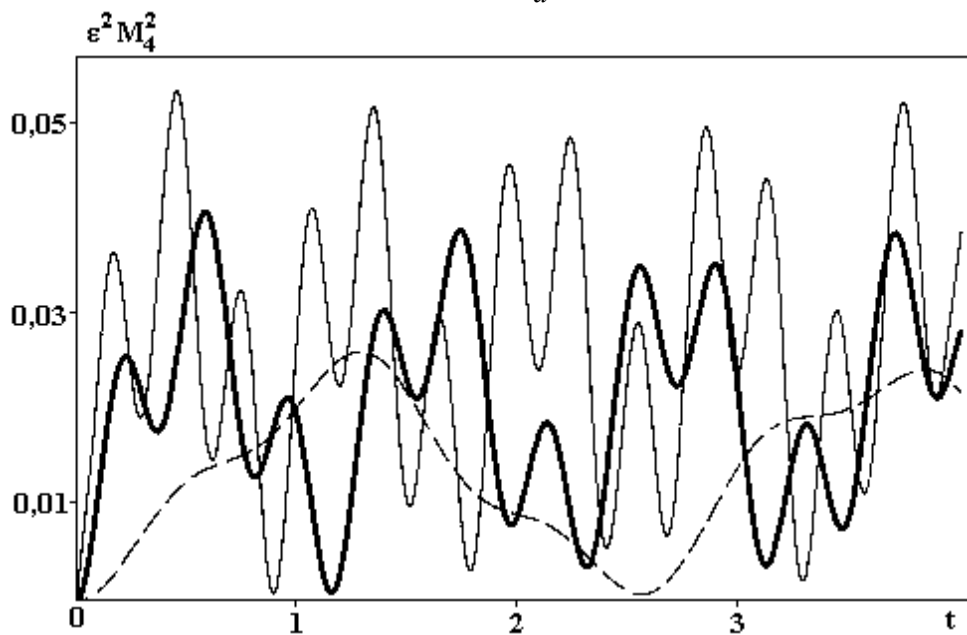
$$K_{m\ln} \equiv [C_{m\ln}^{000}]^2; \quad \alpha_{m\ln} \equiv -\sqrt{m(m+1)l(l+1)} C_{m\ln}^{000} C_{m\ln}^{-110};$$

Здесь $C_{m\ln}^{000}$ и $C_{m\ln}^{-110}$ – коэффициенты Клебша–Гордана [10, 12].

Из (3) видно, что начальное возмущение любой k -й (четной либо нечетной) одиночной моды капиллярных колебаний приводит к возбуждению во втором порядке малости только четных мод с номерами, лежащими в диапазоне $[0 - 2k]$.



a



б

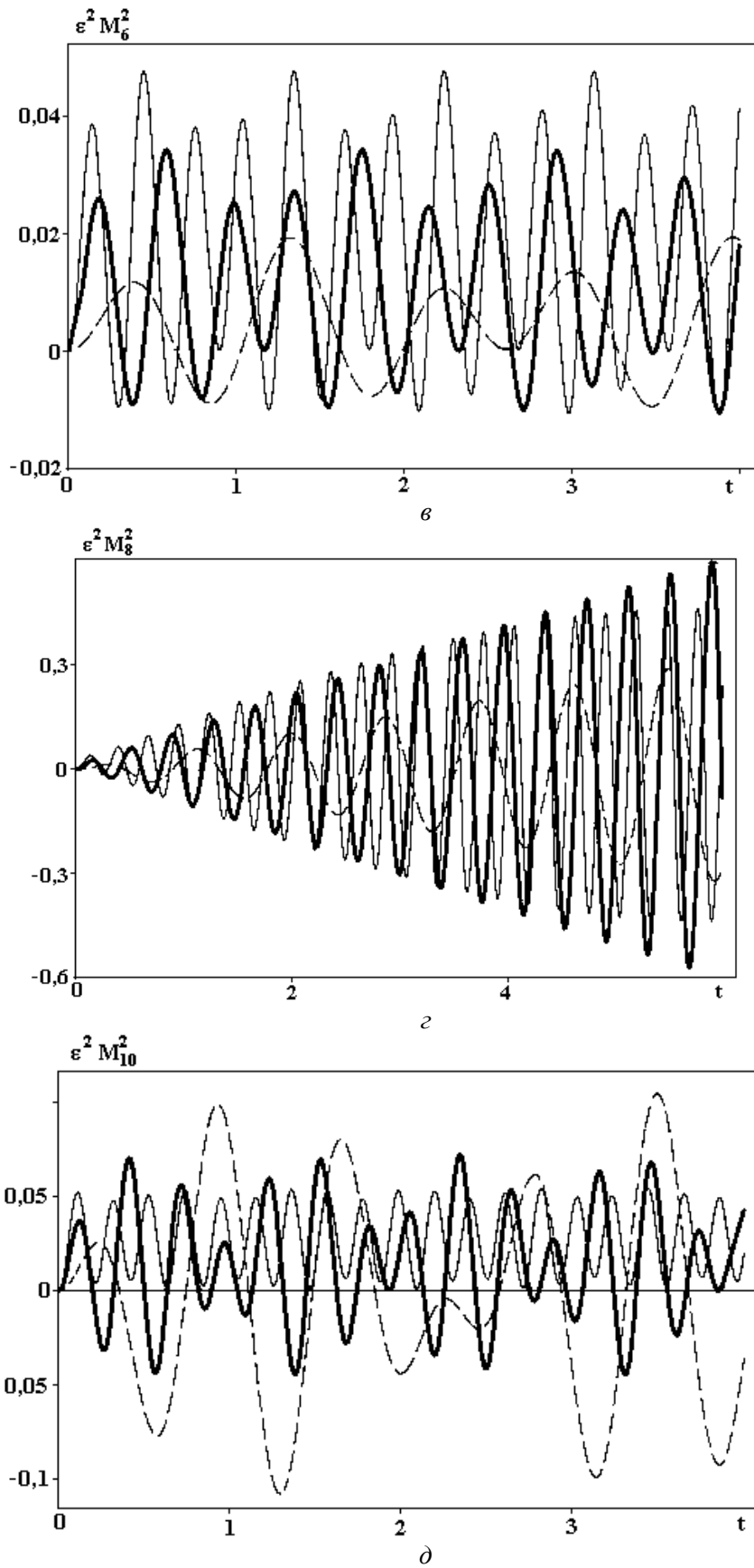


Рис. 1. Зависимости безразмерных амплитуд мод $M_n^{(2)}(t)$, возбуждающихся во втором порядке малости, при начальной деформации, определяющейся пятой модой, при $W=1$. Пунктирная линия соответствует $\rho = 0,1$; тонкая сплошная линия – $\rho = 1$; сплошная линия – $\rho = 10$:

а – вторая мода, $n = 2$; б – четвертая мода, $n = 4$; в – шестая мода, $n = 6$; г – восьмая мода, $n = 8$; д – десятая мода $n = 10$

4. На рис. 1,а – рис. 1,д приведены рассчитанные по (3) при различных значениях отношения плотностей среды и капли временные зависимости амплитуд некоторых из мод, возбуждающихся во втором порядке малости за счет нелинейного взаимодействия, когда начальная деформация определена виртуальным возбуждением пятой ($k = 5$) моды. Из рис. 1 видно, что с увеличением отношения плотностей ρ растет амплитуда восьмой моды, а амплитуды всех остальных мод, кроме нулевой (которая остается неизменной), убывают. То, что амплитуда нулевой моды капли при изменении ρ остается постоянной связано с тем, что во втором порядке малости нулевая мода в нелинейном взаимодействии не участвует. Зависимость амплитуды нулевой моды от ρ появится лишь при расчетах третьего порядка малости.

Расчеты по (3), проиллюстрированные рис. 1, выполнены при значении параметра Рэлея $W=1$, то есть при W далеко от критического значения $W_{cr} = 4$ (при котором становится неустойчивой основная (вторая) мода), так и от резонансных значений W_r ($W_r \approx 0,118$ при $\rho = 0,1$; $W_r \approx 0,641$ при $\rho = 1$; $W_r \approx 1,159$ при $\rho = 10$), при которых реализуется вырожденное трехмодовое взаимодействие пятой и восьмой мод. Тем не менее, из рис. 1,з видно, что в рассмотренной при расчетах ситуации резонанс пятой и восьмой мод имеет место: амплитуда восьмой моды существенно (в несколько раз) превышает амплитуды всех мод, возбуждающихся за счет нелинейного взаимодействия, хотя, казалось бы, при $W = 1$ (при $W \neq W_r$) резонансная перекачка энергии из пятой моды в восьмую не должна реализовываться. Причем согласно рис. 1,з при $\rho = 10$ имеет место резонансная раскачка восьмой моды с линейным ростом амплитуды осцилляций. Для остальных значений ρ из использованных в расчетах также наблюдается резонансная раскачка с безразмерными периодами колебаний $T \approx 11$ для $\rho = 0,1$ и $T \approx 9$ для $\rho = 1$.

Отметим, что возможные в рассматриваемой системе резонансные ситуации связаны с появлением в выражении (3) малых знаменателей: когда при определенных соотношениях между частотами нелинейно взаимодействующих мод (при $\omega_n^2 = (\omega_m \pm \omega_l)^2$) один из знаменателей в коэффициентах $\lambda_{m\ln}^{(\pm)}$, через которые выражаются амплитуды поправок второго порядка малости, обращается в ноль. Стандартная процедура устранения подобной ситуации связана с введением малого отклонения частоты одной из мод от резонансной с последующим разложением по степеням такого малого отклонения и исключением секулярных членов [13]. Условие проявления вырожденного резонанса между пятой и восьмой модами имеет вид: $\omega_8^2 = 4\omega_5^2$ и реализуется при $\rho=10$, когда $W_r \approx W_r \approx 1,159$. Если $W=1$, то при $\rho = 10$ несложно найти по (13) $\omega_8^2 \approx 50,97$, $\omega_5^2 \approx 12,86$, $\omega_8^2 - 4\omega_5^2 \approx -0,462$, что более чем в сто раз меньше ω_8^2 . Следовательно, отношение разности $\omega_8^2 - 4\omega_5^2$ к ω_8^2 может служить малым параметром, а отклонение $\omega_8^2 - 4\omega_5^2$ от нуля может считаться малым. Иными словами, при $W=1$ соотношение частот восьмой и пятой моды достаточно близко к резонансному, чтобы в расчетах проявилась резонансная раскачка восьмой моды за счет отбора энергии у изначально возбужденной пятой. Указанное обстоятельство интересно тем, что резонанс наблюдается при достаточно большом отклонении параметра W от W_r , и позволяет предположить, что наличие значительного заряда на капле совсем не обязательно для получения резонансной раскачки одной из мод.

Учтем, что согласно [13] количество резонансных ситуаций, в которых в резонансное взаимодействие наряду с высокими модами включены и низкие, весьма велико (измеряется сотнями при $n, m, l \leq 100$). Принимая во внимание обнаруженную слабую зависимость условий реализации нелинейного резонансного обмена энергией между модами от величины собственного заряда капли (параметра W), можно ожидать, что в естественных условиях, например, в грозном облаке, в свободно падающих каплях будут реализовываться все резонансные ситуации, допустимые при заданном наборе начально возбужденных мод, даже если заряд капли далек от резонансного. Это обстоятельство представляется важным в связи с необходимостью моделирования до сих пор непонятного механизма зарождения разряда молнии в грозном облаке, который согласно существующим представлениям может начаться с коронного разряда в окрестности крупной свободно падающей градины. Поскольку электрические заряды, обнаруживаемые при натурных измерениях на облачных каплях, не превышают одной трети от критического по Рэлею, а внутриоблачные электрические поля много меньше необходимых для начала коронного разряда, то наиболее вероятной причиной начала коронного разряда в окрестности обводненной градины или капли является неустойчивость ее заряженной поверхности, сопровождающаяся эмиссией большого

количества высокодисперсных сильно заряженных капелек, у поверхности которых уже может зажечься коронный разряд [1, 2].

Резонансная раскачка амплитуды осцилляций основной ($n = 2$) моды, что соответствующая вытягиванию капли в фигуру, близкую к вытянутому сфероиду, слабо заряженной (в смысле устойчивости по отношению к собственному заряду) облачной капли, может привести к реализации неустойчивости ее поверхности в окрестности вершин сфероида вследствие увеличения там поверхностной плотности собственного и поляризационного заряда за счет его перераспределения по поверхности капли при ее удлинении [1, 2]. Проблема заключается в том, что в расчетах второго порядка малости для нелинейно осциллирующей в вакууме капли идеальной жидкости строгий резонанс, в котором бы участвовала основная мода, отсутствует. Такие резонансы появляются, если учесть реальную вязкость жидкости, однако такой учет пока можно провести лишь на качественном уровне, поскольку задача о нелинейных осцилляциях капли вязкой жидкости еще не решена ввиду ее сложности.

Как отмечалось выше, резонансные ситуации характеризуются соотношениями между частотами взаимодействующих мод капиллярных осцилляций типа $\omega_n^2 = (\omega_m \pm \omega_l)^2$. Согласно (3) в анализируемой задаче исследования осцилляций заряженной капли во внешней среде величина частоты ω_j кроме номера моды j определяется безразмерным параметром W и безразмерной плотностью ρ . Сказанное означает, что положение резонансов в пространстве номеров мод будет зависеть от величин параметров W и ρ , тогда как для осцилляций капли в вакууме оно зависело только от W . Несложные расчеты показывают, что появление еще одной степени свободы, связанной с изменением ρ , приводит к существенному увеличению количества резонансных ситуаций и изменению положений (в смысле изменения величины W), ранее известных для капли в вакууме (при $\rho = 0$). Общее количество резонансов при $m, l \leq 100$ и $W < 4$ измеряется тысячами, а потому перечислять их не имеет смысла.

Результаты расчетов по (3), приведенные на рис. 1, получены для трех различных значений отношения плотностей среды и капли ρ : $\rho = 0,1$, $\rho = 1$, $\rho = 10$. Такие значения выбраны для иллюстрационных расчетов из тех соображений, что при $\rho < 0,1$ и $\rho > 10$ изменения ρ весьма мало сказываются на величине частот капиллярных осцилляций рассматриваемой системы. Малые значения в пределе $\rho \rightarrow 0$ соответствуют ситуации осцилляций капли жидкости в газовой среде, большие значения ρ в $\rho \rightarrow \infty$ пределе соответствуют осцилляциям газового пузыря в жидкой среде.

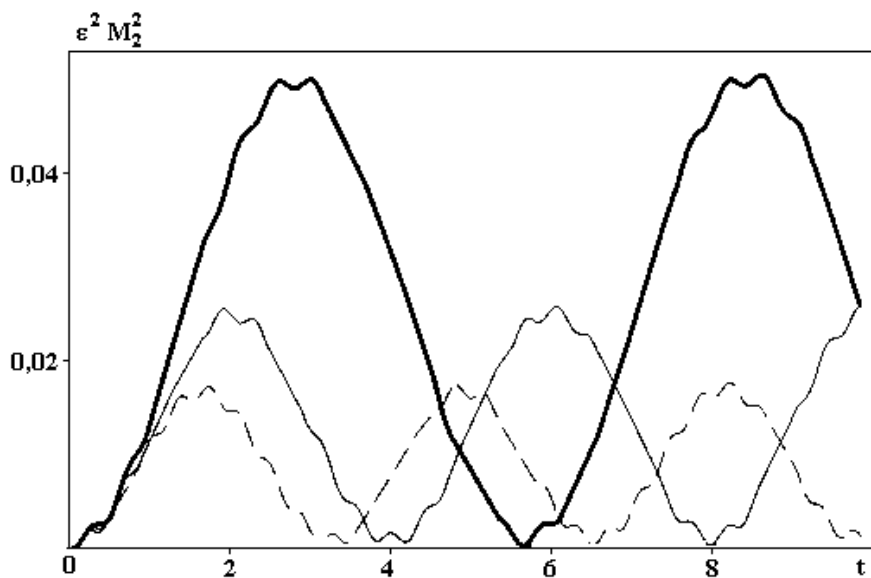


Рис. 2. Зависимости безразмерной амплитуды основной моды $M_2^{(2)}(t)$, возбуждающейся во втором порядке малости, при начальной деформации, определяющейся пятой модой, при $\rho = 1$. Пунктирная линия соответствует $W=1$; тонкая сплошная линия — $W=2$; сплошная линия — $W=3$

На рис. 2 приведены результаты расчетов амплитуды основной моды, возбуждающейся во втором порядке малости при фиксированном ρ и различных докритических значениях параметра W , в котором собраны важные для обсуждаемого феномена физические величины: коэффициент межфазного натяжения, диэлектрическая проницаемость среды, заряд капли и ее радиус. В размерной

форме параметр W имеет вид: $W = Q^2/4\pi\sigma R^3\epsilon_*$. Отметим, что величина коэффициента межфазного натяжения σ связана с коэффициентами поверхностного натяжения чистых фаз σ_1 и σ_2 известным правилом Антонова $\sigma \approx |\sigma_1 - \sigma_2|$, где σ_1 и σ_2 – коэффициенты поверхностного натяжения фаз, контактирующих с общим газом. Как правило, величина σ существенно меньше коэффициентов поверхностного натяжения чистых фаз, что позволяет в некоторых случаях наблюдать неустойчивость границы раздела по отношению к собственному заряду. Из рис. 2 видно, что с увеличением W (с приближением к критическому для реализации неустойчивости капли по отношению к собственному заряду значению $W_{cr} = 4$) амплитуда основной моды заметно растет.

5. Заключение. При нелинейных осцилляциях капли идеальной несжимаемой электропроводной жидкости в диэлектрической идеальной несжимаемой среде с ростом отношения плотностей среды и капли максимум энергии в спектре нелинейно возбужденных мод смещается к наиболее высокой моде независимо от того какой из мод задается начальная деформация капли. Учет наличия внешней среды проявляется как в изменении при варьировании отношения плотностей среды и капли количества резонансных ситуаций, так и в изменении величины собственного заряда капли, при котором реализуется резонанс. Выяснилось, что нелинейные осцилляции могут иметь резонансный вид даже при зарядах капли, далеких от соответствующих точным положениям резонансных ситуаций, что объясняется относительно слабым влиянием собственного заряда капель (при докритических по Рэлею для основной моды его значениях) на частоты высоких мод осцилляций. Именно это обстоятельство обеспечивает получающиеся в расчетах высокие значения амплитуды нелинейно возбуждающейся основной моды капли при задании начальной деформации модами, более высокими чем основная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
2. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Деление заряженных капель во внешнем электрическом поле на части сравнимых размеров (обзор) // Электронная обработка материалов. 2000. № 4. С. 17–28.
3. Жаров А.Н., Ширяева С.О. Заряженные пузырьки в жидкости (обзор) // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 9–21.
4. Григорьев А.И., Сыщиков Ю.В., Ширяева С.О. Электростатическое монодиспергирование жидкостей как метод получения двухфазных систем (обзор) // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 9. С. 2020–2026.
5. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Коромыслов В.А. Капиллярные колебания и устойчивость заряженной вязкой капли в вязкой диэлектрической среде ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып.9. С. 1–8.
6. Жаров А.Н., Коромыслов В.А., Григорьев А.И. О рэлеевском распаде сильно заряженного пузыря в диэлектрической жидкости // Электронная обработка материалов. 1998. № 1–2. С. 43–47.
7. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Рыбакова М.В., Ширяева С.О. О равновесной форме заряженной капли, движущейся относительно среды в электростатическом поле // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 41–45.
8. Tsamopoulos J. A., Brown R. A. Resonant oscillations of inviscid charged drops // J. Fluid Mech. 1984. V.147. P. 373–395.
9. Feng Z.C. Instability caused by the coupling between nonresonant shape oscillation modes of a charged conducting drop // J. Fluid Mech. 1997. V. 333. P. 1–21.
10. Ширяева С.О. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Голованов А.С. Нелинейные капиллярные колебания заряженной капли // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 26–35.
11. Найфе А. Методы возмущений. М., 1976.
12. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.
13. Ширяева С.О. О внутреннем резонансе мод нелинейно-осциллирующей объемно заряженной диэлектрической капли // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 19–30.

Поступила 03.03.03

Summary

The analytical expression with resonance terms for the shape of nonlinear oscillations of the charged ideal drop inside dielectric ideal liquid has been received. It has been shown that nonlinear oscillation can have a resonant kind even if drop charges have values quite far from the accuracy resonance one. This fact is explained by rather weak influence of a proper drop charge of on high modes oscillation frequencies.

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОВЕРХНОСТНОМУ ЗАРЯДУ

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

1. Явление эмиссии капелек с заряженной поверхности тонкой пленки жидкости используется в разнообразных технических системах и промышленных процессах: ионных коллоидных реактивных двигателях, жидкостных масспектрометрах, при электрическом диспергировании лакокрасочных материалов, получении пучков монодисперсных капель в устройствах каплеструйной печати. Кроме того оно является неотъемлемой частью явлений природы, связанных с проявлениями грозowego электричества (см., например, [1, 2] и указанную там литературу).

Устойчивость заряженной поверхности проводящей бесконечно глубокой жидкости уже исследовалась в [3, 4]. Получено и проанализировано дисперсионное уравнение для капиллярных волн на заряженной поверхности вязкой жидкости, а также найдены критические условия реализации неустойчивости. Целью данной работы являются расчет спектра капиллярных волн в тонкой пленке маловязкой жидкости и исследование особенностей реализации неустойчивости по отношению к поверхностному заряду.

2. Будем решать задачу о расчете спектра капиллярных волн на поверхности тонкого слоя идеально проводящей несжимаемой жидкости толщины h , плотности ρ , вязкости ν , с коэффициентом поверхностного натяжения σ , поверхностной плотностью заряда χ в поле силы тяжести \vec{g} и электрическом поле.

Пусть в декартовой системе координат с осью z , направленной вертикально вверх, плоскость $z = 0$ совпадает со свободной не возмущенной поверхностью жидкости. Функция $\xi(x, t) = a \cdot \exp[i \cdot (kx - \omega t)]$, где k – волновое число, ω – частота, описывает вертикальное смещение поверхности жидкости от равновесного состояния, вызванное тепловым капиллярным волновым движением малой амплитуды a . Поле скоростей $\vec{V}(\vec{r}, t)$ движения жидкости, вызванное возмущением $\xi(x, t)$, имеет тот же порядок малости.

Линеаризованная математическая формулировка задачи определения спектра капиллярных волн в жидком слое имеет вид

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{V} + \vec{g}; \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0; \quad (2)$$

$$z = 0: \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} = V_z, \quad (3)$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

$$-p + 2\rho\nu \frac{\partial V_z}{\partial z} - \sigma \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - p_E = 0; \quad (5)$$

$$\Delta\Phi = 0, \vec{E} = \nabla\Phi; \quad (6)$$

$$z = \xi: \quad \Phi = \text{const}, \quad (7)$$

$$z \rightarrow \infty: \quad \Phi = -4\pi\chi z, \quad (8)$$

$$z = -h: \quad V_x = V_z = 0. \quad (9)$$

Давление электрического поля p_E определяется из решения краевой задачи (6) – (8) для электрического потенциала Φ , и в линейном приближении по ξ имеет вид [5]:

$$p_E = 4\pi\chi^2 k\xi.$$

3. Решение системы (1) – (9) стандартными методами [6] приводит к дисперсионному уравнению:

$$\begin{aligned} & -\omega^2 - 4ivk^2\omega + 4v^2k^4 + \left[gk + \frac{\sigma}{\rho}k^3 - \frac{4\pi\chi^2}{\rho}k^2 \right] \cdot th(kh) = \\ & = 4v^2k^3 \sqrt{k^2 - (i\omega/v)}. \end{aligned}$$

В приближении тонкого слоя, когда $kh \ll 1$, разложение $th(kh)$ в ряд Тейлора с сохранением линейных по kh слагаемых приводит дисперсионное уравнение к виду:

$$\begin{aligned} & -\omega^2 - 4ivk^2\omega + 4v^2k^4 + \left[gk + \frac{\sigma}{\rho}k^3 - \frac{4\pi\chi^2}{\rho}k^2 \right] \cdot kh = \\ & = 4v^2k^3 \sqrt{k^2 - (i\omega/v)}. \end{aligned}$$

В безразмерных переменных, в которых $\rho = \sigma = g = 1$, а характерные масштабы размерных величин записываются как

$$\begin{aligned} \omega_* &= \left[\frac{\rho g^3}{\sigma} \right]^{1/4}, \quad k_* = \left[\frac{\rho g}{\sigma} \right]^{1/2}, \quad v_* = \left[\frac{\sigma^3}{\rho^3 g} \right]^{1/4}, \\ \chi_* &= (\rho\sigma g)^{1/4}, \quad h_* = \left[\frac{\sigma}{\rho g} \right], \end{aligned}$$

дисперсионное уравнение (за всеми безразмерными величинами сохраняем прежние обозначения) примет более удобную для дальнейшего анализа форму:

$$-\omega^2 - 4ivk^2\omega + 4v^2k^4 + \omega_0^2 = 4v^2k^3 \sqrt{k^2 - (i\omega/v)}, \quad (10)$$

где ω_0^2 – частота капиллярно-гравитационных волн на поверхности идеальной жидкости:

$$\omega_0^2 = \left[k + k^3 - Wk^2 \right] \cdot kh, \quad (11)$$

$W = 4\pi\chi^2 / \sqrt{\rho g \sigma}$ – безразмерный параметр Тонкса-Френкеля, характеризующий устойчивость свободной поверхности жидкости по отношению к поверхностному заряду. Он равен отношению электрических и лапласовских сил на свободной поверхности.

4. Дисперсионное уравнение (10) описывает волны на поверхности заряженного тонкого слоя жидкости с произвольной вязкостью. В случае маловязкой жидкости уравнение (10) упрощается:

$$\omega^2 + 4ivk^2\omega - \omega_0^2 = 0.$$

Решениями этого уравнения являются

$$\omega_{1,2} = i \cdot (\beta \pm i\omega_0),$$

где $\beta = -2\nu k^2$ – декремент затухания. Тогда выражение для бегущей волны примет вид:

$$\xi = a \cdot \exp(ikx) \cdot \exp(-2\nu k^2 t) \cdot \exp(\pm i\omega_0 t). \quad (12)$$

Декремент β для волн в тонком слое маловязкой жидкости в приближении ($h \ll \lambda$) совпадает при $W = 0$ с декрементом затухания волн на поверхности бесконечно глубокой жидкости. Амплитуда волн на поверхности тонкого слоя в этом случае так же будет экспоненциально убывать со временем. Поскольку декремент затухания пропорционален кинематической вязкости жидкости и обратно пропорционален квадрату длины волны, быстрее всего будут затухать короткие волны, а для длинных волн β может быть мал даже в жидкости с большой вязкостью.

Из (12) видно, что волновое движение в маловязкой жидкости отличается от волнового движения в идеальной только затуханием волн с декрементом β . Критические условия реализации неустойчивости заряженной свободной поверхности тонкого вязкого слоя по отношению к поверхностному заряду $\omega_0^2 \leq 0$ аналогичны критериям появления неустойчивости волнового течения тонкого слоя идеальной жидкости, которые могут быть найдены из выражения (11).

Анализ выражения (11) показал, что при $W > 2$ квадрат частоты волны ω_0^2 может стать отрицательным и, следовательно, частота станет мнимой, а выражение для бегущей волны в идеальной жидкости преобразуется к виду $\xi = a \cdot \exp(ikx) \cdot \exp(\pm \omega_0 t)$. Часть решения с отрицательным знаком при $\omega_0 t$ будет экспоненциально убывать со временем, а с положительным – нарастать, в последнем случае будет иметь место неустойчивость свободной поверхности тонкого слоя по отношению к поверхностному заряду.

Из условия проявления неустойчивости $\omega_0^2 = 0$ несложно найти зависимость критического значения параметра $W_{кр}$ от произвольного волнового числа k

$$W_{кр} = \frac{2}{3k} + \frac{4k}{3}.$$

Легко определить, что минимальное значение $W_{кр} = 2$ соответствует $k_{кр} = 1$. Волну с таким k называют наиболее неустойчивой модой.

Заключение. Анализ полученного дисперсионного уравнения для капиллярно-гравитационных волн в тонком слое вязкой жидкости показал, что критические условия неустойчивости свободной поверхности не зависят от вязкости, то есть неустойчивость будет иметь место при таких же критических значениях волнового числа и поверхностной плотности заряда, как и в случае тонкой пленки идеальной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габович М.Д. Жидкометаллические источники ионов (обзор) // УФН. 1983. Т.140. № 1. С.137 – 151.
2. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкости (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3 – 20.
3. Алиев И.Н., Филиппов А.В. О волнах, распространяющихся по плоской поверхности вязкой проводящей жидкости в электрическом поле // Магнитная гидродинамика. 1989. № 4. С. 94 – 98.
4. Григорьев А.И., Григорьев О.А., Ширяева С.О. Механизм развития неустойчивости заряженной поверхности жидкости // ЖТФ. 1992. Т.62. № 9. С. 12 – 21.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1992.
6. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.

Поступила 19.02.03

Summary

The dispersion equation for capillary-gravitational waves on a surface of the charged thin layer of a viscous liquid is received and analyzed by method of division of a field of speeds on potential and vortical components. The analysis of the received dispersion equation has shown that the instability of free surface take place at the same critical values of wave number and surface density of a charge as in case of a thin film of an ideal liquid.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

**Институт прикладной физики АН РМ,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова

***Аграрный Государственный университет РМ,*

ул. Мирчешть, 42, г. Кишинев, MD–2049, Республика Молдова

1. Вводные замечания. Вопросы растворимости жидкостей и газов играют большую роль в самых разнообразных технологических процессах, связанных с физико-химическими, биологическими и другими превращениями веществ [1, 2]. Актуальность исследований этих процессов и поисков новых способов управления ими сомнений не вызывает.

Одним из перспективных способов воздействия на процесс растворимости представляется способ, связанный с применением электростатических полей. Исходной физической предпосылкой этой идеи послужил тот факт, что в процессах растворения, помимо нейтральных молекул и комплексов, участвуют и заряженные компоненты в виде ионов свободных или сольватированных, непосредственно подвергнутых действию внешнего электрического поля. Кроме того, молекулы и молекулярные комплексы могут обладать электрическим дипольным моментом, также подвергающимся силовому действию внешнего поля.

Таким образом, в процессе растворения при наличии электрического поля неминуемо появятся новые внешние факторы электрической природы, оказывающие на него влияние. Причем, помимо непосредственного воздействия поля на массоперенос, оно, очевидно, окажет влияние и на ход физико-химических процессов, сопровождающие растворение.

Кроме того, имеется еще один аспект обсуждаемых вопросов. Речь идет о том, что токопроводящее в силу известных причин [3 – 5] может привести к перераспределению свободных зарядов таким образом, что среда в целом может потерять электронейтральность, а это, в свою очередь, может привести к потере жидкостью (смесью) механической устойчивости и возникновению вторичных – электрогидродинамических (ЭГД) эффектов. Тогда процесс растворения значительно усложнится, так как будет происходить в новых условиях – электроконвективной диффузии – нового и малоизученного явления [2].

В данной работе ограничимся случаем неподвижной жидкости, когда выполняются определенные условия ее механического равновесия при наличии электрического поля [5]. Приводятся результаты зондирующих экспериментов по растворению дистиллированной воды в подсолнечном масле под воздействием электрического поля плоскопараллельного конденсатора. Результаты обсуждаются и подчеркивается целесообразность использования электрических полей для воздействия на процесс растворимости.

2. Предварительные экспериментальные данные. В целях предварительной апробации предполагаемого эффекта влияния электрического поля на процесс растворения проведены эксперименты, сущность которых состоит в следующем.

Экспериментальная модель представляла собой ячейку из органического стекла в виде параллелепипеда размерами 150×80×100 мм. На дне ячейки вмонтирован медный плоский электрод А (125×65 мм), который заземлялся через микроамперметр (рис. 1). Аналогичный верхний электрод – В подключался к источнику высокого постоянного напряжения. В ячейку сначала заливался тонкий слой дистиллированной воды 1, затем слой масла 2. Граница раздела 1–1' нормальна направлению силовых линий напряженности электрического поля, которое создавалось между плоскими электродами А–В.

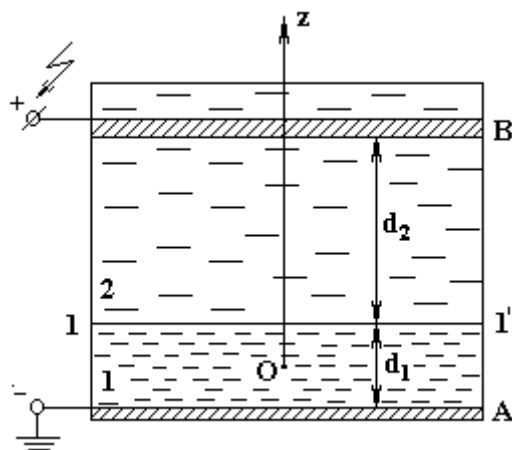


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки

Процесс растворения воды в масле исследовался как в отсутствие внешнего поля ($\vec{E} = 0$), так и при его наличии ($\vec{E} \neq 0$). На высоковольтный электрод подавалось напряжение положительной полярности $U = (1 - 5)$ кВ при расстоянии между электродами $d_1 + d_2 = (5 + 55)$ мм. Перед опытами масло высушивалось согласно ГОСТ 11826-66.

В экспериментах измерялись две основные характеристики процесса: среднее по объему масла удельное сопротивление $\bar{\chi}(t)$, Ом·м, и средняя по объему масла концентрация воды $\bar{c}(t)$, % .

На рис. 2 приведены типичные кривые зависимостей $\bar{\chi}(t)$ и $\bar{c}(t)$ в отсутствие (кривая 1) и при наличии поля (кривая 2).

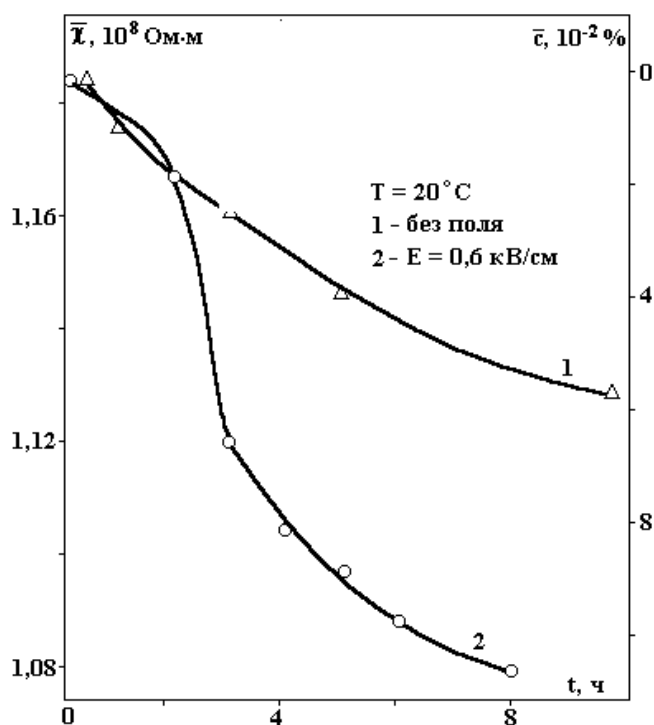


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления масла $\bar{\chi}$ и концентрации воды \bar{c} от продолжительности воздействия поля t

Со временем удельное сопротивление масла убывало, а концентрация возрастала, естественно, за счет диффузии молекул воды из нижнего слоя.

Факт уменьшения удельного сопротивления масел по мере их увлажнения общеизвестен и связан с большой удельной электропроводностью воды по сравнению с электропроводностью масла

($\sigma_1 \gg \sigma_2$). Концентрация раствора “вода–масло” измерялась непосредственно, но косвенно, может быть определена и по удельному сопротивлению. Однако основная цель измерения удельного сопротивления состоит в том, что согласно предварительным теоретическим исследованиям, оно фигурирует в уравнениях, как массо–, так и электропереноса, следовательно, может служить связующим параметром между этими процессами. О степени влияния электрического поля на растворимость можно судить по трем основным показателям.

Во-первых, это относительные максимальные изменения величин $\bar{\chi}$ и \bar{c} . Согласно рис. 2 эти изменения составляли $\Delta\bar{\chi}/\bar{\chi} \approx -5\%$ (уменьшение) и $\Delta\bar{c}/\bar{c} \approx 6\%$ (увеличение). Изменения не столь существенны, тем не менее, указывают на наличие искомого эффекта усиления процесса растворения электрическим полем, напряженность которого составляла 0,6 кВ/см – величина ниже критического значения ($E_{кр} \geq 1$ кВ/см), при котором возможны электроконвективные явления [5].

Во-вторых, более важным с практической точки зрения представляется временной показатель – время достижения данной степени растворимости в поле и без него. Из рис. 2 видно, что для достижения концентрации, равной, например, $c = 0,06\%$ вне поля требуется ≈ 9 часов, в то время как приложение поля сокращает это время до 3 часа, то есть в три раза.

Наконец, небезынтересен факт, что с помощью электрического поля можно существенно повысить предельную концентрацию насыщения раствора – $\bar{c}_n(\infty) = \bar{c}_\infty$. Например, экстраполируя кривые 1 и 2 на случай больших t ($t > 12$ час) можем аппроксимировать $c_\infty \approx 0,07\%$ без поля и $c_\infty \approx 0,10\%$ – с полем. Таким образом, относительное увеличение этого показателя составляет $\sim 43\%$.

Следовательно, можно сделать общий вывод о том, что влияние электростатического поля на процесс растворения, в данном случае полярной жидкости (H_2O) в неполярной (масле) ярко выражен и представляют интерес дальнейшие исследования в этой мало изученной области как в экспериментальном плане, так и теоретическом.

3. Физическая интерпретация экспериментальных результатов. Сначала рассмотрим вопрос о понятии стационарности электрического поля, так как стационарное пространственное его распределение (в смысле $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$) возможно в двух предельных, не сводящихся друг к другу, случаях [5 – 7]:

а) в идеальных диэлектриках, когда в стационарном режиме (применительно к рис. 1)

$$\nabla \vec{D} = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2 \Leftrightarrow \frac{E_2}{E_1} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}, \quad (1)$$

где $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$ – индукция электрического поля, ε_0 – универсальная электрическая константа ($\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), ε – диэлектрическая проницаемость среды, индексы “1” и “2” относятся к H_2O и маслу соответственно (рис. 1). Заметим, что в случае идеальности диэлектрика плотность тока сквозной проводимости в точности равна нулю ($\sigma = 0$; $\vec{j} = 0$).

б) реальных (слабопроводящих) диэлектриках, когда учитывается, хотя бы слабый ток, то есть при очень малых $\sigma \neq 0$; $\Rightarrow \vec{j} \neq 0$, поле следует уравнению неразрывности плотности тока

$$\nabla \vec{j} = 0 \Rightarrow \sigma_1 E_1 = \sigma_2 E_2 \Leftrightarrow \frac{E_2}{E_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad (2)$$

где σ – удельная электрическая проводимость.

В [5] при классификации электроконвективных явлений отмечалось, что критериями идеальности и неидеальности диэлектрика могут служить неравенства

$$\tau/t_0 \gg 1 \text{ и } \tau/t_0 \leq 1 \quad (3)$$

– соответственно, где $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon / \sigma$ – время релаксации электрических явлений в среде, например, объемного заряда; t_0 – время изменения внешнего поля, например, за счет временных изменений в ис-

точниках поля, скажем, период колебаний переменного внешнего поля. Из неравенств (3) следует, что идеальными могут быть либо очень добротные диэлектрики ($\sigma \approx 0$), либо и слабо проводящие, но в переменных внешних полях, так чтобы $t_0 = T \ll \tau$.

В выполненных экспериментах использовалось постоянное поле ($t_0 \rightarrow \infty$), значения $\tau \sim (10^{-6} - 10^{-3})$ с для воды и $\tau \leq 10^{-1}$ с $\ll t_0$ для масла, то есть выполняется второе неравенство (3), поэтому стационарный случай означает распределение поля по плотности тока (2).

Однако при растворении воды в масле наряду с электрорелаксационным протекает и диффузионный релаксационный процесс, характеризующийся временем релаксации $\tau_D \equiv l^2 / D$, где l – характерный масштаб изменения концентрации, D – коэффициент диффузии. Это время по сравнению с $\tau = \epsilon_0 \epsilon / \sigma$ очень велико, поэтому любые изменения поля успевают за изменениями поля концентрации (но не наоборот!). Это означает, что при заданных постоянных потенциалах на электродах электрическое поле не может зависеть явно от времени, а лишь косвенно через концентрацию $c = c(\vec{r}, t)$, то есть

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, c(\vec{r}, t)) \equiv \vec{E}(\vec{r}, c). \quad (4)$$

Таким образом обосновывается принятие соотношений (2), а это в свою очередь приводит к тому, что граница раздела в отличие от случая а) становится электрически заряженной, зарядом поверхностная плотность которого дается формулой [5, 6]

$$\sigma = j_n (\tau_2 - \tau_1), \quad (5)$$

где j_n – плотность тока со своим знаком. В случае рис. 1 $\tau_1 \ll \tau_2$, то есть $\tau_2 - \tau_1 > 0$ и, следовательно, граница раздела заряжена отрицательно, причем поскольку $\tau_2 \gg \tau_1$, то

$$\delta \cong \sigma_2 E_2 \cdot \tau_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 E_2. \quad (6)$$

Эта формула для плотности заряда понадобится в качестве граничного условия в задаче о диффузии заряженных частиц (гидроксила OH^-) из воды в масло.

Итак, вырисовывается следующая физическая картина влияния поля на растворимость. В отсутствие электрического поля на границе раздела первоначально имеется скачок концентрации молекул H_2O , а также ионов H_3O^+ и OH^- [1], что означает теоретически бесконечный градиент концентрации ($\nabla c_{\text{H}_2\text{O}}|_{z=0, t=0} = \infty$). Так как чисто диффузионный поток частиц пропорционален градиенту концентрации

$$\vec{i}_D = -D \nabla c, \quad (7)$$

то начнется процесс диффузии молекул воды в масло. При этом граница раздела – это потенциальный барьер, поэтому лишь весьма малое количество молекул H_2O начнет переходить границу и таким образом, по истечении достаточно большого промежутка времени порядка $t \sim \tau_D = l^2 / D \sim 10$ час процесс обогащения масла водой станет ощутимым. Теоретически этот этап растворения опишется уравнением чистой диффузии [8]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \vec{i}_D$$

или с учетом (7)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (8)$$

Это уравнение и опишет кривую – 1, рис. 2.

В случае наличия поля ситуация на границе раздела изменится, то есть появится заряженная диффундирующая компонента (OH^-), переходу которой в слой масла будет благоприятствовать внешнее поле, ионы гидроксила, попадая в соседнюю среду рано или поздно приобретут недостающий протон и превратятся в молекулы H_2O . Интенсификации процесса диффузии также благоприятствует наличие у молекул и ионов дипольных моментов, однако взаимодействие внешнего поля с диполями гораздо слабее, чем с зарядами.

Теоретически же в случае наличия поля плотность потока массы следует дополнить потоком, обусловленным силами, действующими на ионы; в результате полный поток будет [8]

$$\vec{i} = \vec{i}_D + \vec{i}_E = -\gamma D \nabla c + \gamma c b \vec{f}, \quad (9)$$

где γ – плотность раствора; b – подвижность ионов, \vec{f} – сила, действующая на них.

Таким образом, механизм влияния поля на процесс растворения объясняется двояко: с одной стороны, через появление дополнительного потока массы \vec{i}_E , с другой, изменением граничных условий и появлением новой диффузионной заряженной компоненты. Для количественного описания рассматриваемого процесса предстоит решение уравнений диффузии с учетом миграционного электро- и массопереноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.2. М., 1973.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
3. Остроумов Г.А. Электрическая конвекция (обзор) // ИФЖ. 1966. 10. № 5. С. 683–695.
4. Стишков Ю.К., Остапенко. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
5. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
6. Скапови Г.Н. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.; Л., 1958.
7. Пановский В., Филипс М. Классическая электрогидродинамика. М., 1963.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Т. VI. М., 1986.

Поступила 27.03.03

Summary

Results of experimental investigation of the electric field influence on solubility of dielectric liquids and their physical interpretation are presented.

ОЖЕ – ЭЛЕКТРОННАЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПАССИВИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКИ НА БЕЛОЙ ЖЕСТИ

*Сельскохозяйственный факультет, НИИ технологии продовольствия и биохимии
при Белградском университете,
ул. Неманина, 6, 11080, г. Белграде-Зенун, Югославия*

Структура пассивирующей пленки играет важную роль в адгезии лака на белой жести, а также в дальнейшем поведении консервных банок с различным содержимым.

В настоящей работе исследован состав пассивирующей пленки на белой жести и его влияние на лакирование и адгезию лака. Состав – структура пассивирующей пленки на белой жести после хранения – исследован методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) при профилировании и удалении поверхностного слоя образца и одновременном бомбардировании поверхности ионами аргона в течение 1, 3, 8 и 15 мин и также фотоэлектронной рентгеновской спектроскопией (ФЭРС).

Введение

Развитие новых материалов обусловило необходимость разработки большого числа методов определения характеристик материалов, так как классические методы не дают удовлетворительных результатов [1 – 4].

Определение элементного состава материала является обычным во временной практике [5, 6]. Дополнительным требованием может быть установление типа химических связей, которые эти элементы создают в исследованном материале, или присутствие адсорбированных частиц на его поверхности [7 – 12]. Иногда нужно установить морфологию или структуру поверхности, шероховатость образца, его гомогенность или присутствие дефектов в структуре [13 – 18].

Сейчас в мире существует много методов, которые удовлетворяют этим потребностям. Их выбор зависит прежде всего от информации, которая нужна об этом материале.

Параметры, характеризующие поверхности, разделяются на две большие группы: первая анализирует морфологические качества поверхности, используя микроскопические методы, вторая устанавливает химический состав поверхности, используя спектроскопические методы. Электронномикроскопические и спектроскопические методы в настоящее время являются мощным обеспечением для удовлетворения этих требований [4].

В данной работе использовалась Оже–электронная спектроскопия и ФЭРС для исследования состава пассивирующей пленки на белой жести после хранения в течение 1 месяца, 2 и 3 года после лакирования образцов белых жестей с Al-пигментным лаком. Определялась исходная адгезия после термической обработки, а также исследовалось изменение адгезии лаков в зависимости от состава пассивирующей пленки и времени хранения [19 – 21].

Экспериментальная часть

Белая жесь

Для исследования использовались ленты белой жести производства фабрики “САРТИД 1913” АД. Белая жесь, г. Шабац, Сербия и Черногория. Ширина ленты равна 869 мм, толщина 0,24 мм, слой олова $2,8/2,8$ г/м² (на нижней и верхней стороне ленты). Олово в сплаве $1,23/1,28$ г/м², масса слоя масла $2,9$ мг/м². Масса пассивирующей пленки (Cr) $2,54$ мг/м².

Из ленты белой жести изготовлены пластины размерами 869 мм × 700 мм, которые были упакованы и складированы при комнатной температуре на 1 месяц, 2 и 3 года.

Для исследования методами ОЭС и ФЭРС после складирования от пластин жести взяты образцы размерами 1×1 см², остатки листа жести лакировали Al-пигментным лаком. После этого проведены испытания исходной адгезии и адгезии после термической обработки. Образец 1 – складирован на 3 года, образец 2 – на 2 года, образец 3 – на 1 месяц.

Оже–электронная спектроскопия

Для измерения Оже-спектров использован прибор RIBER OPC 105 (Ruel-Malmasion, Франция). Условия анализа образца: время профилирования – бомбардировки 1, 8, 15 мин, начальное напряжение 3 кВ, скорость изменения напряжения 1 эВ/с, радиус луча 100, A_r – рассеяние 3,5 кВ, вакуум $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па.

Чувствительность прибора при определении химических элементов представлена в табл. 1.

Таблица 1. Точность определения химических элементов

Элементы	Точность определения, %
S	0,82
Cl	1,1
C	0,2
Sr	0,82
Cr	0,32
O	0,52

После очищения поверхности образца спиртом проводится профилирование – бомбардирование этой поверхности ионами аргона из ионной пушки. Образец сначала ставят под прямым углом (90°) с целью достижения прямых столкновений, затем меняют положение источника с целью обеспечения угла столкновения 100° . Для количественного анализа использована основная линия для определения хрома и пиковая амплитуда для остальных элементов.

Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия

Явления, на которых основывается фотоэлектронная спектроскопия, похожи на Оже-электронную спектроскопию. Отличие от Оже-спектроскопии заключается в том, что возбуждение образца производится не электронным пучком, а монохроматическим рентгеновским излучением (обычно это $MgK_\alpha - 1253,6$ эВ или $AlK_\alpha - 14786,6$ эВ). Оно может проникать в твердый материал на глубину до 10 нм. Результатом его взаимодействия с атомами в поверхностном слое (фотоэлектрический эффект) является эмиссия электронов, причем первичный пучок создается не электронами, а фотонами.

Для измерения спектров использован прибор ускорения RIBER OPC 105 (Ruel-Malmasion, Франция) с рентгеновским источником 1486,6 эВ, напряжением 1 кВ при давлении вакуума $1,33 \cdot 10^{-7}$ Па, A_r – рассеяние 2,8 кВ, свободный путь излученного электрона 10 нм.

Определение адгезии лака

Степень адгезии лака определяли на основании теста “капельной адгезии” [22] с помощью самоклеющейся ленты по следующей методике:

- на горизонтально расположенный образец белой жести наносят на каждую точку 3 – 5 капель лака;
- оставляют сохнуть на воздухе в течение 60 мин;
- нагревают в течение 10 ± 5 мин при $210 \pm 2^\circ C$ и охлаждают на воздухе при комнатной температуре;
- металлической иглой на образце в нескольких местах делают насечки в виде креста;
- заклеивают клеящейся лентой участок с нанесенной меткой “X”;
- ленту сразу отрывают;
- визуально оценивают вид поверхности лака, которая была покрыта лентой, и оценивают (в %), сколько лака снято.

Выражение “степень адгезии лака” обозначает квадратный корень процента лака, который отделился от поверхности [19, 22].

На рис. 1 схематически показано сечение белой жести.

Характеристика поверхности с использованием Оже-электронной спектроскопии

По результатам Оже-анализа на поверхности образца обнаружено большое количество углерода, вероятно от слоя масла. При профилировании образца обнаружено, что количество углерода снижается при условии, что масло отсутствует на пассивирующей пленке. На поверхности образца найдено также определенное количество серы и хлора, которое снижается по профилю образца. Эти

элементы находятся в пассивированном слое, а в поверхностном слое, вероятно, вследствие их адсорбции.

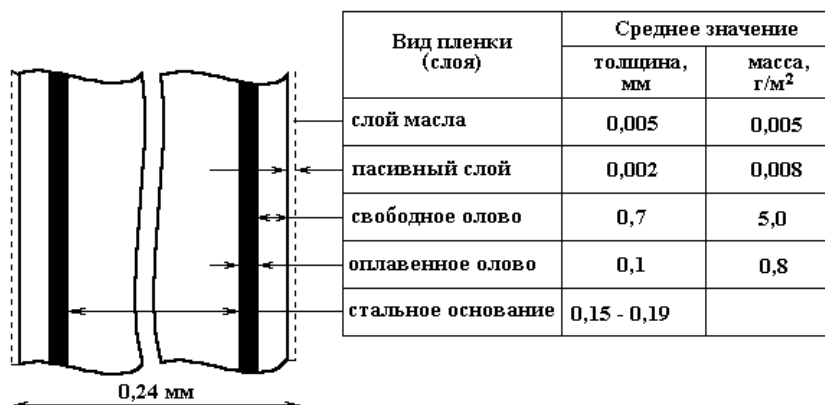


Рис. 1. Расположение слоев в белой жести

Количество кислорода растет до определенной глубины, а потом снижается в соответствии с фактом, что при условии в состав масла входит кислород, а после профилирования слой масла исчезает, и количество кислорода растет вследствие появления окислов олова и хрома. При дальнейшем профилировании количество кислорода снижается, потому что уменьшается количество указанных окислов, в то время как возрастает содержание Sn^0 и Cr^0 , вследствие чего повышается и общий процент Sn и Cr. Количество хрома тоже сначала повышается, потому что пассивирующий слой, в котором находится окисел хрома, покрыт слоем масла, и при профилировании увеличивается относительное количество хрома. При последующем профилировании количество хрома понижается вследствие удаления пассивированного слоя.

Количество олова в течении профилирования постоянно повышается, потому что приближается слой оловянного покрытия.

Типичные Оже спектры для образцов 1 – 3 показаны на рис. 2 – 10. В табл. 2 – 4 приведены результаты Оже-анализа трех исследованных образцов белой жести, в то время как на рис. 11– 13 показана зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности.

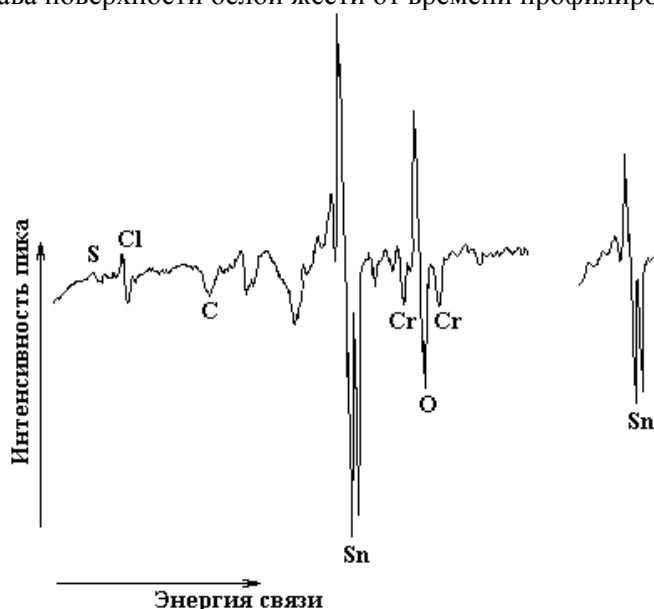


Рис. 2. Оже-спектр поверхности образца 1 без профилирования

Сравнение результатов ОЭС и ФЭС

Оже-анализом установлено, что на образце 1 на поверхности пассивированной пленки (после удаления масла и профилирования поверхности в течение 1 мин) имеется 22% Sn и 28% Cr (табл. 2). ФЭС-анализом (ФЭС-спектры представлены на рис. 14 – 16) установлено, что на поверхности образца 1 пассивированная пленка содержит окисел олова (II), окисел олова (IV) и окисел хрома (III). Отметим, что не удалось разделить окислы олова (II) и олова (IV). Предполагается, что полученные

ОЭС анализом 22% Sn отвечают содержанию 22% окислов ($\text{SnO}+\text{SnO}_2$), так как ФЭРС анализом установлено существование хрома в виде Cr_2O_3 . Констатируется 28% Cr_2O_3 в образце (в соответствии с данными Оже-анализа о наличии 28% Cr).

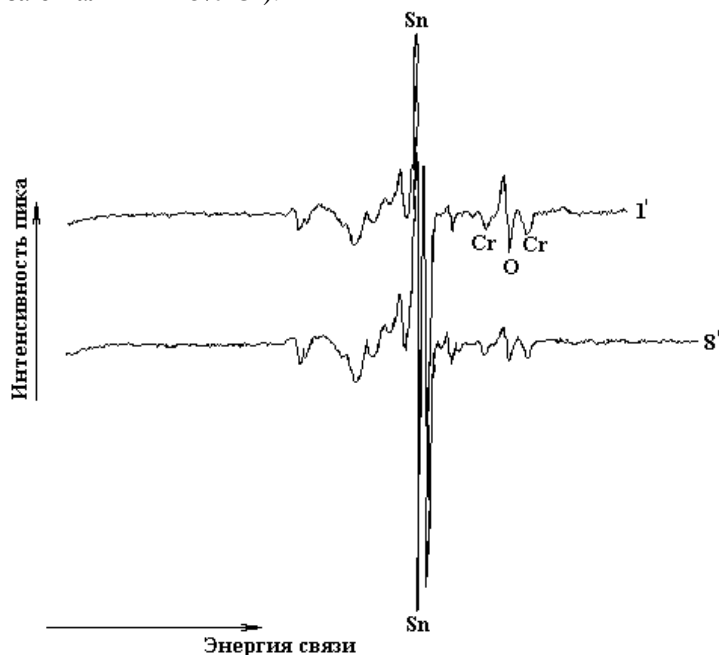


Рис. 3. Оже-спектр поверхности образца 1 при полировании в течение 1 и 8 мин

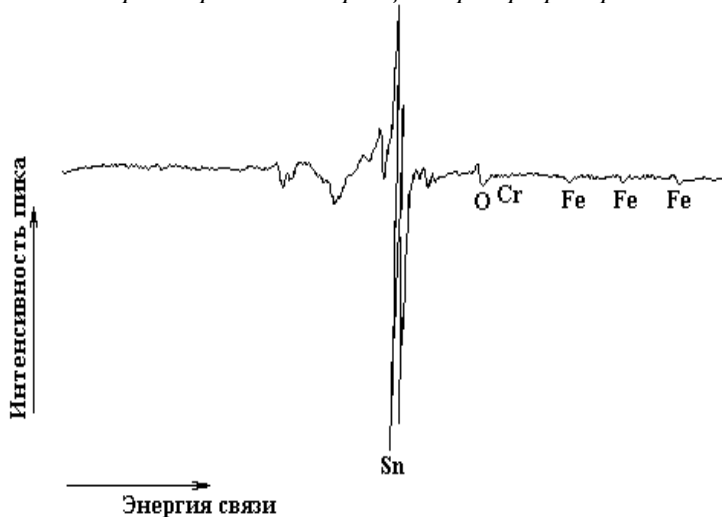


Рис. 4. Оже-спектр поверхности образца 1 при полировании в течение 15 мин



Рис. 5. Оже-спектр поверхности образца 2 без полирования

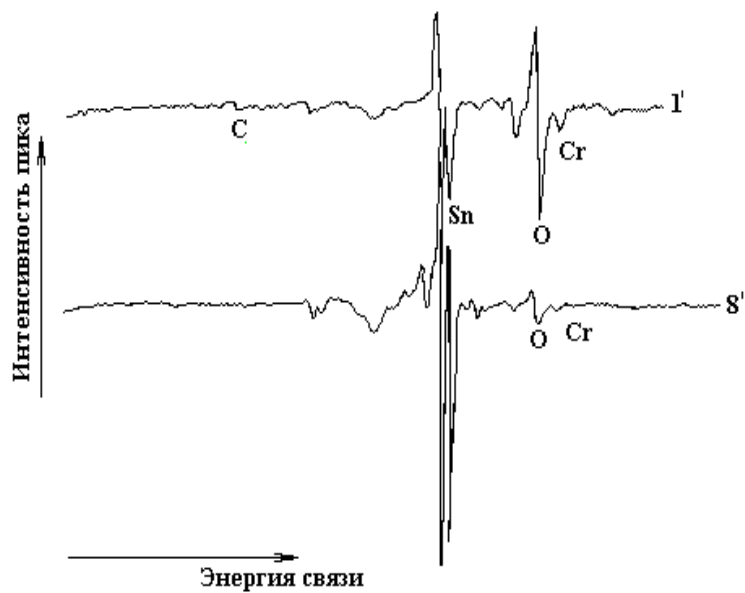


Рис. 6. Оже-спектр поверхности образца 2 при профилировании

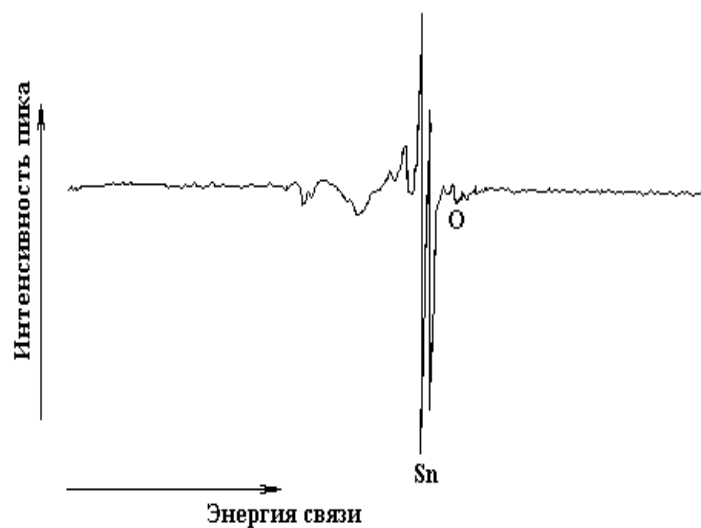


Рис. 7. Оже-спектр поверхности образца 2 при профилировании в течение 15 мин

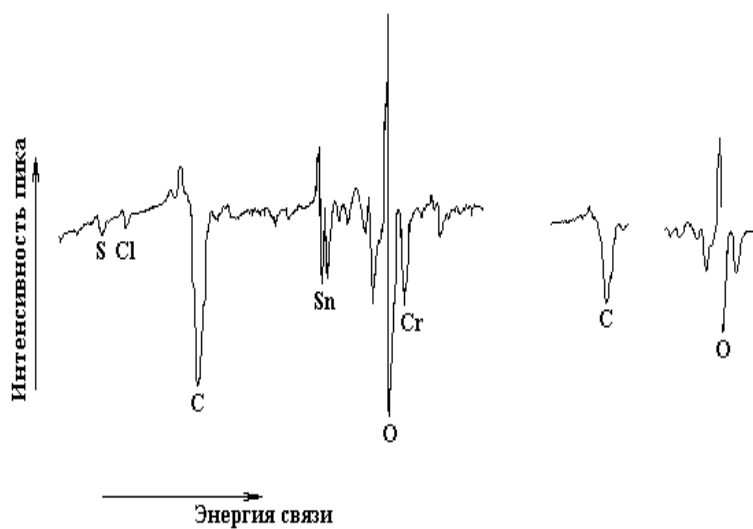


Рис. 8. Оже-спектр поверхности образца 3 без профилирования

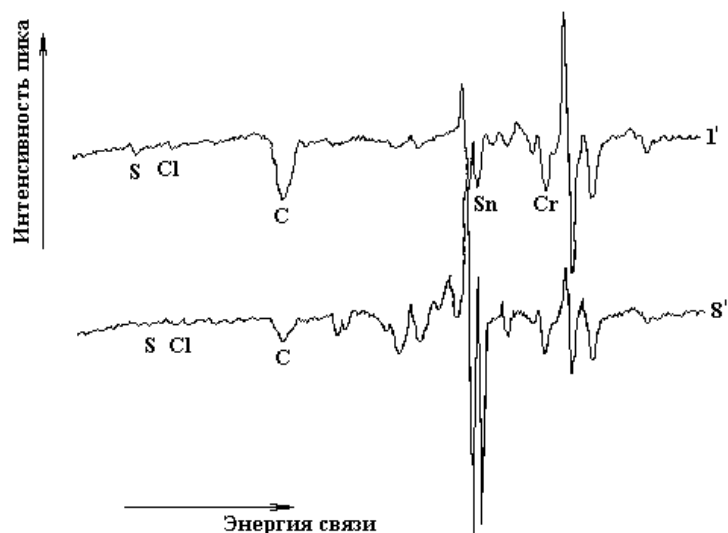


Рис. 9. Оже-спектр поверхности образца 3 при профилировании в течение 1 и 8 мин

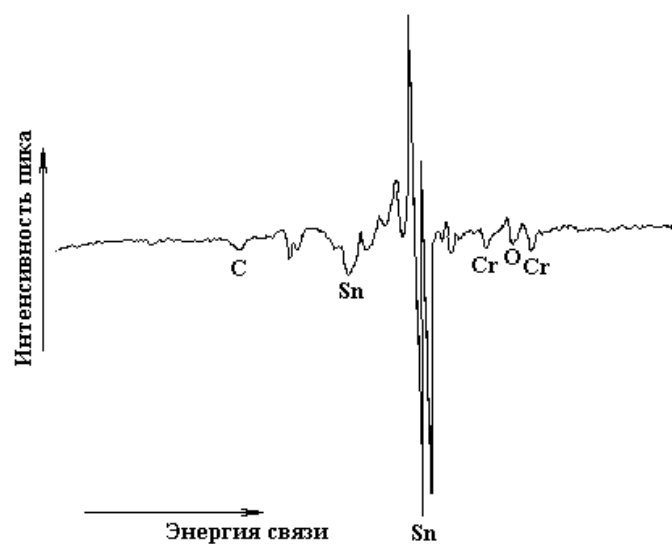


Рис. 10. Оже-спектр поверхности образца 3 при профилировании в течение 15 мин

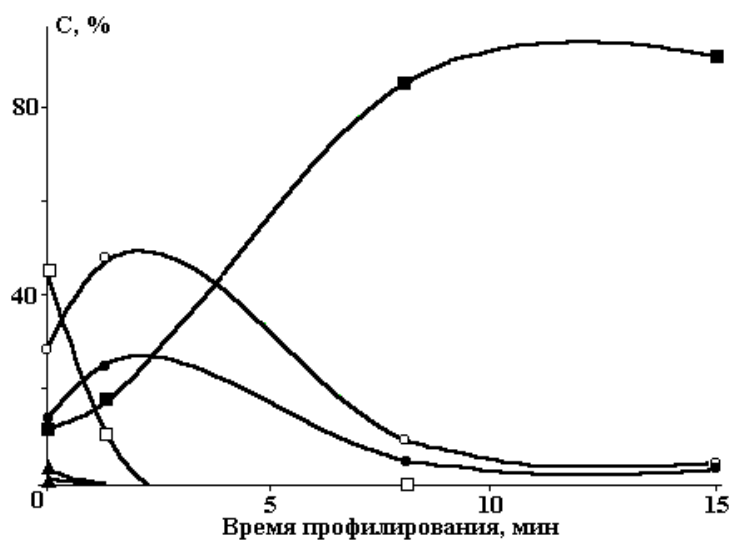


Рис. 11. Зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности образца 1: ▲ – S, □ – C, ■ – Sn, o – O, ● – Cr, o – Cl

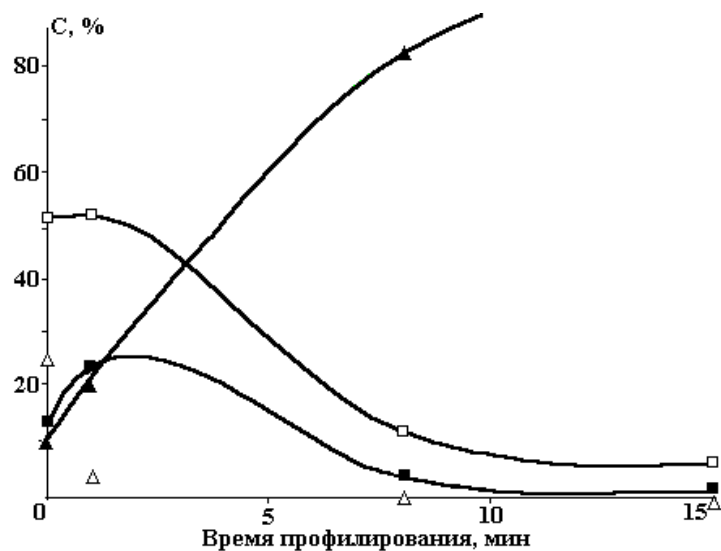


Рис. 12. Зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности образца 2: ▲ – S, □ – C, ■ – Sn, о – O, ● – Cr, о – Cl

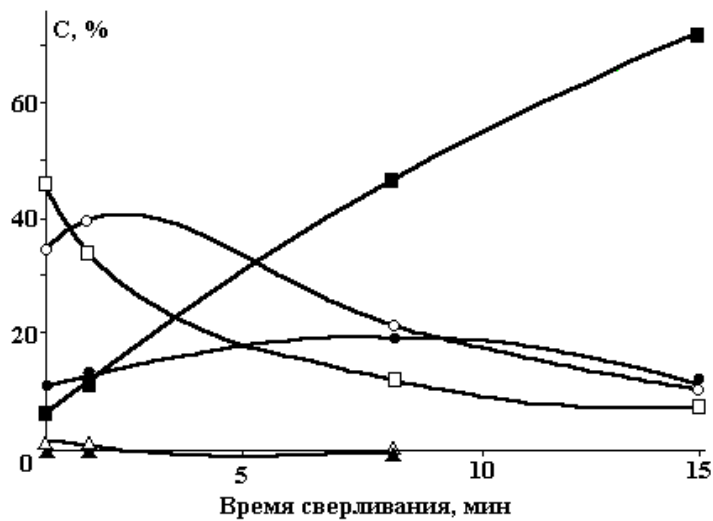


Рис. 13. Зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности образца 3, : ▲ – S, □ – C, ■ – Sn, о – O, ● – Cr, о – Cl

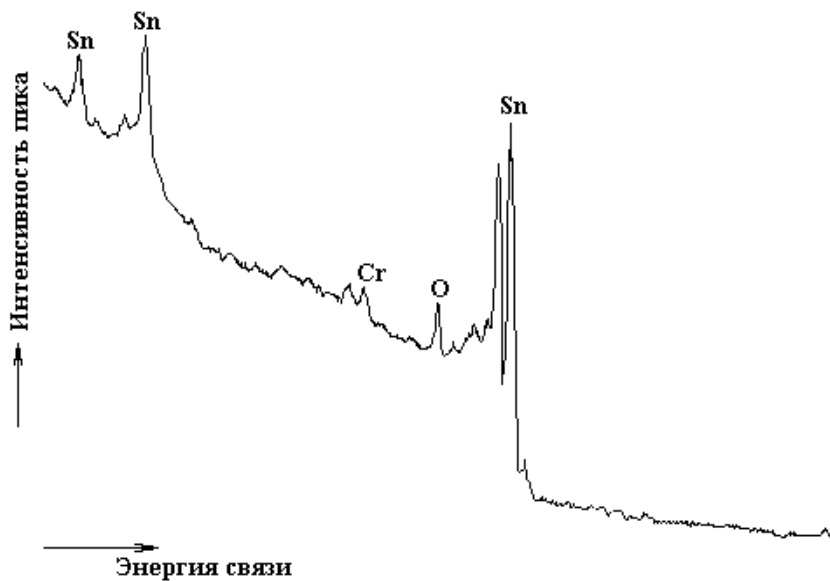


Рис. 14. ФЭРС-спектр для образца 1

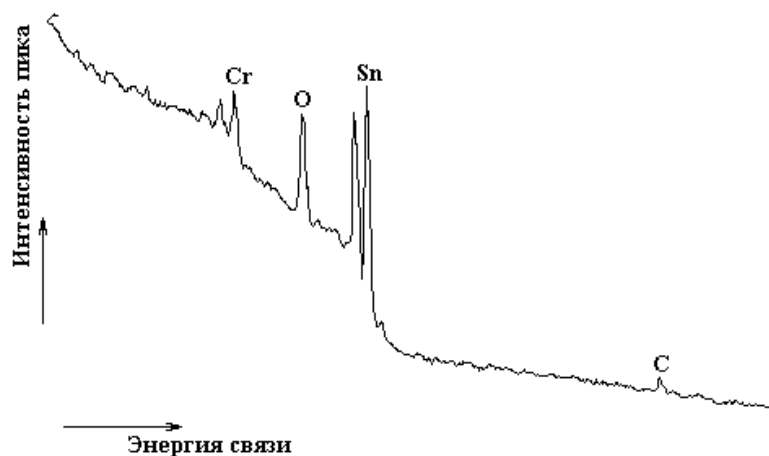


Рис. 15. ФЭРС-спектр для образца 2

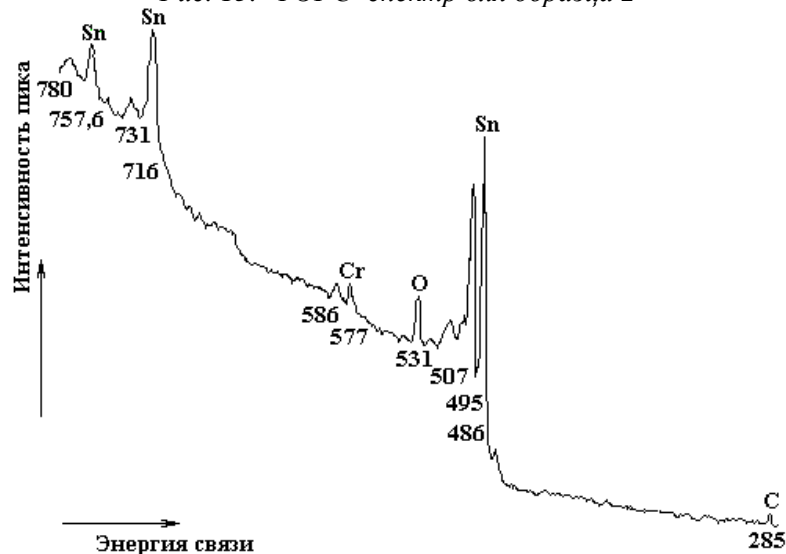


Рис. 16. ФЭРС-спектр для образца 3

Содержание оксидов во всех образцах показано в табл. 5.

Таблица 5. Содержание оксидов в исследованных образцах

Образец, №	Сумма оксидов, в % (SnO+SnO ₂ +Cr ₂ O ₃)
1	50
2	45
3	25

Видно, что процентное содержание оксидов металлов (масс. доля, %) увеличивается со временем хранения (табл. 5).

Результаты определения адгезии лака

На лакированных образцах исследована исходная адгезия лака через 48 ч после лакирования. Установлено, что исходная адгезия лака ослабляется с повышением атомных концентраций Cr, O, Sn на поверхности белой жести и со старением образца.

Все тесты адгезии лака показали, что адгезия лаков на исследованных образцах приемлема для практических целей.

Выводы

При применении фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии и Оже-спектроскопии можно получить данные об элементном составе поверхности образцов, валентности элементов, а с помощью профилирования слоев определить элементный состав каждого слоя в пассивирующей пленке.

Данные, полученные с помощью такого анализа, могут быть значимыми для производителей пассивированной белой жести. Для переработчиков белой жести существенен состав пассивирующей

пленки с учетом необходимости осуществления процесса паяния, сваривания и процесса лакирования и адгезии лака на белой жести.

Применение методов фотоэлектронной рентгеновской и Оже-спектроскопии в данной работе показало, что белые жести после хранения в течение трех лет имеют состав поверхности и способность к адгезии лака, приемлемые для использования в промышленности в частности, в пищевой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed.by G.E.Mullenberg, Minnesota: Perkin-Elmer, 1978.
2. *Ebben G.J., Lawson G.J.* Electronic Microscopy of a Alloyed Tin Plate Layer // *J.Appl.Phys.*, 1963. N 34.
3. *Ibach H.* Electron Spectroscopy for Surface Analysis. Ed.by H.Ibach, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.
4. *Dekanski A.* Kako elektronske tehnike omogućavaju površinsku karakterizaciju materija. I. Elektronska spektroskopija // *Hem.Ind.(Beograd)*. 1997. N. 51(9) S.349-359.
5. *Albu-Yaron A., Smith D.A.* Some Transmission Electron Microscope Observations of the Structure and Composition of Passivation Films on Tinplate // *Br. Corros.J.* 1979. S. 14.
6. *Fousse D.H., Aubrun Ph.J.* Characterisation of Tinplate Passivation Through Magnetic Measurements, 2nd Internat.Tinplate Conference, London, 6-10 October.1980. P. 236.
7. *Albu-Yaron A., Smith D.A.* 2nd Internat.Tinplate Conference, London, 6-10 October.1980. P. 256.
8. *Fousse D.H., Aubrin Ph.J.* 2nd Internat.Tinplate Conference, London, 6-10 October.1980. P. 263.
9. *Azzeri N., Splendorini L.* // *Surface Techn.* 1982. N. 15. P. 255-275.
10. *Azzeri N., Ingo G., Battistoni C., Mattogono G., Paparazzo E.* // *Surface Techn.* 1984. N. 24. P. 391-404.
11. *Splendorini L., Ferrari V., Mazzer M., Azzeri N.* CSM Report No. 461R, July 1983.
12. *Azzeri N., Pacelli L.* CSM Report No. 479R, April 1984.
13. *Leroy V., Servais J.P., Hatsraken L., Renald L., Lempereur J.* 1st Internat.Tinplate Conference, London, 5-8 October.1978. P. 399.
14. *Servais P., Lempereur J., Renald L., Leroy V.* // *Br.Corros.J.* 1979. N. 14(3). P. 126-132.
15. *Riviere J.C.* // *Materials Sience and Eng.* 1980. N. 42. P. 42-54.
16. *Johannessen J.S., Grande A.P.* // *Materials Sience and Eng.* 1980. N. 42. P. 321-327.
17. *Huffman G.P., Dunmyre G.R.* // *J.Electrochem.Soc.* 1978. N. 125(10). P. 1652-1656.
18. *Azzeri N., Splendorini L.* // *Imballagio.* 1980. N. 292. P. 65-79 and 81.
19. *Tošković D.* Uticaj sastava pasivizacionog filma i starosti belog lima na lakiranje i adheziju laka na belom limu, magistarski rad, Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, 1989.
20. *Tošković D.* Ispitivanje sastava pasivaizacionog filma na belom limu AES spektroskopijom i fotoelektronskom spektroskopijom (ESCA) // *Savremeno pakovanje*, 1994. N.1-3. S. 47-54.
21. *Rajković M.B., Tošković D., Vereš M., Ćirić I.* The Application of the Electronic and the X-ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS) for the Examination of the Passivation Film on the Tinplate // *Journal of Agricultural Sciences.* 1999. N. 44(1). P. 67-77.
22. *Priručnik za liniju za elektrokalajisanje* // United States Steel Corporation, 1970.

Поступила 17.02.03

Summary

The structure of passivation film has an important role in the adhesion of lacquer on the tinplate, and also in further behavior of the can filled with a different content. It is for this reason that the composition of passivation film and its influence on lacquering and adhesion were examined in this work. The composition of passivation film on the tinplate was examined after storage by the application of the AUGER spectroscopy (AES) and by the X-ray photoelectric spectroscopy (ESCA). The results show that the tinplates stored during three years have surface composition and capability of adhesion acceptable for use in food industry.

ПОСТ-ЭФФЕКТ ДЕЙСТВИЯ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Введение

Действие газовых разрядов на растворы электролитов инициирует протекание в них окислительно-восстановительных процессов. В работах [1, 2] на примере плазмоинициированного окисления красителя метиленового синего наблюдался пост-эффект – протекание окислительного процесса после прекращения действия разряда. Целью данной работы было расширение круга объектов исследования и получение новых данных для последующего анализа механизма процесса.

Методика эксперимента

Схемы экспериментальных установок приведены в [1]. Ток тлеющего разряда составлял 10 – 40 мА, время предварительной обработки – 5 – 45 мин; ток диафрагменного разряда – 100 – 150 мА, время обработки 5 – 10 мин. В предварительно обработанный в плазме газового разряда (активированный) раствор (вода с добавлением H_2SO_4) вводили концентрированный раствор изучаемого вещества до получения нужной концентрации. При этом разбавление составляло 3:1, 5:1, либо его можно было не учитывать. Серную кислоту добавляли к дистиллированной воде с целью увеличения проводимости для устойчивого горения диафрагменного разряда. Растворы выдерживали сутки, измеряя оптическую плотность вещества в области максимумов поглощения. Для того, чтобы учитывать влияние образовавшегося в процессе горения разряда пероксида водорода на растворенное вещество параллельно проводили холостой опыт, используя вместо активированного раствора исходный раствор, в который добавлялся пероксид водорода в концентрациях, равных получаемым под действием разряда в условиях проводимых экспериментов. Содержание H_2O_2 в активированном растворе определяли методом иодометрического титрования с молибдатом аммония [3]. Объемы проб составляли 10 – 200 мл. В данной работе использованы красители различных классов:

1. Метиленовый синий (тиазиновый) (рис. 1.1).
2. Метиловый оранжевый (азокраситель) (рис. 1.2).

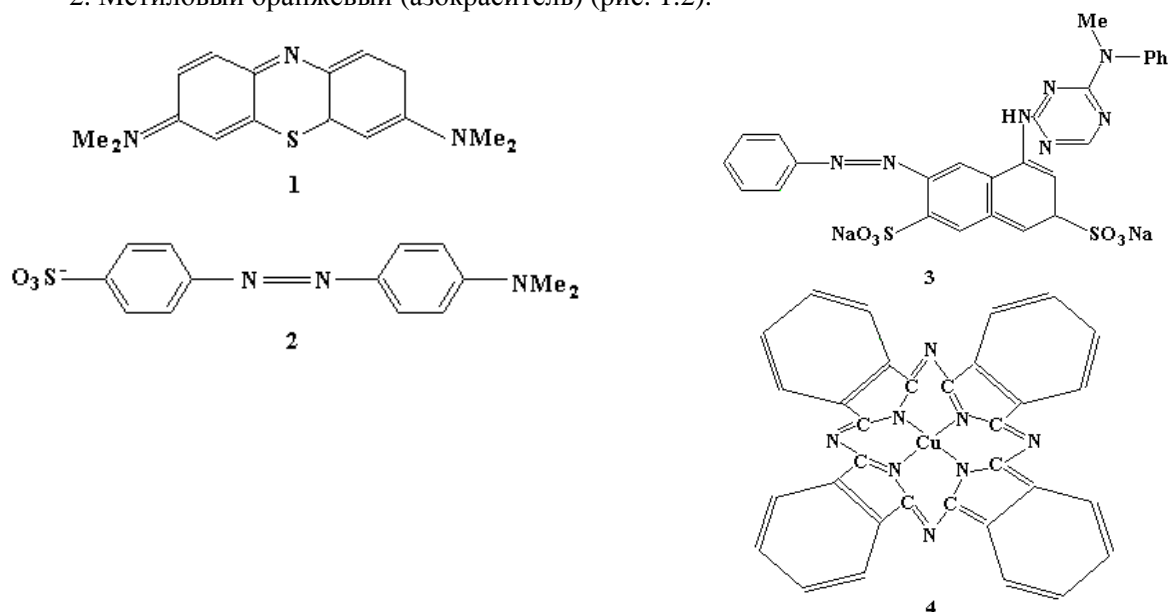


Рис. 1. Структурные формулы красителей. 1 – метиленовый синий, 2 – метиловый оранжевый, 3 – активный ярко-красный, 4 – прямой бирюзовый

3. Активный ярко-красный С (рис. 1.3).

4. Прямой бирюзовый (фталоцианиновый) (рис. 1.4).

Кроме того, использовались: фенол, перманганат калия KMnO_4 , оксиацетат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+\text{CH}_3\text{COO nH}_2\text{O}$, нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Изучалось влияние предварительной обработки растворителя в тлеющем и диафрагменном разрядах атмосферного давления на растворенное вещество. Исследования проводили спектрофотометрическим методом (Specord M400, Specol 1100).

Результаты и обсуждение

При добавлении органических красителей к активированным газовыми разрядами растворам наблюдалось уменьшение их концентрации при выдерживании в течение суток. Для красителей различных классов эта величина неодинакова, так же как она различается и для случаев тлеющего и диафрагменного разрядов (см. табл.1, 2).

Таблица 1. Предварительная обработка электролита тлеющим разрядом

Вещество	Условия плазменной обработки	Результат	Примечание
Фенол $C_0 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$V = 500 \text{ мл}$, ток 40 мА, $t_{\text{обр}} = 45 \text{ мин}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Добавка H_2SO_4 до $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Содержание фенола снижается на 7,3%	Соотношение активированный раствор: исходный раствор фенола 3:1
Органические красители: метиленовый синий (тиазиновый), $C_0 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Условия те же	C_0 красителя снижается на 58 – 62%	5:1
	Время обработки 15 – 60 мин	С увеличением времени предварительной обработки конечное содержание красителя уменьшается (56 – 78%)	
Метиловый оранжевый (азокраситель), $C_0 = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Время обработки 45 мин	C_0 красителя снижается на 21%	5:1
Активный ярко-красный $C_0 = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	То же	C_0 красителя снижается на 64%	5:1
Прямой бирюзовый (фталоцианиновый), $C_0 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	“–“	C_0 красителя снижается на 21%	5:1
Перманганат калия KMnO_4 , $C_0 = 0,8 \text{ г/л}$	Время обработки 30 мин	Выпадает мелкодисперсный коричневый осадок, предположительно MnO_2 , $m_{\text{ос}} = 0,016 \text{ г}$	
Оксиацетат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+\text{CH}_3\text{COO n H}_2\text{O}$ $C_0 = 0,02 \text{ M}$	Время обработки 45 мин	Спектр раствора изменился, вместо $\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$, что соответствует CrO_3^-	5:1 Изменения происходят в течение 5 мин
	Добавка H_2SO_4 до 0,055 M		
Нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Спектр раствора при выдержке сутки и более не изменился ни по характеру, ни по величине оптической плотности	5:1

То же самое можно было наблюдать и для раствора фенола, хотя в данном случае предварительная обработка обоими типами разряда приводила к близким результатам (см. табл.1, 2).

Таблица 2. Предварительная обработка электролита диафрагменным разрядом

Вещество	Условия плазменной обработки	Результат	Примечание
Фенол, $C_0 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$V = 350 \text{ мл}$, ток до 150 мА, $t_{\text{обр}} = 5 \text{ мин.}$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Добавка H_2SO_4 до 0,055 M	C_0 фенола снижается на 9,4%	Соотношение активированный раствор: исходный раствор фенола 3:1
Органические красители: метиленовый синий (тиазиновый), $C_0 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	Условия те же	C_0 красителя снижается на 81 – 95%	5:1
Метиловый оранжевый (азокраситель), $C_0 = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	“_”	C_0 красителя снижается на 12%	5:1
Активный ярко-красный, $C_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	“_”	C_0 красителя снижается на 4%	5:1
Прямой бирюзовый (фталоцианиновый), $C_0 = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	“_”	C_0 красителя снижается на 19%	
Перманганат калия KMnO_4 , $C_0 = 0,8 \text{ г/л}$	Время обработки 5 мин	Выпадает мелкодисперсный коричневый осадок, предположительно MnO_2 , $m_{\text{ос}} = 0,0276 \text{ г}$	
Оксиацетат хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+ \text{CH}_3\text{COO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ $C_0 = 0,02 \text{ M}$	То же	Выпадает серо-голубой осадок, предположительно $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Изменения происходят в течение 5 мин
Нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	“_”	Выпадает серо-голубой осадок, предположительно $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	

Добавление раствора KMnO_4 к активированному плазмой раствору приводит к выпадению коричневого осадка MnO_2 , причем в случае диафрагменного разряда масса осадка больше.

Щелочной раствор оксиацетата хрома при сливании с электролитом, активированным тлеющим разрядом, в течение нескольких минут меняет окраску с зеленого на желтую, спектр поглощения раствора меняется, и вместо максимума $\lambda = 425 \text{ нм}$ появляется максимум $\lambda = 375 \text{ нм}$, что соответствует появлению в растворе CrO_4^{2-} , то есть Cr^{3+} переходит в Cr^{6+} (рис. 2). Если увеличить кислотность активированного в тлеющем разряде электролита до 0,055 M H_2SO_4 (то есть как при обработке в диафрагменном разряде), то наблюдаемая картина не меняется. При добавлении к оксиацетату хрома раствора, активированного в диафрагменном разряде, выпадает серо-голубой осадок, вероятнее всего, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Такой же осадок выпадает, если вместо раствора оксиацетата хрома взять раствор нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. При этом добавление активированного в тлеющем разряде электролита не вызывает никаких изменений в растворе нитрата хрома, его спектр поглощения остается неизменным в течение нескольких суток. Холостые опыты во всех случаях показали, что простое добавление реактивов (H_2O_2 , H_2SO_4) в соответствующих концентрациях без предварительной разрядной активации растворов не оказывает описанного выше воздействия на растворенные вещества.

На примере красителя метиленового синего изучали влияние времени хранения активированных растворов на наличие пост-эффекта (рис. 3). Отмечено, что пост-эффект практически не проявляется после двух суток хранения активированных растворов.

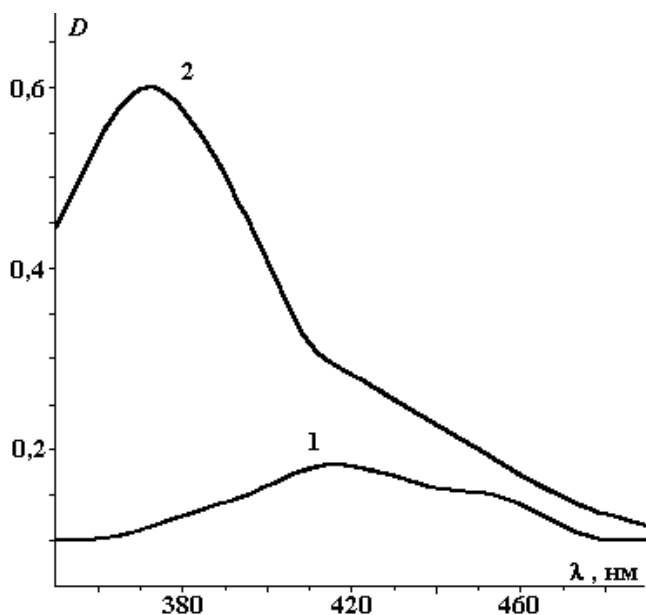


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов оксиацетата хрома: 1 – исходный раствор, 2 – после добавления к исходному раствору активированного в плазме тлеющего разряда электролита ($H_2O + H_2SO_4$)

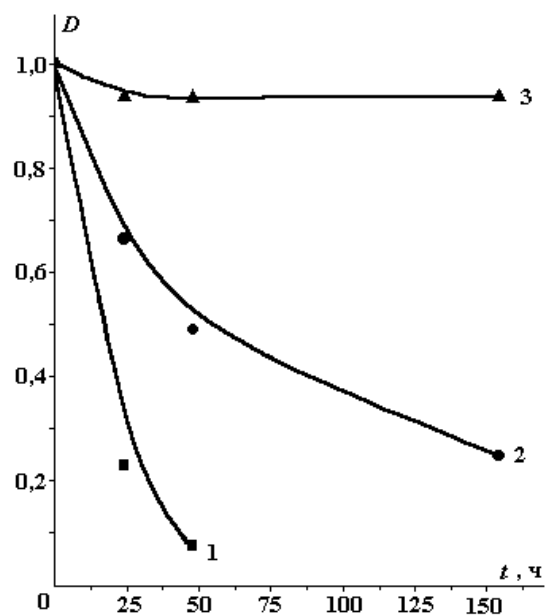


Рис. 3. Изменение оптической плотности красителя метиленового синего в растворе, предварительно активированном в тлеющем разряде.

1 – непосредственно после активации, 2 и 3 – раствор выдерживали соответственно сутки и двое суток после активации

Исследовалось также зависимость величины пост-эффекта (уменьшения концентрации красителя в растворе) от объема активированного раствора и от исходной концентрации растворенного вещества (рис. 4, 5).

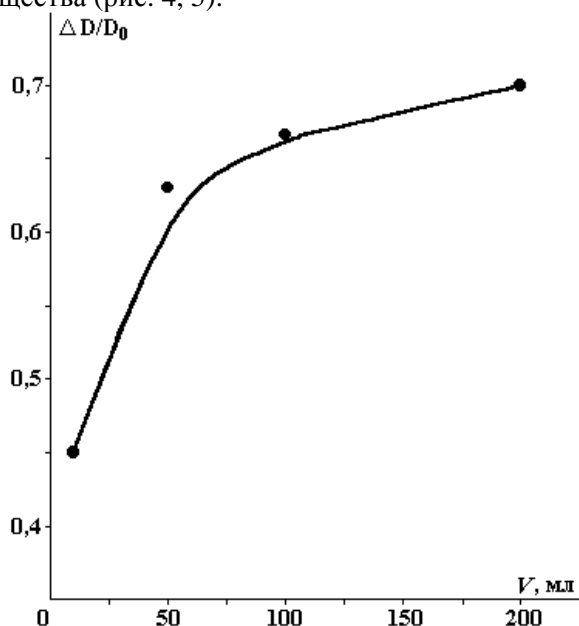


Рис. 4. Изменение оптической плотности красителя метиленового синего в растворе ($H_2O + H_2SO_4$ $6,8 \cdot 10^{-6} M$), предварительно обработанном в тлеющем разряде в зависимости от его объема. Ток разряда 40 мА, время обработки 45 мин

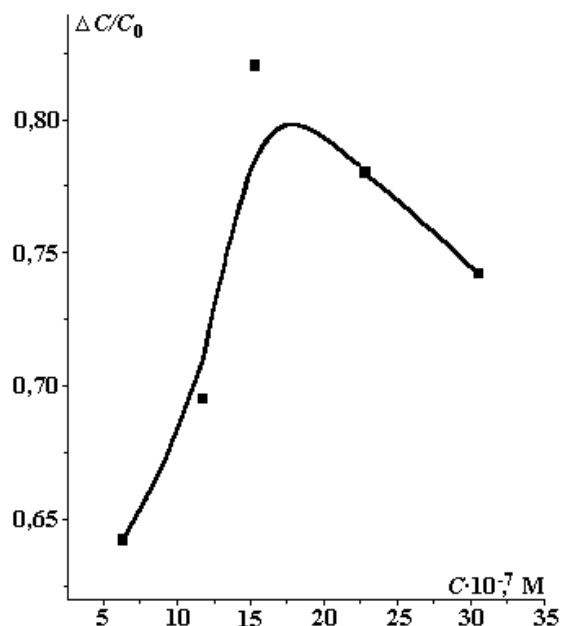


Рис. 5. Изменение оптической плотности красителя метиленового синего в растворе ($H_2O + H_2SO_4$ $6,8 \cdot 10^{-6} M$), предварительно обработанном в тлеющем разряде в зависимости от исходной концентрации красителя. Ток разряда 40 мА, время обработки 45 мин

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что характер пост-эффекта зависит от множества факторов: типа разряда, времени предварительной плазменной обработки, pH среды, свойств и концентрации растворенного вещества, отношения объемов активированного раствора и раствора добавляемого вещества, времени хранения активированного раствора.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что процессы, протекающие при непосредственном воздействии разрядов на раствор, в основном имеют место и при предварительной активации растворителя, хотя и с меньшей эффективностью. Это свидетельствует о том, что окислительно-восстановительные процессы, инициируемые действием газовых разрядов на растворы, не могут быть объяснены только взаимодействием растворенного вещества с короткоживущими первичными активными частицами, генерируемыми в растворе, или прямой активацией растворенного вещества. Вероятно, необходимо учитывать действие разряда на структурные свойства раствора, влияющие на кинетику (а возможно, и термодинамику), протекающих в растворе процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергеева И.Н., Тумова Ю.В., Максимов А.И.* Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего // *Электронная обработка материалов*. 2002. Т. 216. № 4. С. 34 – 39.
2. *Стройкова И.К., Максимов А.И.* Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов*. 2002. Т. 218. № 6. С. 43 – 50.
3. *Bark Yu. B., Barkhudarov E.M., Kozlov Yu.N. et al.* / Slipping surface discharge as a source of hard UV radiation // *Journal of Physics, D: Applied Physics*. 2000. 33. P. 859–863.
4. *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Тумов В.А.* Физико-химические и технологические проблемы исследований плазменно-растворных систем // *Сборник материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. 16–21 сентября 2002, Плес, Россия. Т. 1. С. 47 – 51.

Поступила 29.04.03

Summary

The existence of post-effects in aqueous solutions after plasma treatment by glow discharge and by diaphragm discharge at atmospheric pressure was the subject of our investigations. Organic dyes, phenol, compounds of Cr^{3+} , Mn^{7+} were under our study. It was revealed that processes taking place in solution under plasma treatment proceed while activated by discharge electrolyte being added to the starting solution. The existence of the post-effect and its magnitude were found to be in dependence of different factors, i.e. from the type of discharge, the time of activation, the time between the treatment and the use of the solution, properties and concentration of dissolved substance, pH of solution.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Вал.А. Коварский*, Б.С. Филипп**

ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ КОРМОВ ДЛЯ БРОЙЛЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКОТОКСИН ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ (ВОМИТОКСИН)

**Институт физиологии и санокреатологии АН Молдовы,
ул. Академией, 1, г. Кишинев, MD-2928, Республика Молдова*

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

Микроскопические грибы, развивающиеся на кормах, способны вырабатывать токсины, вызывающие отравление сельскохозяйственной птицы, особенно молодняка. Например, в условиях Молдовы, в связи с хранением влажного зерна пшеницы, часть его оказалась загрязненной микотоксином дезоксиниваленолом (ДОН) (вомитоксин) и непригодной для кормления. Присутствие ДОН в пищевой пшеничной муке является также реальной опасностью для здоровья человека. Разработка технологий обезвреживания кормов, содержащих ДОН, является актуальной задачей санитарии и гигиены [1].

Известен метод обработки растительного сырья на корм, включающей его измельчение и электромагнитное облучение, обеспечивающее обеззараживание микотоксинов при температуре 175–200 °С [2]. Недостатком известного способа является большая энергоемкость обработки загрязненного микотоксином корма.

Цель исследований – разработка оптимальной технологии обезвреживания загрязненных ДОН кормов для бройлеров, включающих его измельчение и электромагнитное облучение при комнатной температуре в открытой воздушной среде, совершенствование фотодинамической модели процесса обезвреживания микотоксинов.

Поставленная цель достигается тем, что взамен разрушительного воздействия высокой температуры на микотоксины, загрязняющие корм, используется активный кислород, который в момент его возникновения при оптической обработке корма разрушает микотоксины, находящиеся в возбужденном состоянии. Активный кислород образуется в достаточном количестве вследствие фотодинамической технологии обработки кормов [3, 4]. Идея метода обезвреживания связана с существованием долгоживущего триплетного возбужденного состояния молекулы ДОН, которое может быть обнаружено после оптической обработки муки методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [4]. В этом состоянии молекула кислорода (основное состояние триплет) взаимодействует с возбужденным триплетным уровнем ДОН; происходит образование активного кислорода (синглетный кислород), способного инактивировать токсические свойства молекулы ДОН.

Методика опытов

1. Фотодинамическое действие оптического излучения на молекулы ДОН

Для обнаружения возбужденного триплетного состояния молекулы ДОН использовался метод фотоиндуцированных (ФИ) сигналов ЭПР, измеряемых радиоспектрометром. Осуществлялось сканирование по частоте длин волн света видимого диапазона в районе частоты спектра возбуждения фосфоресценции ДОН ($\lambda = 425$ нм) и выявлялись ФИ сигналы ЭПР в загрязненной муке.

Для изучения этого явления использовались сухие семена пшеницы *Triticum aestivum*, загрязненные микроскопическими грибами *Fusarium* и микотоксином ДОН в концентрации 3,2 мг/кг корма. Это значительно превышает известные предельно допустимые концентрации микотоксина для сохранения здоровья животных, равные 1 мг/кг корма. После размола равные навески муки контрольного и опытного образцов помещались под облучатель ЛОС-2. Источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 1 кВт. Тонкий слой муки облучали в течении 30 мин. Температура на поверхности образцов не превышала 30°C. Использовался стандартный набор интерференционных фильтров. Мука подвергалась облучению соответственно при длинах волн $\lambda = 313, 334, 365, 405, 536$ нм. Снятие спектров ЭПР проводили на серийном радиоспектрометре S^{e/x} –2544. Внутренним стандартом служили кристаллы Mn²⁺MgO, закрепленные в резонаторе.

2. Выявление антитоксического фотодинамического эффекта обработки муки загрязненных ДОН по реакции гемолиза

ДОН относится ко второй группе сильнодействующих ядовитых веществ. Токсическая доза ЛД₅₀ ДОН для двухдневных цыплят бройлеров составляет 162,5 мг/кг корма. Окончательное суждение о токсичности корма производят по биопробе [5]. Для выявления токсичности кормов эффективна реакция гемолиза [6] с использованием критерия выживаемости куриных эмбрионов [7].

Для выявления фотодинамического влияния обработки на скорость гемолиза использовалась вышеописанная мука, загрязненная ДОН. Выбор образцов корма, технологии обработки, мощность ламп, частоты электромагнитного излучения, времени обработки и температуры аналогичны параметрам, описанным выше.

Микотоксин ДОН экстрагировали из корма смесью ацетонитрила и воды (84:16) в течение 24 часов в закрытом сосуде при комнатной температуре. Экстракт выпаривали на роторном испарителе; полученное жировое пятно растворяли в буферной среде с глицерином и использовали для анализа. Токсичность экстрактов оценивали по реакции гемолиза в основном по методике [8].

3. Выявление антитоксического фотодинамического влияния обработки муки, загрязненной ДОН, на выживаемость куриных эмбрионов

Оценку токсичности экстрактов из оптически обработанных образцов муки выполняли на семидневных куриных эмбрионах [7]. Электромагнитное облучение контрольных и загрязненных ДОН образцов пшеничной муки выполняли с использованием ксеноновой лампы мощностью 1 кВт, под фильтрами в диапазоне частот $\lambda = 330-700$ нм в течение 20 мин при комнатной температуре и открытой воздушной среде. Интенсивность воздействия на поверхности образцов составила 0,1 – 0,15 Вт·см⁻². Навески из необлученной и облученной муки, содержащие ДОН, использовали для экстракции аналогично образцам, описанным выше. Жировое пятно, содержащее микотоксин ДОН, растворяли в пропиленгликоле из расчета 1 мкг ДОН в 0,1 мл растворителя. Пропиленгликоль выбран как нейтральный растворитель, который не влияет отрицательно на развитие куриных эмбрионов. Экстракты из контрольных и опытных образцов вводили в желток эмбриона шприцем. В течение 14 дней инкубации учитывали количество погибших эмбрионов. В конце инкубации на 21-й день жизни учитывали количество вылупившихся цыплят и их качество оценивали по состоянию здоровья.

Результаты

1. При сканировании по частоте оптического возбуждения в районе $\lambda_{\text{макс}}$ флуоресценции выявлены ФИ сигналы ЭПР, свойственные молекуле ДОН в составе образцов муки. Они представляют собой слегка асимметричные сигналы с полушириной $\sim \Pi$ гаусс и q-фактором, равным 2,002. Установлено, что спектр возбуждения ФИ сигналов ЭПР, загрязненных ДОН кормов, имел максимум при $\lambda = 405 \pm 10$ нм (142,5%), то есть смещен в «синюю» сторону от $\lambda_{\text{макс}}$ флуоресценции, равной 425 нм.

Интенсивность ФИ сигнала ЭПР контрольного образца не превышала величины собственного (темнового) сигнала.

2. В результате исследования реакции гемолиза на влияние экстрактов из оптически обработанной муки, загрязненной ДОН, установлено, что по интенсивности гемолиза она существенно различается в зависимости от длины волны света (см. таблицу), использованной для оптической обработки испытуемого образца муки.

Отмечено, что оптическая обработка муки, загрязненной ДОН в диапазоне частот $\lambda = 313$ нм, резко увеличивает (566%) интенсивность гемолиза. В то же время в полосе оптической обработки муки при длинах волн 334, 365, 405, 531 нм отмечена «задержка» гемолиза, то есть отсутствие токсического действия ДОН на эритроциты. Полученный результат указывает на возможность обезвреживания ДОН при оптической обработке кормов. Известно, что ДОН имеет максимум поглощения в

УФ–области. В связи с общим действием УФ–облучения на белки, жиры, нуклеиновые кислоты и образованием свободных радикалов (СР) возможно, что ускорение гемолиза под влиянием экстрактов корма, загрязненных ДОН в оптическом диапазоне с $\lambda = 313$ нм, вызвано отрицательным влиянием СР на мембрану эритроцитов.

Спектр фотобиологического действия экстрактов оптически обработанных образцов муки пшеницы, загрязненных микотоксином ДОН на реакцию гемолиза

Длина волны (нм) для оптической обработки образца	Коэффициент оптической плотности супернатанта (D^*)	Д (в % к контролю реактивов)
313	5,291	566
334	0,968	104
365	0,909	97
405	0,920	98
536	0,942	101

Контроль реактивов	0,9345	100
Нативный образец (без обработки светом)	1,057	113

* – среднее из четырех вариантов.

3. Установлено, что между токсичностью обработанных и необработанных оптическим излучением кормов, загрязненных ДОН, и смертностью эмбрионов при введении в желток эмбриона экстрактов микотоксина, имеется связь. Так, если в группе эмбрионов, которым введено по 2 мкг нативного ДОН, погибло 60%, то введение этой же дозы токсина, предварительно оптически обработанной, было безвредно: выживаемость цыплят относительно контроля – 100% (в качестве контроля использовалась группа, где в эмбрион введен только растворитель). Таким образом, оптическая обработка муки из зерна пшеницы, загрязненных микроскопическими грибами *Fusarium* и продуктами их метаболизма митотоксинами ДОН, обезвредила токсическое действие ДОН на выживаемость эмбрионов и выход вылупившихся цыплят.

Фотодинамическая модель процесса обезвреживания ДОН в кормах, загрязненных микроскопическими грибами *Fusarium*

Молекулярная модель процесса, схема уровней энергии реализуется в схеме Яблонского для ДОН [4]. В соответствии с этой схемой процесс оценивается следующим образом. Фотовозбуждение триплетного уровня молекулы ДОН проводится при оптическом возбуждении синглетного перехода $S - S^*$ с дальнейшим безызлучательным переходом $S - T^*$ (здесь S – основное синглетное состояние; S^* – возбужденное синглетное состояние; T^* – возбужденное триплетное состояние). При взаимодействии триплетного кислорода молекулы O_2 с триплетным уровнем ДОН происходит образование активного кислорода и возникновение радикальных форм, способных разрушить молекулу ДОН. Размыкание эпоксидного кольца молекулы ДОН при $S_{12,13}$ приводит к полной потере цитотоксических свойств [1]. Наблюдаемое обезвреживание возникает после разрыва в треугольном кольце эпоксидной группы ДОН [1, 4, 8]. Такой разрыв приводит к локализации возбуждения молекулы ДОН на триплетном уровне. Возникающие после фотообработки дериваты молекулы ДОН безвредны для здоровья животных.

Метод обезвреживания кормов, загрязненных микотоксинами ДОН

Метод включает измельчение кормов и электромагнитное облучение в диапазоне длин волн, соответствующих спектру возбуждения долгоживущих ФИ сигналов ЭПР для микотоксина ДОН ($\lambda = 405 \pm 10$ нм), при интенсивности облучения $0,10 - 0,15$ Вт·см⁻² в течение 20 – 30 мин в воздушной среде при комнатной температуре. Принципиальная схема устройства для облучения кормов с целью фотодинамического воздействия на корма ранее описана и реализуется в виде установок ФОК-2, ФОК-2А, ФОК-3 [3].

В установках ФОК-3 используются лампы ДРЛ-400, спектр излучения таких ламп с фосфат-ванадиевым люминофором обеспечивает световой поток ~23 клм, мощностью 0,4 кВт с диапазоном длин волн 310 – 700 нм и максимумом $\lambda = 405$ нм, необходимых для возбуждения триплетного состояния молекул ДОН. Поэтому установки типа ФОК-3 пригодны для обезвреживания кормов, загрязненных ДОН. В этих целях для использования таких установок необходима их нормировка. Задачей

нормировки является выявление режима работы установки, обеспечивающей оптимальную величину энергии (кВт·ч/кг корма), необходимой для обезвреживания корма. В установках ФОК-3 используются 20 ламп ДРЛ-400 суммарной мощностью 8 кВт.

При скорости обработки 100 кг муки в час поглощенная энергия составляет 0,08 кВт·час/кг корма, при скорости обработки 50 кг – соответственно 0,160 кВт·час/кг, при 25 кг – 0,32 кВт·час/кг (скорость обработки корма регулируется дозатором установки).

Для обезвреживания ДОН в кормах, загрязненных микотоксинами в количестве 3,2 мг/кг корма, эффективной является скорость обработки на установках ФОК-3 50 кг муки в час.

Выбор оптимальной скорости обработки корма в установках ФОК-3, обеспечивающей биологический эффект обезвреживания ДОН, проводится различными методами, например, по реакции задержки гемолиза [6], увеличению выживаемости куриных эмбрионов при введении экстрактов из оптически обработанного загрязненного микотоксином корма в желток яйца и последующей инкубации яиц по стандартной методике [7], а также возможно использование метода клинического наблюдения за состоянием здоровья при скармливании обезвреженного корма лабораторным животным. В качестве экспресс-метода выявления эффекта оптического обезвреживания муки, загрязненной ДОН, целесообразно использование метода тушения ФИ сигналов ЭПР после оптической обработки корма на частотах $\lambda = 405 \pm 10$ нм [4].

Технология фотообработки кормов растительного происхождения, загрязненных микотоксином ДОН для бройлеров

Дефектное зерно размалывают; в муке определяют концентрацию ДОН стандартным методом [9]; муку подвергают электромагнитному воздействию по вышеописанному методу, при перемешивании, комнатной температуре и открытой воздушной среде. Обезвреженный корм смешивают с нетоксичными ингредиентами до уровня предельно допустимых санитарных норм ДОН и скармливают бройлерам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тутельян В.А., Кравченко Л.В. Микотоксины (медицинские и биологические аспекты). М., 1985.
2. Новиков А.Н., Рыбштына В.М., Ковалев И.И. и др. Рекомендации по применению в сельскохозяйственном производстве и комбикормовой промышленности технологий и средств для обезвреживания кормов УФ-излучений в комбинации с химическими средствами. ВАСХНИЛ, ЦНПТИМЭЖ. Рекомендованы и одобрены НТС Запорожской области управления сельского хозяйства. Протокол №15 от 06.12.1985. Запорожье, 1986.
3. Коварский Вал.А., Филипп Б.С. Фотодинамическая технология повышения обменной энергии кормов растительного происхождения // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 67 – 72.
4. Коварский Вал.А., Коварский В.А., Филипп Б.С. Метод фотоиндуцированных сигналов электронного парамагнитного резонанса для диагностики микотоксинов // Электронная обработка материалов. 1994. № 5. С. 65 – 67.
5. Таланов Г.А., Хмелевский Б.Н. Санитария кормов / Справочник. М., 1991.
6. Коварский Вал.А., Филипп Б.С., Саевская Л.С. и др. Метод определения токсичности кормов, загрязненных микроскопическими грибами // Изв. АН РМ. Биол. и хим. науки. 1994. № 5. С. 57 – 61.
7. Ветеринарные препараты / Справочник / Под ред. А.Д.Третьякова. М., 1988.
8. Коварский Вал.А., Филипп Б.С., Саевская Л.С. Метод оптической обработки кормов для бройлеров, содержащих микотоксин дезоксиниваленол (вомитоксин) // Изв. АН РМ. Биол. и хим. науки. 1997. № 3. С. 74 – 77.
9. Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания дезоксиниваленола (вомитоксина) в зерне и зернопродуктах. Утвержден зам. Госуд. санитарного врача СССР. 10.10.85 г., № 3940-85.

Поступила 19.06.2003

Summary

The render of micotoxine deoxynivalenol (vomitoxine) in fodders for broilers by the action on meal flour the visible light at room temperature and exposed on air prevents hemolyzis and downfall 7-days hen embryos after injection the food's extracts into yolks. The photodynamic model of process is discussed.

Е. П. Афиногенов, В. С. Комельков, А. П. Кузнецов, П. П. Малюшевский

НАПРАВЛЕННЫЕ УДАРНЫЕ ВОЛНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЗРЫВОВ. Часть II (ТРИШОКЕР – ГЕНЕРАТОР СХОДЯЩИХСЯ УДАРНЫХ ВОЛН)

*ЭНИН им. Кржижановского, г. Москва,
Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Продолжает оставаться высоким интерес к исследованию принципиально новых способов получения сверхвысоких давлений. Развивается новое направление в науке – физика высоких плотностей энергии, предметом которой является использование ударных волн для создания вещества высокой плотности и способов увеличения параметров ударных волн. Один из таких способов – организация взаимодействия сходящихся ударных волн.

Ранее нами показано [1–3], что коаксиально-цилиндрические и коаксиально-конические плазменные ускорители, снабженные волноводами, генерируют и формируют интенсивные плоские ударные волны, весьма удобные для создания двух- и трех- ударно-волновых сходящихся фронтов.

Были созданы технологические установки, использующие такие ИПУ для интенсификации основного технологического процесса. К таким установкам относится МЭГД-1, предназначенная для диспергирования буровых и высокостойких тиксотропных тампонажных растворов. Высокое качество растворов, приготавливаемых ею, обеспечивается использованием во второй ступени обработки ИПУ, создающих при каждом разряде двухударные системы сходящихся ударных волн. Разрядная камера этой ступени представляет собой два ИПУ коаксиально-конической геометрии, внешний электрод-труба которых образует корпус разрядного отсека. ИПУ установлены так, что между их продольными осями образуется угол 110° , а за торцевыми срезами создается V-образная полость генератора сходящихся ударных волн [4]. Пульпа после первой ступени электроразрядной обработки попадает в камеры второй ступени через кольцевые коллекторы каждого ИПУ и, проходя через каналы разрядных отсеков, генератор сходящихся ударных волн и жесткую решетку-гидродинамический излучатель ультразвуковых колебаний, ее твердая составляющая подвергается сверхтонкому измельчению, и растворы приобретают высокие заданные технологические характеристики.

Однако еще более интересные (и даже уникальные) возможности открываются при использовании трехударных волновых конфигураций.

Известно, что теоретически в момент схлопывания сходящихся ударноволновых фронтов давления, скорость и температура на фронте стремятся к бесконечности. Однако на практике это недостижимо, так как ряд явлений сильно изменяет основные характеристики движения жидкости и играет важную роль вблизи области кумуляции, ограничивая ее. Одним из таких ограничений кумуляции является отклонение от симметрии, то есть неустойчивость сходящейся ударной волны. В этом случае нарушается одновременность прихода волн к центру, что и приводит к разрушению кумуляции.

Направленные плоские ударные волны, полученные с помощью ИПУ в жидкости в трехволновой конфигурации, оказались устойчивыми и сравнительно просто синхронизируемыми. Эти особенности были положены в основу созданных тришокеров – электроразрядных генераторов сходящихся ударных волн, два варианта конструкций которых показаны на рис. 1.

Первый вариант (см. рис.1,а) представляет строенный блок плазменных ускорителей типа “рельсотрон”, установленных в диэлектрическом общем корпусе под углом 120° друг к другу и выходящих в акустические каналы длиной 40 мм при длине ускорительной зоны рельсотрона 60 мм. Акус-

стические каналы замыкаются на зону взаимодействия сходящихся ударных волн призматической формы, незамкнутой ударными волнами с торцев. С этих торцев в зону взаимодействия удобно вводить датчики для измерения параметров ударных волн или объекты обработки сходящимися ударными волнами.



a



б

Рис. 1. Лабораторные тришокеры: на основе рельсотронов (а), и коаксиально-цилиндрических плазменных ускорителей (б)

Тришокер на основе рельсотрона позволил получить ранее не наблюдавшееся явление – результат взаимодействия сходящихся ударных волн в воде, выражающееся в аномальных характеристиках излучаемого из зоны взаимодействия акустического импульса и в его расщеплении [5]. Характерная особенность акустического импульса тришокера – высокая амплитуда давления и отсутствие вторичной волны давления, сопровождающей обычные электрические взрывы, и исключительно малая длительность. Такой моноимпульс тришокера является сплошным широкополосным, что позво-

ляет предложить использование системы тришокеров для управления частотной характеристикой генерируемых электровзрывных акустических сигналов. Кроме того, появляется возможность осуществлять эффективную фокусировку ударных волн: в случае периодических ударных волн во всех точках пространства за пределами фокального пятна элементарные волны, приходящие в данную точку от разных частей первичного волнового фронта, гасят друг друга; в случае же однополярной импульсной волны гашения элементарных волн не происходит.

При определенных условиях генерируемый тришоками акустический импульс расщепляется на два: "быстрый" и "медленный", следующие друг за другом с интервалом порядка 100 мкс. При этом амплитуда "быстрого" импульса убывает с расстоянием едва заметно, тогда как амплитуда "медленного" импульса взаимодействия быстро уменьшается (в 3,5 раза на расстоянии 2 м по сравнению с расстоянием 1 м от центра взаимодействия тришоков). Возможно, что природа этого явления – во взаимном отражении ударных волн (на оси тришока), приводящем в узкой области к фазовому переходу или быстрому кавитационному разрыву, генерирующему дополнительную ("медленную") ударную волну. Дополнительная волна несколько размыта в соответствии с конечностью скорости генезиса фазового перехода и, естественно, затухает быстрее.

Второй вариант (см. рис. 1,б) представляет встроенный блок плазменных ускорителей коаксиального типа, установленных в прочном стальном корпусе под углом 120° в плане друг к другу и под углом 110° к вертикальной продольной оси жесткого акустического канала, продолжающего зону взаимодействия сходящихся ударных волн. Датчики измерения параметров ударных волн помещаются в зону взаимодействия через торец акустического канала, который в свою очередь снабжен рядом радиальных датчиков, установленных по длине прочного корпуса в акустическом канале. Объекты обработки в зону взаимодействия также могут помещаться через торец акустического канала.

Это уникальная установка, вероятно, является первой установкой, которая позволяет получать регулируемые устойчивые плоские сходящиеся ударные волны и сходящиеся высокоскоростные струи жидкости.

На рис. 2 представлены керны различных горных пород, разрушенные в тришокере на характерные мерные куски достаточно строго периодичными поперечными раскольными трещинами в образцах из различных по прочности и структуре природных материалов. Очевидно, в волноводе, продолжающем зону взаимодействия трех ударных волн, устанавливалось сильное импульсное поле давлений-разрежений, что и приводит к разрушениям образцов регулярного вида.



Рис. 2. Керны из различных горных пород, разрушенные в тришокере

Предложенные простые конфигурации тришокеров – электроразрядных генераторов сходящихся ударных волн выполняют функции электровзрывных средств преобразования энергии, позволяющих в 6–9 раз увеличить интенсивность ударных волн по сравнению с уровнем давления первичных, получить уникальное средство возбуждения экстремальных параметров среды, существенно расширить технологические возможности электрического взрыва как инструмента воздействия на вещество.

Факт кумуляции для подобных сходящихся ударных волн доказан Л.Д. Ландау и К.П. Станюкович [6]. Сходящаяся в точку волна не обязательно должна быть сферической, а фокусировка может быть и более сложной [7].

В нашем случае – волновая конфигурация в форме трехгранника, в вершинах и ребрах которого могут возникать волны Маха (тришоки) с большим давлением. Разрастаясь, они смыкаются между собой и образуют уже шестигранник, который порождает новые тришоки и так далее, давление на фронте которых непрерывно нарастает при схождении к продольной оси. Теоретически перед фокусировкой интенсивность волн неограниченно растет, хотя различного рода неустойчивости, наличие вязкости и теплопроводности практически ограничивают этот рост так же, как и отклонение от симметрии.

Генерация мощных ударных волн в зоне взаимодействия сходящихся ударных волн позволит развить исследования нелинейных свойств вещества (и особенно мгновенных нелинейностей), физику изменения свойств среды (структуры и фазы, упрочнения-разрушения и т.д.), нелинейную акустику. Изменение характеристик распространяющегося импульса сходящейся ударной волны может позволить получать эффективные показатели адиабаты жидкостей, инициировать новые химические реакции. Через зону взаимодействия ударных волн в тришокерах обрабатываемые материалы могут проходить непрерывно, что позволяет предложить тришокеры в качестве весьма удобного ударно-волнового технологического реактора.

Из изложенного ясно, что создание электровзрывных генераторов сходящихся ударных волн – тришокеров нельзя рассматривать как простую инженерную задачу, связанную с созданием устройств на основе известных принципов. Проблема тришокеров требует исследования большого числа принципиальных проблемных вопросов электро-, плазмо-, гидродинамики и воплощения найденных закономерностей в адекватных конструкциях. Есть основания считать, что создание тришокеров окажет значительное влияние на дальнейшее развитие физики и техники электрического взрыва, а также разрядно-импульсной технологии в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немировский А.З., Малюшевский П.П., Голубенко Ю.Г. К выбору эффективного режима плазменного ускорителя в конденсированных средах // Журнал технической физики. 1978. Т. 48. Вып. 9. С. 1871–1876.
2. Малюшевский П.П., Пастухов В.Н., Стрельцов В.А. Плазменный ускоритель в конденсированной среде // Известия СО АН СССР. Серия технических наук. 1982. № 8. Вып. 2. С. 63–70.
3. Афиногенов Е.П., Комельков В.С., Малюшевский П.П. Генерация направленных ударных волн сильноточными импульсными разрядами в жидкости // Электричество. 1992. 12. С. 40–45.
4. Гаврилов Г.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П., Рябинин А.Г. Разрядно-импульсная технология обработки минеральных сред. Киев, 1979.
5. Малюшевский П.П., Петюр Л.Г., Катаев Н.М. Некоторые аномальные характеристики акустического импульса, излучаемого из области взаимодействия трех сходящихся ударных волн // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 40–42.
6. Ландау Л.Д., Станюкович К.П. Об изучении детонации конденсированных ВВ // ДАН СССР. 1945. Т. 46. № 9. С. 399–402.
7. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е. Явления неограниченной кумуляции. М., 1988.

Поступила 11.11.02

Summary

The new electroexplosive means of transformation (conversion) of energy operating a principle of interplay of two and three shockwaves ("trishocker") in a condensed medium are described. Some experimental data about parameters of power pulse devices constructed on a principle of interplay of three concurrent shockwaves in a liquid are resulted.

О. Н. Сизоненко, О. В. Хвощан

К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРИТОКА НЕФТИ В СВАЖИНЫ

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

Для увеличения нефтеотдачи пласта применяют искусственное воздействие на породы призабойной зоны. Проницаемость пород призабойной зоны улучшают искусственным увеличением числа и размера дренажных каналов, увеличением трещиноватости пород, а также удалением смол и парафина, осевших на стенках поровых каналов. Известно много способов воздействия на призабойную зону скважин (ПЗС), но как традиционным, так и новым методам присущи общие недостатки. С одной стороны, не достигается 100%-ного извлечения нефти, а с другой – их применение приводит к необратимым эффектам последствия, исключая дальнейшее доизвлечение оставшейся нефти другими, более перспективными методами, которые могут появиться в будущем. При этом возможно нарушение экологического равновесия, связанного с вводом в пласт воды, газов и химических реагентов.

По мере выработки нефтяных пластов и ужесточения экологических требований к разработке недр возрастает роль “бездефектных” (с точки зрения ущерба естественному состоянию пласта) методов воздействия. В настоящее время известен только один комплекс этих методов – воздействие физическими полями.

Также необходимо отметить, что поиски новых методов воздействия обусловлены необходимостью разработки метода одновременного воздействия как на физико-механические свойства коллектора, так и на реологические, поверхностные, капиллярные и другие характеристики пластовых жидкостей, а также возможностью регулировать процесс воздействия.

Одним из электрофизических методов воздействия на ПЗС является электроразрядный, который относится к импульсным методам, так как заключается в создании импульсов давления в пласте путем импульсного высоковольтного пробоя скважинной жидкости, представляющего собой электрический взрыв, сопровождающийся выделением большого количества энергии в малом объеме канала разряда [1]. Электроразрядная технология обработки ПЗС прошла опробование в различных геолого-технологических условиях Украины, России, Казахстана и Китая. Сущность технологии заключается в том, что в скважине, заполненной жидкостью, реализуя высоковольтный разряд, возбуждают циклические волны сжатия, пульсирующую парогазовую полость и акустические волны сжатия.

Реально наблюдаемые эффекты от электроразрядной обработки продуктивных пластов объясняются нами со следующих позиций.

Волны сжатия, которые возбуждаются при высоковольтном импульсном разряде в жидкости, заполняющей скважину, разрушают отложения в зоне перфорационных отверстий и циклически нагружают пористую насыщенную среду. Многократно отражаясь, они трансформируются в волны напряжения – растяжения, создают условия для развития сети трещин и микротрещин при соблюдении критериев разрушения, где окружные и радиальные напряжения превышают предел прочности среды на растяжение. Кроме того, электрический разряд является источником интенсивной деформации в породах, которая, в свою очередь является концентратором точечных и линейных дефектов.

Под действием импульса давления скважинная жидкость со скоростью около 150 м/с проникает в перфорационные отверстия и создает в породе расклинивающее действие, способствующее

образованию в прискважинной зоне тонких трещин, которые в силу необратимости деформации горных пород полностью не смыкаются [2].

В то же время высоковольтный электрический разряд в жидкости является источником импульсного возбуждения упругих волн в породе коллектора. Упругие волны оказывают влияние на фильтрацию жидкости, так как могут разрушить пространственную структуру жидкости, в том числе в пределах поверхностных слоев, примыкающих к стенкам поровых каналов, тем самым дезактивируя поровую поверхность и увеличивая скорость фильтрации [3]. Возникновение под действием внешней нагрузки сдвиговых напряжений при достижении некоторого предельного значения может привести к разрушению структуры поверхностного слоя, превращая его в ньютоновскую жидкость с вязкостью, равной ее вязкости в объеме. При этом характер течения жидкости в поровых каналах становится ближе к пуазелеву при одновременном увеличении эффективного сечения.

Необходимо учитывать и другое представление о взаимодействии любых возмущений, в частности, волн давления от электроразряда с насыщенной пористой средой. Известно, что любые возмущения по объему свободного флюида распространяются соответственно пьезопроводности пластовой системы. Одновременно с распространением возмущений по свободному объему на поверхности поглощенного комплекса диффузионной области формируется подобно электроосмотическим поднятиям и погружениям гравитационно-капиллярная волна, в n раз меньшая по длине [4]. Скорость распространения этих волн дозвуковая. Гравитационно-капиллярная волна поглощенного комплекса перекрывает часть живого сечения фильтрационного канала. Очевидно, влияние гравитационно-капиллярной волны будет в большей мере препятствовать течению жидкости в фильтрационных каналах меньшего диаметра в системах, где объем поглощенного комплекса и вязкость поглощенного флюида больше, то есть в низкопроницаемых нефтенасыщенных коллекторах.

Если рассматриваемые выше электроосмотические поднятия и погружения формируются в поре и межпоровом переходе канала переменного сечения и остаются на месте, то гравитационно-капиллярные волны движутся, но скорость их перемещения низкая. Как и всякие волны при своем перемещении они интерферируют. При наложении гравитационно-капиллярных волн формируется так называемая «стоячая волна» [4].

Гребни гравитационно-капиллярных волн будут либо срезаны волнами давления электроразряда, либо волны давления позволят преодолеть сопротивление, в том числе и сопротивление «стоячей волны», если она сформировалась, что обеспечит беспрепятственную фильтрацию флюида.

Таким образом, теоретические предпосылки объяснения физического механизма влияния электроразрядного воздействия на увеличение притока нефти в скважину показывают существенную зависимость эффективности процесса от физико-механических характеристик пород – коллекторов, реологических свойств жидкости, насыщающей коллектор, пластового и геостатического давлений.

Экспериментальной проверкой высказанной гипотезы установлено, что в цементированных монолитных коллекторах с малой начальной проницаемостью основным фактором улучшения фильтрационной способности является образование трещин за счет высоких сдвиговых напряжений при распространении волн сжатия [5]. Однако с увеличением проницаемости эффективность трещинообразования снижается, и превалирующую роль начинает играть изменение структуры нефти. Наиболее вероятно, что структура нефти будет разрушаться прежде всего по каналам наибольшей проницаемости, вдоль образующих которых будет создана более разветвленная, по сравнению с трещинами, и хорошо развитая фильтрационная поверхность.

Поскольку электроразрядная технология используется в остановленных на подземный или капитальный ремонт скважинах, обязательным условием является заполнение скважины жидкостью глушения до устья. Поэтому особое значение в электроразрядной технологии имеет жидкость глушения, так как эта жидкость является рабочей средой, в которой должен быть циклически реализован высоковольтный разряд. Скважина может быть заглушена минерализованной водой, к чему довольно часто прибегают нефтяники из-за простоты, однако проникновение в призабойную зону пласта больших объемов соленого раствора, твердых частиц и водных фильтратов, блокирующих ее, снижает фазовую проницаемость для нефти. В результате этого увеличиваются сроки освоения и ввода скважин на рабочий режим, снижаются дебиты в послеремонтный период эксплуатации, что обуславливает существенные недоборы в добыче нефти [6].

Нежелательно использовать минерализованную воду и в качестве рабочей среды при электроразряде. Нами установлено, что с увеличением электропроводности воды в диапазоне от $\sigma = 1,7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ до $9,3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (характерных для условий скважин) амплитуда импульсных давлений существенно снижается, что приводит к потере эффективности при обработке призабойной зоны [7].

В последнее время для глушения скважин в основном стали использовать жидкости на углеводородной основе, которые исключают негативное воздействие на продуктивный пласт [8]. Выполненные нами исследования формирования и развития высоковольтного разряда в водонефтяных эмульсиях при высоких гидростатических давлениях, характерных для нефтяных скважин, позволили установить, что использование в качестве жидкости глушения водонефтяной эмульсии обводненностью до 50% способствует повышению эффективности электроразрядного воздействия на ПЗС [9]. Эффективность воздействия повышается за счет увеличения амплитуды волны сжатия в результате снижения предпробивных энергозатрат по сравнению с водными электролитами любой (от водопроводной воды с $\sigma = 0,066 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ до $9,3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, возможной в условиях скважин) электрической проводимости.

Поскольку увеличение притока нефти в скважину в основном зависит от фильтрационных характеристик пород-коллекторов в ПЗС, для подтверждения высказанных нами гипотез о физическом механизме электроразрядного воздействия нами проведены исследования зависимости проницаемости и пористости пород-коллекторов от амплитуды волн сжатия и времени воздействия в водонефтяной эмульсии различных гидростатических давлениях.

Работа выполнялась на экспериментальном стенде, моделирующем условия в скважинах, позволяя реализовывать различные сочетания геостатического, пластового и гидростатического давлений.

Энергетическая часть стенда включает в себя пульт управления и генератор импульсных токов, технологическая часть – камеру высокого давления со встроенным в ее корпус (перпендикулярно оси симметрии) кернодержателем, в котором создается всесторонний обжим керна. Внутрь камеры введена электродная система, предназначенная для передачи энергии емкостного накопителя в рабочую среду и формирующая разряд. Стенд снабжен гидросистемой, включающей в себя установку УИПК, которая позволяет осуществлять фильтрацию жидкости через керн с постоянным расходом независимо от работы электроразрядного источника.

В качестве рабочей жидкости использовалась устойчивая водонефтяная эмульсия на основе нефти Павловского месторождения, обводненность которой составляла $O = 32\%$. Такая обводненность водонефтяной эмульсии является оптимальной с точки зрения механического действия разряда и стабильности пробы [9]. Плотность дисперсной фазы (воды) составляла $\rho_v = 1005 \text{ кг/м}^3$, удельная электрическая проводимость $\sigma = 1,7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Плотность дисперсионной среды (нефти) $\rho_n = 991 \text{ кг/м}^3$, кинематическая вязкость при температуре $t = 40^\circ\text{C}$ составляла $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Исследования проведены на кернах осадочных горных пород – песчаниках и карбонатах, вырезанных перпендикулярно оси из скважинных кернов (прямых круговых цилиндров). Перед проведением исследований все керны экстрагировались в экстракторе ЭК-100 по стандартной методике. Определялась их пористость и проницаемость, затем они насыщались нефтью, высушивались при $t = 70^\circ\text{C}$ до постоянного веса и определялись пористость и проницаемость “загрязненного” керна.

Для исследований отобраны керны песчаников и карбонатов с одинаковой начальной пористостью $m \cong 5\%$ и проницаемостью $k \cong 3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$, после загрязнения пористость снизилась до $\sim 2\%$, а проницаемость – до $\sim 0,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$.

Соотношение геостатического (горного) $P_{гс}$ и пластового P_n (гидростатическое $P_r = P_n$) давлений при исследованиях составляют 2:1, что соответствует распространенным натурным условиям [10], эффективное (дифференциальное) давление $(P_{гс} - P_n)$ составляло $P_{эф} = 20 \text{ МПа}$, давление бокового распора (осевой прижим) устанавливали $0,75P_{гс}$.

Гидростатическое давление в камере (P_r) изменялось от 10 до 30 МПа. Фильтрация жидкости осуществлялась через керн в камеру до стабилизации потока, о чем свидетельствовал установившийся перепад давления на керне, а затем на электроды подавалось напряжение и производилась электроразрядная обработка керна с частотой посылки импульсов $f = 0,2 \text{ Гц}$. По преобразователю измерительному разности давлений на керне фиксировался момент, когда перепад давления изменялся, и обработка продолжалась до момента стабилизации перепада давления.

Исходные параметры разрядного контура подбирались так, чтобы варьировать амплитуду импульса (избыточное давление на керн) в диапазоне $\Delta P_m = (14,0 - 28,0) \text{ МПа}$. Такой диапазон параметров обоснован тем, что нижний уровень амплитуды импульса можно создать реально существующим устройством типа “Скиф” [11], а верхний диапазон моделирует возможности устройств будущего поколения.

Как следует из представленной зависимости (рис.1) динамики изменения проницаемости $\kappa_{п}/\kappa$ (κ – проницаемость загрязненного зерна; $\kappa_{п}$ – проницаемость зерна после электроразрядной обработки) при избыточном давлении на зерно $\Delta P_m = 16$ МПа ($P_r = 20$ МПа), проницаемость песчаников изменяется примерно в два раза выше, чем у карбонатов. Увеличение гидростатического давления с $P_r = 10$ до 30 МПа снижает эффект увеличения проницаемости песчаников на ~ 25%, карбонатов – на ~ 30%, подтверждая нашу гипотезу о преобладающем действии волн сжатия, создающих и развивающих радиальные и цилиндрические трещины, в изменении фильтрационных характеристик. Так, если амплитуда волн сжатия с увеличением гидростатического давления снижается, то снижается и эффективность воздействия.

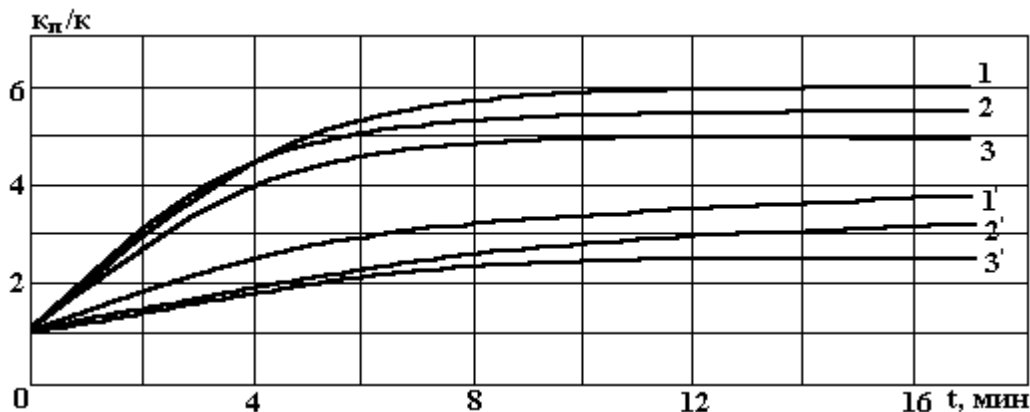


Рис. 1. Динамика изменения проницаемости песчаников (1–3) и карбонатов (1'–3').
 P_r : 10 МПа, $\Delta P_m = 18$ МПа (1, 1'), 20 МПа, $\Delta P_m = 16$ МПа (2, 2'), 30 МПа, $\Delta P_m = 14$ МПа (3, 3')

Величина амплитуды импульса сжатия в водонефтяной эмульсии влияет на изменение проницаемости зернов значительно больше (рис. 2), чем в среде водных электролитов с $\sigma = 0,066 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (водопродовная вода). Если увеличение в два раза амплитуды импульсного давления приводит к росту проницаемости песчаников и ~ в два раза карбонатов, то в среде водонефтяной эмульсии ~ в три раза. Изменение проницаемости песчаников выше, чем карбонатов, на ~ 25% в любой среде.

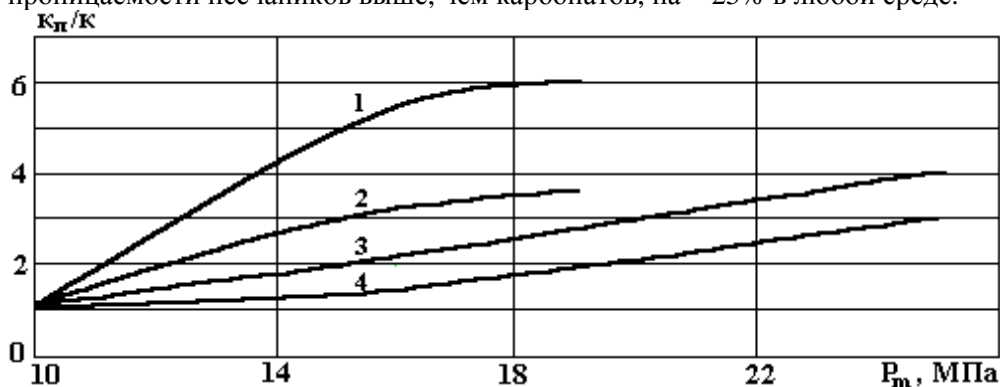


Рис. 2. Зависимость изменения проницаемости от избыточного давления на зерно при $P_r = 20$ МПа. 1 – песчаники в среде ВНЭ; 2 – карбонаты в среде ВНЭ; 3 – песчаники в водопроводной воде с $\sigma = 0,066 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; 4 – карбонаты в водопроводной воде с $\sigma = 0,066 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$

Применение в качестве рабочей среды водонефтяной эмульсии позволяет меньшей амплитудой импульса сжатия (избыточное давление $\Delta P_m = 16$ МПа) произвести большее (на ~ 20%) изменение проницаемости и для песчаников, и для карбонатов (рис.3) по сравнению с водой (при $\Delta P_m = 25$ МПа).

На наш взгляд, более существенные изменения в улучшении фильтрационных характеристик песчаников и карбонатов при использовании в качестве рабочей среды водонефтяной эмульсии по сравнению с водным электролитом обусловлено не только лучшим механическим действием разряда, но и воздействием самого разряда на углеводородную среду.

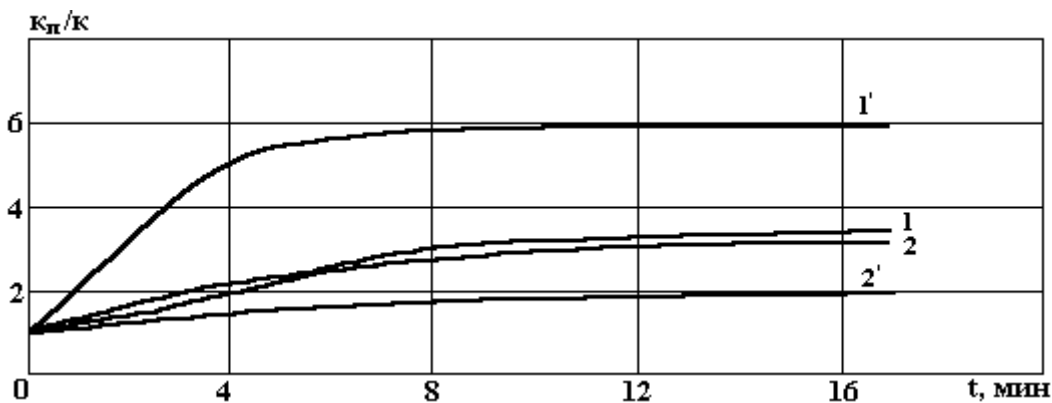


Рис. 3. Динамика изменения проницаемости песчаников (1, 2) и карбонатов (1', 2') при $P_g = 20$ МПа. 1, 1' – ВНЭ; 2, 2' – вода

При высоковольтном пробое водонефтяной эмульсии отмечается активное газовыделение за счет разложения нефтяной фазы [12]. Известно [13], что дегазация скважинной жидкости наряду с кавитацией влияет на фазовую и абсолютную проницаемость пласта, ускоряет фазовые переходы, влияет на диффузию и тому подобное.

В работах [13, 14] доказано, что при давлениях выше давления насыщения в газожидкостных системах наличие газа приводит к аномальному увеличению расходной характеристики пористой среды, а при вытеснении углеводородной жидкости они обладают лучшей по сравнению с обычной водой вытесняющей способностью.

Поэтому считаем, что эти вопросы, связанные как с разложением углеводородной среды рядом, так и с механизмом воздействия (долей вклада от дегазации жидкости) при использовании в качестве рабочей среды в скважине при электроразрядной обработке призабойной зоны водонефтяной эмульсии, требуют тщательного изучения.

Зависимость изменения пористости песчаников и карбонатов, представленная на рис. 4, показывает, что пористость увеличивается почти в два раза. При этом увеличение гидростатического давления с $P_r = 10$ МПа до 30 МПа приводит к снижению эффекта увеличения пористости у песчаников на ~ 30%, карбонатов – на ~ 20% аналогично изменению проницаемости (см. рис. 1).

Результаты экспериментальных исследований позволяют прогнозировать возможность управления при электроразрядном воздействии на ПЗС изменением фильтрационных характеристик пород – коллекторов в зависимости от их начальных характеристик и свойств жидкости глушения.

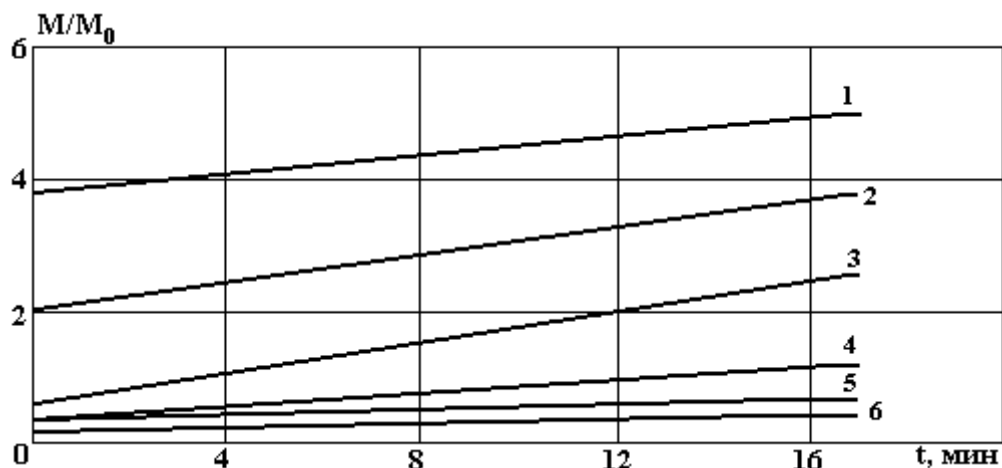


Рис. 4. Динамика изменения пористости кернов при различных гидростатических давлениях. 1 – 3 – песчаники; 4–6 – карбонаты. P_g , МПа: 30 (1, 6), 20 (2; 4), 10 (3, 5)

Таким образом, на основании теоретических предпосылок и экспериментальной проверки высказанных гипотез можно сделать вывод о принципиальной возможности влияния электроразрядного воздействия одновременно на физико-механические свойства коллектора и на основные параметры жидкостей, заполняющих поры нефтяного коллектора, а также о возможности регулирования процесса воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Максутов Р.А., Сизоненко О.Н., Малюшевский П.П. и др.* Использование электровзрывного воздействия на призабойную зону скважины // Нефтяное хозяйство. 1985. № 1. С. 34 – 35.
2. *Сизоненко О.Н., Швец И.С.* Особенности электроразрядной технологии интенсификации фильтрационных процессов в нефтяных скважинах // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей. Санкт-Петербург, 1998. С. 137 – 139.
3. *Симкин Э.М., Лопухов Г.П.* Виброволновые и вибросейсмические методы воздействия на нефтяные пласты (обзор). М., 1989.
4. *Секерж-Зенькович Я.И.* К теории установившихся капиллярно-гравитационных волн конечной амплитуды // ДАН СССР. 1956. Т. 109. № 5. С. 913 – 915.
5. *Сизоненко О.Н., Любимов А.Д., Денисюк О.Н.* Исследование влияния профиля волны сжатия электроразряда на изменение пористости и проницаемости осадочных пород // Физика и техника высоких давлений. 1997. № 1. С.107 – 111.
6. *Ахмадиев Г.М., Орлов Г.А., Герман Б.А.* Влияние задавочных жидкостей на освоение и работу скважин в послеремонтный период // Нефтепромысловое дело Н.Т.С. 1981. № 9. С. 39 – 42.
7. *Сизоненко О.Н., Ляпис Д.Н., Буряк В.Н., Банько В.Н.* О возможностях электрического пробоя жидкости в прискважинной зоне // Физика импульсных разрядов в конденсированных средах. Киев, 1991. С. 22 – 24.
8. *Орлов Г.А., Мусабилов М.Х., Сулейманов Я.И.* Технология глушения скважин с использованием обратной эмульсии и минерализованной воды // Нефтяное хозяйство. 1992. № 8. С. 43 – 44.
9. *Сизоненко О.Н., Любимов А.Д., Денисюк О.Н.* Влияние обводненности водонефтяной эмульсии на эффективность электрического разряда // Нефтяное хозяйство. 1996. № 4. С. 51 – 52.
10. *Григорян Г.Г.* Вскрытие нефтегазовых пластов стреляющими перфораторами. М., 1982.
11. *Сизоненко О.Н., Швец И.С., Кучернюк А.В.* Применение электроразрядного воздействия для обработки добывающих и нагнетательных скважин // Нефтяное хозяйство. 2000. № 12. С. 133 – 135.
12. *Печуро Н.С., Старостин В.К.* Совместное разложение легких и тяжелых углеводородов в высоковольтных электрических разрядах // Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. М., 1966. С. 93 – 101.
13. *Вахитов Г.Г., Симкин Э.М.* Использование физических полей для извлечения нефти из пластов. М., 1973.

Поступила 23.12.02

Summary

The process management principles are considered and the analysis of possibilities of oil inflow into hole-bottom zone under high-voltage electric discharge in liquid is carried out. The hypothesis about the mechanism of the electric discharge influence on the well filtration processes intensification is formulated. The principled possibility to influence on physical and mechanical collector properties, basic liquid filling parameters and to regulate the influence process is showed.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СПЕКТРЫ ГАШЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В СИЛЬНОКОМПЕНСИРОВАННОМ КРЕМНИИ

*Ташкентский государственный технический университет им. А.Р. Беруни,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

В спектральной зависимости фотопроводимости, при одновременном освещении монохроматическим и интегральным светом, для образцов Si<В,Мn> со степенью компенсации $K \geq 0,9$, начиная с энергии монохроматического света $h\nu = 0,42$ эВ наблюдается резкое уменьшение фототока, то есть инфракрасное гашение фотопроводимости (ИКГ ФП). Максимальное гашение имеет место при $h\nu = 0,62$ эВ, при этом фототок уменьшается на 4 – 5 порядка. Это свидетельствует о том, что ответственным центром за гашение ФП является марганец в междоузельном состоянии Mn^{++} с электронной конфигурацией $3d^5 4s^0$ и уровнем $E_c - 0,5$ эВ, полученном в результате компенсации мелкими акцепторами бора.

Авторы [1, 2] объясняют ИКГ ФП следующим образом. При низкой температуре большинство уровней марганца оказываются дважды ионизированными, а все уровни рекомбинации N_r и бора N_b заняты электронами. При освещении таких образцов светом с $h\nu \geq 0,62$ эВ или собственным электроны попадают на уровни марганца прямо или через зону проводимости, а дырки собираются в максимумах валентной зоны и частично захватываются на уровни N_r и N_b . Так как $N_r < N_{Mn}$, а уровни прилипания N_b достаточно мелкие, то при $T \geq 77$ К в максимумах валентной зоны собирается много дырок, и квазиуровень Ферми F_h приближается к уровню протекания E_h ; между локализованными дырками и дырками, участвующими в проводимости, устанавливается динамическое равновесие при данной температуре, что определяет величину ФП, которая имеет активационный характер.

ИКГ ФП происходит из-за перехода электрона с уровня марганца в зону проводимости и дальнейшего его захвата на уровень рекомбинации N_r , который затем захватывает дырку.

Исследования тензoeffекта в сильнокомпенсированном Si<В,Мn> в состоянии ИК гашения фотопроводимости позволяют определить характер изменения и барический коэффициент смещения глубокого уровня марганца.

Данная работа посвящена изучению влияния одноосно упругого сжатия на спектры ИКГ ФП сильнокомпенсированного Si<В,Мn>. В качестве исходного материала использован промышленный кремний марки КДБ–10 с удельным сопротивлением 10 Ом·см, p -типа проводимости, в который марганец вводился диффузионным путем из газовой фазы в интервале температур 1000 – 1150°С. Получена партия образцов Si<В,Мn> с удельными сопротивлениями $10^2 - 10^5$ Ом·см p и n -типа проводимости.

Для исследований выбраны сильнокомпенсированные образцы Si<В,Мn> с одинаковыми удельными сопротивлениями и концентрациями марганца, имеющие форму параллелепипеда размерами $4 \times 1 \times 1$ мм с кристаллографическими направлениями [111], [110] и [100] вдоль большого ребра. Направления сжатия X и тока I были параллельны большому ребру, то есть выполнялись условия сжатия $\{I \parallel X \parallel [111]\}$, $\{I \parallel X \parallel [110]\}$ и $\{I \parallel X \parallel [100]\}$.

Результаты исследования при условии сжатия $\{I \parallel X \parallel [100]\}$ приведены на рис. 1. До начала гашения по мере роста величины сжатия фототок линейно возрастает, что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны кремния. На участке гашения с ростом сжатия спектры ИКГ ФП смещаются в сторону больших длин волн (кривые 2, 3).

Смещение начала гашения фототока в сторону больших длин волн свидетельствует об уменьшении энергии ионизации глубоких уровней марганца.

Аналогичные исследования при условиях сжатия $\{I \parallel X \parallel [110]\}$ и $\{I \parallel X \parallel [111]\}$ дали качественно одинаковую картину, но количественно выразились слабо (рис. 2).

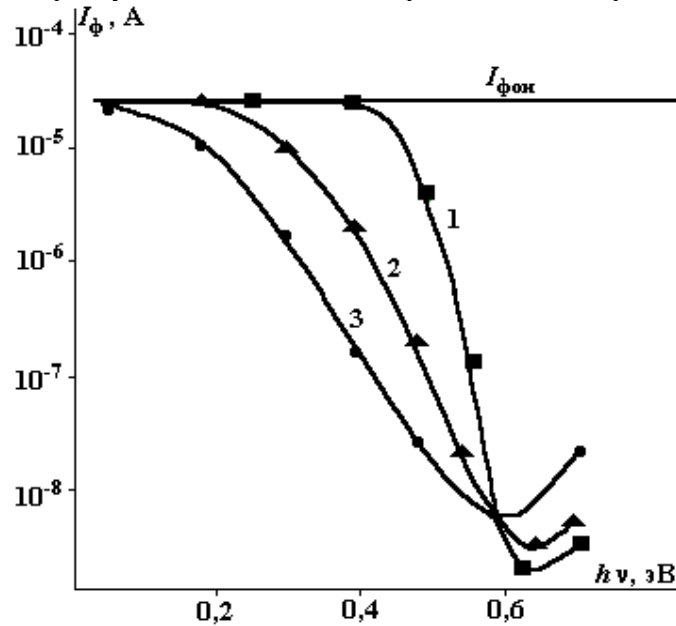


Рис.1. Ифракрасное гашение фотопроводимости при одноосно-упругом сжатии в $Si\langle B,Mn \rangle$ при условии $J//X// [100]$. X , Па:
 1 – 10^5 ; 2 – $4 \cdot 10^8$; 3 – $8 \cdot 10^8$

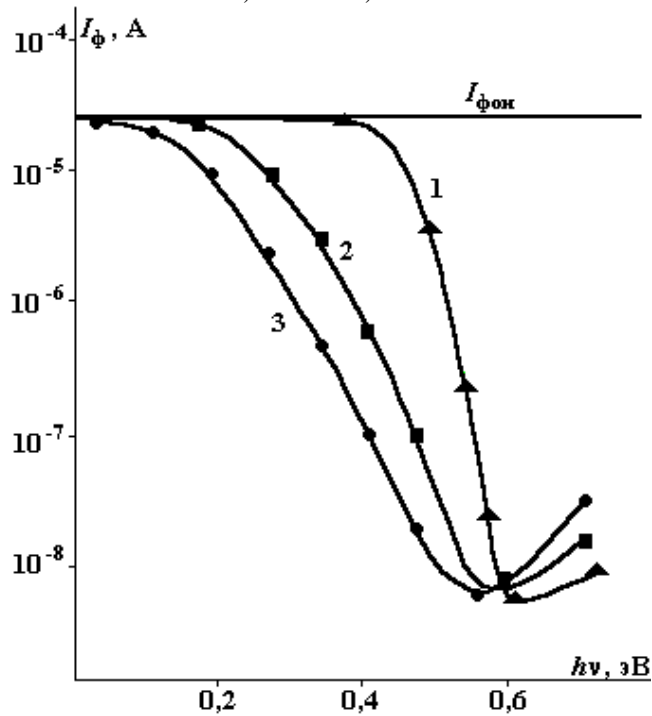


Рис. 2. ИКГ ФП в сильнокомпенсированном $Si\langle B,Mn \rangle$ при различных условиях сжатия.
 1 – $J//X// [100]$; 2 – $J//X// [111]$; 3 – $J//X//[110]$

На рис. 3 приведена зависимость энергии начала гашения фотопроводимости E_g от величины и направления сжатия, которая уменьшается линейно. Из наклона этих кривых определены барические коэффициенты уменьшения энергии ионизации глубокого уровня марганца, ответственного за ИКГ ПФ, для направлений сжатия $[100]$, $[110]$ и $[111]$ соответственно:

$$\alpha_{[100]} = 2,25 \cdot 10^{-10} \text{ эВ/Па}; \alpha_{[110]} = 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ эВ/Па}; \alpha_{[111]} = 10^{-10} \text{ эВ/Па}.$$

Уменьшение энергии ионизации глубокого уровня является результатом смещения данного уровня и дна зоны проводимости кремния. По данным [3] барические коэффициенты смещения дна

зоны проводимости кремния при одноосном сжатии по оси [100], [110] и [111] соответственно имеют значения:

$$\beta_{[100]} = -4,72 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}; \beta_{[110]} = 0,44 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}; \beta_{[111]} = -2,0 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}.$$

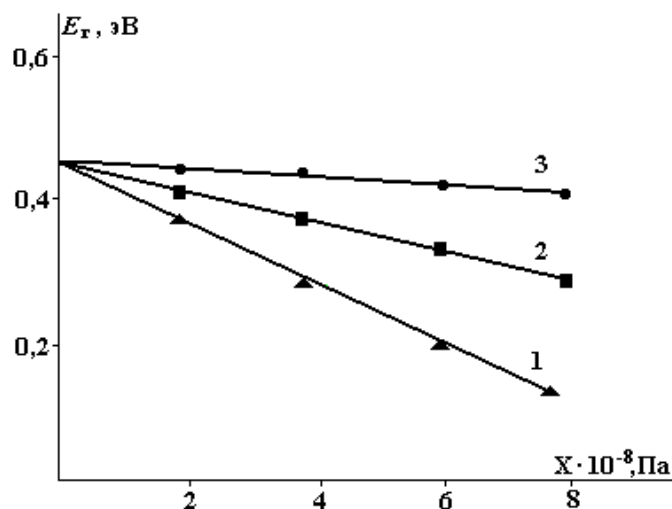


Рис. 3. Зависимость энергии начала гашения фотопроводимости E_r от величины и направления однородного сжатия: 1 – $J//X// [100]$; 2 – $J//X// [111]$; 3 – $J//X//[110]$

Существенное отличие барических коэффициентов α и β свидетельствует о смещении глубокого уровня марганца относительно дна зоны проводимости с заметно большей скоростью. Так как энергия ионизации глубокого уровня марганца уменьшается, а дно зоны проводимости кремния смещается вниз с малой скоростью, то глубокий уровень марганца должен смещаться вверх, в противном случае энергия ионизации глубокого уровня марганца должна увеличиваться.

Таким образом абсолютная скорость смещения вверх глубокого уровня марганца в направлениях сжатия [100], [110] и [111] равны: $\gamma_{[100]} = \alpha_{[100]} + \beta_{[100]} = 17,8 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$, $\gamma_{[110]} = \alpha_{[110]} + \beta_{[110]} = 3,44 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$, $\gamma_{[111]} = \alpha_{[111]} + \beta_{[111]} = 8 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$.

Существенное отличие барических коэффициентов $\gamma_{[100]}$, $\gamma_{[110]}$, $\gamma_{[111]}$ показывает, что ГУ марганца является анизотропным центром в кремнии и его скорость смещения сильно зависит от степени нарушения симметрии кристаллической решетки, которая определяется направлением сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахадирханов М.К., Турсунов А.А., Хайдаров К. Температурное гашение фотопроводимости в кремнии, компенсированном марганцем // ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 5. С. 966–969.
2. Бахадирханов М.К., Турсунов А.А., Азизов К.А., Нигманходжаев С. Инфракрасное гашение фото- и остаточной проводимости в n-Si<Mn> // ФТП. 1980. Т. 14. Вып.11. С. 2247–2251.
3. Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М., 1981.

Поступила 21.04.03

Summary

The basis of research of influencing of monaxonically elastic compression on spectra of damping of photoconductivity in Si<B,Mn> is determined the physical gear change of a photocurrent and barometric factor of displacement of a steep level of manganese. In spectral relation of a photo of conductance, at simultaneous illumination by monochromatic and integral light, for is model Si<B,Mn> with a degree of compensation $K \geq 0,9$ since energy of a homo geneous light the $h\nu = 0,62 \text{ eV}$, is watched sharp decreasing of a photo current, the infra-red damping of photoconductivity is observed. It testifies definition volume, that accountable center behind damping photoconductivity is manganese in an interstitial condition Mn^{++} with the electronic configuration $3d^5 4s^0$ and level obtained $E_c - 0,5 \text{ eV}$ as a result of compensation by small-sized acceptors of a boron. Infra-red decreasing photoconductivity descends because of electron transition to a level of manganese in a conduction band and its further acquisition on a level of a recombination N_r , which one then catches a vacant electron site. The basis of research of influencing of monaxonically elastic compression on spectra of damping of photoconductivity in Si<B,Mn> is determined the physical gear change of a photocurrent and barometric factor of displacement of a steep level of manganese.

КОМПОЗИТ ИЗ МИКРОПРОВОДА С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ РЕФРАКЦИЕЙ

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

В настоящее время созданы композиционные материалы, имитирующие отрицательные значения действительной части диэлектрической (ϵ') и магнитной (μ') проницаемости, которые представляют собой прямолинейные отрезки проволок и кружочки (с разрезом) [1].

Информация по данной тематике, а также о некоторых возможностях применения этих материалов приведена в [2, 3]. В настоящей работе рассматривается возможность использования аморфного литого магнитного микропровода из определенных сплавов для создания композита с отрицательным значением μ' , и возможность создания композита с одновременно отрицательными значениями μ' и ϵ' .

1. Аномальная область дисперсии μ' (изложенное ниже может быть также справедливо и в отношении ϵ') обычно лежит в области сильного поглощения, когда велика величина μ'' – мнимая часть магнитной проницаемости. Если по каким-то причинам отрицательное значение μ' выходит за области поглощения, электромагнитная волна полностью отражается от такой среды в диапазоне частот, где μ' отрицательна. "Выталкивание поля" связано с тем, что дисперсионное уравнение для волнового вектора k :

$$k^2 = -|\mu|(\omega/c)^2 \quad (1)$$

(здесь $|\mu|$ – абсолютная величина μ') не имеет действительных корней, и множитель $\exp\{i k z\}$ (где z – координата, перпендикулярная к поверхности образца) приводит к затуханию поля. Это аналогично затуханию в скин-слое, но там всегда существенно поглощение энергии, связанное с электронами проводимости (и толщина скин-слоя для металлов обычно на порядок меньше $1/k$).

Устройство, использующее данное свойство, может быть сконструировано в виде объемной решетки из параллельных микропроводов. При падении электромагнитного поля на предлагаемую объемную решетку и поляризации вектора электрического поля вдоль оси микропровода решетка отразит электромагнитное поле в частотном диапазоне вне области поглощения, но в области отрицательной магнитной проницаемости микропровода.

В области, где магнитная проницаемость станет равной нулю (точка ферромагнитного антирезонанса), предлагаемая объемная решетка микропровода будет прозрачна. Так как постоянным магнитным полем можно сдвигать точку антирезонанса, устройство можно использовать как отражательный (или пропускающий) затвор электромагнитного поля. Толщина металлической жилы применяемого аморфного магнитного микропровода должна быть меньше толщины скин-слоя (то есть меньше 1 мкм), чтобы глубина проникновения поля в композит стала порядка $1/k$. Решетка создается с шагом, меньшим четверти длины волны рассматриваемого излучения (для электромагнитного излучения данная решетка может рассматриваться как непрерывная среда). Так как поле должно проникнуть в композит на расстояние порядка длины волны в композите, таких слоев по толщине должно быть не менее четырех, если считать, что расстояние между слоями также порядка четверти длины волны. Используемый эффект возникает только для поляризации электрического поля вдоль микропровода. Для поляризации электрического поля, перпендикулярной оси микропровода, этот эффект не возникает. Это может позволить использовать устройство и как поляризационный фильтр.

2. Для получения микропровода с отрицательной μ' можно предложить два варианта. Такой микропровод, обладающий так называемым гигантским магнитоимпедансным (ГМИ) эффектом,

можно сделать из сплава на основе Co, Fe, Mn, Ni, B, Si. Из теории ГМИ эффекта методом, предложенным в [4], можно получить в частотном диапазоне, лежащем в более высоких частотах от максимума коэффициента поглощения (для рассматриваемых материалов эти частоты могут быть 1 – 6 ГГц) область (данная область экспериментально подтверждена в работе [5]) с отрицательной действительной частью магнитной проницаемости микропровода.

Второй вариант – это использование микропровода на основе сплава из Fe, B, Si, C, Mn (экспериментально исследованного в работе [6]), который имеет естественный ферромагнитный резонанс в диапазоне частот 9–11 ГГц. Ширина поглощения данного провода – узкая, а область с отрицательным значением магнитной проницаемости μ' выходит за кривую поглощения. Физическая причина данных свойств связана с метастабильными фазами, которые образуются в поверхностном слое аморфной жилы микропровода и в которых реализуется естественный ферромагнитный резонанс. Отметим, что второй вариант более предпочтительный, потому что первый связан с особенностью доменной структуры. Есть основания считать, что подобные доменные структуры в тонком микропроводе не реализуются.

3. В случае, когда величины μ' и ε' отрицательны, данный композит также становится прозрачным для электромагнитных волн, но обладает рядом уникальных особенностей [2, 3]. К сожалению, нам известен только способ получения материалов с отрицательной ε' , предложенный в [1], то есть создание электрических диполей. Однако технологически из серебряного и медного микропровода диполи можно создавать, локально разогревая маленькие участки, которые образуют разрыв в жиле микропровода. При этом стеклянная оболочка остается неповрежденной. Одна из физических причин возможности создавать такие разрывы – растягивающие остаточные напряжения, которые всегда существуют в литом микропроводе. Объемная решетка из комбинации двух чередующихся микропроводов (микропровода с отрицательной μ' и микропровода, состоящего из электрических диполей) технически легко реализуется (методом намотки).

Отметим, что данная решетка, когда оба вида микропроводов ориентированы одинаково, при определенной толщине может работать, например, подобно цилиндрической линзе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smith D.R. et.al.* Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficient // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 195404 (1–5).
2. *Веселаго В.Г.* О формулировке принципа Ферма для света, распространяющегося в веществах с отрицательным преломлением // *УФН.* 2002. Т.172. №10. С. 1215–1218.
3. *Лагарьков А.Н., Кисель В.Н.* Электродинамические свойства простых тел из материалов с отрицательными магнитной и диэлектрической проницаемостями // *ДАН.* 2001. Т. 377. № 1. С. 40–43.
4. *Baranov S.A.* Giant magneto-impedance effect in cast CoMnBSi amorphous microwire covered by glass insulation // *Proceeding of Moscow International Symposium on Magnetism* Ed. A. Granovsky, N. Perov. 1999. V. 2. P. 264–266.
5. *Reynet O., Adenot A.-L., Deprot S., Acher O., Latrach M.* Effect of the magnetic properties of the inclusions on the high-frequency dielectric response of diluted composites // *Phys. Rev. B.* 2002. V.66. P. 094412 (1–9).
6. *Баранов С.А.* Магнитная проницаемость аморфного микропровода в диапазоне сверхвысоких частот // *Радиотехника и электроника.* 2003. Т. 48. № 2. С. 254–256.

Поступила 06.06.03

Summary

A microwire composition with negative refraction in the 1–10 GHz frequency is considered.
