

В.Ф. Гологан,* Ж.И. Бобанова,* С.Х. Ивашку,* В.А. Мазур,** Б. Пушкашу**

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА НА ПРОЦЕСС НИКЕЛИРОВАНИЯ

**Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
** ЦАМ АНМ,
ул. Академией, 3, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Гальванические покрытия никеля широко применяются благодаря их коррозионной стойкости и механическим свойствам [1]. В результате многочисленных исследований были предложены для промышленного применения составы электролитов и условия электролиза, удовлетворяющие современным требованиям. Однако актуальными остаются работы, направленные на изыскания возможности повышения производительности осаждения и качества покрытий. Как было отмечено в предыдущих работах, для решения указанных задач можно использовать специальные индуктивно-емкостные устройства, встроенные или последовательно подключенные к примененным в гальванических производствах выпрямителях, изменением параметров которых можно оказывать существенное влияние как на кинетику электрохимического процесса, так и на физико-механические свойства покрытий [2]. Поэтому цель настоящей работы – исследования влияния параметров индуктивно-емкостного контура на процесс никелирования.

Методика проведения исследований

В настоящей работе использован однофазный источник питания, состоявший из трансформатора мощностью 40 Вт, блока выпрямления и последовательного подключенного параллельного индуктивно-емкостного контура (аналогичный использованному в [3]). Индуктивность формировалась соединением дросселей, которые позволяли изменять ее значение в пределах 2,5–30 Гн. Емкость включала в себя параллельно соединенные конденсаторы и изменялась в пределах 2200–35200 мкФ. Этот источник питания использовался при снятии поляризационных кривых, а также для нанесения покрытий на образцы для других видов испытания.

Осаждение покрытий проводилось в электролите, содержащем NiSO_4 – 320 г/л, NiCl_2 – 60 г/л, H_2SO_4 – 40 г/л, при следующих условиях электролиза: температура электролита – 40°C, pH 4,5, плотность тока изменялась от 1 до 10 А/дм².

Потенциал катода регистрировался при осаждении никеля на платиновую пластинку с площадью 1 см² и ступенчатым регулированием тока с выдержкой при каждом значении 20 сек, необходимой для стабилизации потенциала [4]. Величина тока устанавливалась при помощи магазина сопротивлений и измерялась вольтамперметром модели M209. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод сравнения. Измерение потенциала катода осуществлялось вольтметром модели В7-27А/1. Форму тока регистрировали с помощью осциллографа марки С1-55.

Переменные составляющие тока в цепи источник питания–ванна [5] изучали с применением частотного анализатора СК4-56.

Покрытия толщиной 0,1 мм, осажденные на образцы, с поверхностью 0,04 дм² использовались для изучения их морфологии и структуры при помощи сканирующего электронного микроскопа модели TESLA BS-340. Микрошлифы приготавливались на торцевой поверхности образца.

Результаты и обсуждения

Проведенные исследования показали, что изменение параметров индуктивно-емкостного устройства (L , C) оказывало существенное влияние на поляризацию катода. На рис. 1, а, б, в, на

основе снятых поляризационных кривых показаны разность отклонения потенциалов катода $\Delta\phi$ для плотности тока 10 A/дм^2 при подключении индуктивности (рис. 1,а), $L_{\text{оп}}$ и емкости (рис. 1,б), $C_{\text{оп}}$ и L (рис. 1,в) и потенциал катода при этой же плотности тока для случая без подключения элементов контура (L, C). На рис. 1,г приведены поляризационные кривые при подключении выпрямителя без контура (кривая 1), выпрямителя и $L_{\text{оп}}$ (кривая 2), выпрямителя и $L_{\text{оп}}, C_{\text{оп}}$ (кривая 3). $L_{\text{оп}}, C_{\text{оп}}$ соответствуют значениям L, C , при которых получены наибольшие отклонения $\Delta\phi$.

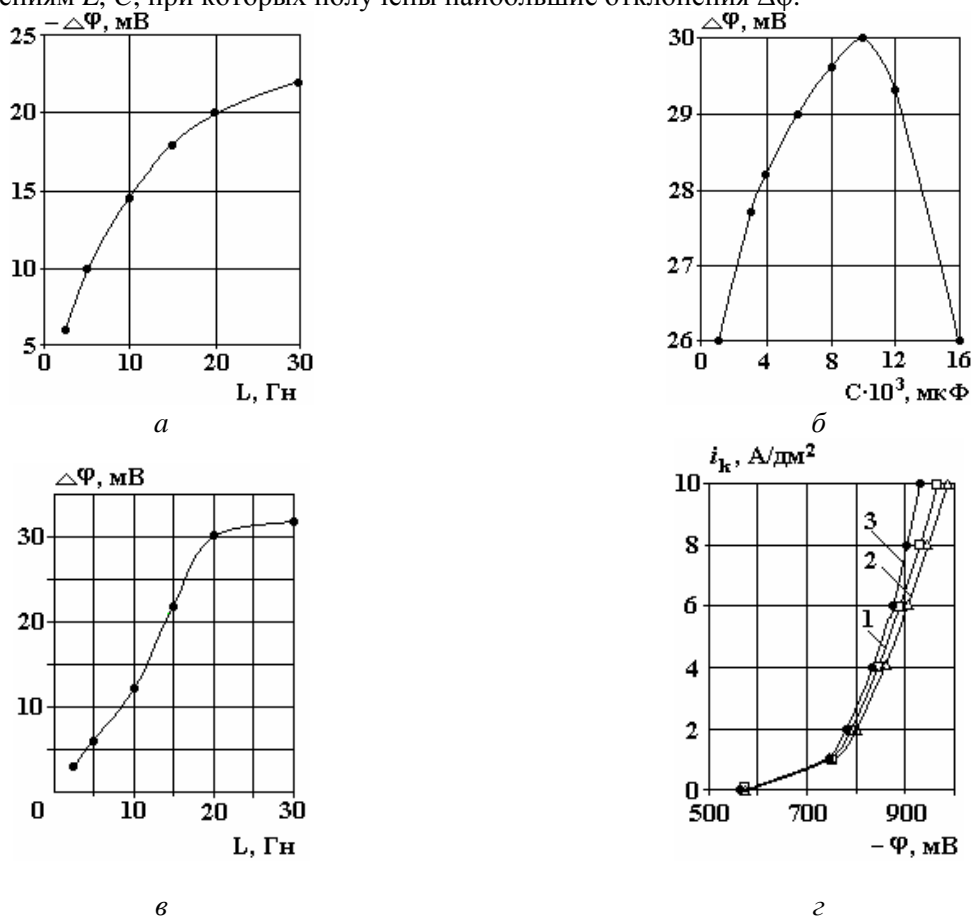


Рис. 1. Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства L и C на поляризацию катода: а – влияние индуктивности (L) на отклонения потенциала электрода $\Delta\phi$ от значения потенциала катода для случая отсутствия контура при плотности тока 10 A/дм^2 ; б – влияние емкости на $\Delta\phi$ при подключении оптимальной индуктивности ($L_{\text{оп}} = 20 \text{ Гн}$) при $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$; в – влияние индуктивности на $\Delta\phi$ при подключении оптимальной емкости ($C_{\text{оп}} = 2200 \text{ мкФ}$) при $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$; г – поляризационные кривые: 1 – без контура; 2 – при $L_{\text{оп}}$; 3 – при $C_{\text{оп}}, L_{\text{оп}}$

Подключения только индуктивностей к выпрямителю вызвало отклонение потенциала катода в более отрицательную область. Наибольшее отклонение – при плотности тока 10 A/дм^2 , и наблюдалось оно при индуктивности $L = 20 \text{ Гн}$ ($L_{\text{оп}}$). Дальнейшее ее увеличение не вызывало существенных изменений потенциала катода (рис. 1,а). В опытах с $L_{\text{оп}} = 20 \text{ Гн}$ и различными емкостями было установлено, что величина емкости не оказывает большого влияния на потенциал катода. При выбранных значения C потенциал катода изменялся всего на 4 мВ (рис. 1,б). Наибольшее отклонение потенциала в положительную область наблюдалось при $C = 22000 \text{ мкФ}$ ($C_{\text{оп}}$). В случае изменения значения индуктивности при $C_{\text{оп}}$ потенциал катода смещался в положительную область, и наибольшее отклонение установлено при $L = L_{\text{оп}}$. Дальнейшее увеличение индуктивности не оказывало значительного влияния на поляризацию катода (рис. 1,в). Полученные поляризационные кривые свидетельствуют о том, что при подключении только $L_{\text{оп}}$ потенциал катода сдвигался в отрицательную область по сравнению со значениями, полученными в опытах без контура, и при плотности тока 10 A/дм^2 отклоняется на 20 мВ . В случае подключения $L_{\text{оп}}$ и $C_{\text{оп}}$ поляризационная кривая сдвигалась в более положительную область относительно кривой, полученной от источника без подключения контура, и максимальное отклонение потенциала составило 30 мВ при плотности тока 10 A/дм^2 (рис. 1,г). Таким образом, изменением параметров индуктивно-емкостного устройства L и C можно оказывать существен-

ное влияние на поляризацию электрода, следовательно, на структуру и физико-механические свойства никелевых покрытий.

Изучением спектров переменных составляющих в цепи источник питания – ванна установлено, что они заметно отличаются. При осаждении покрытий без контура при токе 80 мА (плотность тока – 2 А/дм²) максимальная частота переменных составляющих была 3,3 кГц (рис. 2,а).

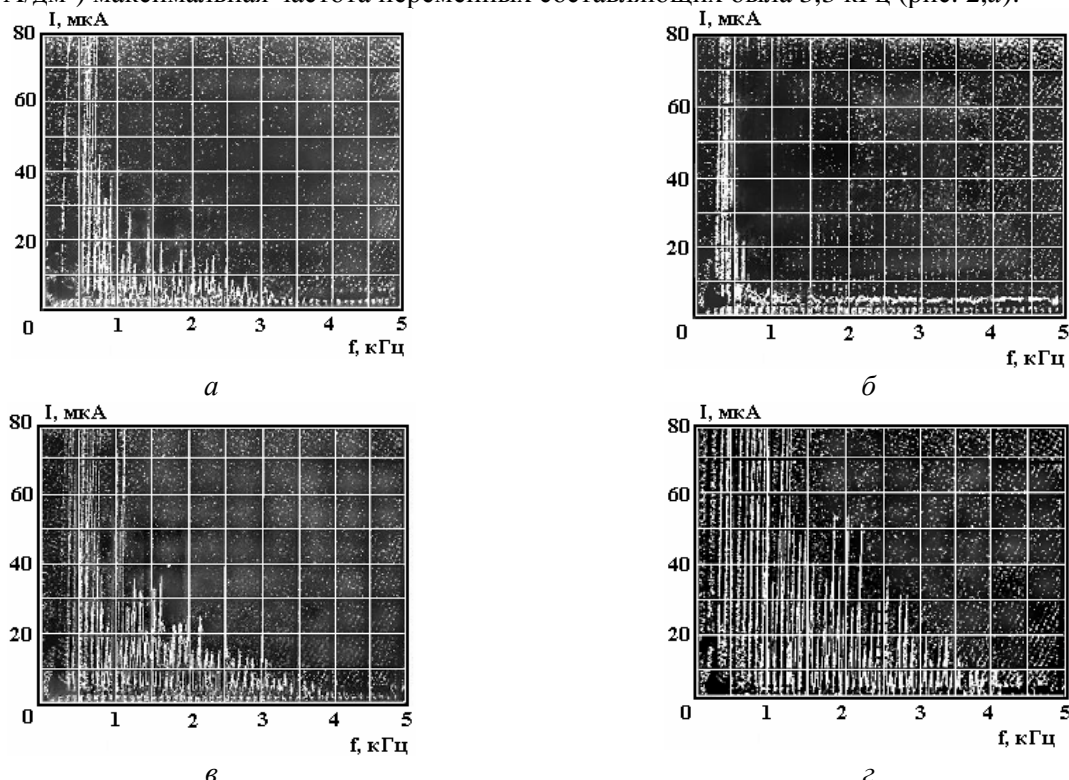


Рис. 2. Спектры переменных составляющих: 1 – без контура и $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; 2 – при $L_{оп}$ и $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; 3 – при $C_{оп}$, $L_{оп}$ и $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; 4 – при $C_{оп}$, $L_{оп}$ и $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$

Как и в предыдущих исследованиях [2, 3], при подключении индуктивности были зафиксированы только начальные составляющие спектра (рис. 2,б).

Подключение индуктивности и емкости ($L_{оп}$, $C_{оп}$) способствовало возрастанию как амплитуды, так и частоты составляющих спектра (рис. 2,в).

Такие же изменения происходили и при увеличении плотности тока ($i_k = 4 \text{ А/дм}^2$, $I = 160 \text{ мА}$) при тех же параметрах контура (рис. 2,г).

Изучение морфологии покрытий показало, что у покрытий, полученных при плотности тока 2 А/дм² ($I = 80 \text{ мА}$), без подключения индуктивно-емкостного устройства наблюдалась высокая плотность дефектов на поверхности (рис. 3,а). Подключение индуктивности $L_{оп}$ оказывало незначительное влияние на морфологию осадков (рис. 3,в).

При работе с контуром ($L_{оп}$, $C_{оп}$) количество дефектов на поверхности значительно уменьшалось (рис. 3,д). Увеличение плотности тока до 4 А/дм² ($I = 160 \text{ мА}$) привело к отсутствию питтингов и образованию на поверхности наростов круглой формы (рис. 3,ж). Наибольшая шероховатость между поверхностными дефектами установлена у покрытий в случаях осаждения без контура и с подключением только индуктивности (рис. 3,б,г). Более гладкими были покрытия с подключением полного устройства (рис. 3,е,з).

Изучение структуры полученных покрытий вышеуказанными способами показало, что подключение только индуктивности $L_{оп}$ способствовало некоторому уменьшению кристаллических агрегатов (рис. 4,а,б). В случае подключения полного контура ($L_{оп}$, $C_{оп}$) при той же плотности тока 2 А/дм² осаждались дисперсные мелкокристаллические покрытия. Увеличение плотности тока (4 А/дм²) привело к некоторому укрупнению кристаллических агрегатов.

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о существенном влиянии параметров индуктивно-емкостного устройства на кинетику осаждения и структуру никелевых покрытий. Сравнивая эти результаты с данными, полученными при осаждении меди (при тех же условиях экспериментов), можно сделать вывод, что выбор оптимальных параметров индуктивно-емкостного устройства зависит от особенности осаждаемого металла и состава раствора [3]. Для никелирования оптимальны значения индуктивности и емкости от значений, установленных для меднения: индуктивность возросла с

10 до 20 Гн, а емкость – с 17600 до 19800 мкФ. Кроме того, в случае подключения только $L_{оп}\Delta\phi$ при осаждения никелевых покрытий был равен -20 мВ, а при осаждении меди -50 мВ при плотности тока 10 А/дм². В случае подключения $L_{оп}, C_{оп} \Delta\phi$ при осаждения никелевых покрытий был равен $+30$ мВ, а для меди $+50$ мВ при той же плотности тока. Эти данные свидетельствуют о том, что при осаждения никеля потенциал катода изменялся в пределах 50 мВ, а при меднении – в пределах 100 мВ. Таким образом, оптимальные значения параметров индуктивно-емкостного контура зависят от природы осаждаемого металла и оказывают различное влияние на поляризацию катода [2, 4].

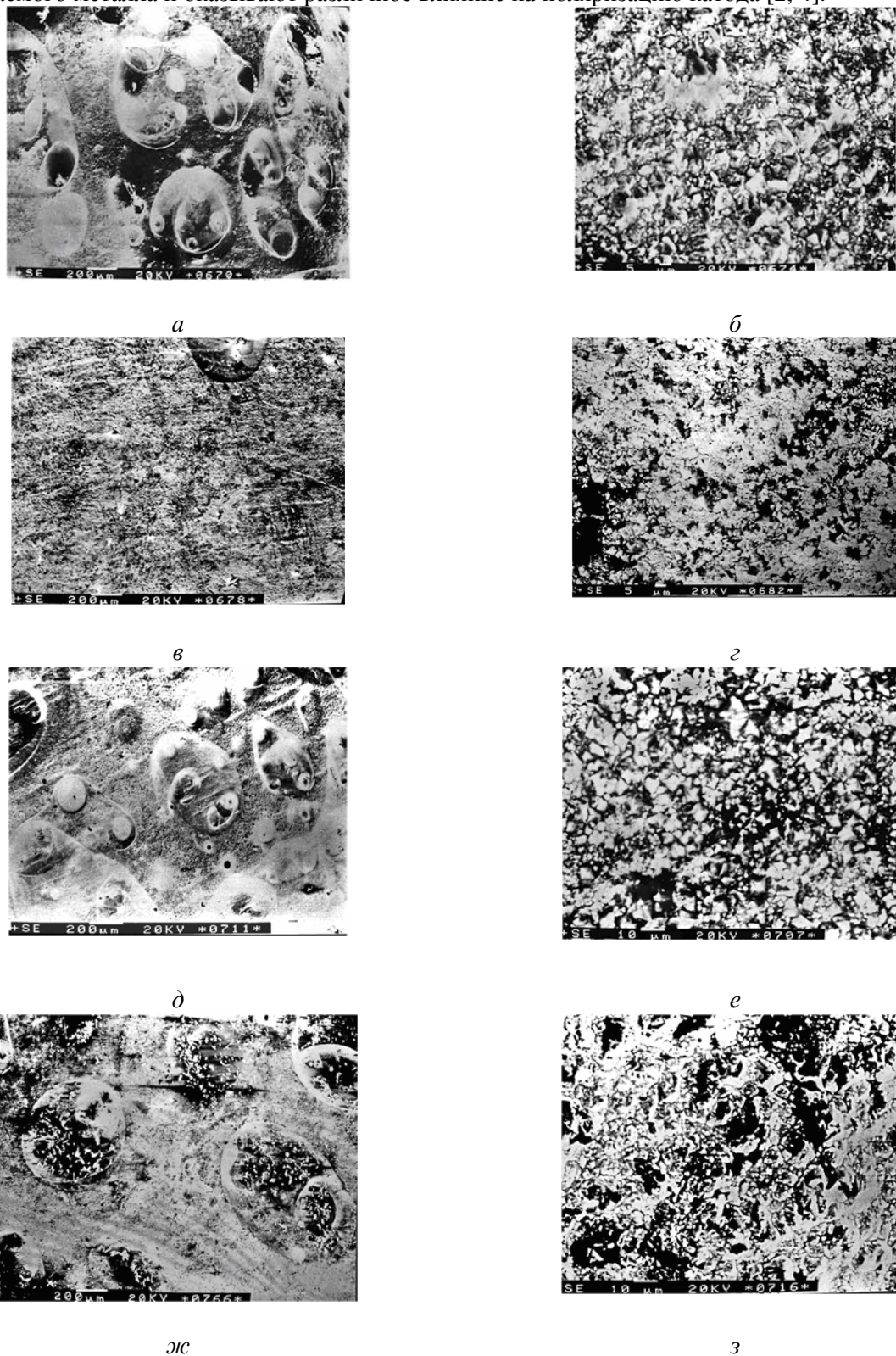


Рис. 3. Морфология покрытий, полученных: а (x100), б (x3000) – без контура и $i_k = 2$ А/дм²; в (x100), г (x3000) – при $L_{оп}$ и $i_k = 2$ А/дм²; д (x100), е (x3000) – при $C_{оп}, L_{оп}$ и $i_k = 2$ А/дм²; ж (x100), з (x3000) – при $C_{оп}, L_{оп}$ и $i_k = 4$ А/дм²

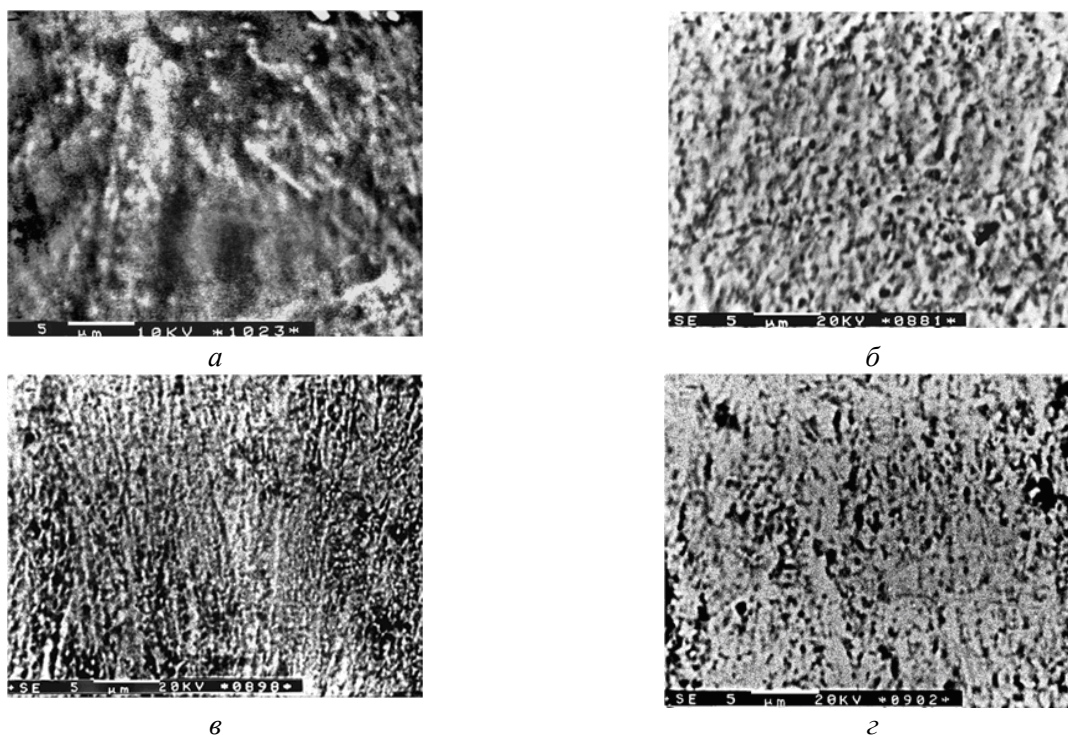


Рис. 4. Структура полученных покрытий ($\times 3000$): а – без контура и $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; б – $L_{оп}$ и $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; в – при $C_{оп}$, $L_{оп}$ и $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; г – при $C_{оп}$, $L_{оп}$ и $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$

Изучение переменных составляющих показало, что частотная ширина спектра и значение ее составляющих (при том же значении тока и плотности тока) коррелируют с потенциалом катода: с ростом их величины и количества в спектре потенциал катода сдвигался в более положительную область. Однако эти показатели спектра зависят от величины тока (рис. 2, в, г). Сравнивая спектры, приведенные в данной работе, с полученными при осаждении меди при тех же условиях электролиза, можно заметить, что при осаждении никеля в экспериментах без контура наибольшая частота переменных составляющих уменьшилась с 5 до 3,3 кГц, а в случае подключения контура с параметрами $L_{оп}$ и $C_{оп}$ – с 6 до 4,2 кГц. При этом (при осаждении никеля) уменьшились и значения переменных составляющих.

Изменения кинетики осаждения, спектров переменных составляющих оказали существенное влияние и на структуру покрытий никеля. При оптимальных условиях ($L_{оп}$, $C_{оп}$) была получена более совершенная структура.

Таким образом, настоящие исследования подтверждают ранее полученные результаты [2, 3] о возможности применения индуктивно-емкостных устройств с целью увеличения производительности гальванического процесса и улучшения физико-механических свойств покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ваграмян А.Т., Петров Ю.Н. Физико-механические свойства электролитических осадков. М., 1960.
2. Гологан В.Ф. Управление электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами (обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 39–43.
3. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С., Попов В. А., Мазур В.А. Особенности процесса осаждения гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 12–16.
4. Ваграмян А.Т., Жемагорцяц М. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., 1969.
5. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем // Электрохимия. 1975. Т. 10. № 1. С. 3–24.

Поступила 13.04.07

Summary

The experimental data received at various parameters of the inductance-capacitor device are discussed. It is possible to change kinetics electrochemical process and structure of nickel coating by varying inductance L and capacity C under other identical conditions of electrolysis.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

Н. И. Цынцару*, С. С. Белевский*, Г. Ф. Володина*, О.Л. Берсирова**, Ю.С. Японцева**,
В. С. Кублановский**, А. И. Дикусар*

СОСТАВ, СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВОВ Co-W, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

*Институт прикладной физики АН М,

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

**Институт общей и неорганической химии им.В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. акад. Палладина, 32/34, 03680, Киев-142, Украина

В ряде работ (например, [1–8]) представлены результаты исследований состава и свойств покрытий, получаемых в условиях индуцированного (то есть совместного, см., например, [9]) электроосаждения металлов группы железа (в частности, кобальта) с вольфрамом.

Функциональные покрытия вольфрамом и молибденом из водных растворов получить практически невозможно, в то время как эти металлы с успехом могут быть соосаждены с d-металлами с получением соответствующих сплавов.

Уже в ранних работах [1–3] показано, что покрытия из сплавов Co и W обладают уникальными механическими, трибологическими и коррозионными свойствами. Для получения таких сплавов широко используются цитратные электролиты, причем состав, структура и свойства этих покрытий зависят от режимов электроосаждения [1–8]. Цель работы – исследование взаимосвязи состава, структуры и коррозионных свойств кобальт-вольфрамовых покрытий, получаемых электроосаждением из цитратных электролитов.

Методика эксперимента

Электролиз проводили по методике [10] на сталь из цитратного электролита [8], с той лишь разницей, что электролит содержал более высокую концентрацию вольфрамата натрия (в 4 раза) и осаждение осуществляли при более высокой температуре (58⁰С).

Состав электролита, моль/л: Na₂WO₄ – 0,2; CoSO₄ – 0,2; C₆H₈O₇ (лимонная кислота) – 0,04; Na₃C₆H₅O₇ (лимоннокислый натрий, цитрат натрия) – 0,25, H₃BO₃ – 0,7.

Было две серии экспериментов: при постоянной величине пропущенного электричества (75 Кл); при прохождении постоянного тока до получения осадка толщиной 20 мкм. Для этого учитывали выходы по току сплавов и на основании этого рассчитывали время электролиза. Электроосаждение проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 на круглые образцы из стали площадью 0,025 дм².

В работе использованы следующие методы анализа состава и морфологии получаемых осадков кобальт-вольфрамовых сплавов:

а) сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA;

б) система исследования химического состава INCA Energy EDX для определения элементного состава сплавов Co-W. Особенность применявшегося в настоящем исследовании метода состояла в том, что анализ проводили на участке поверхности диаметром 1–2 мкм и глубиной до 2 мкм. Это означает, что фактически анализировался приповерхностный слой. Причем в трех точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения со стандартными отклонениями.

Для контроля структуры и кристаллического состояния получаемых покрытий использовали рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3М на CoK_α – излучении (Fe – фильтр, Θ/2Θ метод).

© Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С., Кублановский В.С., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 5, С. 9–15.

Электрохимическую коррозию полученных электролитических сплавов Co-W изучали методами электрохимической импедансной спектроскопии и вольтамперометрии при помощи системы AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) с программным обеспечением GPES 4,9 и FRA 4,9. Рабочая площадь образцов для коррозионных испытаний составляла 0,025 см². Коррозионное поведение для всех полученных образцов сплавов исследовали в нейтральной (pH 6,0 ± 0,1) среде. В качестве модельного коррозионного раствора выбран раствор смеси сульфатов и хлоридов (7 г/л Na₂SO₄ + 7 г/л NaCl). Измерения проводили при температуре 24±1⁰С в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным электродом, представляющим собой платиновую сетку. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Спектры электрохимического импеданса снимали после выдержки образца в коррозионном растворе в течение 15 минут для установления стационарного потенциала. Напряжение подавалось синусоидально с амплитудой в 5 мВ. Из анализа полученных спектров (в интервале частот 50 кГц–1МГц) были определены параметры коррозионного процесса

Вольтамперометрическое измерение состояло в получении анодных поляризационных кривых точечным методом. Скорость задачи потенциала – 1 мВ·с⁻¹. Кривые корректировались на величину омического падения напряжения (IR). Из направления кривых оценивались параметры коррозии.

Для сравнения были определены (как на основе вольтамперометрических, так и импедансных измерений) коррозионные характеристики покрытий электролитическим хромом, осажденных из стандартного электролита хромирования при плотности тока 0,3 А/см² толщиной 20 мкм.

Результаты и их обсуждение

Влияние плотности тока на выход по току, скорость электроосаждения, состав и структуру покрытий. Ранее в работе [10] показано, что при электроосаждении сплавов Co-W из цитратных электролитов выход по току от его плотности падает. Данная зависимость была получена для растворов с низкой концентрацией соли вольфрама в электролите (Na₂WO₄ – 0,05 моль/л). В исследовании использовался состав раствора с повышенным содержанием вольфрамата натрия в электролите с целью повышения его содержания в покрытии.

Повышенные температуры осаждения позволяют улучшить качество поверхности осаждаемых покрытий – отсутствует трещиноватость [10, 11].

Исследование зависимости выхода по току от плотности тока электроосаждения Co-W показало, что в данных условиях также наблюдается уменьшение выхода по току, причем эта зависимость более резкая, чем в случае ранее использованного «разбавленного» электролита [11]. Несмотря на снижение выхода по току, скорость осаждения сплава при этом растет (рис. 1). Поскольку влияние плотности тока исследовалось как при постоянном количестве пропущенного электричества, так и при переменном, то это дало возможность проверить, изменяется ли скорость осаждения в зависимости от толщины покрытий.

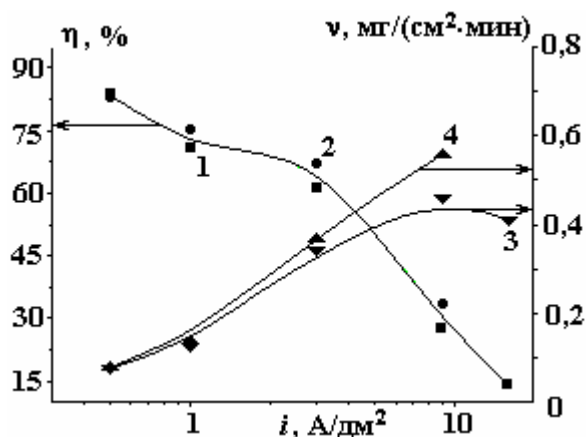


Рис. 1. Зависимость выхода по току (1, 2) и скорости осаждения (3, 4) сплавов Co-W из цитратного электролита от плотности тока, осажденных при пропускании 75 Кл электричества (1,3), и при получении одинаковой толщины покрытий ~ 20 мкм (2,4)

Из рис. 1 следует, что как выход по току, так и скорость осаждения существенно не зависят от способа нанесения покрытия ($Q = \text{const}$, μ (толщина покрытия) = const), а это в свою очередь свидетельствует о том, что из данного электролита можно наносить достаточно толстые покрытия. В то же время полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности достижения высокой рассеивающей способности электролита, поскольку в исследованном интервале плотностей тока наблюдается уменьшение выхода по току от плотности тока (рис. 1) при увеличении скорости осаждения покрытия.

Исследование электроосаждения сплавов Co-W на стали в широком диапазоне плотностей тока ($0,5\text{--}16 \text{ A/дм}^2$) показало существенную роль условий электроосаждения в формировании структуры и состава покрытий. Влияние плотности тока на состав покрытий представлено на рис. 2. Очевидно, что при сравнительно небольших плотностях тока $0,5\text{--}2 \text{ A/дм}^2$ в состав покрытий входят в основном кобальт и вольфрам. Следует отметить также, что при этих плотностях тока наблюдается относительно высокая концентрация углерода. Наличие высокой измеренной концентрации углерода связано, видимо, с особенностями анализа, при котором определяющую роль играла концентрация компонентов в поверхностном слое и, следовательно, адсорбированные слои с высокой концентрацией «органической» фазы. Однако, как будет показано ниже, наличие высокой концентрации углерода может быть связано не только с его содержанием в адсорбированном поверхностном слое.

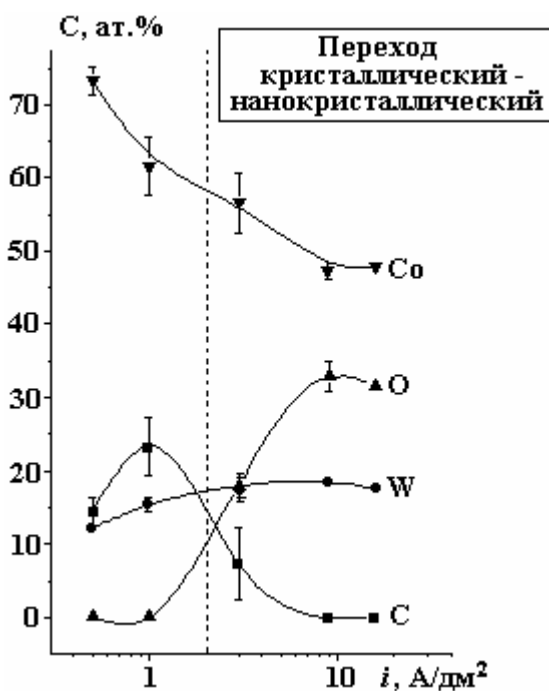


Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов покрытий сплавов Co-W, полученных из цитратного электролита при $Q = 75 \text{ Кл}$, от плотности тока

С увеличением плотности тока (выше 2 A/дм^2) в составе покрытий появляется кислород. Причем его содержание в осадке заметно увеличивается с ростом плотности тока электроосаждения. При плотностях тока, меньших 2 A/дм^2 , соотношение кобальта к вольфраму в металлической части сплавов больше или равно трем. При плотностях тока, больших 2 A/дм^2 , соотношение кобальта и вольфрама в металлической части сплавов также близко к трем, то есть весьма вероятно возможность образования кристаллитов Co_3W .

На рис. 3 приведены результаты исследования морфологии получаемых слоев. Видно, что повышение плотности тока приводит к образованию более мелкокристаллических покрытий, что также подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 4).

Так, структура покрытий, полученных при $0,5 \text{ A/дм}^2$, является ярко выраженной кристаллической, состоящей в основном из $\alpha\text{-Co}$ (рис. 4,а). И в этом случае концентрация Co в покрытиях является максимальной (рис. 2). Небольшое увеличение межплоскостных расстояний в дифракционном спектре $\alpha\text{-Co}$, вероятно, связано с внедрением атомов W и образованием твердого раствора (Co, W) (рис. 4,а). С увеличением плотности тока формируется кристаллическая фаза Co_3W .

Присутствующую линию в спектре с $d = 2,11_8 \text{ \AA}$ ($2\theta = 50^\circ$) можно отнести к вероятным фазам Co_2C или Co-W-C (рис. 4,б).

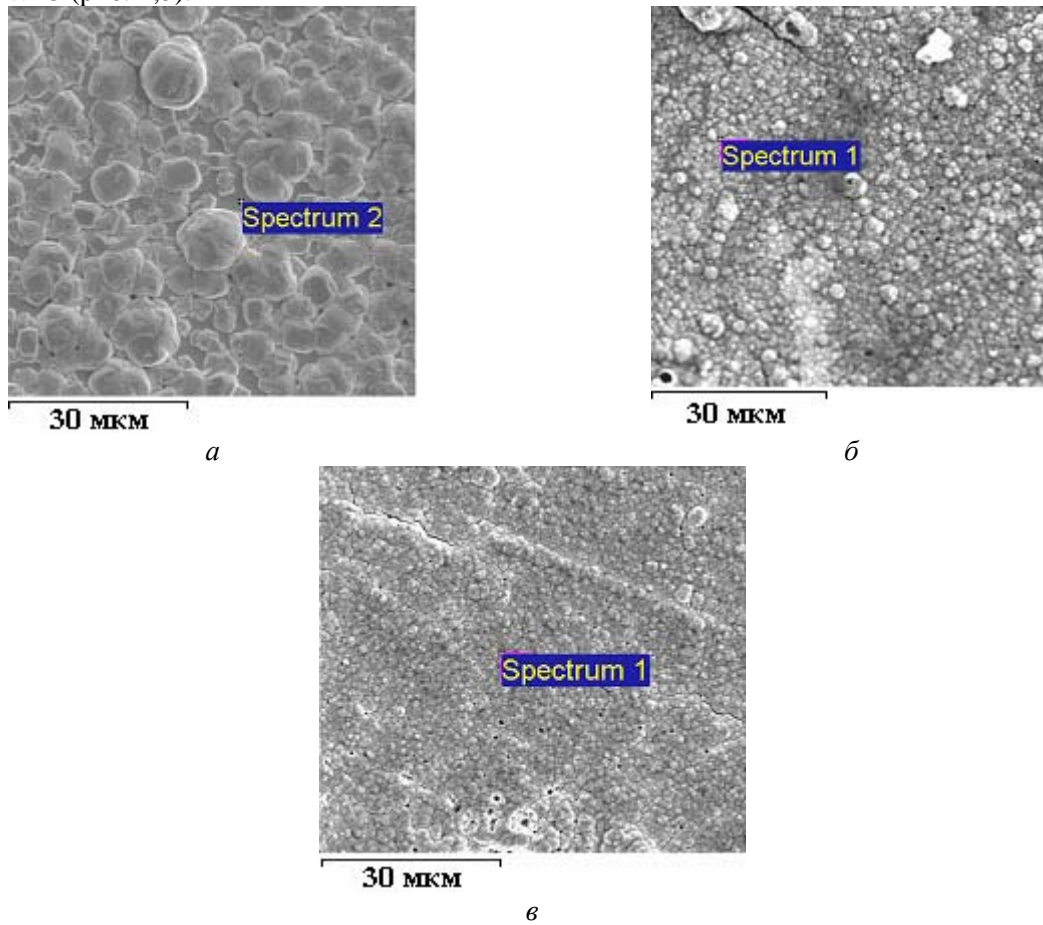


Рис. 3. SEM поверхности сплавов Co-W после электроосаждения при различной плотности тока и температуре, $\text{A}/\text{дм}^2$: а – 1, б – 3, в – 9

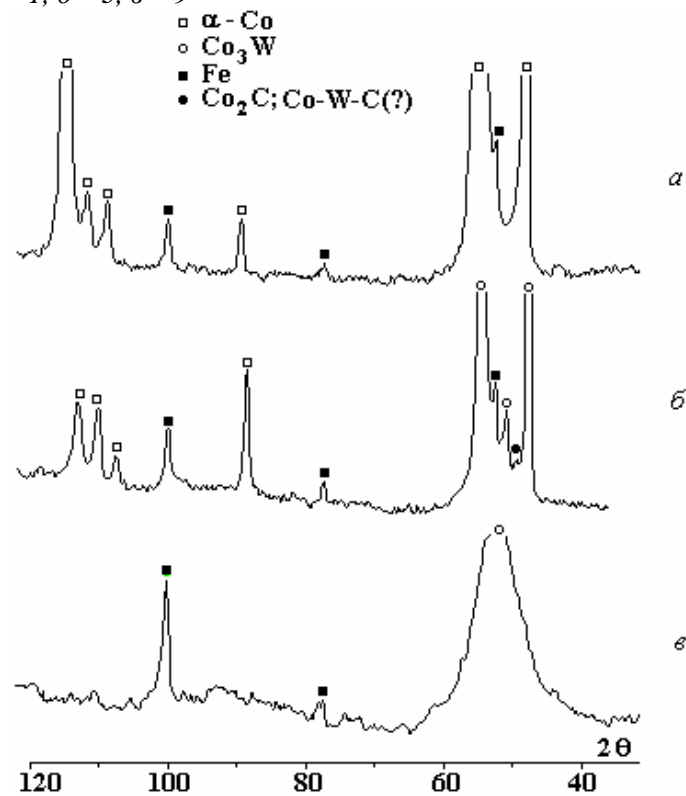


Рис. 4. Фазовый состав покрытий, полученных при $Q = 75 \text{ Кл}$ и плотностях тока, $\text{A}/\text{дм}^2$: а – 0,5; б – 1; в – 3

На дифрактограмме образца, полученного при плотности тока 3 А/дм^2 (рис. 4,в), присутствует практически одна широкая линия $002 \text{ Co}_3\text{W}$ с межплоскостным расстоянием $d = 2,06 \text{ \AA}$, то есть гексагональные кристаллики Co_3W укладываются на подложку преимущественно базисной плоскостью (0001), что вызывает увеличение интенсивностей 001 и уменьшение остальных. Толщина осажденных кристаллитов, примерно вычисленная по полуширине этой линии, – около 14 \AA .

Таким образом, повышение плотности тока электроосаждения приводит к образованию текстурированных покрытий из наноразмерных кристаллитов Co_3W и их повышенной окисленности.

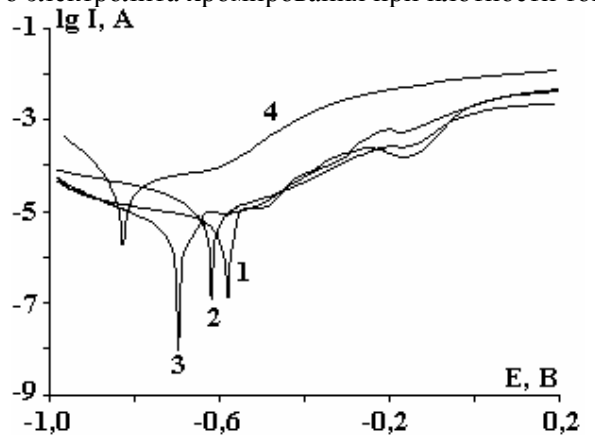
Влияние условий электроосаждения на коррозионные свойства покрытий

Исследование коррозионных свойств покрытий кобальт-вольфрамовых сплавов проводили как для осажденных при постоянном количестве пропущенного электричества достаточно «тонких» ($7 - 8 \text{ мкм}$), так и для более «толстых» (20 мкм) покрытий.

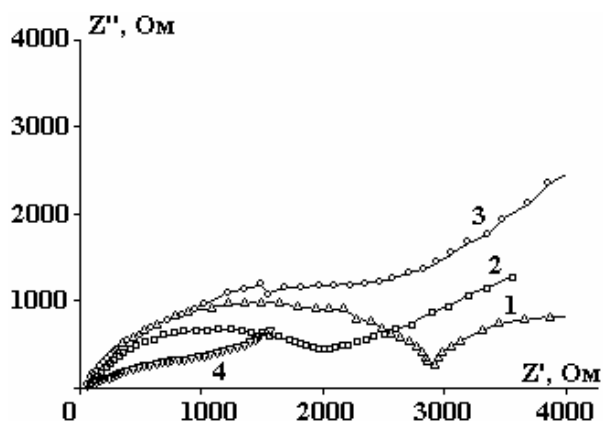
Коррозионная стойкость покрытий Co-W мало отличалась в зависимости от их толщины. Так, например, в соответствии с полученными данными вольтамперометрии для покрытий разной толщины, осажденных при одинаковой плотности тока (1 А/дм^2), средние значения плотности тока коррозии были близки и лишь незначительно уменьшались: от $4,6 \cdot 10^{-5}$ (для «тонких») до $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ (для 20 мкм). Потенциал коррозии для таких образцов в нейтральной среде составил $-(0,60 \pm 0,05) \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Наши дальнейшие исследования были сосредоточены на изучении покрытий постоянной толщины (20 мкм), осажденных при различных плотностях тока.

Для сравнения определяли (на основе вольтамперометрических и импедансных измерений) коррозионные характеристики покрытий той же толщины (20 мкм) электролитического хрома, осажденных из стандартного электролита хромирования при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$.



a



б

Рис. 5. Вольтамперометрические коррозионные диаграммы покрытий Co-W (а) и спектры импеданса этих покрытий (б), полученных при плотностях тока, А/дм^2 : 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 9,0. Толщина покрытий – 20 мкм

На рис. 5 представлены вольтамперометрические коррозионные диаграммы осажденных покрытий Co-W , а также их спектры электрохимического импеданса.

В таблице приведены рассчитанные на основе полученных данных коррозионные характеристики исследуемых сплавов и электролитического хрома.

Сравнительные коррозионные характеристики для покрытий кобальт-вольфрам, осажденных при различных плотностях тока, и для электролитического хрома

	Вольт-амперные измерения				Импедансные измерения
	$i_{осажд}, \text{А/дм}^2$	$i_{corr} \cdot 10^5, \text{А/см}^2$	$E_{corr}, \text{В}$	$V_{corr} 10^5, \text{мм/год}$	$R_p, \text{кОм}$
Кобальт-вольфрам	0,5	1,68	-0,58	1,96	5,5
	1	1,2	-0,62	1,73	6,2
	3	1,45	-0,70	1,91	11
	9	24	-0,83	34	1,0
Хром	30	0,78	-0,77	0,75	17,8

Видно, что меньшие значения плотности тока коррозии наблюдаются для покрытий, полученных при 1–3 А/дм² (см. также рис. 6). Этому же интервалу плотностей тока соответствуют наибольшие значения коррозионного сопротивления R_p , полученного из импедансных измерений. Для покрытий, осажденных при более высоких плотностях тока, наблюдается существенное увеличение тока коррозии (примерно в 20 раз), а следовательно, скорости коррозии и снижение коррозионного сопротивления (рис. 6, табл.). Необходимо отметить, что по десятибалльной шкале оценки коррозионной устойчивости металлов [12] все исследуемые Co-W покрытия соответствуют единице, то есть являются коррозионно-устойчивыми в данной коррозионной среде.

В последней строке таблицы приведены коррозионные характеристики покрытий электролитического хрома. Видно, что по коррозионной стойкости получаемые покрытия сплава кобальт-вольфрам близки к хромовым, хотя и несколько уступают им.

Для покрытий, осажденных при плотностях тока 3–9 А/дм², значение потенциала коррозии близко к коррозионному потенциалу для электролитического хрома $(-0,77 \pm 0,07) \text{ В}$. При более низких плотностях тока осаждения покрытий сплавом кобальт-вольфрам при вольтамперометрическом исследовании наблюдается облагораживание потенциала коррозии (см. таблицу).

Очевидно (с точки зрения коррозионных свойств), оптимальными условиями электроосаждения из исследованного электролита являются плотности тока 1–3 А/дм². Повышение плотности тока (выше 3 А/дм²) приводит к резкому увеличению скорости коррозии (рис. 6, таблица). Вероятно, основной причиной наблюдаемого эффекта является не только различие в структуре и морфологии осадков, получаемых при столь высоких плотностях тока (см. рис. 4), но и их окисленность.

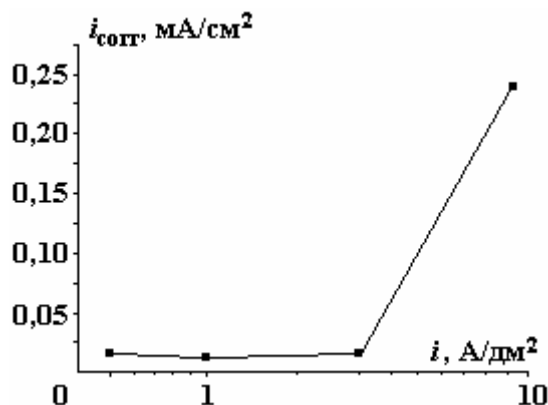


Рис. 6. Зависимость плотности тока коррозии электролитических покрытий кобальт-вольфрам от плотности тока осаждения. Толщина покрытия – 20 мкм

Улучшения коррозионных свойств можно добиться использованием импульсного электроосаждения [13]. Как было показано выше, коррозионная стойкость покрытий зависит от их толщины, поэтому для относительно тонких покрытий импульсное электроосаждение является одним из возможных путей повышения коррозионной стойкости сплавов Co-W.

Заклучение

Исследована взаимосвязь между составом, структурой и коррозионной стойкостью электролитических покрытий Co–W, осажденных при различных плотностях постоянного тока из цитратного электролита с высокой концентрацией вольфрамата натрия и добавкой борной кислоты при 58 °С.

На основе вольтамперометрических и импедансных коррозионных измерений в нейтральном хлоридно-сульфатном растворе установлено, что покрытия кобальт-вольфрам обладают высокой коррозионной стойкостью, лишь незначительно уступающей стойкости покрытий электролитического хрома. Определен интервал плотностей тока осаждения, при использовании которого коррозионная стойкость покрытий максимальна.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS/Moldova № 05-104-7540.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г., Андреева Г. П. Электроосаждение сплава Co-W и его свойства // Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета. Электроосаждение металлов и их свойства. 1959. Вып. L III. С. 82–97.
2. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press Inc. 1963.
3. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977
4. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. Серия Электрохимия, М.1980, 329 с.
5. Захаров А.А., Вячеславов П.М. Твердые износостойкие гальванические покрытия. М., 1980. С. 51–55.
6. Capel H., Shipway P. H., Harris S. J., Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron alloys // Wear. 2003. V. 225. P. 917–923.
7. Ibrahim M. A. M., Abel El Kehim S. S., Moussa S. O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.
8. Grabco D. Z., Dikumar .A.I., Petrenko V.I., Harea E.E. and Shikimaka O.A. Micromechanical Properties of Co-W Alloys Electrodeposited under Pulse Conditions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2007. Vol. 43. № 1. P. 11–17.
9. Podlaha T. J., Landolt D. Induced Codeposition. I. Experimental Investigation of Ni –Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
10. Silkin S. A., Tin'kov O. V., Petrenko V. I., Tsyntsar N. I. and Dikumar A. I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2006. № 4. P. 7–13.
11. Цынцару Н. И. Термокинетические процессы при электроосаждении хрома и сплавов Co–W // Автореф. дис.докт. хим.наук. Кишинев, 2007.
12. Сухотин А. М., Чекулаева Е. И., Княжева В. М., Зайцев В. А. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии // Справ. изд., ред. Б.В. Строкан, А.М. Сухотин. Л.: Химия, 1987. 280 с.
13. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva J., Tsintsaru N., Belevskii S., Dikumar A. Pulse Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics // Physico-Chemical Mechanics of Materials. 2007, № 6. Special Issue. P. 80–90.

Поступила 20.03.07

Summary

The correlation between composition, structure and corrosion resistance of Co-W electrolytic coatings (on the basis of voltameter and impedance measurements at pH = 6,0 in a chloride-sulphate model solution), deposited at various densities of direct current from citric electrolyte with high concentration of sodium tungstate with addition of boric acid at temperature 58 °С. It is established; that these coatings possess a high corrosion resistance only insignificantly inferior to resistance of electrolytic chromium coatings. It is defined the interval of current densities of electrodeposition in which corrosion resistance of these coatings is maximum.

Ф.П. Гросу*, М.К. Болога*, В.В. Блощицын**, Ю.К. Стишков**, И.В. Кожевников*

ЗАРЯДООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ

* *Институт прикладной физики АНРМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*
** *Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-образовательный центр «Электрофизика» физического факультета,
ул. Ульяновская, д.3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия*

1. Вводные замечания. Приложение внешнего электростатического поля к диэлектрической жидкости приводит к ее электризации и в ней со временем устанавливаются некоторые распределения электрического потенциала $\varphi(\vec{r})$, напряженности поля $\vec{E}(\vec{r})$ и плотности объемного заряда $\rho(\vec{r})$ в соответствии с общими формулами электродинамики:

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

где $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, \vec{r} – радиус-вектор точки наблюдения.

Явление электризации (зарядообразования) в жидком диэлектрике имеет далеко идущие последствия. Во-первых, оно существенно отражается на переносных процессах в жидкости, в частности на законе Ома. Во-вторых, поскольку речь идет о текучих средах, в них возникают вторичные эффекты, называемые электрогидродинамическими (ЭГД) [1], обусловленные взаимодействием внешнего поля с электрически заряженной под его воздействием жидкостью, то есть кулоновскими силами объемной плотностью $\vec{f} = \rho \vec{E}$. В свою очередь ЭГД явления приводят к новому механизму переноса электричества, тепла и массы – молярному или конвективному, точнее, электроконвективному, поскольку обусловлен электрической конвекцией [2], аналогом естественной в поле гравитации.

Первопричиной всему является электризация жидкости, физические механизмы которой могут быть весьма разнообразны, в том числе вызванными резкой неоднородностью электрического поля, как при коронном разряде, сопровождающемся электрическим ветром в газах [2, 3] и жидкостях [4]. Этот тип электризации сравнительно хорошо изучен (см., например, [1–4]), и в дальнейшем почти исключительно мы будем касаться *однородного внешнего поля*, подразумевая под ним поле плоского параллельного конденсатора без краевых эффектов. Тогда распределения $\varphi(x)$, $E(x)$, $\rho(x)$ будут означать зависимости этих величин от поперечной к обкладкам конденсатора координаты x . Как следует из уравнения (1), об электризации среды ($\rho(x)$) однозначно можно судить по распределению электрического потенциала $\varphi(x)$, зная которое методом численного или графического дифференцирования можно получить $E(x)$, затем и $\rho(x)$. Само распределение $\varphi(x)$ экспериментально находят методом электрического зонда [5–7], иногда используется метод Керра [8].

Цель данного исследования – систематизация и обсуждение распределений $E(x)$ и $\rho(x)$, выявление их физических механизмов и создание простых математических моделей, описывающих

рассматриваемые явления. Так как в электрогидродинамике главный фактор – это силовой $\rho\vec{E}$, то отмеченная систематизация проведена именно по $E(x)$ и $\rho(x)$.

2. Разновидности типов электризации. По математическим особенностям зависимостей $E(x)$ и производной $E'(x) = \rho/\epsilon$ можно классифицировать типичные случаи электризации. Для этого качественно построим графики этих функций (по экспериментальным данным для $\varphi(x)$ [5–7], или $E(x)$ [8]), приведенные и систематизированные на рис. 1, где в прямоугольных клетках (“кадрах”) расположены типичные случаи зависимостей: $E(x)$ – нештрихованные и $\rho(x)$ – штрихованные; анод расположен слева. При этом таблица (рис. 1), очевидно, не может претендовать на исчерпывающую полноту разновидностей электризации и в дальнейшем может быть расширена.

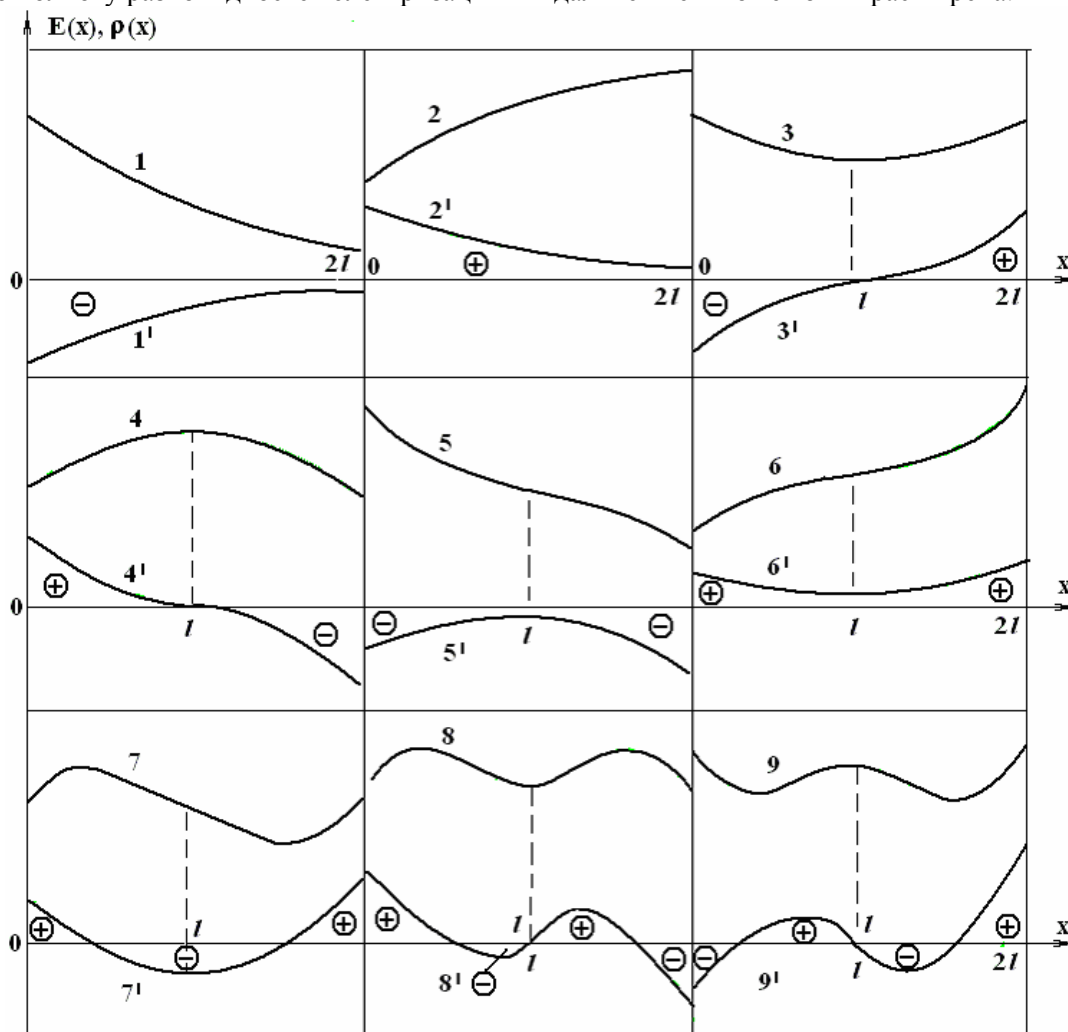


Рис. 1. Распределения зависимостей: $E(x)$ – нештрихованные, $\rho(x)$ – штрихованные номера

На первых двух кадрах зависимости $E(x)$ монотонные, означающие, что межэлектродный промежуток $0 \leq x \leq 2l$ заполнен одноименным объемным зарядом, в случае кривой 1 – отрицательным ($\rho(x) < 0$, кр. 1'), а для кривой 2 – положительным ($\rho(x) > 0$). Поэтому можно говорить о монополярной зарядке, положительной или отрицательной соответственно кривым (2, 2') и (1, 1'). На кадрах 3, 4 убывание $E(x)$ переходит в возрастание (кр.3) или наоборот (кр. 4). Следовательно, межэлектродный слой разбивается на два подслоя, каждый в случае 3 заряжен разноименно знаку прилегающего электрода, в случае 4 – одноименно. Поэтому данный тип зарядки принято называть [5] гетеро- и гомозарядной или гетеро- или гомоэлектризацией. Распределение 5 приведено в [8] и относится к монополярной электризации, как и 1, однако в отличие от последнего зависимость $\rho(x)$ име-

ет экстремум. Кривая 6 является аналогом кривой 5, когда заряды меняются ролями, что хорошо видно из распределений для плотностей зарядов (кр. 5', 6').

На кадрах 7–9 изображены случаи так называемых биполярных структур [6, 7], когда сами полуслои оказываются биполярно заряженными, причем на рис. 1 (кр. 7) непосредственно прилегающий к аноду слой заряжен одноименно со знаком электрода, поэтому подслоем $0 < x < l$ является гомобиполярным, а правый ($l < x < 2l$) – гетеробиполярным. Аналогично на кадрах 8, 9 имеем соответственно гомо- и гетеробиполярную структуры. Кроме того, кривые 3–9 (3'–9') отражают некоторую симметрию (относительно центральной плоскости $x = l$), однако в действительности симметрия далеко не полная, так как существенно могут различаться носители зарядов по электрофизическим свойствам (подвижности, валентности, потенциалу ионизации и др.). Заметим, что распределения типа 7, 8 обнаружены авторами [6, 7], типа 9 – теоретическое [9].

Дальнейшая задача состоит в физическом осмысливании приведенных на рис. 1 распределений и их математическом описании.

3. Общие исходные уравнения. Рассматривая физические механизмы процессов зарядообразования, ЭГД явления как вторичные будем считать отсутствующими, то есть гидродинамическая скорость $\vec{v} \equiv 0$.

Поскольку на практике зачастую имеем дело с многоионными системами, то к одним из основных следует отнести уравнения Нернста-Планка для каждой из компонент плотностей тока [1]:

$$\vec{j}_i^\pm = k_i^\pm \rho_i^\pm \vec{E} \mp D_i^\pm \nabla \rho_i, \quad (2)$$

где i пробегает все значения чисел положительных и отрицательных носителей зарядов. Коэффициенты подвижностей k_i^\pm и диффузии D_i^\pm связаны известным соотношением Эйнштейна [10]:

$$D_i^\pm = \frac{\kappa_B T}{q_i^\pm} k_i^\pm = \frac{\kappa_B T}{e z_i^\pm} \cdot k_i^\pm, \quad (3)$$

где κ_B – постоянная Больцмана, z_i^\pm – валентность носителей заряда, e – заряд электрона.

Каждая из компонент (2) должна удовлетворять сложному уравнению сохранения заряда типа (стационарный случай)

$$\nabla \vec{j}_i^\pm = W_i - k_{ri} n_i^+ n_m^-, \quad (4)$$

где первый член правой части отражает процесс распада нейтралов (молекул, ионных пар и т.п.) на заряженные компоненты в соответствии с известной формулой Онзагера [11]:

$$W_i = W_{oi} \cdot \exp \left[2 \left(e^3 E / \varepsilon \right)^{1/2} / \kappa_B T \right], \quad (5)$$

второй – обратный процесс – рекомбинации заряженных носителей (k_r – коэффициент рекомбинации); n_i^\pm – концентрации носителей, связанные с плотностями зарядов формулами

$$\rho_i^\pm = e z_i^\pm n_i^\pm. \quad (6)$$

Существует целый класс задач электрофизики жидкостей, когда эффектами распада и взаимодействия зарядов пренебрегают. Это случаи, когда оба слагаемых в правой части (4) равны нулю, что можно, по-видимому, ожидать в высокоомных жидких диэлектриках либо когда эти эффекты взаимно компенсируются, то есть при динамическом равновесии между процессами рождения и гибели носителей зарядов. В обоих случаях правая часть (4) равна нулю. Такой класс задач можно назвать равновесным в отличие от случая неравенства нулю правой части (4), когда указанное равновесие отсутствует ($\nabla \vec{j}^\pm \neq 0$), в соответствии с чем можно говорить о неравновесных процессах токообразования, зарядообразования и т.п.

На начальных этапах решения проблемы об электризации жидких диэлектриков предпринимаются попытки упрощений сложных уравнений рассматриваемых процессов. В частности, аналогично Левичу [12] путем введения усредненных коэффициентов подвижностей и диффузии [9]

$$k^\pm \equiv \frac{\sum k_i^\pm \rho_i^\pm}{\sum \rho_i^\pm}; \quad D^\pm \equiv \frac{\sum D_i^\pm \rho_i^\pm}{\sum \rho_i^\pm} \quad (7)$$

задачу многокомпонентной среды *приближенно* можно свести к двухкомпонентной. Тогда уравнения (2)–(6) значительно упрощаются:

$$\vec{j}^{\pm} = k^{\pm} \rho^{\pm} \vec{E} \mp D^{\pm} \nabla \rho^{\pm}, \quad (8)$$

где

$$\rho^{\pm} \equiv \sum \rho_i^{\pm} \Rightarrow \rho = \rho^+ - \rho^- \equiv \sum \rho_i^+ - \sum \rho_i^-. \quad (9)$$

Уравнение неразрывности (4) примет вид

$$\nabla \vec{j}^{\pm} = \pm W \mp K_r \rho^+ \rho^-, \quad (10)$$

где принято во внимание (6).

Заметим, что распределение поля относительно средней плоскости ($x=l$, рис. 1, кр. 3–9) плоского конденсатора может быть симметричным (четным или нечетным). Очевидно, этого следует ожидать только если свойства носителей зарядов одинаковы, в частности:

$$k^+ = k^- \equiv k; \quad z^+ = z^- \equiv z; \quad D^+ = D^- \equiv D.$$

Следовательно, если отыскиваются симметричные структуры распределения поля, то помимо других возможных условий эти равенства заведомо следует принять во внимание. Однако они непринципиальны, поскольку при их несоблюдении нарушится лишь симметрия соответствующих распределений, поэтому для простоты учтем $k^{\pm} = k$, $D^{\pm} = D$.

4. Основная система уравнений. Сложением и вычитанием уравнений (8), (10) с учетом (9), уравнений Гаусса-Остроградского и потенциальности поля получим основную систему в виде

$$\begin{cases} \vec{j} = \sigma \vec{E} - D \nabla \rho; & \nabla \vec{j} = 0; \\ \rho = \nabla (\varepsilon \vec{E}); & \vec{E} = -\nabla \varphi; \\ \vec{\delta}_j = \kappa \rho \vec{E} - \frac{D}{\kappa} \nabla \sigma; \\ \nabla \vec{\delta}_j = R; \\ \rho = \rho^+ - \rho^-, \end{cases} \quad (11)$$

где обозначено:

$$\begin{cases} R = 2W_0 \exp \left[2(e^3 E / \varepsilon)^{1/2} / \kappa_B T \right] - 2K_r \cdot \rho^+ \rho^-; \\ \vec{j} \equiv \vec{j}^+ + \vec{j}^-; \quad \vec{\delta}_j \equiv \vec{j}^+ - \vec{j}^-; \quad \sigma \equiv \kappa(\rho^+ + \rho^-). \end{cases} \quad (12)$$

Система написана в векторной форме с тем, чтобы была применима к произвольным электродам (следующие этапы исследований). В случае плоскопараллельного конденсатора разрешенная относительно производных система уравнений (11) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho' &= \frac{\sigma}{D} E - \frac{j}{D}; & \rho(x)|_{x=l} &= \rho_0 \\ E' &= \rho / \varepsilon; & E(x)|_{x=l} &= E_0 \\ \sigma' &= \frac{\kappa^2}{D} \rho E - \frac{\kappa}{D} \delta_j; & \sigma(x)|_{x=l} &= \sigma_0 \\ \delta_j' &= R; & \delta_j(x)|_{x=l} &= \delta_{j_0} \\ \varphi' &= -E; & \varphi(x)|_{x=l} &= 0; \quad \varphi(x)|_{x=0} = U; \quad \varphi(x)|_{x=2l} = -U, \end{aligned} \quad (13)$$

где приведены и начальные условия, причем область задания функций $0 \leq x \leq 2l$, $2l$ – межэлектродное расстояние, начало координат совмещено с анодом. С учетом выражений (11), (12) для ρ и σ функция источника зарядов R примет вид

$$R = 2W_0 \cdot \exp \left[2(e^3 E / \varepsilon)^{1/2} / \kappa_B T \right] - \frac{1}{2} K_r \cdot \left(\frac{\sigma^2}{\kappa^2} - \rho^2 \right). \quad (14)$$

Система (13) с учетом (14) первого порядка с начальными условиями (задача Коши). Существование решения и его единственность обеспечиваются известными теоремами.

5. Возможные механизмы и математические модели электризации. Сформулировав основные системы (11)–(13), можно приступить к рассмотрению частных случаев под углом зрения интерпретации экспериментальных результатов, отчасти отраженных на рис. 1.

5.1. Кондуктивные механизмы ($j \neq 0, D = 0$). Первоначально рассмотрим случай наличия тока в цепи и пренебрежимой роли диффузии.

5.1.1. Электризация, обусловленная неоднородностью среды: $\{\tau\} \neq 0; T \neq \text{const}$. Из первых трех уравнений системы (11) при $D = 0$ получим простейший механизм электризации

$$\rho = \vec{j} \cdot \nabla \tau, \quad \tau \equiv \varepsilon / \sigma, \quad (15)$$

означающий, что пронизывание неоднородной по времени электрической релаксации τ среды электрическим током в общем случае приводит к ее электризации. Это особо понятно, если ток пересекает границу раздела двух сред с различными τ , когда из формулы (1) вытекает, что на границе возникает поверхностный заряд с плотностью

$$\gamma = j_n (\tau_2 - \tau_1). \quad (16)$$

Благодаря этому возникает компенсирующее поле, обеспечивающее непрерывность тока ($\sigma_1 E_{1n} = \sigma_2 E_{2n}$). Другой случай, хорошо объяснимый формулой (15), – это термически неоднородная среда ($T \neq \text{const}$), когда в силу известной зависимости $\varepsilon(T)$, $\sigma(T)$, а следовательно, и $\tau(T)$ из (15) вытекает

$$\rho = \vec{j} \frac{d\tau}{dT} \nabla T \equiv -\tau \beta_\tau \cdot \vec{j} \nabla T, \quad (17)$$

где $\beta_\tau = \beta_\varepsilon + \beta_\sigma$ – термический коэффициент времени релаксации, определяемый формулами

$$\beta_\tau = -\frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dT} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} + \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} \equiv \beta_\varepsilon + \beta_\sigma, \quad (18)$$

обычно $\beta_\varepsilon > 0, \beta_\sigma > 0$ (для жидких диэлектриков).

Формулы (16), (17) успешно были применены для объяснения и обобщения экспериментальных данных по конвективному теплообмену в электрических полях в гетерогенных (формула (16)) и гомогенных средах (формула (17)) [2].

5.1.2. Гомогенные изотермические среды $\{\tau\} = 0; T = \text{const}$. Опыты, в частности рис. 1, показывают, что в этом случае жидкость также электризуется, причем формула (15) остается в силе. И тогда, наоборот, из факта электризации вытекает становление жидкости неоднородной по τ , однако в отличие от предыдущих случаев 5.1 эта неоднородность “неявная”, и решение задачи электризации равносильно задаче о появлении в среде $\text{grad} \tau \neq 0$ под воздействием поля.

Следующий простейший механизм электризации вытекает из формул для плотностей тока (8) с учетом $D = 0$ и коллинеарности векторов $\vec{j} \parallel \vec{E}$:

$$\rho = \frac{1}{E} \cdot \left(\frac{j^+}{\kappa^+} - \frac{j^-}{\kappa^-} \right) = \frac{\delta_j}{\kappa E}. \quad (19)$$

Совершенно очевидно, что в силу различия электрофизических свойств носителей зарядов, в том числе скоростей приэлектродных электрохимических реакций, этот механизм может оказаться весьма эффективным. В частности, для равновесного случая ($R = 0$) распределение поля имеет вид

$$E(x) = E_0 \sqrt{1 + a \cdot (x-l)}; \quad a \equiv \frac{2\delta_j}{\varepsilon \kappa E_0^2}. \quad (20)$$

Если $\delta_j > 0$, то распределение будет типа 2 (см. рис. 1), при $\delta_j < 0$ – типа 1. Когда безразмерный параметр

$$al \equiv \frac{2\delta_j \cdot l}{\varepsilon \kappa E_0^2} \ll 1, \quad (21)$$

зависимость (20) становится приблизительно линейной:

$$E(x) \cong E_0 \left(1 + \frac{al}{2} \left(\frac{x}{l} - 1 \right) \right) \cong \frac{E_0}{1 - \frac{al}{2} \left(\frac{x}{l} - 1 \right)} \quad (22)$$

и можно объяснять среднюю часть зависимостей 5 и 6 (см. рис. 1), или линейные обратной напряженности $E^{-1}(x)$ и $\sigma(x)$ из [1]. Кстати, распределение $\tau(x)$ можно найти из (15), (19).

5.1.3. Выделение “заряженной” компоненты в удельной электропроводности. В гомогенной жидкости в изотермических условиях, как отмечалось, неоднородность по τ обусловлена внешним полем и носит скрытый характер. Отдельные авторы учитывают это обстоятельство, приняв зависимость, например, типа [13]:

$$\sigma = \sigma_n e^{\alpha(E-E_n)}, \quad E > E_n \quad (23)$$

или [14]

$$\sigma \sim \sqrt{F(E)}, \quad (24)$$

где $F(E)$ – экспонента в функции источника (5). При этом уравнение для плотности тока

$$\sigma(E) \cdot E = j = \text{const} \quad (25)$$

относительно E является алгебраическим или трансцендентным с решениями $E = \text{const}$, следовательно, $\rho \sim E' \equiv 0$, то есть непосредственное применение зависимостей (23) или (24) в виде уравнения (25) для плоского конденсатора не решает вопрос электризации. Для решения этой задачи в рамках простейшей модели уравнения (25) необходимо, чтобы оно было не конечным, а дифференциальным. Это достигается, например, с учетом токов диффузии ($\sim \nabla \rho$) или конвекции ($\rho v \sim E' v$). Однако в гидростатических условиях и пренебрежения токами диффузии имеется другая возможность – выделение в формуле для σ “заряженной” составляющей $\kappa \rho$, где κ – подвижность носителей, обуславливающих $\rho \neq 0$ (κ^+ при $\rho > 0$ и κ^- при $\rho < 0$), приняв зависимость [15]:

$$\sigma = \sigma^0 + \kappa \rho = \sigma^0 + \epsilon \kappa E', \quad (26)$$

где σ^0 – постоянная “фоновая” проводимость (в условиях $\rho = 0$). Кстати, формула (26) применяется и при решении релаксационных задач [16], а также в условиях коронного разряда [3], когда второе слагаемое в (26) дает проводимость газа (униполярный разряд) при пренебрежимой роли первого.

Подставив (26) в (15), получим

$$\epsilon \kappa \vec{j} \nabla \rho = -\rho (\sigma^0 + \kappa \rho)^2. \quad (27)$$

Разложив дробь на множители

$$\frac{1}{\rho (\sigma^0 + \kappa \rho)^2} = \frac{1}{(\sigma^0)^2 \rho} - \frac{\kappa}{(\sigma^0)^2 (\sigma^0 + \kappa \rho)} - \frac{\kappa}{\sigma^0 (\sigma^0 + \kappa \rho)^2},$$

найдем

$$\vec{j} \nabla \left(\ln \frac{\kappa \rho}{\sigma^0 + \kappa \rho} + \frac{\sigma^0}{\sigma^0 + \kappa \rho} \right) = -\frac{(\sigma^0)^2}{\epsilon \kappa}.$$

Учитывая $\nabla \vec{j} = 0$, получаем общее решение для классических симметрий полей:

$$\ln \frac{\kappa \rho}{\sigma^0 + \kappa \rho} + \frac{\sigma^0}{\sigma^0 + \kappa \rho} = -\frac{\sigma^{02}}{n \epsilon \kappa j} \vec{e}_j \cdot \vec{r} + \frac{\vec{e}_j}{j} \cdot \text{rot} \vec{F}, \quad (28)$$

где $\vec{e}_j \equiv \vec{j} / j - \text{ort}$ – вектора плотности тока, \vec{F} – произвольная векторная функция; $n = 1, 2, 3$ – соответственно для плоской, цилиндрической и сферической симметрий электрического поля.

В случае плоского конденсатора из (28) находим

$$\ln \frac{\kappa \rho}{\sigma^0 + \kappa \rho} + \frac{\sigma^0}{\sigma^0 + \kappa \rho} = -\frac{(\sigma^0)^2}{\epsilon \kappa j} x + C. \quad (29)$$

Приняв известной плотность заряда на аноде

$$\rho(x)|_{x=0} = \rho_0, \quad (30)$$

из (29), (30) получим

$$\ln \frac{\theta(1+\beta)}{1+\beta\theta} + \frac{1}{1+\beta\theta} - \frac{1}{1+\beta} = -\xi, \quad (31)$$

где

$$\theta \equiv \rho/\rho_0; \quad \xi \equiv x/\delta_p; \quad \beta \equiv \kappa\rho_0/\sigma^0; \quad \delta_p \equiv \varepsilon\kappa j / (\sigma^0)^2. \quad (32)$$

При $\beta \ll 1$ решение (31) имеет вид

$$\rho = \rho_0 e^{-x/\delta_p}. \quad (33)$$

Аналогичные ниспадающие зависимости $\rho(x)$ имеют место и при других β , причем с ростом β спад ускоряется (рис. 2). Заметим, что согласно (33) знак заряда определяется знаком ρ_0 , так что формулы (31)–(33) справедливы в случае как гомо-, так и гетерозарядов.

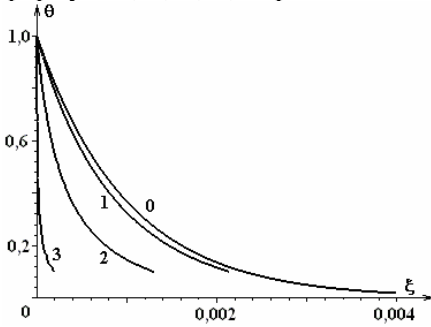


Рис. 2. Зависимость $\theta(\xi)$.
 $0-\theta = \exp(-1000x)$
 $1-3 \beta = 0,1; 1,0; 10$

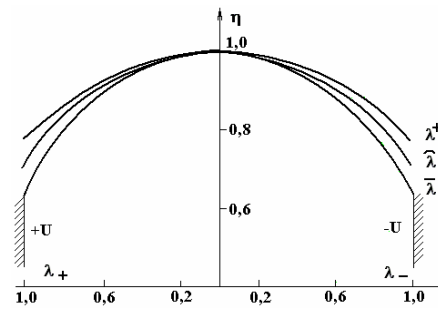


Рис. 3. Зависимости $\bar{\eta}(\lambda)$,
 $\tilde{\eta}(\lambda)$, $\eta^*(\lambda)$

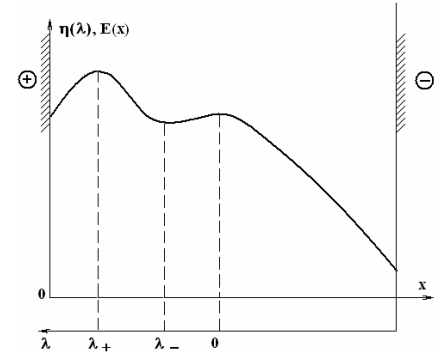


Рис. 4. Зависимость $E(x)$ при
 $\delta_j = \text{const} > 0$

Из (33) находим распределение $E(x)$:

$$E(x) = E_0 + \frac{\delta_p \rho_0}{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{x}{\delta_p}} \right), \quad (34)$$

где $E_0 = E(x)|_{x=0}$ – на аноде.

Зависимости (33) и (34) носят приэлектродный характер, поскольку сами исходные предположения таковы: у противоположного электрода должны происходить аналогичные явления, но противоположного знака, в то время как коэффициент подвижности не предусматривает изменение знака по мере приближения к противоположному электроду.

В других зависимостях (см. ниже) получены аналогичные экспоненциальные закономерности, только с другими характерными толщинами приэлектродных слоев. Предпочтение данной модели состоит в том, что $\delta_p \sim j$, и это объясняет эффект проникновения зарядообразования в глубь жидкости по мере роста разрядного тока.

5.2. Диффузионные механизмы и модели электризации ($D \neq 0$). Выделение двух подклассов механизмов электризации носит принципиальный характер, так как при кондуктивной электризации ($D = 0, j \neq 0$) с исчезновением тока во внешней цепи исчезает и сам эффект. Вместе с тем возможна электризация (стационарная) межэлектродного пространства конденсатора в отключенном от внешнего источника питания состоянии, разумеется, предварительно заряженного. Речь идет о противостоянии двух процессов: поляризации свободных зарядов и их оттоке за счет диффузии. Рассмотрим этот случай.

5.2.1. Электризация в отсутствие внешнего тока. Этот случай реализуем при малых внешних напряжениях (подкритических), недостаточных для активации носителей зарядов. Подставив в (8) $j^\pm = 0$, следовательно, $j = j^+ + j^- = 0$, с учетом $\vec{E} = -\nabla\phi$ получим распределения объемных зарядов:

$$\rho^\pm = \rho_0^\pm \cdot e^{\pm \frac{k^\pm \varphi}{D^\pm}}; \quad \rho_0^\pm = \rho^\pm(\varphi) \Big|_{\varphi=0}. \quad (35)$$

Учитывая соотношение Эйнштейна

$$\frac{k^\pm}{D^\pm} = \frac{q^\pm}{\kappa_B T} \equiv \frac{1}{\varphi_*} = \frac{ez^\pm}{\kappa_B T} = \frac{z^\pm}{\varphi_0}, \quad (36)$$

где $\varphi_0 \equiv \kappa_B T / l$ – постоянная, зависящая лишь от температуры и равная при $T = 300$ К $\varphi_0 \cong 2,6$ В, для ρ находим:

$$\rho = \rho^+ - \rho^- = -2\rho_* \operatorname{sh} \frac{\varphi}{\varphi_*}; \quad \rho_* \equiv \rho_*^\pm. \quad (37)$$

Решив уравнение Пуассона, получим распределение электрического поля:

$$E(\varphi) = E_* \cdot \sqrt{1 + \frac{4\rho_*\varphi_*}{\varepsilon E_*^2} \left(\operatorname{ch} \frac{\varphi}{\varphi_*} - 1 \right)}; \quad E(\varphi) \Big|_{\varphi=\varphi_*} = E_*. \quad (38)$$

Это, очевидно, будет гетерораспределение типа 3 (см. рис. 1) с весьма резкими приэлектродными спадами при $\varphi/\varphi_* \gg 1$. Слой гетерозаряда весьма узок и плотен, ввиду чего экранирует практически все межэлектродное пространство.

Эту электризацию можно назвать низковольтной (ввиду отсутствия тока), что полностью соответствует распределению Больцмана (35) заряженных частиц по потенциальной энергии, а сами уравнения для токов

$$j^\pm = k^\pm \rho^\pm (-\varphi') \mp D^\pm (\rho^\pm)' = 0$$

выражают условие динамического равновесия между током сквозной проводимости (первое слагаемое) и током диффузии (второе). Отсюда становится ясна физическая сущность диффузионной электризации: убрав диффузию ($D^\pm = 0$), получим $\rho^\pm \equiv 0 \Rightarrow \rho \equiv 0$.

5.2.2. Приближение постоянства удельной электропроводности ($\sigma = \text{const}$; $j \neq 0$). Высокovoльтная поляризация сопровождается электрическим током, и это, очевидно, должно благоприятствовать расширению областей, охваченных зарядообразованием. Одним из приближений, на которые можно рассчитывать для приемлемых объяснений отдельных случаев электризации, является принятие в первом уравнении (11) $\sigma = \text{const}$. Это приближение можно отчасти обосновать тем, что в том же уравнении как “компенсирующий” фактор учтется диффузионный член, что делает уравнение дифференциальным (см. 5.1.3), а также тем, что приближение $\sigma \approx \text{const}$ согласуется с часто принимаемым, например [1], $\rho^+ + \rho^- \ll k|\rho^+ - \rho^-|$, то есть $\sigma \cong \sigma^0 = \text{const}$, которые могут нарушаться в неоднородных или резко неоднородных (коронный разряд) полях.

Подразумевая в первом уравнении (13) под σ некоторое усредненное постоянное значение с учетом второго, получаем уравнение для E с начальными условиями:

$$E'' - E/\delta_D^2 \cong j/\varepsilon D; \quad E(x) \Big|_{x=l} = E_0; \quad E'(x) \Big|_{x=l} = 0, \quad (39)$$

где

$$\delta_D \equiv \sqrt{\tau D}. \quad (40)$$

Как видно из (39), решение $E(x)$ четно относительно середины слоя $x = l$ и имеет вид:

$$E(x) = \left(E_0 - \frac{j}{\sigma} \right) \operatorname{ch} \left[\frac{l}{\delta_D} \left(1 - \frac{x}{l} \right) \right] + \frac{j}{\sigma}. \quad (41)$$

Напряженность в центре слоя E_0 выразим через потенциал обкладок ($\pm U$) конденсатора согласно начальным условиям (13) для $\varphi(x)$:

$$\varphi(0) = U; \quad \varphi(l) = 0. \quad (42)$$

Тогда

$$E_0 - \frac{j}{\sigma} = \frac{l(\bar{E} - j/\sigma)}{\delta_D \cdot \text{sh} \frac{l}{\delta_D}}, \quad \bar{E} \equiv \frac{U}{l}. \quad (43)$$

Подставив (43) в (41), окончательно находим

$$E(x) = \frac{l(\bar{E} - j/\sigma)}{\delta_D \cdot \text{sh}(l/\delta_D)} \text{ch} \left[\frac{l}{\delta_D} \left(1 - \frac{x}{l} \right) \right] + \frac{j}{\sigma}, \quad (44)$$

откуда следует: а) $j = \sigma \bar{E} \Rightarrow E(x) = \text{const}$ – тривиальный случай отсутствия электризации; б) $j < \sigma \bar{E}$ – случай гетерозарядки, кривая 3, рис. 1; в) $j > \sigma \bar{E}$ – случай гомозарядки, кривая 4, рис. 1. Процессы электризации в последних двух случаях сопровождаются нарушением закона Ома.

Физический смысл этих закономерностей весьма прост. Как следует из уравнения для плотности тока,

$$j = \sigma E - D\rho' \equiv j_\sigma \pm |j_D|, \quad (45)$$

в случае а) ток диффузии отсутствует, следовательно, $\rho \equiv 0$, $E = \bar{E}$, что оправдывает названия механизма электризации. При выполнении условия б) “гетерозарядный” диффузионный ток направлен против тока проводимости $j_\sigma = \sigma E$, уменьшая его (знак “-” в (45)), что и отражает данное условие. В случае в) токи проводимости и диффузии совпадают по направлению, то есть $j > \sigma \bar{E}$. Таким образом, в случае гетероэлектризации ток диффузии вычитается из тока проводимости, а при гомоэлектризации, наоборот, что и указано во втором равенстве (45).

Эти особенности усматриваются и по знаку второй производной $E''(x)$ в (39).

5.2.3. Учет $\sigma \neq \text{const}$, при $j^+ = \text{const} \neq 0$; $j^- = \text{const} \neq 0$, $j^+ - j^- \equiv \delta_j = \text{const}$. Третье уравнение системы (13) интегрируется, и в результате

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\varepsilon \kappa^2}{2D} (E^2 - E_0^2) + \frac{\kappa \delta_j}{D} (l - x). \quad (46)$$

Подстановка (46) в первое уравнение (13) приводит к основному уравнению:

$$E'' = \frac{\kappa^2}{2D^2} E^3 + \frac{1}{\varepsilon D} \left(\sigma_* + \frac{\kappa \delta_j}{D} (l - x) \right) E - \frac{j}{\varepsilon D} \quad (47)$$

с начальными условиями (39).

Приводим это уравнение к безразмерному виду:

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 (1 + \pi_2 (1 - \xi)) \eta - \pi_3; \quad \eta(1) = 1; \quad \eta'(1) = 0, \quad (48)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \eta &\equiv E/E_0; \quad \xi \equiv x/l; \quad \pi_0 \equiv \frac{l^2 \kappa^2 E_0^2}{2D^2}; \quad \pi_1 \equiv \frac{l^2}{\tau_* D}; \quad \pi_2 \equiv \frac{l \kappa \delta_j}{\sigma_* D}; \\ \pi_3 &\equiv \frac{j l^3}{\varepsilon D E_0}; \quad \tau_* \equiv \frac{\varepsilon}{\sigma_*}; \quad \sigma_* \equiv \sigma_0 - \frac{\varepsilon \kappa^2 E_0^2}{2D}; \quad \pi_* \equiv \frac{l^2}{\tau_0 D}. \end{aligned} \quad (49)$$

Уравнения (47), (48) типа Пенлеве [17] и при $j^+ = j^- = \text{const} \neq 0$, то есть $\delta_j = 0 \Rightarrow \pi_2 = 0$, допускают разделение переменных и точное интегрирование через эллиптические интегралы. Полученное таким образом решение может служить эталоном сравнения с другими приближенными, в частности 5.2.2, а также полученными иными способами, например разложением в ряд Тейлора. Поэтому приведем эти решения, начиная с точного.

а) *Точное решение.* Полагая в (48) $\pi_2 = 0$, получаем

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 \eta - \pi_3; \quad \eta(1) = 1; \quad \eta'(1) = 0; \quad 0 \leq \xi \leq 1. \quad (50)$$

Проинтегрировав с учетом начальных условий, находим

$$\eta'^2 = \frac{\pi_0}{2} \left[(\eta^2 + a)(\eta + 1) - b^2 \right] (\eta - 1), \quad (51)$$

где

$$a \equiv \frac{2\pi_1}{\pi_0} + 1; \quad b^2 \equiv \frac{4\pi_3}{\pi_0}. \quad (52)$$

Отметим, что параметры π_1 и a могут принимать и отрицательные значения. По правилу Декарта квадратные скобки (51) допускают один положительный корень; обозначив его $\eta \equiv \alpha > 0$, получим

$$b^2 = (\alpha^2 + a)(\alpha + 1) > 0. \quad (53)$$

Подставив (53) в (51) и поделив полученное выражение на $\eta - \alpha$, найдем разложение (51) на множители

$$\eta'^2 = \frac{\pi_0}{2} [\eta^2 + (\alpha + 1)\eta + \alpha(\alpha + 1) + a](\eta - 1)(\eta - 1). \quad (54)$$

С помощью (53) легко убедиться, что выражение в квадратных скобках (54) положительно, поэтому знак всей правой части (54) определяется знаком произведения

$$(\eta - \alpha)(\eta - 1) > 0, \quad (55)$$

поскольку $\eta'^2 > 0$. Решения этого неравенства таковы:

$$\alpha > 1 \text{ и } \eta \leq 1 \quad (56)$$

и

$$\alpha < 1 \text{ и } \eta \geq 1. \quad (57)$$

Ввиду того, что $\eta(1) = 1$, из (56) и (57) следует, что зависимость $\eta(\xi)$ – выпуклая при $\alpha > 1$, следовательно, в этом случае электризация гомополярная (см. рис. 1, кривая 4) и гетерополярная при $\alpha < 1$ (см. рис. 1, кривая 3).

Разделив в (54) переменные, получим

$$\int_{\eta}^1 \frac{dz}{\sqrt{(z - \alpha)(z - 1)[(z - m)^2 + n^2]}} = \pm \int_{\xi}^1 \sqrt{\frac{\pi_0}{2}} dt. \quad (58)$$

Интеграл слева эллиптический I-го рода, то есть $F(\varphi, \kappa)$, и согласно [18]:

$$\frac{1}{\sqrt{qp}} F(\varphi, \kappa) = -\sqrt{\frac{\pi_0}{2}} (\xi - 1) \equiv \sqrt{\frac{\pi_0}{2}} \lambda, \quad (59)$$

где $\lambda \equiv 1 - \xi$ – координата, отсчитываемая от середины ($x = l$) влево к аноду ($x = 0$), k и φ – модуль и аргумент интеграла $F(\varphi, \kappa)$, определяемые равенствами [18]:

$$\varphi = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{q}{p} \cdot \frac{1 - \eta}{\alpha - \eta}}; \quad \kappa = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(p + q)^2 + (\alpha - 1)^2}{pq}}; \quad (60)$$

$$p^2 = (m - \alpha)^2 + n^2; \quad q^2 \equiv (m - 1)^2 + n^2;$$

$$m \equiv -\frac{\alpha + 1}{2}; \quad n^2 \equiv \alpha(\alpha + 1) + a - \left(\frac{\alpha + 1}{2}\right)^2. \quad (61)$$

Из первого выражения (60) находим формулу

$$\eta(\varphi) = \frac{\alpha \left(q / p \alpha - t g^2 \frac{\varphi}{2} \right)}{q / p - t g^2 \frac{\varphi}{2}}, \quad (62)$$

которая вместе с предыдущими дает полное точное решение задачи (50). При этом по значениям π_0, π_1, π_3 , то есть a и b , определится корень α (51), зная который можно найти m и n , затем p и q по

формулам (61). Далее становится известным k по второй формуле (60). Зная k и задавая λ , начиная с нуля, по таблицам $F(\varphi, \kappa)$ находим соответствующие значения φ и по формуле (62) окончательно $\eta(\varphi)$. Эту же задачу решаем приближенно.

б) *Приближенное решение.* Поскольку заданы начальные условия и само уравнение, то простейшее приближенное решение можно получить разложением в ряд Тейлора, а коэффициенты методом дифференцирования уравнения (в отличие от метода неопределенных коэффициентов). Причем ряд будет по четным степеням разности $(\xi - 1)$:

$$\eta(\xi) = \eta(1) + \frac{1}{2}\eta''(1)(\xi-1)^2 + \frac{1}{4!}\eta^{IV}(1)\cdot(\xi-1)^4 + \frac{1}{6!}\eta^{VI}(1)(\xi-1)^6 + \dots, \quad (63)$$

так как задача (50) заведомо имеет четное решение.

Тогда

$$\begin{aligned} \eta''(1) = \pi_* - \pi_3 \equiv A; \quad \eta^{IV}(1) = (2\pi_0 + \pi_*)A; \quad \eta^{VI}(1) = [18\pi_0A + (2\pi_0 + \pi_*)^2]A \\ \pi_* \equiv \pi_1 + \pi_0 = l^2 / \tau_0 D; \quad \tau_0 \equiv \varepsilon / \sigma_0. \end{aligned} \quad (64)$$

в) *Сравнение решений.* Для оценки точности и апробации приближенных решений (44) и (63) сравним их с точным (62) на численном примере.

По точной формуле (62). Примем: $\pi_* / \pi_0 = 0,1$; $\pi_3 / \pi_0 = 0,55$; $\pi_0 = 1$. Исходное уравнение (50): $\eta'' = \eta^3 - 0,90\eta - 0,55$; $a = 2(\pi_* - \pi_0) / \pi_0 + 1 = 2\pi_* / \pi_0 - 1 = -0,80$; $b^2 = 4 \cdot 0,55 = 2,20$; уравнение для α (53): $\alpha^3 + \alpha^2 - 0,8\alpha - 3 = 0 \Rightarrow \alpha = 1,3219 \Rightarrow m = -1,1610$; $n^2 = 0,9215$; $p = 2,6620$; $q = 2,3848$; $\kappa = 0,9999 \Rightarrow \eta' = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{[(\eta + 1,661)^2 + 0,9215](\eta - 1)(\eta - 1,3219)}$. (65)

Точное решение по (62):

$$\bar{\eta}(\varphi) = 1,3219 \cdot \frac{0,6720 - tg^2 \frac{\varphi}{2}}{0,8883 - tg^2 \frac{\varphi}{2}}. \quad (66)$$

Угол φ находим из (59):

$$F(\varphi; 0,9999) = 1,7741 \cdot \lambda. \quad (67)$$

По значениям $0 \leq \lambda \leq 1$ и табл. $F(\varphi, \kappa)$ [19] находим φ , затем по формуле (66) $\bar{\eta}(\varphi)$ (см. табл. 1, строка 3).

По приближенной формуле (63). Подстановка числовых значений (64) в (63) приводит к расчетной формуле

$$\eta(\lambda) \cong 1 - 0,2250\lambda^2 - 0,0394\lambda^4 + 0,0023\lambda^6. \quad (68)$$

Результаты приведены в табл. 1, строка 4. **По точной формуле (44) приближенного уравнения (39).** Приводим (44) к безразмерному виду, введя обозначения (49). Получаем:

$$\eta(\lambda) = \left(1 - \frac{\pi_3}{\pi_*}\right) \text{ch}(\sqrt{\pi_*} \lambda) + \frac{\pi_3}{\pi_*}, \quad (69)$$

в числах $\eta(\lambda) = -4,50 \text{ ch}(0,32\lambda) + 5,50$. Результаты приведем в табл. 1, строка 5.

Таблица 1. Вычисления $\eta(\lambda)$

№	λ	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	δ_{cp}
1	$F(\varphi, 0, 99)$	0	0,35	0,71	1,06	1,42	1,77	–
2	φ^0	0	20	37	52	63	69	–
3	$\bar{\eta}$	1,00	0,99	0,96	0,89	0,77	0,64	–
4	$\tilde{\eta}$	1,00	0,99	0,96	0,91	0,84	0,73	–
5	η_*	1,00	0,99	0,96	0,82	0,85	0,77	–
6	$\frac{\Delta\tilde{\eta}}{\tilde{\eta}}$	0	0	0	0,02	0,09	0,14	4%
7	$\frac{\Delta\eta_*}{\eta_*}$	0	0	0	0,03	0,10	0,20	6%

На рис. 3 представлены графики соответствующих зависимостей, из которых следует, что имеем гомозарядные распределения, причем точное решение $\bar{\eta}$ дает наибольшую плотность приэлектродного заряда, а η^* – наименьшую, что, по-видимому, связано со сглаживанием зависимости $\rho(x)$ в приближении $\sigma \cong \text{const}$. Таким образом, приближенные решения как в смысле принятия $\sigma = \text{const}$ в точном уравнении (39), так и при разложении в ряд по разности $\xi - 1$ (формулы (63), (64)) приводят к приемлемым результатам, особенно на данном начальном этапе исследований. При этом важным является апробация последнего случая, поскольку метод разложения в ряд Тейлора достаточно универсален и может быть использован к усложненным вариантам задач.

В разобранных моделях не нашли отражения кривые 5–9, и в особенности 7–9, то есть биполярные структуры. В рамках равновесного класса еще нерассмотренным остался случай $\pi_2 \neq 0$, который, очевидно, не может привести к симметричным решениям указанного типа. Тем не менее рассмотрим последний равновесный механизм $\delta_j = \text{const} \neq 0$, и по-прежнему $R = 0$.

г) Несимметричный случай $\delta_j = \text{const} \neq 0$. Приближенное решение. Разложим решение в ряд Тейлора с точностью до $(1 - \xi)^4$:

$$\eta(\xi) \cong 1 + \frac{1}{2}A(1 - \xi)^2 + \frac{1}{6}B(1 - \xi)^3 + \frac{1}{24}(1 - \xi)^4, \quad (70)$$

где согласно предыдущим результатам

$$A = \pi_* - \pi_3; \quad \pi_* = \frac{l^2}{\tau_0 D}; \quad B \equiv \pi_1 \pi_2 = \frac{\kappa \delta_j l^3}{\varepsilon D^2}; \quad C = NA; \quad N = (2\pi_0 + \pi_*). \quad (71)$$

Переходя к переменной $\lambda = 1 - \xi$, из (70), (71) получим

$$\eta(x) \cong 1 + \frac{A}{2}\lambda^2 + \frac{B}{6}\lambda^3 + \frac{C}{24}\lambda^4. \quad (72)$$

Как и следовало ожидать, фактором асимметрии является коэффициент $B \sim \delta_j$.

Найдем в интервале (полуслое) $0 < \lambda < 1$ экстремумы (72):

$$\eta'(\lambda) = A\lambda \left(1 + \frac{B}{2A}\lambda + \frac{N}{6}\lambda^2 \right) = 0 \quad (73)$$

и корни, кроме нулевого:

$$\lambda_{\pm} = -\frac{3B}{2NA} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{8NA^2}{3B^2}} \right). \quad (74)$$

При условиях

$$\beta = -B/A > 0; \quad 8N/3\beta^2 < 1 \quad (75)$$

существуют два положительных корня $\lambda_+ > \lambda_-$:

$$\lambda_{\pm} = \frac{3\beta}{2N} \left(1 \pm \sqrt{1 - 8N/3\beta^2} \right) > 0. \quad (76)$$

Исследуем знак второй производной:

$$\eta''(\xi) = \eta''(\lambda) = A \left(1 + \frac{B}{2A} \lambda + \frac{N}{6} \lambda^2 \right) + A \lambda \left(\frac{B}{2A} + \frac{N}{3} \lambda \right). \quad (77)$$

Отсюда

$$\eta''(\lambda_+) = -\frac{BM}{2} \lambda_+; \quad \eta''(\lambda_-) = \frac{BM}{2} \lambda_-, \quad (78)$$

где

$$M \equiv \sqrt{1 - 8N/3\beta^2}.$$

Из первого соотношения (75) следует, что при $j_+ > j_-$, то есть $B > 0 \Rightarrow A < 0$, и согласно (78) при значении корня $\lambda = \lambda_+$ имеем максимум, а при $\lambda = \lambda_-$ – минимум. Так как $\eta''(0) = A < 0$, то $\lambda = 0$ есть точка второго максимума. Примерный вид графика $\eta(\lambda)$ ($E(x)$) приведен на рис. 4, из которого следует, что в полуслое вблизи анода возникает биполярная структура с максимумом. Появление приэлектродной биполярной структуры оказалось связанным хотя и с постоянной, но отличной от нуля разностью парциальных токов $j_+ - j_- = \delta_j \neq 0$. Этот факт наводит на мысль о том, что биполярные симметричные и другие структуры следует искать в классе неравновесных механизмов электризации ($R \neq 0$), то есть $\delta_j \neq \text{const}$.

5.2.4. Простейший неравновесный механизм. Рассмотрение класса задач ($R \neq 0$) – это следующий этап исследований, однако для зондирования перспектив рассмотрим самый простой случай $R = \text{const} \neq 0$, не требующий особых обоснований.

Тогда δ_j находим интегрированием:

$$\int_{\delta_{j_0}}^{\delta_j} d\delta_j = \int_l^x R dx \Rightarrow \delta_j = R(x-l) + \delta_{j_0} = Rl(\xi-1) + \delta_{j_0}, \quad (79)$$

где

$$\delta_{j_0} = j_0^+ - j_0^- = \delta_j(x)|_{x=l}. \quad (80)$$

Ищем симметричные структуры, тогда $\delta_{j_0} = 0$ и в (48) вместо $\pi_2(1-\xi)$ следует писать

$$\pi_2'(1-\xi^2); \quad \pi_2' \equiv \frac{eK\delta_0}{2\sigma_*D}; \quad \delta_0 = (j^+ - j^-)|_{x=0}. \quad (81)$$

Уравнение (48) переписется в виде

$$\eta'' = \pi_0 \eta^3 + \pi_1 \left(1 + \pi_2'(1-\xi)^2 \right) \eta - \pi_3; \quad \eta(1) = 1; \quad \eta'(1) = 0. \quad (82)$$

С точностью до членов четвертого порядка

$$\eta(\xi) = 1 + \frac{1}{2!} A (\xi-1)^2 - \frac{1}{4!} (\beta - N) (\xi-1)^4, \quad (83)$$

где

$$A \equiv \pi_* - \pi_3; \quad N \equiv 2\pi_0 + \pi_*; \quad \beta \equiv -B/A; \quad B \equiv \pi_1 \pi_2. \quad (84)$$

Исследуем (83) на экстремум:

$$\eta'(\xi) = A(\xi-1) - \frac{A(\beta-N)}{6} (\xi-1)^3 = A(\xi-1) \left(1 - \frac{\beta-N}{6} (\xi-1)^2 \right). \quad (85)$$

Экстремальные точки

$$\xi_{\pm} = 1 \pm \sqrt{\frac{6}{\beta - N}}; \beta > N \quad (86)$$

$$\begin{aligned} \eta''(\xi) &= A - \frac{A(\beta - N)}{2}(\xi - 1)^2 = A \left(1 - \frac{\beta - N}{2}(\xi - 1)^2 \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \eta''(\xi_{\pm}) &= A \left(1 - \frac{\beta - N}{2} \cdot \frac{6}{\beta - N} \right) = -2A. \end{aligned} \quad (87)$$

Рассмотрим два случая:

а) $A > 0 \Leftrightarrow \pi_3 / \pi_* < 1 \Rightarrow B < 0 \Leftrightarrow j^+(0) \leq j^-(0) \Rightarrow \eta(\xi_{\pm}) = \eta_{\max}$. В этом случае имеем биполярную (“двухгорбовую”) структуру типа 8 (см. рис. 1), причем она образована на фоне гетерораспределения 3, как и должно быть при $A > 0$. На аноде $j^-(0) > j^+(0)$, следовательно, отрицательные ионы более активны, поэтому рассасываются быстрее положительных, в результате непосредственно на аноде образуется гомозаряд на общем фоне гетерозаряда.

б) $A < 0 \Leftrightarrow \pi_3 / \pi_* > 1 \Rightarrow B > 0 \Leftrightarrow j^+(0) > j^-(0) \Rightarrow \eta(\xi_{\pm}) = \eta_{\min}$ имеем “двухямовую” биполярную структуру типа 9 (см. рис. 1) на фоне гомозарядообразования при $A < 0$ (кривая 4, рис. 1).

Дальнейший анализ показывает, что в следующем линейном приближении для функции источника $R(x) = a_0 + a_1 x$ получим распределение типа 5–7.

Итак, кривые 1–4 находят, по крайней мере, качественное объяснение в рамках равновесных, отчасти неравновесных (кривые 3, 4) механизмов электризации. Кривые 5–9 объяснимы в простейших аппроксимациях функций источника $R(x)$ константой или линейной.

Следовательно, в общих чертах все кривые на рис. 1 нашли качественное объяснение, и тем самым создана предпосылка дальнейших уточнений и количественных исследований, в том числе компьютеризированных.

6. Компьютерное моделирование зарядообразования. В [20–22] приведены метод, программа и результаты расчета численного моделирования процессов появления объемного заряда в слабопроводящих жидких диэлектриках.

В настоящей работе создана программа с удобным интерфейсом, позволяющая проводить оперативные расчеты и анализировать полученные результаты в режиме реального времени. Однако конкретные расчеты по ней будут проведены на следующих этапах исследований, по мере завершения рассмотренных выше аналитических решений. Примером численного эксперимента является расчет процессов токопрохождения и зарядообразования в случае цилиндрического конденсатора по ранее отлаженной программе.

6.1. Программа для плоского слоя. Моделируется одномерный гидростатический случай: жидкость считается несжимаемой, неподвижной, температура в объеме постоянна, а переменные зависят только от одной пространственной координаты x , нормальной к электродам, начало отсчета соответствует аноду.

Функция источника в законе сохранения заряда представляется формулой (5) $W - \alpha n_+ n_-$, где W – диссоциация по Френкелю-Онзагеру¹:

$$W = W_0 \exp \left[\frac{2e^{3/2} (E)^{1/2}}{(\epsilon \epsilon_0)^{1/2} kT} \right],$$

α – коэффициент рекомбинации по Ланжевону:

$$\alpha = \frac{e(b_+ + b_-)}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{2eb}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (88)$$

Здесь ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость. Полную систему ионной проводимости, описывающую процесс зарядообразования, можно переписать в виде

¹ Ниже встречаются несколько иные обозначения, например " b_{\pm} " вместо κ_{\pm} и др., присущие специфике обозначений программы.

$$\frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial x^*} (n_{\pm}^* v_{\pm}^*) = W^* - \alpha^* n_{+}^* n_{-}^* ; \quad (89)$$

$$-\frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^{*2}} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} e (n_{+}^* - n_{-}^*) ; \quad (90)$$

$$\frac{j_{\pm}}{e} = n_{\pm}^* v_{\pm}^* = -D_{\pm}^* \frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial x^*} - b_{\pm}^* n_{\pm}^* \frac{\partial \varphi^*}{\partial x^*} . \quad (91)$$

При этом граничные условия записываются следующим образом:

$$-D \frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial x^*} \pm n_{\pm}^* E^* = A_{\pm}^{a*} - K_{\pm}^{a*} n_{\pm}^* \quad \text{— на аноде,} \quad (92)$$

$$-D \frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial x^*} \pm n_{\pm}^* E^* = -A_{\pm}^{k*} + K_{\pm}^{k*} n_{\pm}^* \quad \text{— на катоде,} \quad (93)$$

где в правой части (92) и (93) коэффициенты рождения и гибели ионов на электродах. В программе может учитываться зависимость коэффициентов рождения от поля; гибель ионов на электродах – от приэлектродных концентраций.

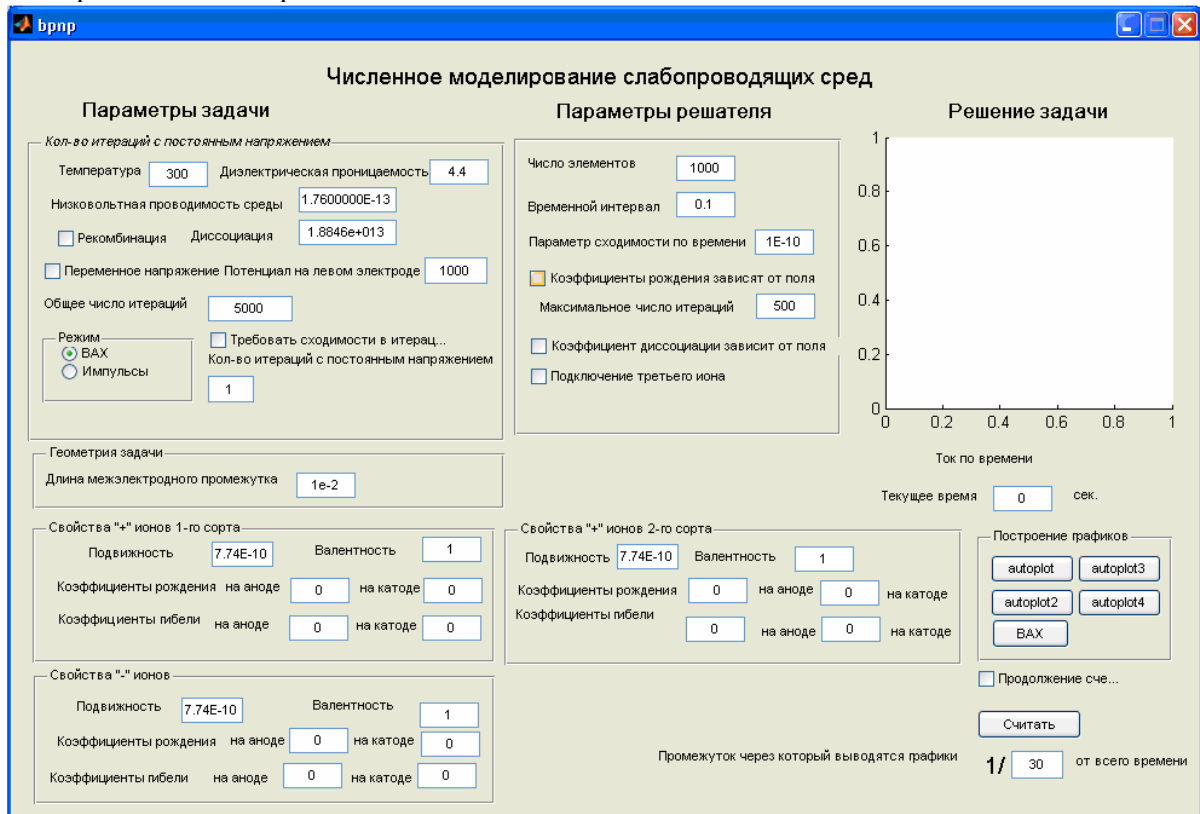


Рис. 5. Интерфейс программы

Система (88)–(93) будет решаться в безразмерном виде. Для численного решения системы предусматривается неявная разностная схема, линеаризованная и решаемая методом скалярной прогонки. Критерием окончания счета является выход решения на стационар (плотность тока $j = \text{const}$).

Программа BPNP для моделирования слабопроводящих сред представляет собой набор подпрограмм Matlab, снабженных интерфейсом. Программа тестировалась с MATLAB 7.0.1.24704 (R14) Service Pack 1.

Результаты расчетов сохраняются в структурах MATLAB. При этом реализованы функции построения графиков структур. Структуры представляют собой удобную конструкцию для сохранения распределений полей во времени.

Для запуска программы необходимо: запустить MATLAB, перейти в директорию с набором подпрограмм (например, т.о. `cd /path/to/bnpn`) и набрать в Command Windows Matlab команду `wrapper`, которая запустит интуитивно понятный интерфейс.

Интерфейс программы (рис. 5) разделен на три части (колонки):

- Параметры задачи (препроцессор)
- Параметры решателя
- Решение задачи (постпроцессор)

В параметрах задачи задаются характеристики слабопроводящей жидкости (значения в системе единиц СИ) и следующие параметры:

- *Температура* (явно не фигурирует в полной системе ЭГД, используется для вычисления коэффициента диффузии по формуле Энштейна (3)) [300]².

- *Диэлектрическая проницаемость* [4.4].

- *Низковольтная проводимость среды* [1.76E-13].

- *Рекомбинация* (значение вычисляется по формуле Ланжевена) [выкл].

- *Переменное напряжение* (включение возможности изменения напряжения) [выкл].

- *Потенциал на левом электроде* (если отключ. переменное напряжение – задается разность потенциалов между электродами, в случае вкл. опции «переменное напряжение» задается функция изменения напряжения с переменной t , например, $1000+1000*\cos(2*3.14*t/50)$) [1000].

- *Общее число итераций* (максимальное число итераций в режиме изменения напряжения, определяется как произведение количества итераций при заданном напряжении на количество шагов по изменению напряжения) [5000].

- *Режим* (в случае режима ВАХ программа продолжает счет при данном напряжении, пока система не выйдет на стационар или не превысит лимит итераций) [ВАХ].

- *Требовать сходимости в итерациях* (если при некотором напряжении решение не вышло на стационар, то при включенной опции решение прекратится, в противном случае оно будет продолжаться, пока не будет превышен лимит итераций, а далее перейдет к следующему значению напряжения) [выкл].

- *Количество итераций с переменным напряжением* (число итераций в импульсном режиме перед приложением следующего значения напряжения) [1].

Далее задается геометрия задачи, и поскольку решается одномерная задача, то единственным параметром является длина электролитической ячейки.

Параметры ионов жидкости (1-го или 3-го сорта). Для примера рассмотрим задание параметров положительных ионов первого сорта:

- *Подвижность* [7.74E-10]

- *Валентность* [1]

- *Коэффициенты рождения на аноде* [0], *катоде* [0]

- *Коэффициенты гибели на аноде* [0], *катоде* [0]

В качестве параметров решателя задаются следующие величины:

- *Число элементов* (суммарное количество элементов, размер и форма элементов задаются в подпрограмме mesh.m) [1000].

- *Временной интервал* (шаг по времени в итерациях) [0.1].

- *Параметр сходимости во времени* (задается в %, при различии решений менее заданного процента решение считается вышедшим на стационар) [0.01].

- *Коэффициенты рождения* зависят от поля [выкл].

- *Коэффициент диссоциации* зависит от поля (значение вычисляется по формуле Онзагера) [выкл].

- *Подключение третьего иона* (при включении опции решаются уравнения для трех ионов) [выкл].

Конкретные расчеты по этой программе предусмотрены на следующем этапе исследований. Ниже в качестве примера приводим некоторые результаты исследований по отлаженной программе для цилиндрического слоя.

6.2. Пример численного эксперимента по моделированию процесса зарядообразования в цилиндрическом слое жидкости.

На рис. 6 приведены результаты развития процесса при симметричном рождении ионов на обоих электродах при наличии рекомбинации и диссоциации.

² В скобках [] указывается значение по умолчанию.

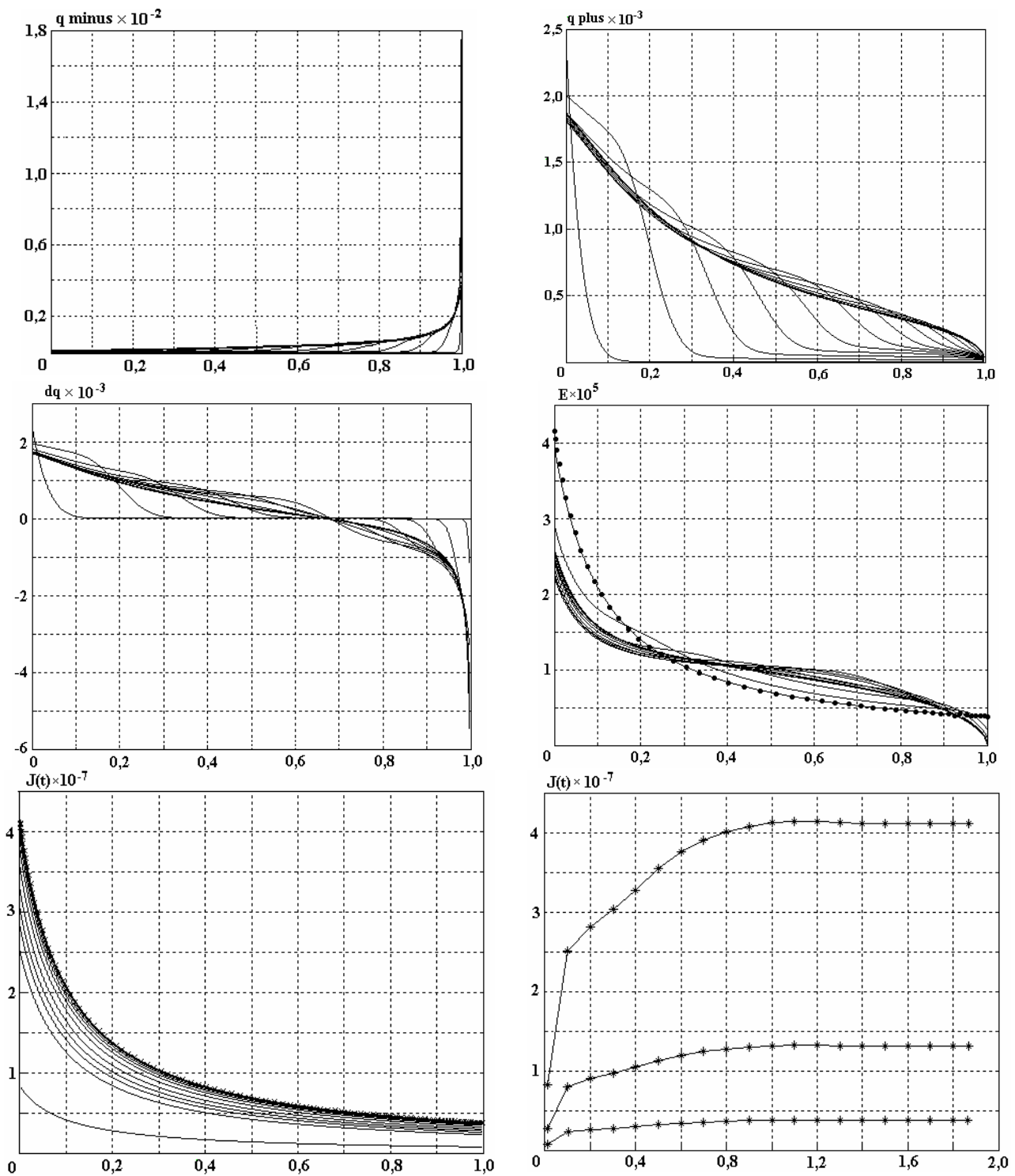


Рис. 6. Решение для цилиндрической системы координат

Графики слева направо и сверху вниз отражают динамику изменения концентрации отрицательных и положительных ионов, объемного заряда, напряженности электрического поля, распределения плотности полного тока и зависимости от времени. Межэлектродное расстояние – 0,01 м, радиус внутреннего электрода – 0,001 м.

В установившемся состоянии видна асимметрия в распределении объемного заряда, нулевая точка сдвинута вправо относительно середины межэлектродного промежутка. Поле у каждого электрода провалено относительно электростатического значения (без объемного заряда). Плотность полного тока на внутреннем и внешнем электродах становится различной, изменяется скорость роста тока. Следует заметить, что распределение плотности полного тока убывает $\sim 1/r$ во времени.

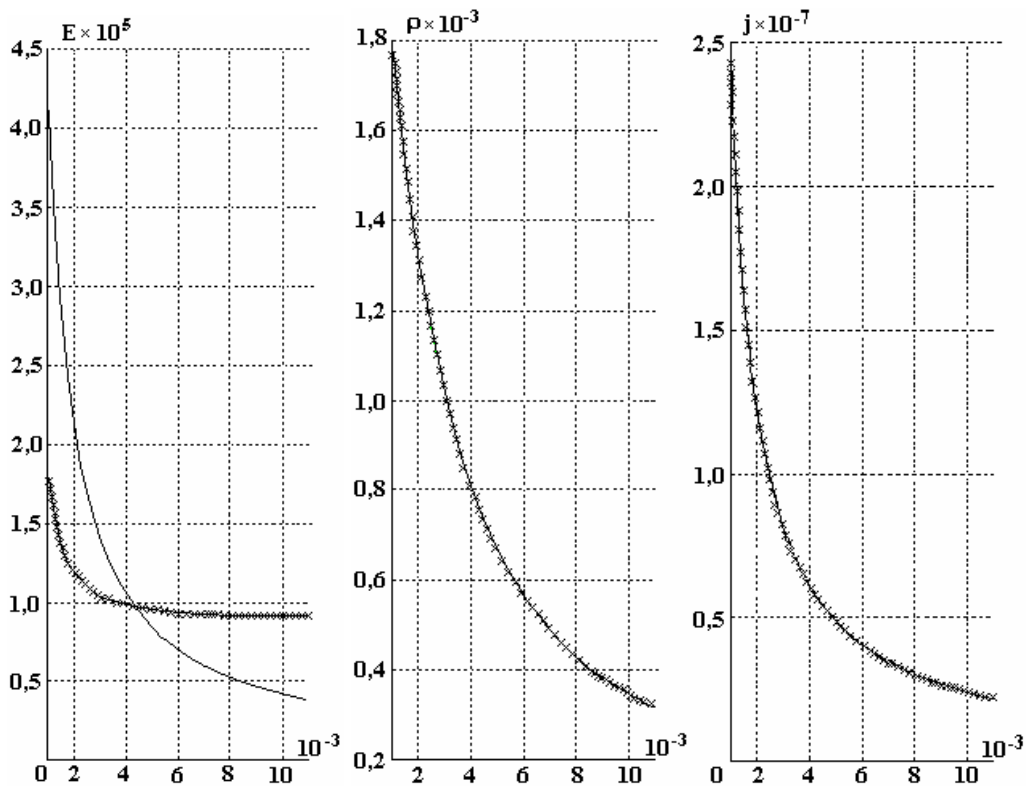


Рис. 7. Напряженность электрического поля, плотность заряда, плотность тока: сплошная линия - теоретическое решение, крестики - численный расчет

На рис. 7 приведены тестирования программы путем сравнения результатов расчетов для униполярной инжекции в случае коаксиальных электродов с теоретическим решением. Численное решение совпадает с теоретическим (классическим) с точностью 0,6 %.

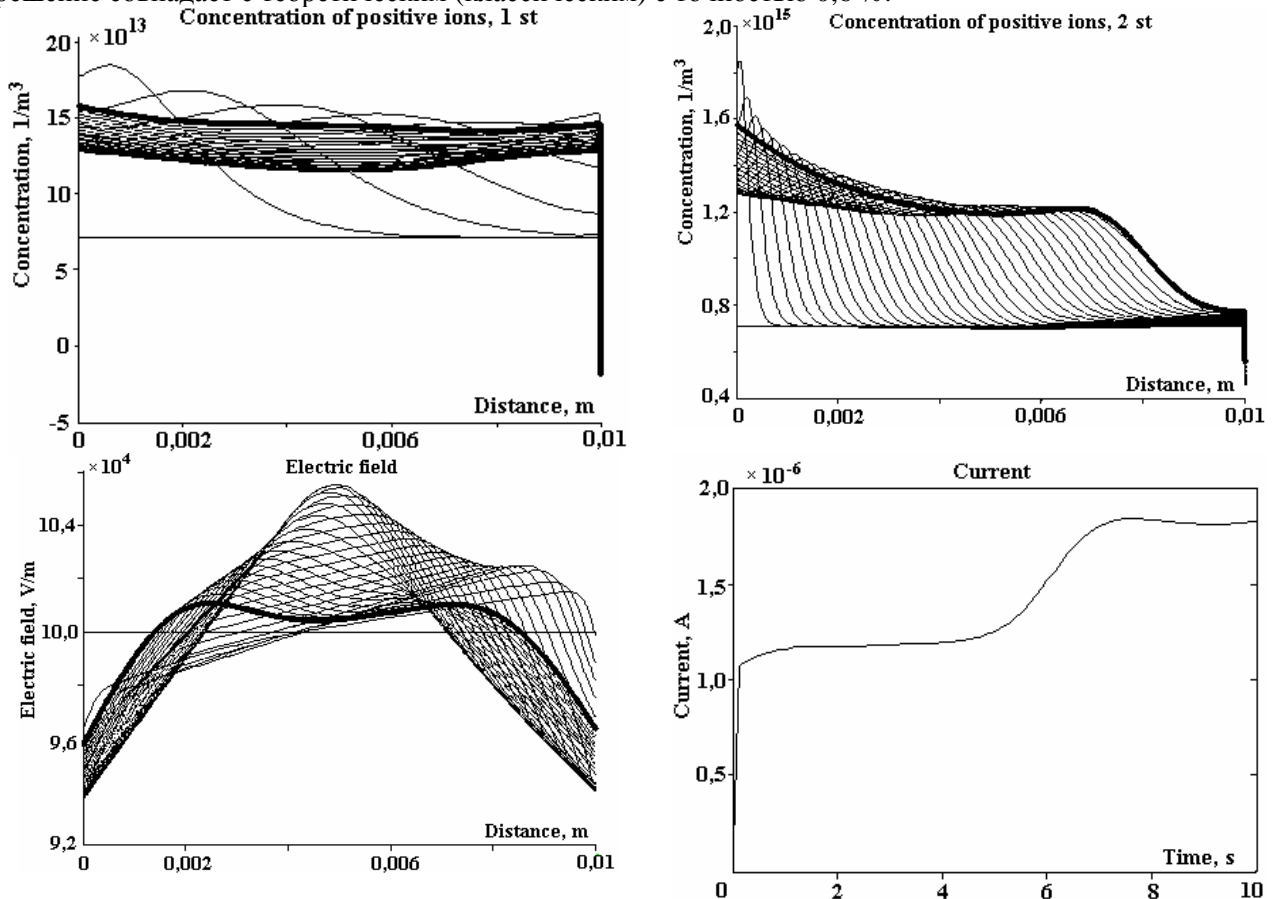


Рис. 8. Моделирование тернарной системы

На рис. 8 представлены результаты моделирования тернарной (три вида ионов) системы. Ток при наличии двух сортов положительных ионов выходит на стационар в два этапа: сначала выходит ток, создаваемый быстрыми ионами, а затем ток возрастает за счет медленных ионов.

Примечательно, что в стационарном состоянии (жирная кривая) распределение напряженности и в цилиндрическом слое становится “двухгорбовым”, как и в аналитическом решении 5.2.4. Это говорит о характерности данного распределения для неравновесных механизмов электризации.

Программа позволяет моделировать импульсное воздействие на ячейку и получать вольт-амперные характеристики в автоматическом режиме (рис. 9).

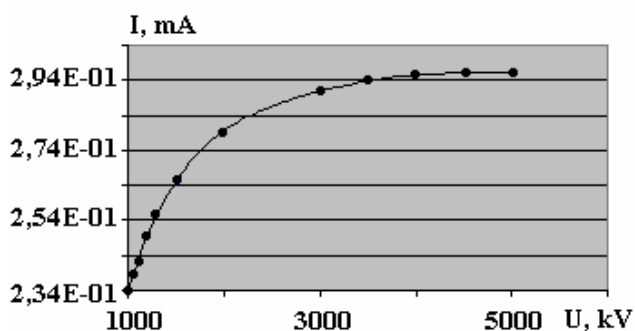


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика

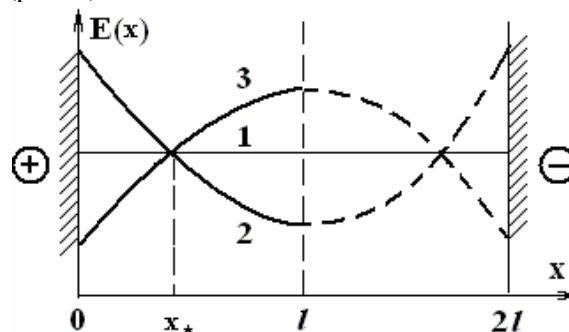


Рис.10. $E(x)$: 1- $E = \text{const}$; 2- $E'' > 0$; 3- $E'' < 0$

Варьируя входные параметры программ: коэффициенты рождения и гибели ионов на электродах, амплитуду коэффициента диссоциации, разность потенциалов между анодом и катодом, зарядности и подвижности ионов, – можно получать различные распределения поля в межэлектродном промежутке.

Итак, реализован численный эксперимент в виде алгоритма для решения нелинейной нестационарной задачи о прохождении электрического тока в слабопроводящей жидкости в гидростатическом приближении. Учтены влияние токов диффузии и миграции, объемные и поверхностные электрохимические процессы, зависимость коэффициента рождения и скорости диссоциации от напряженности электрического поля. В системе Matlab написаны программы для решения задач в плоском одномерном случае. Программы имеют удобный интерфейс и позволяют оперативно производить расчеты в режиме реального времени, что предусматривается на будущих этапах исследований. В качестве числового примера приведены результаты расчета по отлаженной программе для цилиндрического слоя.

7. Электризация и закон Ома. Вопросы электризации слабопроводящего диэлектрика ($\sigma \neq 0$) и выполнение закона Ома рассматриваем в основном на качественном уровне модели (44), которая, как было отмечено, адекватно и наглядно объясняет наиболее часто встречаемые на практике типы электризации (кривые 1–4, рис. 1).

7.1. Связь закона Ома с распределением $E(x)$. Из (44) для плотности тока найдем ($\sigma = \sigma_0 = \text{const}$):

$$j = \sigma \cdot \frac{E(x) \text{sh} \mu - \bar{E} \cdot \mu \cdot \text{ch} \nu(x)}{\text{sh} \mu - \mu \text{ch} \nu(x)}, \quad (94)$$

где

$$\mu \equiv l / \sqrt{\tau D} \equiv l / \delta_D; \quad \nu(x) \equiv (l-x) / \delta_D; \quad \bar{E} = u / l. \quad (95)$$

Придаем выражению (94) более компактную форму:

$$\omega \equiv \frac{ar(x) - \text{ch} \nu(x)}{a - \text{ch} \nu(x)}, \quad (96)$$

где введены обозначения

$$\omega \equiv \frac{j}{\sigma \bar{E}}; \quad a \equiv \frac{\text{sh} \mu}{\mu}; \quad r(x) \equiv \frac{E(x)}{\bar{E}}. \quad (97)$$

Интервалы изменения переменных $x, \nu, \text{ch}\nu$ приведены в табл. 2. Постоянная $a > 1$, причем $\lim_{\mu \rightarrow 0} a(\mu) = 1$. Так как $\text{ch}\mu > a$, то в интервале $(0; l)$ существует точка $x = x_*$, в которой знаменатель (96) обратится в нуль, то есть

$$a - \text{ch}\nu(x_*) = 0 \Leftrightarrow \text{ch} \frac{l - x_*}{\delta_D} = \frac{\text{sh}\mu}{\mu}. \quad (98)$$

Таблица 2. Величины x, ν

x	0	l
ν	μ	0
$\text{ch}\nu$	$\text{ch}\mu$	1

Кроме того, имеют место неравенства:

$$\begin{aligned} 0 < x < x_* &\Rightarrow a - \text{ch}\nu(x) < 0, \\ x_* < x < l &\Rightarrow a - \text{ch}\nu(x) > 0. \end{aligned} \quad (99)$$

Усреднив равенство, получаемое из (81), и применив теорему о среднем, запишем:

$$\omega(a - \overline{\text{ch}\nu}) = a\bar{r} - \overline{\text{ch}\nu}, \quad (100)$$

где

$$\bar{r} \equiv r(x_*) = \frac{1}{l} \int_0^l r(x) dx; \quad \overline{\text{ch}\nu} = \text{ch}\nu(x_*) = \frac{1}{l} \int_0^l \text{ch}\nu(x) dx. \quad (101)$$

Из (100), (101) следует $\bar{r} = r(x_*) \equiv r_* = 1$, а выражения (94) и (96) при $x \rightarrow x_*$ приводят к неопределенности типа $\omega = \left[\frac{0}{0} \right]$, которую раскроем:

$$\begin{aligned} \omega &= \lim_{x \rightarrow x_*} \frac{ar(x) - \text{ch}\nu(x)}{a - \text{ch}\nu(x)} = \lim_{x \rightarrow x_*} \frac{\nu'(x) \cdot \text{sh}\nu(x) - ar'(x)}{\nu'(x) \cdot \text{sh}\nu(x)} = \lim_{x \rightarrow x_*} \frac{\text{sh} \frac{l-x}{\delta_D} \cdot \left(-\frac{1}{\delta_D} \right) - ar'(x)}{\left(-\frac{1}{\delta_D} \right) \cdot \text{sh} \frac{l-x}{\delta_D}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \omega = 1 + \frac{a \cdot \delta_D \cdot r'(x_*)}{\text{sh}\nu_*}; \quad \delta_D \equiv \sqrt{\tau D}; \quad \nu_* \equiv \frac{l-x}{\delta_D}. \end{aligned} \quad (102)$$

Таким образом, приняв в точке разрыва $\omega(x)$ в (96) правую часть равенства (102), устраняем разрыв этой функции.

Выше отмечалось, что критерием гетеро- или гомозарядки может служить величина параметра ω : $\omega = 1$ – нейтральная среда, $\omega < 1$ – гетерозаряд, $\omega > 1$ – гомозаряд. Из этого признака следует: $r'(x_*) = 0$ соответствует $\omega = 1$, $r'(x_*) < 0$ – гетерозаряд, $r'(x_*) > 0$ – гомозаряд. Физический смысл рассматриваемых признаков лучше всего проследить по поведению функции $r(x) \equiv E(x)/\bar{E}$.

1. $\omega < 1$. Из (96) с учетом (98) вытекает необходимость рассмотрения двух подслучаев:

а) $0 \leq x < x_* \Rightarrow a - \text{ch}\nu(x) < 0$; тогда

$$\frac{\text{ch}\nu(x) - ar(x)}{\text{ch}\nu(x) - a} < 1 \Rightarrow \text{ch}\nu(x) - ar(x) < \text{ch}\nu(x) - a \Rightarrow r > 1.$$

б) $x_* < x \leq l \Rightarrow a - \text{ch}\nu(x) > 0$. В этом случае

$$\frac{ar(x) - \text{ch}\nu(x)}{a - \text{ch}\nu(x)} < 1 \Rightarrow ar(x) - \text{ch}\nu(x) < a - \text{ch}\nu(x) \Rightarrow r(x) < 1.$$

2. $\omega > 1$. Находим: а) $0 \leq x < x_* \Rightarrow r(x) < 1$; б) $x_* < x \leq l \Rightarrow r(x) > 1$.

Эти особенности легко понять из рис. 10.

7.2. Тип электризации и второй закон Ома. Под вторым законом Ома подразумевается зависимость тока от межэлектродного расстояния, которая должна быть обратно пропорциональной при “точном” выполнении закона Ома.

Из дифференциального закона Ома в виде (96) следует, что эффективная удельная электропроводность (обозначим σ_f), определяемая как коэффициент пропорциональности между током j (или I) и средней напряженностью $\bar{E} \equiv U/l$, имеет вид

$$\sigma_f \equiv \sigma \cdot \frac{ar(x) - \text{ch}\nu(x)}{a - \text{ch}\nu(x)} \quad (103)$$

– выражение, сохраняющее постоянное значение при любых x из интервала $0 \leq x \leq l$.

Положим $x = 0$ из области а). Получим $r(0) \equiv r_s$; $\nu(x)|_{x=0} = \mu$. Следовательно,

$$\sigma_f = \sigma \cdot \frac{ar_s - \text{ch}\mu}{a - \text{ch}\mu} \equiv \sigma \cdot \frac{1 - r_s \cdot \Psi(\mu)}{1 - \Psi(\mu)}; \quad \Psi(\mu) \equiv \frac{\text{th}\mu}{\mu}. \quad (104)$$

Взяв производную из этого выражения, находим

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \sigma'_f(\mu) = \frac{(1 - r_s) \cdot \Psi'(\mu)}{(1 - \Psi)^2}. \quad (105)$$

В случае гетерозарядов (кривая 2, рис. 10) $r_s > 1$ ($E_s > \bar{E}$) и учитывая $\Psi'(\mu) < 0$, приходим к выводу $\sigma'_f(\mu) > 0$, то есть о росте эффективной электропроводности σ_f с увеличением межэлектродного расстояния $\mu \sim l$, что согласуется с опытными данными (рис. 11,б).

Аналогично для второго полуинтервала положим в (104) $x = l$. Получим

$$\sigma_f = \sigma \cdot \frac{ar_0 - 1}{a - 1}, \quad r_0 \equiv r(l); \quad \nu(0) = 0 \Rightarrow \text{ch}\nu = 1.$$

Отсюда

$$\frac{\sigma'_f}{\sigma} = \frac{(1 - r_0)a'(\mu)}{(a - 1)^2}. \quad (106)$$

При гетерозарядке на втором интервале $r(x) < 1 \Rightarrow r_0 < 1$, но $a'(\mu) = (\text{sh}\mu/\mu)' > 0$, следовательно, согласно (106) $\sigma'_f > 0$. Итак, на всем интервале $0 \leq x \leq l$ в случае гетерозарядки $\sigma_f(\mu)$ растет с увеличением межэлектродного расстояния $\mu \sim l$.

Аналогичный анализ показывает, что для жидкостей, обладающих свойством гомоэлектризации ($r < 1$ при $0 \leq x < x_*$ и $r > 1$ при $x_* < x \leq l$, рис. 10, кривая 3), закономерность $\sigma_f(\mu)$ – противоположная, то есть σ_f убывает с ростом расстояния μ , что также соответствует опытным зависимостям (рис. 12,б).

Что касается зависимости силы тока от межэлектродного расстояния, то она прямо пропорциональна σ_f и обратно пропорциональна μ : $I \sim \sigma_f(\mu)/\mu$. При гетероэлектризации $\sigma_f(\mu)$ растет с ростом μ , но медленнее, чем первая степень μ (знаменатель формулы для I), поэтому ток будет убывать (рис. 11,а). В обоих случаях сила тока уменьшается с увеличением расстояния между электродами. Установленные теоретические закономерности согласуются с экспериментальными (рис. 11, 12).

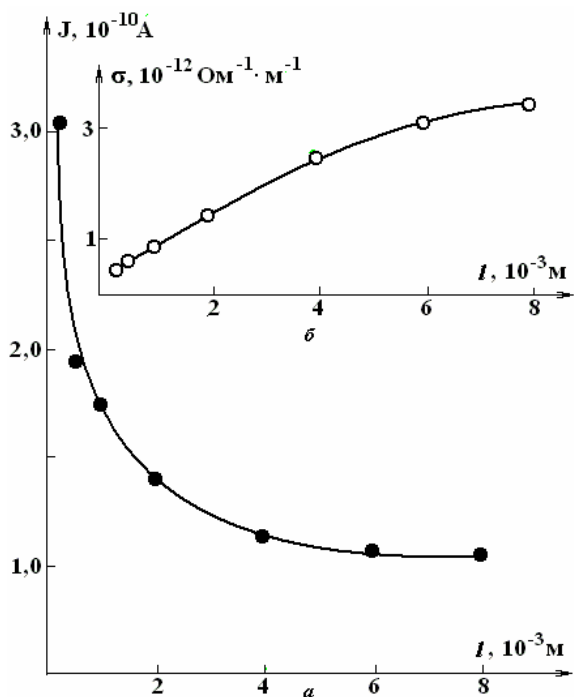


Рис. 11. Зависимости тока утечки и электропроводности от расстояния l в фреоне 113 при $U=500$ В

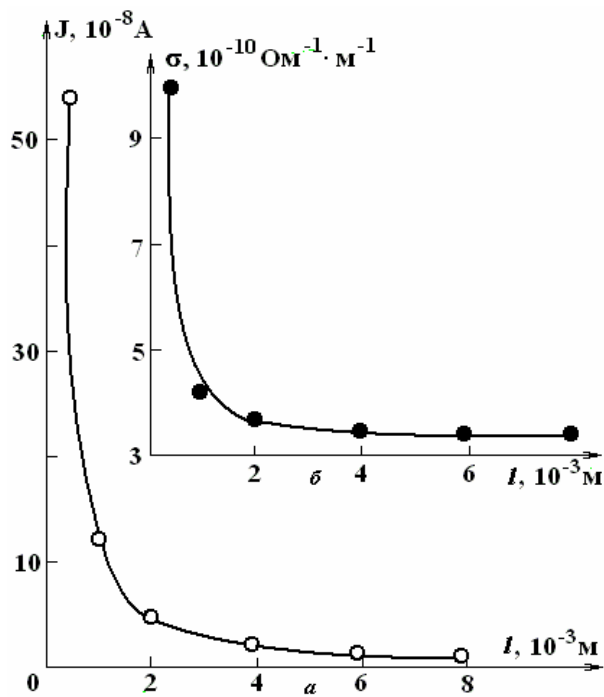


Рис. 12. Зависимости тока утечки и электропроводности от расстояния l в смеси бутилового спирта с трансформаторным маслом при $U = 600$ В

Выводы

1. Систематизированы экспериментальные исследования по электризации диэлектрических жидкостей под воздействием однородного внешнего электростатического поля. Установлены типы электризации.

2. Сформулирована общая задача электризации и рассмотрен ряд физико-математических моделей, объясняющих установленные типы электризации: гетерополярную, гомополярную, монополярную положительную, монополярную отрицательную, биполярные гомоструктуры и биполярные гетероструктуры.

3. Приведена программа численного моделирования процессов ионной проводимости применительно к зарядообразованию в плоском слое жидкости.

4. Проведен численный эксперимент по моделированию этих процессов для цилиндрической симметрии электродов. Установлено, что для этого случая также характерны биполярные приэлектродные структуры.

5. Рассмотрены задачи электризации во взаимосвязи с законом Ома и показано, что по зависимости эффективной удельной электропроводности от межэлектродного расстояния можно установить тип электризации: удельная электропроводность растет с расстоянием между электродами в случае гетероэлектризации, и наоборот при гомоэлектризации.

7. Проведенные исследования могут служить предпосылкой постановки и решения новых задач ЭГД об устойчивости механического равновесия (электроконвективная неустойчивость) и развитии ЭГД течений.

Статья выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-08-91020-Мол/А и Академии наук Молдовы 06.13CRF.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. с. 320.
2. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
3. *Катцов Н.А.* Электрические явления в газах и в вакууме. М.: Гостехиздат, 1950. 527 с.
4. *Петриченко Н.А.* Электрический ветер в изолирующих жидкостях. Автореф. канд. дис. Л., 1973.

5. *Taris F., Quizonier R.* I. Phys. 35, № 6, 1110, 1964.
6. *Рычков Ю.М., Стишков Ю.К.* Напряженность электрического поля и объемный заряд в технических жидких диэлектриках // Коллоидный журнал. 1978. № 6.
7. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989. с. 174.
8. *Мицкевич П.А., Казацкая Л.С.* Исследование распределения потенциала в жидких диэлектриках методом эффекта Керра // Электронная обработка материалов. 1968. № 2. С. 71–74.
9. *Гросу Ф.П., Болога М.К.* О биполярных структурах объемного заряда в слабопроводящей диэлектрической жидкости во внешнем электрическом поле // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 47–51.
10. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. М., 1954.
11. *Onsager L.* Deviation from Ohm's law in Weak Electrolytes. // I. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 599–615.
12. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физ-мат. гиз, 1959.
13. *Сканави Г.И.* Физика диэлектрика (область сильных полей). М.; Л.: ГИИТЛ, 1949.
14. *Zhakin A.I.* Electrohydrodynamics: basic concepts, problems and applications. Kursk University Press, 1996.
15. *Гросу Ф.П., Болога М.К.* К вопросу объемной электризации слабопроводящей их диэлектриков // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С.
16. *Цырлин Л.А.* О нестационарных токах в телах с малой собственной проводимостью // Вопросы математической физики. Л.: Наука, 1976. С. 143–151.
17. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971.
18. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений. М.: ГФМЛ., 1962.
19. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции. М.: Наука, 1977.
20. *Панкратьева И.Л., Полянский В.А.* Моделирование ЭГД течений в слабопроводящих жидкостях // ПМТФ, 1995. Т. 36. № 4. С. 36–44.
21. *Полянский В.А., Файзулин Р.Т., Панкратьева И.А., Сахаров В.И.* Численное моделирование электрогидродинамического течения в канале при наличии инъекции заряда в поток // Доклады IV международной конференции “Современные проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков”. СПб., 1996. С. 121–129.
22. *Mirotvorsky V.O., Stishkov Iu.K.* The structure and the properties of bipolar near-electrode layers in liquid dielectrics // Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Atlanta, 1998. Vol. 2. P. 428–432.

Поступила 16.08.07

Summary

Charge formation in the liquid dielectrics under the influence of electrostatic field is considered. Systematization of various types of electrization, their physical interpretation as well as mathematical description are presented. Mechanisms of electrization, which can be subdivided on equilibrium with and without taking into consideration diffusion currents, and non-equilibrium with and without taking into consideration diffusion currents, are discussed. It is shown that depending on media properties, external field and other factors one or another mechanism can be realized. Bipolar structures of space charge are explained, the results of numerical simulation of charge formation and current flow are given. Interconnection between media electrization and Ohm law is considered.

ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В РАМКАХ ТЕОРИИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

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

Введение. Аналитические исследования нелинейных волн на плоской и цилиндрической заряженной поверхности вязкой жидкости, а также нелинейных осцилляций заряженных капель вязкой жидкости представляют интерес в связи с многочисленными приложениями в технике и технологии [1–7]. Как показали выполненные в последние годы аналитические расчеты нелинейных осцилляций заряженной капли вязкой жидкости [5–8] и сама процедура аналитического расчета, полученные в итоге результаты весьма громоздки для успешного использования. Поэтому представляется целесообразным упростить процедуру расчета подобных задач, используя представления теории пограничного слоя, связанного с периодически движущейся свободной поверхностью жидкости [9], и попытаться получить менее громоздкие финальные выражения, сохраняющие тем не менее основную информацию, содержащуюся в точном решении.

Следует подчеркнуть, что в [9] теория пограничного слоя, связанного с периодически движущейся свободной поверхностью жидкости, очерчена весьма схематично, поэтому в настоящем рассмотрении результаты, полученные при расчетах в рамках модели пограничного слоя, будут сравниваться с аналогичными результатами, полученными в точном асимптотическом расчете [10].

Формулировка задачи расчета линейных осцилляций заряженной капли вязкой жидкости. Пусть имеется сферическая капля идеально проводящей несжимаемой вязкой электропроводной жидкости радиуса r_0 с массовой плотностью ρ , коэффициентами кинематической вязкости ν и поверхностного натяжения σ , имеющая электрический заряд Q , совершающая осесимметричные осцилляции. Зададимся целью исследовать аналитическим путем в линейном приближении по амплитуде начальной деформации временную эволюцию осцилляций. Все обследование проведем в сферической системе координат r, ϑ, φ с началом в центре масс невозмущенной сферической капли. Поле скоростей течения жидкости в капле, связанное с ее осцилляциями, обозначим $\vec{U}(r, \vartheta, t)$, возникающее при этом поле давлений $p(r, \vartheta, t)$, связанное с движением жидкости, потенциалы электрического поля в окрестности капли и на ее поверхности обозначим $\phi(r, \vartheta, t)$ и $\phi_s(t)$ соответственно. Уравнение свободной поверхности осциллирующей капли запишем в виде

$$F(r, \vartheta, t) \equiv r - r_0 - \xi(\vartheta, t) = 0. \quad (1)$$

Начальную деформацию капли зададим в виде суперпозиции осесимметричных мод:

$$t = 0: \quad \xi(\vartheta) \equiv \sum_{n \in \Xi} h_n \cdot P_n(\mu); \quad \sum_{n \in \Xi} \frac{h_n}{r_0} = \varepsilon; \quad \mu \equiv \cos \vartheta; \quad (2)$$

где ε – малый параметр, характеризующий амплитуду начальной деформации; h_n – константа, определяющая парциальный вклад отдельной моды колебаний в форму начальной деформации; $P_n(\mu)$ – полином Лежандра; Ξ – множество номеров мод, суперпозиция которых определяет начальную деформацию капли.

Отметим, что в безразмерных переменных, в которых за основные единицы приняты коэффициент поверхностного натяжения, радиус капли и плотность жидкости, поле скоростей течения жидкости в капле, связанное с ее осцилляциями $\vec{U}(r, \vartheta, t)$, и возникающее при осцилляциях поле давлений $p(r, \vartheta, t)$, являются величинами первого порядка малости по амплитуде начальной деформации ε .

Математическая формулировка задачи о расчете осесимметричных капиллярных осцилляций заряженной капли вязкой жидкости, форма которой в начальный момент времени определяется (1)–(2), в линейном по ε приближении имеет вид [10]:

$$\operatorname{div} \vec{U} = 0; \quad (3)$$

$$\partial_t \vec{U} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p + \nu \cdot \Delta \vec{U}; \quad (4)$$

$$r \rightarrow 0: \vec{U} \rightarrow 0; \quad t = 0: \vec{U} = 0; \quad (5)$$

$$\Delta \phi = 0; \quad (6)$$

$$r \rightarrow +\infty: \nabla \phi \rightarrow 0; \quad r = r_0 + \xi(\vartheta, t): \phi = \phi_s(t); \quad (7)$$

$$\int_S \vec{n} \cdot \nabla \phi dS = -4\pi Q; \quad S = \{r, \vartheta, \varphi | r = r_0 + \xi; 0 \leq \vartheta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}; \quad (8)$$

$$r = r_0 + \xi(\vartheta, t): \partial_t F + (\vec{U} \cdot \nabla) F = 0; \quad (9)$$

$$\vec{\tau} \cdot (\vec{n} \cdot \nabla) \vec{U} + \vec{n} \cdot (\vec{\tau} \cdot \nabla) \vec{U} = 0; \quad \vec{\tau} \cdot (\vec{n} \cdot \nabla) \vec{U} + \vec{n} \cdot (\vec{\tau} \cdot \nabla) \vec{U} = 0; \quad (10)$$

$$-p + 2\rho \nu \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \nabla) \vec{U} - \frac{1}{8\pi} (\nabla \phi)^2 + \sigma \cdot \operatorname{div} \vec{n} = 0; \quad (11)$$

$$\int_V r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = \frac{4\pi}{3} r_0^3;$$

$$V = \{r, \vartheta, \varphi | 0 \leq r \leq r_0 + \xi; 0 \leq \vartheta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi\} \quad (12)$$

$$\int_V \vec{r} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = 0. \quad (13)$$

Символ ∂_t означает частную производную по переменной t ; $\vec{\tau}$ и \vec{n} – орты касательной и внешней нормали к свободной поверхности капли, определяемой соотношением (1).

Точное решение этой задачи для n -й моды осцилляций, принимавшей участие в формировании начальной деформации капли, найденное в линейном приближении, имеет вид [10]:

$$\begin{aligned} \xi_n(t) &= \sum_{k=1}^{+\infty} h_n a_{\xi_n}(S_n^{(k)}) \exp(S_n^{(k)} t); \\ U_m(r, t) &= \sum_{k=1}^{+\infty} h_n \left(a_n(S_n^{(k)}) \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-1} + b_n(S_n^{(k)}) \frac{1}{r} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r)}{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)} \right) \exp(S_n^{(k)} t); \\ U_{\vartheta n}(r, t) &= \sum_{k=1}^{+\infty} h_n \left[a_n(S_n^{(k)}) \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-1} + \right. \\ &\quad \left. + b_n(S_n^{(k)}) \left(\frac{1}{r} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r)}{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)} + \frac{\chi_n^{(k)} r_0}{n+1} \frac{j_{n+1}(\chi_n^{(k)} r)}{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)} \right) \right] \frac{\exp(S_n^{(k)} t)}{n}; \\ p_n^{(1)}(r, t) &= -\rho r_0 h_n \sum_{k=1}^{+\infty} a_n(S_n^{(k)}) S_n^{(k)} \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \frac{\exp(S_n^{(k)} t)}{n}; \\ a_{\xi_n}(S_n^{(k)}) &= \left[S_n^{(k)} + 2(n-1)(2n+1) \frac{\nu}{r_0^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2(n-1)^2 (n+1) \frac{\nu}{r_0^2} \left(1 - \frac{\chi_n^{(k)} r_0}{2} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)}{j_{n+1}(\chi_n^{(k)} r_0)} \right)^{-1} \right] \frac{1}{\partial_{S_n^{(k)}} D_n(S_n^{(k)})}; \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
a_n(S_n^{(k)}) &= \left(\left(2(n^2 - 1) + \frac{r_0^2 S_n^{(k)}}{\nu} \right) \frac{1}{2\chi_n^{(k)} r_0} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)}{j_{n+1}(\chi_n^{(k)} r_0)} - 1 \right) \times \\
&\quad \times \left(1 - \frac{\chi_n^{(k)} r_0}{2} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)}{j_{n+1}(\chi_n^{(k)} r_0)} \right)^{-1} \frac{\omega_n^2}{\partial_{S_n^{(k)}} D_n(S_n^{(k)})}; \\
b_n(S_n^{(k)}) &= 2(n^2 - 1) \left(1 - \frac{2}{\chi_n^{(k)} r_0} \frac{j_{n+1}(\chi_n^{(k)} r_0)}{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)} \right)^{-1} \frac{\omega_n^2 \nu}{r_0 S_n^{(k)} \partial_{S_n^{(k)}} D_n(S_n^{(k)})}; \\
D_n(S_n^{(k)}) &= (S_n^{(k)})^2 + 2(n-1)(2n+1) \frac{S_n^{(k)} \nu}{r_0^2} + \\
&\quad + 2(n-1)^2 (n+1) \frac{S_n^{(k)} \nu}{r_0^2} \left(1 - \frac{\chi_n^{(k)} r_0}{2} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)}{j_{n+1}(\chi_n^{(k)} r_0)} \right)^{-1} + \omega_n^2; \quad \chi_n^{(k)} \equiv \sqrt{S_n^{(k)} / \nu},
\end{aligned}$$

где $S_n^{(k)}$ – k -й корень дисперсионного уравнения $D_n(S_n^{(k)}) = 0$, а $j_n(\chi_n^{(k)} r)$ – модифицированная сферическая функция Бесселя первого рода [11]. Попробуем теперь сформулировать эту же задачу в рамках представлений о пограничном слое и посмотреть, насколько существенно упростится решение и какова будет его погрешность по сравнению с точным решением.

Упрощение задачи в рамках теории пограничного слоя. Хорошо известно [6–7, 12–13], что поле скоростей течения вязкой жидкости как в плоской, так и в цилиндрической, и сферической геометрии (для волн на плоской поверхности жидкости, на поверхности струи и на поверхности сферической капли) может быть представлено в виде суммы потенциальной и вихревой компонент:

$$\vec{U}(r, \vartheta, t) = \vec{U}^{(p)}(r, \vartheta, t) + \vec{U}^{(c)}(r, \vartheta, t); \quad p(r, \vartheta, t) \equiv p^{(p)}(r, \vartheta, t); \quad (15)$$

где индекс (p) соответствует потенциальному движению, а (c) – вихревому. При записи выражения для давления в жидкости учитывалось, что согласно [6–7, 13] в расчетах первого порядка малости давление в жидкости целиком определяется потенциальной компонентой поля скоростей. Именно такое разделение поля скоростей на потенциальную и вихревую части использовалось в [10] при отыскании точного решения (14). Теорию пограничного слоя, связанного с периодическим движением свободной поверхности жидкости, будем формулировать, не затрагивая уравнений, описывающих потенциальную часть решения, не зависящую от вязкости жидкости, и упрощая ту часть задачи, которая описывает вихревое движение жидкости.

Подставляя (15) в уравнение неразрывности (3) и линейризованное уравнение Навье-Стокса (4), получаем уравнения, описывающие потенциальное движение:

$$\operatorname{div} \vec{U}^{(p)} = 0; \quad \partial_t \vec{U}^{(p)} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p^{(p)}; \quad (16)$$

и уравнения для вихревой компоненты поля скоростей (которые выпишем в скалярном виде):

$$\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \cdot U_r^{(c)}) + \frac{1}{r \sin(\vartheta)} \partial_\vartheta (\sin(\vartheta) \cdot U_\vartheta^{(c)}) = 0; \quad (17)$$

$$\partial_t U_r^{(c)} = \frac{\nu}{r \sin(\vartheta)} \partial_\vartheta \left(\sin(\vartheta) \left(\frac{1}{r} \partial_\vartheta U_r^{(c)} - \partial_r U_\vartheta^{(c)} - \frac{1}{r} U_\vartheta^{(c)} \right) \right); \quad (18)$$

$$\partial_t U_\vartheta^{(c)} = \nu \left(\partial_r U_\vartheta^{(c)} + \frac{2}{r} \partial_r U_\vartheta^{(c)} - \frac{1}{r} \partial_{r\vartheta} U_r^{(c)} \right). \quad (19)$$

Несложно видеть, что в системе трех уравнений (17)–(19) определению подлежат лишь две неизвестные величины: $U_r^{(c)}$ и $U_\vartheta^{(c)}$. Сказанное означает, что из уравнений (17)–(19) одно должно быть отброшено. Для разрешения этой проблемы и получения приближенных уравнений, описывающих вихревые компоненты поля скоростей внутри пограничного слоя, оценим отдельные слагаемые,

входящие в уравнения (17)–(19). Для этого учтем, что вихревые составляющие поля скоростей как функции координаты r должны заметно меняться на характерном линейном масштабе, равном толщине пограничного слоя δ , а как функции от полярного угла ϑ должны заметно меняться на характерном угловом масштабе, равном π . Следовательно, при оценке отдельных вихревых слагаемых производные по радиальной и по угловой переменным будем оценивать на основе соотношений $\partial_r \rightarrow 1/\delta$, $\partial_\vartheta \rightarrow 1/\pi$.

Проводя эту оценку и учитывая, что указывается решение для маловязкой жидкости, получаем, что в асимптотике малой вязкости уравнение (18) должно быть отброшено, а в уравнении (19) оставлены лишь два слагаемых, величина которых растет при $\nu \rightarrow 0$:

$$\partial_t U_\vartheta^{(c)} = \nu \cdot \partial_{rr} U_\vartheta^{(c)}. \quad (20)$$

Уравнения (17), (20) и дают нам искомую систему уравнений пограничного слоя в окрестности осциллирующей свободной поверхности капли вязкой жидкости.

В итоге получаем, что система уравнений, описывающая динамику заряженной капли маловязкой жидкости, содержит в себе уравнения (16), (17), (20), а также граничные и начальные условия (2), (5) и (9)–(13). Кинематическое и динамические условия для касательных и нормальных компонент тензора напряжений (10)–(11), а также условие постоянства объема (12) и условие неподвижности центра масс (13) оставляем неизменными. Электростатическую задачу (6)–(7) с условием постоянства заряда (8), на основе которых рассчитывается давление электрического поля на поверхность капли, модификации также не подвергаем. Несложно видеть, что с учетом упрощений, допускаемых в рамках модели пограничного слоя, исходная задача расчета линейных осцилляций заряженной капли вязкой жидкости заметно упростилась. Не останавливаясь на процедуре отыскания решения, стандартной для задач данного вида и подробно описанной в [6–7, 10, 12–14], сразу выпишем готовое решение упрощенной в рамках представлений о пограничном слое задачи для n -й моды осцилляций, принимавшей участие в формировании начальной деформации капли:

$$\begin{aligned} \xi_n(t) &= h_n \left(\cos(\varpi_n t) + \frac{\gamma_n}{\varpi_n} \sin(\varpi_n t) \right) \exp(-\gamma_n t); \\ p_n^{(p)}(r, t) &= \rho \omega_n^2 h_n r_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \frac{\exp(-\gamma_n t)}{n} \left(\cos(\varpi_n t) + \frac{(n-1)\nu}{\varpi_n r_0^2} \sin(\varpi_n t) \right); \\ U_m^{(p)}(r, t) &= -h_n \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-1} \left(\frac{\omega_n^2}{\varpi_n} \sin(\varpi_n t) - 2(n^2-1) \frac{\nu}{r_0^2} \cos(\varpi_n t) \right) \exp(-\gamma_n t); \\ U_{9n}^{(p)}(r, t) &= -\frac{h_n}{n} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-1} \left(\frac{\omega_n^2}{\varpi_n} \sin(\varpi_n t) - 2(n^2-1) \frac{\nu}{r_0^2} \cos(\varpi_n t) \right) \exp(-\gamma_n t); \\ U_{9n}^{(c)}(r, t) &= \frac{(n-1) i h_n \omega_n^2}{n \varpi_n} \left[\frac{\eta_n^{(-)}}{\chi_n^{(-)} r_0} \frac{\text{sh}(\chi_n^{(-)} r)}{\text{ch}(\chi_n^{(-)} r_0)} \exp(-i\varpi_n t) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\eta_n^{(+)}}{\chi_n^{(+)} r_0} \frac{\text{sh}(\chi_n^{(+)} r)}{\text{ch}(\chi_n^{(+)} r_0)} \exp(i\varpi_n t) \right] \exp(-\gamma_n t); \\ U_m^{(c)}(r, t) &= (n^2-1) \frac{\omega_n^2 i h_n}{\varpi_n r_0} \left[\left(\text{ch}(\chi_n^{(-)} r) - \frac{\text{sh}(\chi_n^{(-)} r)}{\chi_n^{(-)} r} \right) \frac{\exp(-i\varpi_n t)}{(\chi_n^{(-)})^2 \text{ch}(\chi_n^{(-)} r_0)} - \right. \\ &\quad \left. - \left(\text{ch}(\chi_n^{(+)} r) - \frac{\text{sh}(\chi_n^{(+)} r)}{\chi_n^{(+)} r} \right) \frac{\exp(i\varpi_n t)}{(\chi_n^{(+)})^2 \text{ch}(\chi_n^{(+)} r_0)} \right] \exp(-\gamma_n t); \\ \chi_n^{(-)} &= \sqrt{\frac{-i\varpi_n - \gamma_n}{\nu}}; \quad \chi_n^{(+)} = \sqrt{\frac{i\varpi_n - \gamma_n}{\nu}}; \end{aligned} \quad (21)$$

$$\eta_n^{(-)} = 1 + \frac{\text{th}(\chi_n^{(-)} r_0)}{\chi_n^{(-)} r_0}; \quad \eta_n^{(+)} = 1 + \frac{\text{th}(\chi_n^{(+)} r_0)}{\chi_n^{(+)} r_0};$$

$$D_n(S) = S^2 + 2(n-1)(2n+1) \frac{\nu S}{r_0^2} + \omega_n^2 + O(\nu^{3/2});$$

$$\omega_n^2 = \frac{\sigma}{\rho r_0^3} n(n-1)(n+2-W); \quad W = \frac{Q^2}{4\pi\sigma r_0^3}.$$

Из сравнения (14) с (21) несложно видеть, что решение, найденное в рамках теории пограничного слоя, записывается существенно более просто и, как следствие, более удобно для последующего анализа (по крайней мере, оно не содержит модифицированных сферических цилиндрических функций [11]).

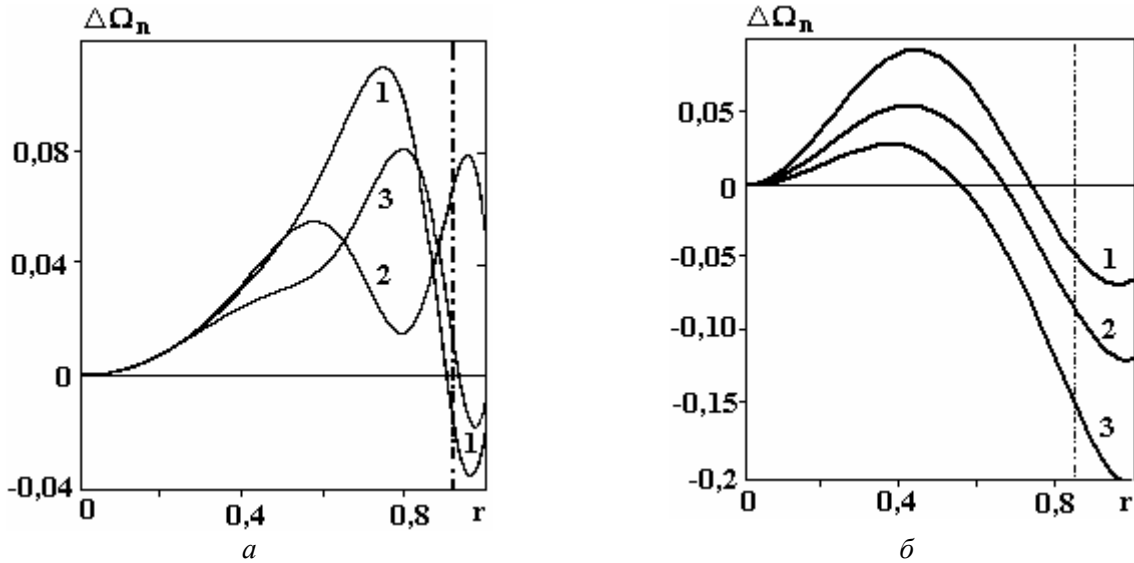


Рис. 1. Зависимости от радиальной переменной r разности между (23) и (24) – точным и приближенным выражениями для вихря скорости $\Delta\Omega_n$, построенные в безразмерных переменных, в которых $\rho = \sigma = r_0 = 1$, при $n = 2$, $\nu = 0,01$, $t = 4$ (кривая 1), $t = 5$ (кривая 2), $t = 6$ (кривая 3). Вертикальная штрихпунктирная линия указывает толщину пограничного слоя, определенную выражением (22). а) $W = 0$; б) $W = 4,1$

Требую, чтобы амплитуда вихревого движения затухала в глубь капли, уменьшая свою амплитуду в $e \cong 2,718$ раза на характерном линейном масштабе порядка толщины пограничного слоя δ , свяжем характеристики толщины пограничного слоя с физическими характеристиками задачи в виде следующих соотношений:

$$\delta = \begin{cases} \sqrt{2\nu / (\omega_n - \gamma_n)}, & 0 \leq W < W_*; \\ \sqrt{\nu / (|\omega_n| - \gamma_n)}, & W > W_{cr} = n + 2. \end{cases} \quad (22)$$

Значение параметра Рэлея $W = W_*$ разделяет периодические и аperiodические движения жидкости в капле [15]. Известно (см., например, [15]), что в зависимости от номера моды при любой отличной от нуля величине коэффициента вязкости существует такое значение параметра Рэлея W_* , когда при $W < W_*$ поверхность капли может совершать периодические движения, то есть осциллировать, а при $W \geq W_*$ поверхность капли может двигаться только аperiodически (рис. 1). Причем W_* достаточно близко к критическому для реализации неустойчивости капли по отношению к собственному заряду значению $W_{cr} = (n + 2)$, и разность $W_{cr} - W_*$ стремится к нулю при $\nu \rightarrow 0$. Когда параметр Рэлея лежит в диапазоне значений $W_* < W < W_{cr}$, то есть когда свободная поверхность кап-

ли совершает аperiodические, но устойчивые движения, вихревое движение будет проникать в глубь капли на значительное расстояние, и теория пограничного слоя в данной ситуации будет неприменима. Для маловязкой жидкости диапазон $W_* < W < W_{cr}$ весьма узок, а то обстоятельство, что в этом диапазоне вихревое движение заполняет весь объем капли, по всей видимости, связано с закономерностями реализации неустойчивости заряженной поверхности жидкости по отношению к избыточному заряду. Согласно [16] при приближении поверхностной плотности заряда к критической для реализации неустойчивости свободной поверхности жидкость под свободной поверхностью становится неустойчивой по отношению к возникновению в ней вихревых движений конвективного типа даже в отсутствие градиентов температуры.

Сравнение полученного решения с точным. В целях оценки точности расчетов в рамках теории пограничного слоя для расчета осцилляций заряженной капли вязкой жидкости проведем сравнение найденного решения (21) с точным решением системы (14).

На основе точного решения (14) в первом порядке малости по амплитуде начальной деформации равновесной сферической формы капли найдем выражение для ротора скорости, характеризующего степень завихренности поля скоростей:

$$\begin{aligned} \text{rot} \vec{U}(r, \vartheta, t) &= \left(\sum_{n \in \Xi} \Omega_n(r, t) \cdot \partial_{\vartheta} P_n(\mu) \right) \vec{e}_{\varphi}; \\ \Omega_n(r, t) &= \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{h_n b_n(S_n^{(k)})}{n(n+1)} \frac{S_n^k}{\nu} \frac{j_n(\chi_n^{(k)} r)}{j_n(\chi_n^{(k)} r_0)} \exp(S_n^{(k)} t). \end{aligned} \quad (23)$$

Теперь найдем выражение для ротора на основе приближенного решения (21), полученного в рамках теории пограничного слоя:

$$\begin{aligned} \Omega_n(r, t) &= \frac{(n-1) i h_n \omega_n^2}{n \varpi_n r_0} \left[\eta_n^{(-)} \left(\beta_n^{(-)} \frac{ch(\chi_n^{(-)} r)}{ch(\chi_n^{(-)} r_0)} + \frac{\chi_n^{(-)}}{\chi_n^{(-)} r} \frac{sh(\chi_n^{(-)} r)}{ch(\chi_n^{(-)} r_0)} \right) \exp(-i \varpi_n t) - \right. \\ &\quad \left. - \eta_n^{(+)} \left(\beta_n^{(+)} \frac{ch(\chi_n^{(+)} r)}{ch(\chi_n^{(+)} r_0)} + \frac{\chi_n^{(+)}}{\chi_n^{(+)} r} \frac{sh(\chi_n^{(+)} r)}{ch(\chi_n^{(+)} r_0)} \right) \exp(i \varpi_n t) \right] \exp(-\gamma_n t); \quad (24) \\ \chi_n^{(-)} &= 1 + \frac{n(n+1)}{(\chi_n^{(-)})^2 r^2}; \quad \chi_n^{(+)} = 1 + \frac{n(n+1)}{(\chi_n^{(+)} r)^2}; \\ \beta_n^{(-)} &= 1 - \frac{n(n+1)}{(\chi_n^{(-)})^2 r^2}; \quad \beta_n^{(+)} = 1 - \frac{n(n+1)}{(\chi_n^{(+)} r)^2}. \end{aligned}$$

Проанализируем зависимости от радиальной переменной r выражения для вихря скорости $\Omega_n(r, t)$ при фиксированном времени $t = \text{const}$, отталкиваясь от выражений (23) и (24), полученных в точной теории и в теории пограничного слоя, соответственно. Результаты расчета по (23) и (24) приведены на рис. 1, а-б и рис. 2, а-б. Детальные расчеты показывают, что теория пограничного слоя хорошо приближает точное решение, только начиная с некоторого времени t_0 , начиная с которого корни дисперсионного уравнения $D_n(S_n^{(k)}) = 0$ с номерами $n \geq 3$ становятся несущественными в выражении (23). В начальный же момент времени $t = 0$ модифицированная теория пограничного слоя дает большие отклонения от точной теории в широком диапазоне значений r , как это видно из рис. 3. Появление обсуждаемой особенности с математической точки зрения связано с тем, что в точной теории суммирование в выражении (23) производится по большому количеству корней дисперсионного уравнения $D_n(S_n^{(k)}) = 0$ до тех пор, пока ряд (23) не сойдется, а в приближенной теории пограничного слоя учитывается только один или два корня дисперсионного уравнения. С физической точки зрения данное обстоятельство связано с заданием в решаемой задаче нулевого начального ус-

ловия для поля скоростей: полноценное распределение поля скоростей течения жидкости, связанное с осцилляциями капли установится на интервале времени порядка периода осцилляций.

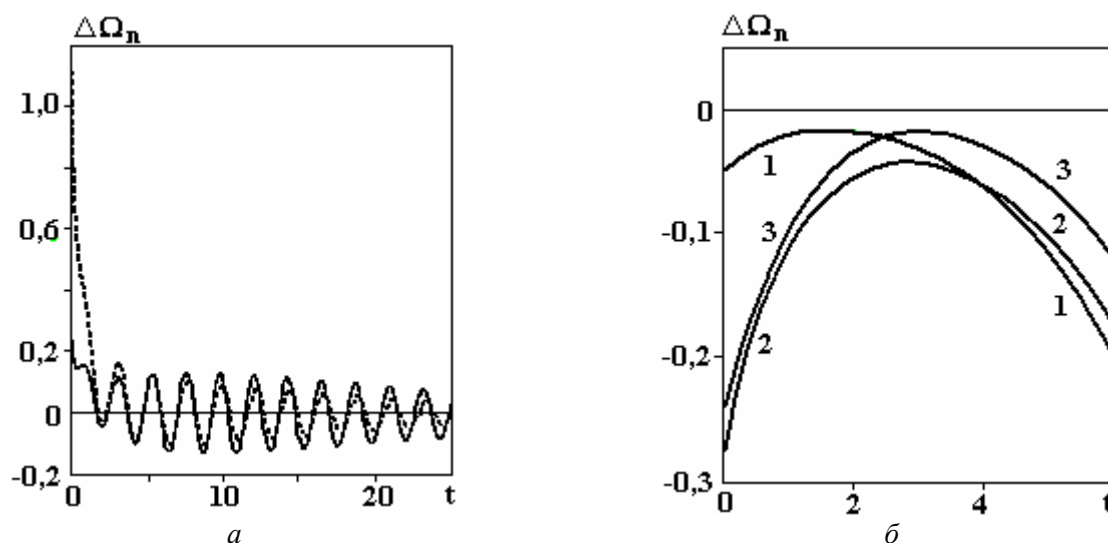


Рис. 2,а. Зависимости от времени t разности вихрей $\Delta\Omega_n$, определенных выражениями (23) и (24), при $n=2$, $\nu=0,02$, $W=0$, $r=1$ (сплошная кривая), $r=0,95$ (штриховая кривая)

Рис. 2,б. Зависимости от времени t разности вихрей $\Delta\Omega_n$, определенных выражениями (23) и (24), при $n=2$, $\nu=0,01$, $W=4,1$, $r=1$ (кривая 1), $r=0,9$ (кривая 2), $r=0,8$ (кривая 3)

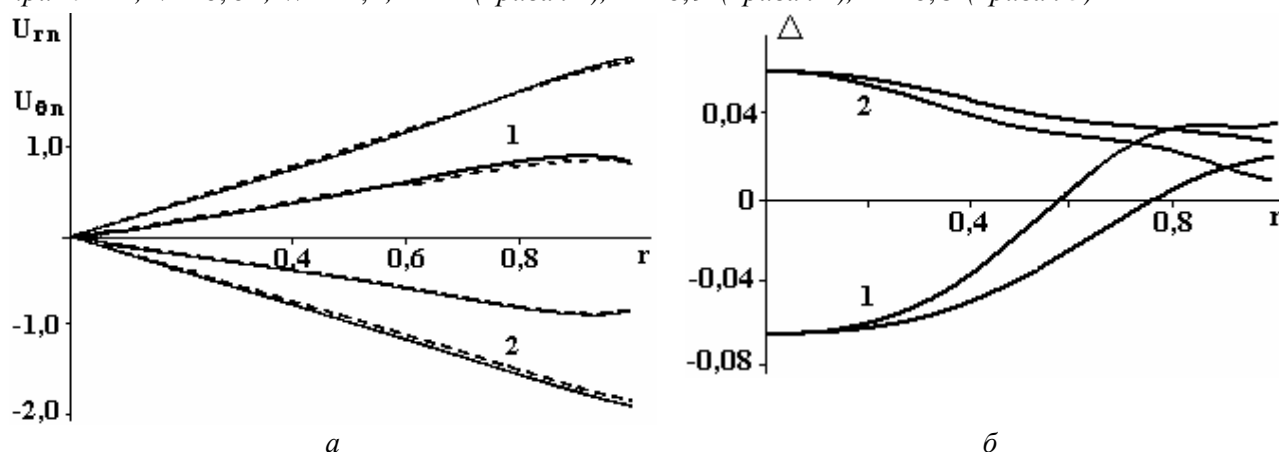


Рис.3. Зависимости от координаты r : а) проекций скоростей $U_{rn}^{(1)}$ – толстая кривая и $U_{\theta n}^{(1)}$ – тонкая кривая (сплошные кривые соответствуют точному решению, штрих – приближению теории пограничного слоя); б) относительного уклонения этих скоростей Δ от своего точного значения при $n=2$, $W=1$, $\nu=0,02$, $t=2$ (кривые 1), $t=3,2$ (кривые 2)

Из рис. 4 можно видеть, что величина времени t_0 , начиная с которого, теория пограничного слоя хорошо приближает точную теорию, является величиной много меньшей времени затухания движений на поверхности капли и в ее объеме.

Тот факт, что теория пограничного слоя описывает реальные движения жидкости в капле только, начиная с некоторого момента времени, указывает на то, что на ее основе нельзя описать зарождение пограничного слоя вблизи свободной поверхности капли. Для описания образования пограничного слоя вблизи свободной поверхности заряженной капли нужно использовать точное выражение (23) для вихря скорости. Принимая за толщину пограничного слоя δ расстояние от свободной поверхности капли на котором величина вихря, описываемого точным решением (23), уменьшается в $e \approx 2,718$ раз, нанесем зависимость $\delta = \delta(t)$ на рис. 5 пунктиром. На том же рисунке точечная кривая даст нам пограничный слой определенный в рамках модифицированной теории по соотношению (24). Анализ рис. 5 показывает, что толщина пограничного слоя вблизи свободной поверхности капли определенная по точному решению при малых временах возрастает, а затем остается практически

постоянной, примерно равной толщине пограничного слоя (24), определенной в модифицированной теории.

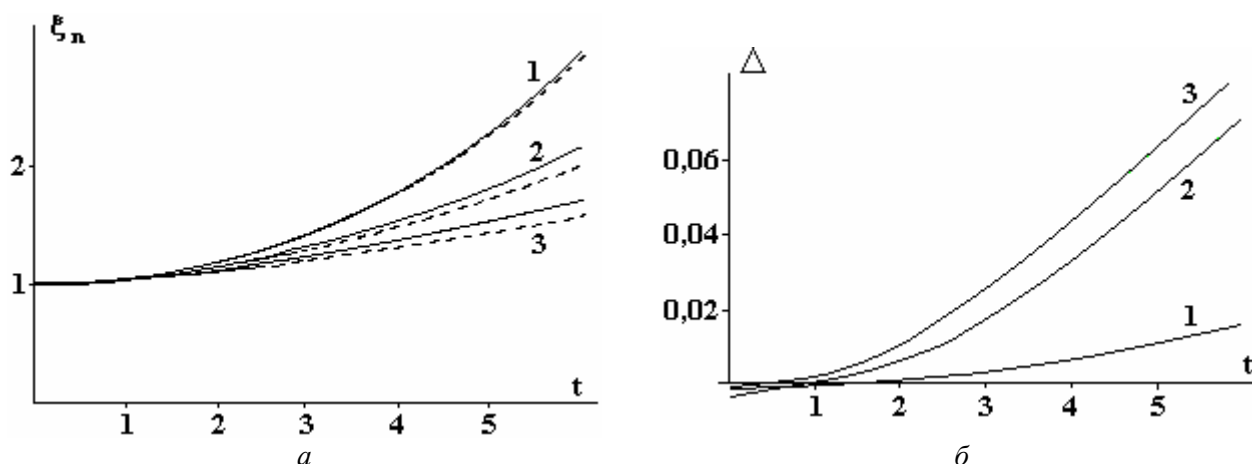


Рис. 4. Зависимость от времени t : а) коэффициента $\xi_n^{(1)}$, определяющего образующую формы капли (сплошная кривая соответствует точному значению, рассчитанному по (14), а пунктирная – приближению теории пограничного слоя, рассчитанному по (21)); б) абсолютной погрешности Δ при определении этого коэффициента в рамках теории пограничного слоя при $n=2$, $W=4,05$, $\nu=0,01$ (кривая 1), $\nu=0,05$ (кривая 2), $\nu=0,1$ (кривая 3)

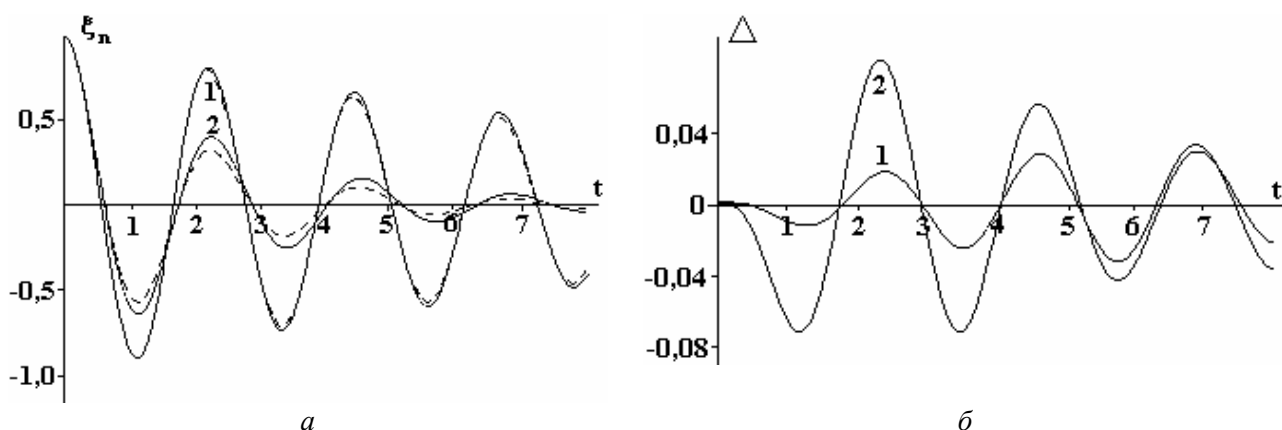


Рис. 5. Зависимость от времени t : а) коэффициента $\xi_n^{(1)}$, определяющего образующую формы капли (сплошная кривая соответствует точному значению, рассчитанному по (14)); штриховая – приближению теории пограничного слоя, рассчитанному по (21)); б) абсолютной погрешности Δ при определении этого коэффициента согласно теории пограничного слоя при $n=2$, $W=0$, $\nu=0,02$ (кривая 1), $\nu=0,1$ (кривая 2)

Из рис. 5 видно, что время формирования пограничного скоростного слоя у поверхности капли вязкой жидкости является небольшим по сравнению с характерными временами вязкого затухания колебаний поверхности капли и примерно равно периоду осцилляций в области устойчивости или величине, обратной инкременту неустойчивости при $W \geq W_{cr}$.

Таким образом, проведенный анализ точности теории пограничного слоя указывает на то, что при $t \geq t_0$ теория пограничного слоя весьма точно описывает реальное вихревое движение жидкости в капле. Если же вязкость жидкости является малой величиной, то вихревые компоненты, пропорциональные $U_m^{(c)}(r,t) \sim \nu$ и $U_{\vartheta n}^{(c)}(r,t) \sim \sqrt{\nu}$, оказываются малыми величинами в сравнении с крупномасштабным потенциальным движением жидкости в капле. Все это приводит к тому, что проекции скорости жидкости на орты сферической системы координат, определенные с учетом потенциальных и вихревых компонент при малой вязкости жидкости, в теории пограничного слоя и точной теории отличаются весьма незначительно, как это можно видеть из рис. 5.

Заключение. Более простая математическая модель задачи расчета осцилляций заряженной капли в рамках модели пограничного слоя приводит к результатам, отличающимся от точных на единицы процентов. Сказанное вселяет определенный оптимизм на использование теории пограничного слоя для расчета весьма громоздких задач нелинейных осцилляций заряженных капель во внешних силовых полях.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-2209-2006-1, гранта РФФИ №06-01-00066-а и гранта губернатора Ярославской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Курочкина С.А., Санасарян С.А. Нелинейные периодические волны на заряженной поверхности вязкой электропроводной жидкости // Электронная обработка материалов. 2004. № 2. С. 27–31.
2. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Климов А.В., Ширяева С.О., Курочкина С.А. Об устойчивости волновых течений в тонких слоях жидкости с заряженной свободной поверхностью. Часть 2. Периодические волны конечной амплитуды в вязкой жидкости (Обзор) // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 66–78.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н., Коромыслов В.А. Нелинейные осцилляции заряженных капель. Часть I. Аналитические и численные исследования общих закономерностей нелинейных осцилляций. Экспериментальные работы. (Обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 3. С. 25–36.
4. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н., Коромыслов В.А. Нелинейные осцилляции заряженных капель. Часть II. Внутреннее резонансное взаимодействие и измерение. Влияние внешних полей. Учет вязкости. (Обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 24–35.
5. Климов А.В., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Санасарян С.А. Нелинейные капиллярно-гравитационные волны на поверхности слоя вязкой жидкости // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 24–34.
6. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н. Нелинейные осцилляции заряженной капли. Ярославль: изд. ЯрГУ, 2006. 280 с.
7. Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О., Григорьев А.И. Нелинейные волны на заряженной поверхности жидкости. Ярославль: изд. ЯрГУ, 2006. 288 с.
8. Жаров А.Н., Григорьев А.И., Ширяева С.О. Нелинейные осцилляции заряженной капли вязкой жидкости // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 35–44.
9. Longuet-Higgins M.S. Mass transport in water waves // Royal. Soc. London. Trans. Ser. A. 1953. V. 245. № 903. P. 535–581.
10. Жаров А.Н., Григорьев А.И. О временной эволюции формы поверхности, деформированной в начальный момент заряженной капли вязкой жидкости // ЖТФ. 2005. Т.75. Вып.1. С. 22–31.
11. Справочник по специальным функциям/ Под ред. М. Абрамовиц, И. Стиган. М.: Наука, 1979. 832 с.
12. Григорьев А.И., Лазарянц А.Э. Об одном методе решения уравнения Навье-Стокса в криволинейных координатах // ЖВММФ. 1992. Т. 32. № 6. С. 929–938.
13. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
15. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Муничев М.И. Волновые и вихревые движения жидкости в сильно заряженной капле // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 1–8.
16. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Конвективные движения в слое вязкой жидкости с однородно заряженной свободной поверхностью // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 41–45.

Поступила 06.03.07

Summary

The boundary layer theory connected with periodically moved free surface of viscous liquids is applied to derivation of a problem of a charged drop of a viscous liquids linear oscillations calculation. The approximated derivation is compared with exact one.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРЕНОСА РАСТВОРИТЕЛЯ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ В УСЛОВИЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

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

Введение

Известно, что одним из важных эффектов, сопровождающих горение тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами, является катодное распыление. Этот эффект наблюдается и в тлеющем разряде при атмосферном давлении с раствором электролита в качестве катода [1]. Такой процесс можно назвать неравновесным испарением раствора под действием ионной бомбардировки. Кинетика этого процесса практически совершенно не исследована, а между тем можно ожидать, что перенос компонентов раствора в зону плазмы может оказывать существенное влияние как на физические свойства разряда, так и на инициируемые им химические превращения. В данной работе кинетика катодного распыления водного раствора электролита исследовалась весовым методом.

Методика эксперимента

Принципиальная схема рабочей установки представлена на рис. 1. Рабочими электролитами являлись растворы KCl 0,01 моль/л и Na_2SO_4 0,1 моль/л. Рабочий объем ячейки составлял 50 мл. Ячейка устанавливается на электронные весы ЕК 300 i, позволяющие производить взвешивание с точностью 0,01 г. Сигнал с электронных весов подавался на компьютер. Потенциальный электрод – анод – устанавливается над поверхностью раствора электролита на расстоянии от 1 до 2,5 мм, начальное значение которого фиксировалось с точностью 0,1 мм. Материалом анода служила проволока из нержавеющей стали или платины диаметром около 0,5 мм. Заземленный электрод – катод – опускался в раствор. При этом он не касался стенок и дна ячейки для оказания минимального влияния на результаты взвешивания.

Влияние на результаты взвешивания поверхностного натяжения на границе раствор–металл катода проверялось экспериментально. При использовании в качестве катода тонкой проволоки из нержавеющей стали или платины такого влияния обнаружено не было. Эксперименты проводились при малых токах разряда (7–10 мА). Стабилизированный источник напряжения БП-0,25-2 позволял проводить опыты с токами до 100 мА и напряжением 7–8 кВ. Балластное сопротивление 80 кОм обеспечивало устойчивое горение разряда при малых токах. Время обработки раствора, как правило, составляло 20 минут. Изменение массы раствора в процессе горения разряда фиксировалось с двадцатисекундным интервалом.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для того чтобы учесть вклад в исследуемый процесс квазиравновесного термического испарения растворителя, контроль изменения массы ячейки с раствором производился таким образом, чтобы найти скорость испарения растворителя до зажигания разряда и после его гашения. Вид получаемых при этом зависимостей проиллюстрирован графиками на рис. 2. Как следует из приведенных данных, скорости квазиравновесного и неравновесного испарений различаются по порядку величины, поэтому учет вклада квазиравновесного испарения принципиально не меняет результат.

Обработка исходных экспериментальных данных показывает, что скорость процесса переноса, определяемая как производная массы ячейки по времени, изменяется в ходе горения разряда и в значительной степени зависит от расстояния между металлическим анодом и раствором. Действительно, как видно из данных рис. 3, изменение массы раствора со временем хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью. Это значит, что в пределах ограниченного времени эксперимента скорость переноса возрастает приблизительно линейно со временем обработки раствора.

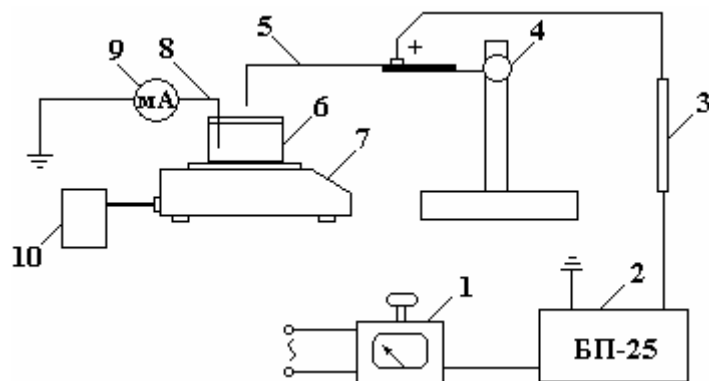


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 – автотрансформатор; 2 – высоковольтный выпрямитель; 3 – балластное сопротивление; 4 – устройство с микрометрическим винтом для регулирования положения анода; 5 – анод; 6 – ячейка с раствором электролита; 7 – электронные весы; 8 – катод; 9 – миллиамперметр; 10 – компьютер

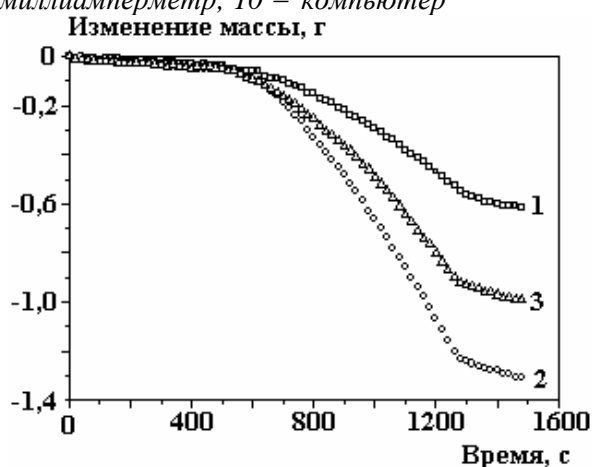


Рис. 2. Изменение массы раствора от времени горения разряда при различных начальных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 1,12; 2 – 3,4; 3 – 2,0. Раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

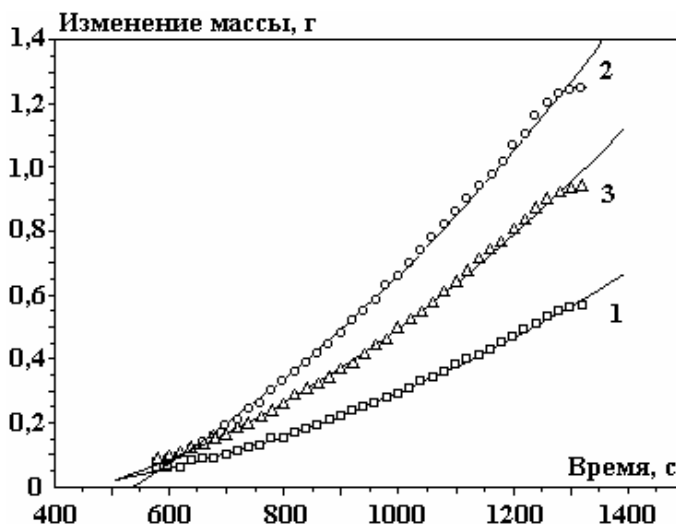


Рис. 3. Квадратичная аппроксимация временного изменения массы раствора при различных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 1,12; 2 – 3,4; 3 – 2,0. Раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

Естественно, что длительное горение разряда должно привести к достижению стационарной скорости переноса. Прямое экспериментальное определение этой скорости оказалось затруднительным ввиду того, что при очень длительном горении разряда возрастает межэлектродное расстояние, изменяя параметры разряда и включая его устойчивость. Однако тенденцию к достижению предельной скорости переноса можно увидеть, аппроксимируя исходные кинетические кривые полиномом

третьей степени и дифференцируя получающуюся сглаженную кривую. Результаты такой обработки экспериментальных данных для нескольких условий эксперимента показаны на рис. 4–6.

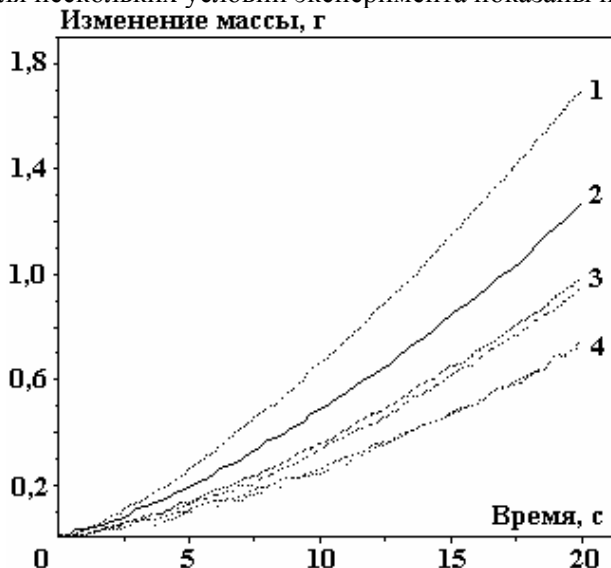


Рис. 4. Изменение массы раствора в процессе горения разряда, описанное полиномом второй степени при разных начальных расстояниях, мм: 1 – 2,5, 2 – 2,0, 3 – 1,5, 4 – 1,0. Катод – раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

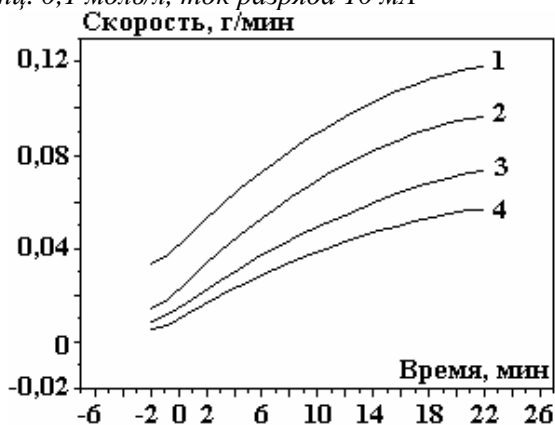


Рис. 5. Изменения скорости неравновесного испарения раствора под действием тлеющего разряда, описанные полиномом третьей степени при разных начальных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 2,5, 2 – 2,0, 3 – 1,5, 4 – 1,0. Катод – раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

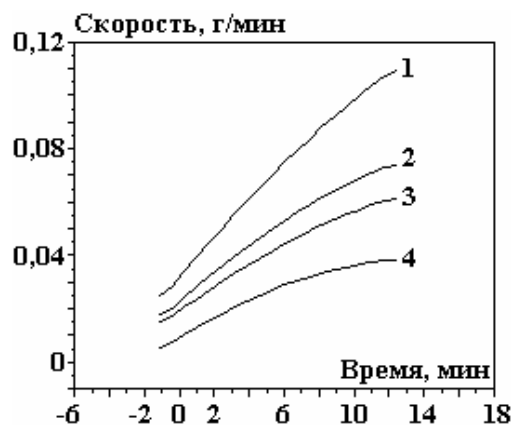


Рис. 6. Сравнительные зависимости изменений массы растворов Na_2SO_4 и KCl для разных токов разряда и начальных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 2,0 для раствора Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, $I=10$ мА; 2 – 2,0 для раствора KCl , конц. 0,01 моль/л, $I=7$ мА; 3 – 1,0 для раствора Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, $I=10$ мА; 4 – 1,0 для раствора KCl , конц. 0,01 моль/л, $I=7$ мА

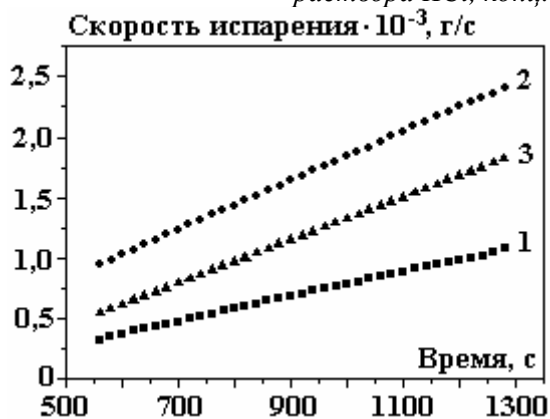


Рис. 7. Временное изменение скорости переноса при разных исходных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 1,12; 2 – 3,4; 3 – 2,0

Полученные временные зависимости скорости переноса от времени горения разряда при разных межэлектродных расстояниях показаны на рис. 7.

Характеристикой неравновесного испарения растворителя служил коэффициент переноса, определяемый как отношение потока молекул воды из раствора в газовую фазу к потоку положительных ионов, попадающих на поверхность раствора из плазмы. Как ясно из приведенных выше экспериментальных данных, коэффициент переноса возрастает при горении разряда. Оценки начального и конечного значений коэффициента переноса для двух разных условий эксперимента приведены в таблице. Эти данные согласуются с полученным ранее объемным методом [2]. Отметим, что при нахождении этих коэффициентов предполагалось, что ввиду малой концентрации растворов изменение их массы определялось практически только уносом растворителя. Как показывают приведенные в таблице оценочные данные, коэффициент переноса растворителя из разбавленных растворов почти не зависит от их состава. Необходимо отметить огромную величину найденных коэффициентов, которые приблизительно в сто раз превышают коэффициент катодного распыления в тлеющем разряде пониженного давления с металлическими электродами [3].

Коэффициенты переноса растворителя из разбавленных растворов тлеющим разрядом, определенные весовым методом

Состав раствора	Концентрация	Ток разряда, мА	Коэффициент переноса
KCl	0,01M	7	161 (начальный)
KCl	0,01M	7	268 (предельный)
Na ₂ SO ₄	0,1M	10	168 (начальный)
Na ₂ SO ₄	0,1M	10	273 (предельный)

В данной работе впервые представлены экспериментальные данные неравновесных коэффициентов переноса растворителя. Как показывают результаты, коэффициент переноса не является постоянной величиной и возрастает с увеличением дозы облучения и ростом межэлектродного расстояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А.И. Вакуум-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004, 496 с.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Перенос компонентов раствора в зону плазмы в условиях тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 44–47.
3. Плешивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 347 с.

Поступила 19.04.07

Summary

The kinetics of non-equilibrium solution evaporation was investigated by weigh method under glow discharge action. The transfer process velocity is changed during burning discharge and depends from distance between electrodes. The quantitative features of transfer process, a namely transfer coefficients, are large higher then coefficients of cathode sputtering at classic glow discharge.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

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

Разрядно-импульсные технологии давно имеют разнообразные области применения. Это очистка отливок от стержней, очистка перфорации нефтяных и водозаборных скважин, модифицирование условий кристаллизации расплава в ковше, виброимпульсное прессование, интенсификация химико-технологических процессов и др. [1–6].

В перечисленных технологиях рабочий орган представляет собой электроразрядную камеру различной конструкции, в которой осуществляется электрический пробой воды с последующим гидродинамическим ударом на обрабатываемый материал.

В качестве рабочей среды обычно используется дистиллированная вода. При этом разработчиков данного круга технологий интересовали только электрофизические свойства воды, обеспечивающие стабильность разряда и его энергетическую эффективность.

В последнее время в этой области появились новые разработки, в которых произошло пространственное совмещение рабочей среды и обрабатываемого материала. Примером могут служить такие процессы, как очистка льняного волокна от инкрустирующих веществ и алмазных спеков от металлов-катализаторов, отбеливание льняной ваты, обеззараживание питьевой воды, очистка хромсодержащих сточных вод, получение фуллеренов [7–9].

Цель работы – изучение химических реакций, протекающих при электрическом разряде в воде и водных растворах неорганических веществ, определение характера физико-химических превращений и возможности управления ими.

Благодаря комплексу различных физико-химических факторов, реализующихся во время подводного электровзрыва, становится понятным, что изучение изменения свойств химических реагентов *in situ* не представляется возможным, поэтому об изменении реакционной способности веществ судили по косвенным данным.

Экспериментальная часть. Объектом исследований выбраны вещества, которые используются в конкретных разрядно-импульсных технологиях: аммония нитрат (NH_4NO_3) – основной реагент рабочей среды при очистке алмазных спеков от металлов-катализаторов [7], калия йодид (КJ) – реагент для определения степени кавитационных процессов в условиях электрического разряда [8], кальция гипохлорит (CaClO) – реагент рабочей среды в разрядно-импульсной технологии отбеливания льняной ваты [9].

Экспериментальная установка (рис. 1) для исследований включает следующие устройства: зарядное устройство (ЗУ), состоящее из автотрансформатора РНО-250-5, выпрямителя-трансформатора ОМТВ-5/50-У4 и зарядного сопротивления (два резистора КЭВ-40-2,4 мОм, соединенных параллельно); батареи конденсаторов (С); воздушного разрядника (ВР); разрядной камеры (РК).

Разрядная камера объемом 5 л (рис. 2) была выполнена из нержавеющей стали и содержала электродную систему типа острие–плоскость.

Опыты проводили при варьировании электрических параметров: рабочего напряжения, емкости конденсаторной батареи, частоты посылки импульсов; при этом энергия в импульсе составляла от 300 Дж до 3 кДж.

Результаты и их обсуждение. При подводном электрическом взрыве в дистиллированной воде протекают многочисленные физико-химические процессы, тем самым изменяются электрофизические характеристики воды. Причиной таких изменений является разложение молекул воды как за счет гомолитического разрыва связей между атомами кислорода и водорода, так и за счет гетеролитического разрыва. В первом случае образуются радикальные частицы (H^\cdot , OH^\cdot , O^\cdot), во втором –

ионы гидроксония (H_3O^+) и гидроксил-ионы (OH^-). Доказательством этих процессов являются различные окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию гидроксидов железа, алюминия, титана, металлов, из которых изготавливаются электроды, понижению рН среды с 6,6 до 5,6.

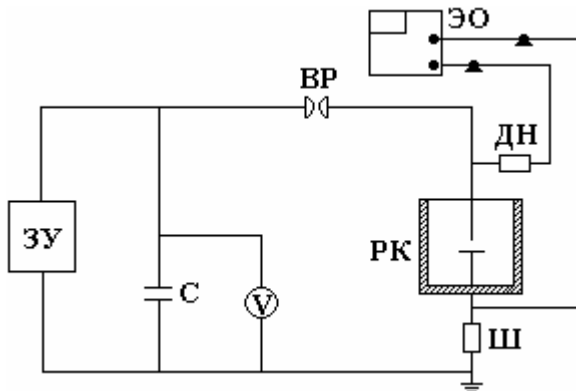


Рис.1. Схема экспериментальной установки: ЭО – электронный осциллограф, ВР – воздушный разрядник, ДН – делитель напряжения, РК – рабочая камера, С – батарея конденсаторов, ЗУ – зарядное устройство, Ш – шунт

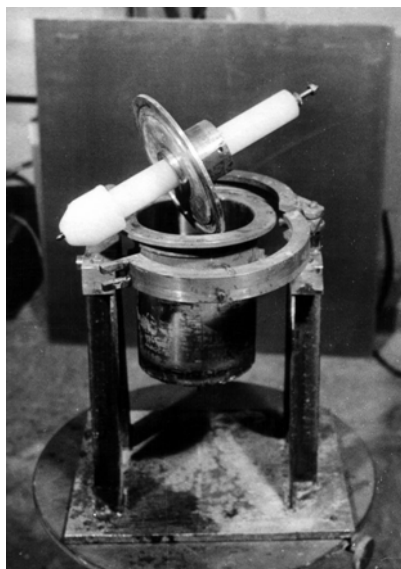


Рис. 2. Рабочая камера с электродной системой типа острье–плоскость

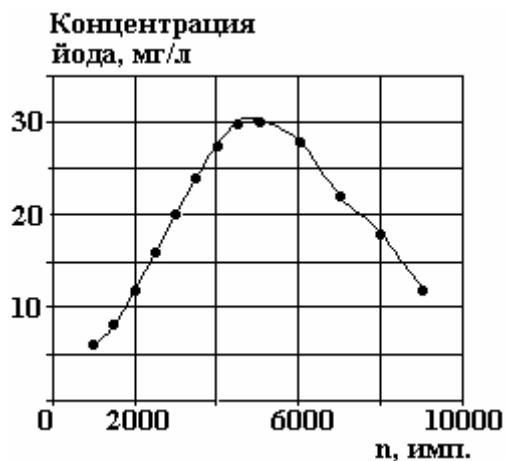
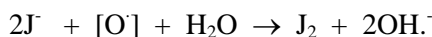


Рис. 3. Зависимость концентрации выделившегося I_2 от количества импульсов электрического разряда

Для того чтобы выяснить степень окислительных свойств рабочей среды при подводном электрическом взрыве, нами изучена реакция окисления йодида калия при обработке его водного раствора подводными электрическими разрядами. Предварительно установлено, что такие факторы электрического взрыва, как нагревание рабочей среды до 60° С, импульсный фотолиз, импульсный электролиз, акустическая (ультразвуковая) компонента разряда по отдельности не оказывают заметного влияния на реакцию образования свободного йода [10]. На рис. 3 представлена зависимость образования йода при электроразрядной обработке водного раствора калия йодида с концентрацией 1 г/л от количества импульсов. Видно, что под воздействием электрического разряда происходит накопление молекулярного йода, то есть идет окислительно-восстановительный процесс, в котором окислителями выступают активные частицы водной среды:



Наблюдаемое снижение концентрации выделившегося йода при большом количестве импульсов (>5000 имп.) может быть обусловлено его взаимодействием с мелкодисперсными частицами эродированного металла электрода. Таким образом, эти результаты доказывают образование частиц окислителей при электрическом пробое воды.

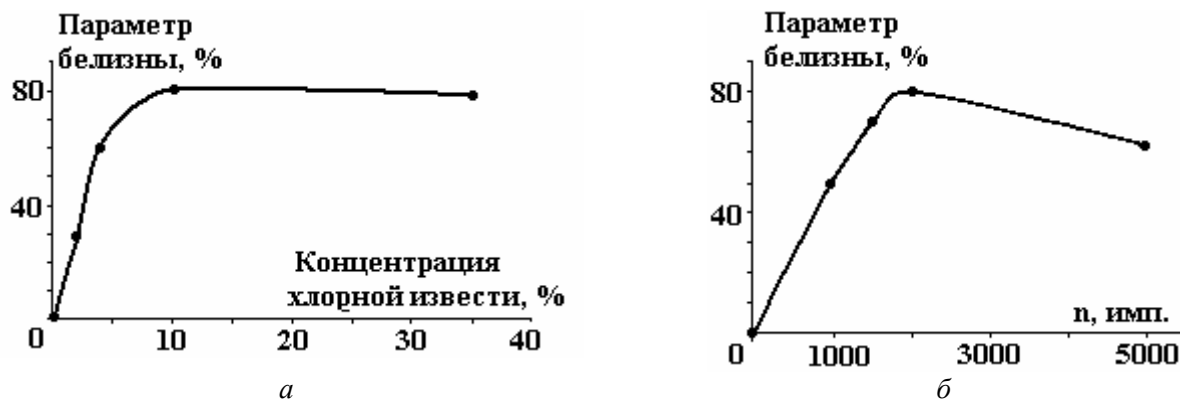


Рис. 4. Зависимость параметра белизны льняной ваты от концентрации хлорной извести (а) без электроразрядной обработки (время обработки – 60 мин, температура раствора 60–80 °С) и от количества импульсов (б) при концентрации хлорной извести 2%

По этой же причине увеличивается окислительная способность рабочей среды, содержащей аммония нитрат, в условиях подводного электрического разряда при использовании этого реагента в процессе очистки алмазных спеков от металлов-катализаторов [7]. При этом может иметь место как аддитивный эффект от вклада активных частиц воды, так и дополнительная активация молекул самого нитрата аммония за счет гомолитического разрыва связей и образования более активных радикальных частиц (NO_3^\cdot). Опыты проводили с использованием никель-марганцевых катализаторов, степень растворения которых определяли фотоколориметрическим методом (КФК-2) по образованию аммиакатных комплексов никеля и марганца и методом РЭС (растровый электронный микроскоп «Superprobe-733» фирмы «Jeol» (Япония)) в характеристических лучах $K_\alpha\text{Ni}$. Показано, что практически полная растворимость металлов-катализаторов достигается только при одновременном воздействии на алмазный спек химического реагента и электрического подводного разряда. Электроразрядная обработка алмазных спеков в дистиллированной воде так же, как и их растворение в нитрате аммония без разряда, не позволяет достичь такой же глубины протекания реакции растворения металлов-катализаторов.

Еще одним подтверждением усиления окислительных свойств рабочей среды при электрическом подводном разряде является процесс отбеливания льняной ваты с использованием в качестве химического реагента хлорной извести [9]. На рис. 4 показана зависимость параметра белизны льняной ваты от концентрации хлорной извести при обработке без дополнительной электроразрядной интенсификации (а) и с использованием подводного электрического разряда (б).

При сравнении условий проведения этих процессов видно, что при одновременном использовании электроразрядной обработки и химического реагента можно существенно уменьшить время технологического процесса, концентрацию химреагента и температуру рабочей среды. Наблюдаемая электроразрядная активация процесса отбеливания льняной ваты, по-видимому, обусловлена теми же

причинами, что и в случае с нитратом аммония: активацией молекул самого химического реагента и воздействием на обрабатываемый материал частиц-окислителей из воды.

Таким образом, проведенные исследования доказывают, что при подводном электрическом разряде образуются химически активные частицы и/или вещества, обладающие окислительной способностью. При воздействии электрического разряда на растворы неорганических веществ происходит активация последних, в результате которой наблюдаемая окислительная способность возрастает. Эти данные следует учитывать при разработке разрядно-импульсных технологий, где происходит совмещение рабочей среды и обрабатываемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наук. думка, 1983. 272 с.
2. *Костыркин Б.В., Васильева А.Н.* Исследование процесса ЭГ очистки отливок, изготовленных по выплавленным моделям // Литейное производство. 1986. № 12. С. 25–30.
3. *Сизоненко О.Н., Хвоцан О.В.* К вопросу электроразрядной технологии интенсификации притока нефти в скважины // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 80–86.
4. *Цуркин В.Н., Синчук А.В.* Термодинамический анализ внешнего электрогидроимпульсного воздействия на состояние расплава перед разливкой и кристаллизацию металлов // Процессы литья. 2004. № 1. С. 6–9.
5. Применение импульсного электрического разряда в жидкости для прессования изделий из порошка твердого сплава/ Е.К.Мирошниченко, Я.С. Радутман, А.И. Ивлиев, П.П. Малюшевский // Физика и технология электрогидроимпульсной обработки материалов: Сб. науч. трудов. Киев: Наук. думка, 1984. С. 94–97.
6. *Малюшевский П.П., Ющишина А.Н.* Электрический взрыв в химико-технологических процессах (часть I) // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 58–72.
7. Использование высоковольтного импульсного разряда в процессах удаления металлов-катализаторов из алмазных спеков/ А.Н. Ющишина, П.П. Малюшевский, А.А. Смалько, Г.В.Волков // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С.33–36.
8. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П.* Интенсификация процессов окисления в технологии водочистки // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 3. С. 306–310.
9. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П.* Использование электрического разряда для интенсификации технологии отбеливания льняной ваты // Электронная обработка материалов. 2000. № 1. С. 55–57.
10. *Ющишина А.Н., Малюшевский П.П., Смалько А.А., Петриченко Л.А., Тихоненко С.М.* Йодометрическое определение электроразрядной объемной кавитации // Электронная обработка материалов. 2002. № 2. С. 76–79.

Поступила 26.01.07

Summary

Comparative researches on the study of chemical activity of inorganic substances in the conditions of electric discharge in a liquid have been conducted. It is shown that the electric discharge in water is accompanied by formation of chemically active particles possessing oxidizing properties. It has been shown that action of electric discharge results in the increase of oxidizing ability of the inorganic substances dissolved in water. It is necessary to use these performances for development of discharge-pulse technologies.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ УПРУГОЙ ПРЕГРАДЫ НА ПАРАМЕТРЫ ВОЛНЫ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ВОДЕ

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

Введение

Для восстановления притока флюида в водяных и нефтяных скважинах используются электроразрядные погружные установки (ЭПУ) [1]. Сущность процесса заключается в том, что при опускании ЭПУ в скважину, заполненную жидкостью, в электродной системе (ЭС) ЭПУ реализует высоковольтный импульсный пробой жидкости, при котором возбуждаются волны сжатия, пульсирующая парогазовая полость, воздействующие на загрязненную фильтровую часть скважины, очищая ее.

Известно, что эффективность работы ЭС и установки в целом зависит от свойств скважинной жидкости и условий в скважине [2, 3]. Возможны такие внутрискважинные условия, при которых предпробивные потери энергии достигают более 50% от запасенной, при этом снижаются эффективность и стабильность разрядов. Для преодоления указанных препятствий применяются ЭС закрытого типа (ЗЭС) [4, 5]. Отличие ЗЭС от открытой ЭС состоит в наличии непроницаемой для жидкости, но акустически прозрачной оболочки, ограничивающей от внешней среды внутреннюю полость ЭС, которая заполнена рабочей жидкостью с оптимальной удельной электропроводностью, позволяющей стабилизировать разряд и снижать потери энергии до уровня 10% и менее.

Анализ проблемы

КПД процесса последовательного преобразования электрической энергии в ЗЭС в энергию силового воздействия на объект обработки $\eta_{\text{общ}}$ представим в виде произведения КПД четырех этапов преобразования энергии:

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_{\text{III}} \times \eta_{\text{эл}} \times \eta_{\text{ак}} \times \eta_{\text{пер}}, \quad (1)$$

где η_{III} – КПД преобразования энергии при формировании канала разряда; $\eta_{\text{эл}}$ – КПД преобразования электрической энергии конденсатора во внутреннюю энергию канала разряда в течение первого полупериода разрядного тока; $\eta_{\text{ак}}$ – КПД преобразования внутренней энергии канала разряда в акустическую энергию волны давления; $\eta_{\text{пер}}$ – КПД передачи акустической энергии через передающую среду к объекту обработки.

Как уже указывалось, в ЗЭС уменьшаются предпробивные потери энергии, что способствует повышению КПД преобразования энергии при формировании канала разряда η_{III} :

$$\eta_{\text{III}} = \frac{W_0 - W_{\text{III}}}{W_0}, \quad (2)$$

где $W_0 = CU_0^2/2$ – начальная запасаемая энергия в накопительном конденсаторе, Дж; C – емкость накопительного конденсатора, Ф; U_0 – напряжение зарядки накопительного конденсатора, В; W_{III} – предпробивные потери энергии, Дж.

КПД преобразования энергии конденсатора во внутреннюю энергию канала разряда в первом полупериоде разрядного тока [6], в течение которого формируется акустическая (ударная) волна, определяется как

$$\eta_{\text{эл}} = \left(\frac{\pi A l_{\text{мэ}}^2}{U_0^2 \eta_{\text{III}} \sqrt{LC}} \right), \quad (3)$$

где A – искровая постоянная (для иницируемых разрядов $A=0,25 \times 10^5 \text{ В}^2\text{с}/\text{м}^2$, для неиницируемых разрядов $A=10^5 \text{ В}^2\text{с}/\text{м}^2$); $l_{\text{мэ}}$ – длина межэлектродного промежутка, м; L – индуктивность разрядной цепи, Гн.

КПД преобразования энергии канала разряда в акустическую энергию волны давления [7] можно выразить формулой:

$$\eta_{\text{ак}} = \frac{0,8}{c_0} \left(\frac{\eta_{\text{эл}} W_0 \eta_{\text{пп}}}{\rho_0 l_{\text{мэ}} \tau^2} \right), \quad (4)$$

где c_0 – скорость звука в невозмущенной жидкости, м/с; ρ_0 – плотность жидкости, кг/м³; $\tau = (1 + \eta_{\text{эл}}^3) \pi \sqrt{LC}$ – длительность первого полупериода разрядного тока, с.

КПД передачи акустической энергии через передающую среду к объекту обработки $\eta_{\text{пер}}$ определим согласно равенству

$$\eta_{\text{пер}} = \frac{W_{\text{ак2}}}{W_{\text{ак1}}}, \quad (5)$$

где $W_{\text{ак1}}$ – акустическая энергия, передаваемая объекту обработки без потерь в передающей среде, Дж; $W_{\text{ак2}}$ – акустическая энергия, передаваемая объекту обработки при потерях в передающей среде, Дж.

Как следует из (1), максимальное значение $\eta_{\text{общ}}$ возможно при наибольшем значении каждого из сомножителей, в том числе и $\eta_{\text{пер}}$. Если для открытой ЭС $\eta_{\text{пер}}$ можно принять равным единице, то для ЗЭС эта величина должна быть меньше единицы при ограничивающей оболочке, расположенной на пути распространения волны нагружения от канала разряда к объекту обработки.

Известно [4], что тонкая резиновая оболочка толщиной $\delta = 1$ мм уменьшает амплитуду ударной волны на 15–20%, а подобная оболочка из полиэтилена практически не ослабляет волну давления [8]. Однако, исходя из специфики работы ЗЭС в условиях глубоких скважин (до 5000 метров) с температурой среды до 100⁰С, гидростатическими давлениями до 50 МПа, существенными механическими нагрузками при спуске-подъеме, реальная толщина оболочки может быть более 6 мм.

На основе математического моделирования [9] проведено исследование процесса передачи импульса давления через стенку разрядной камеры обсадной трубе для трех типов материала: полиэтилена, резины, стали ($\delta = 6, 6, 1$ мм соответственно). Результаты исследований показали, что наличие экрана из этих материалов приводит к уменьшению амплитуды волны давления на внутреннюю поверхность трубы в 2; 2,2; 2,6 раза соответственно.

Однако данный расчет не учитывал влияния гидростатического давления на свойства самой оболочки и отсутствия точных данных о таких параметрах, как модуль Юнга для реально используемых сложных многослойных оболочек [10].

Цель работы. Представлено экспериментальное исследование преобразования параметров волны давления, таких как амплитуда, удельный импульс и акустическая энергия для оболочек из различных материалов, при различных гидростатических давлениях, соответствующих скважинным.

Методика исследований

Исследования влияния материала оболочки на передачу волны давления к объекту проводились на экспериментальном стенде [3], технологическая часть которого представлена на рис. 1 по методике, основанной на измерении временного профиля импульсного давления $P(t)$ специальным волноводным датчиком давления – ВДД (рис. 2).

Используя данные по $P(t)$, определяли максимальную амплитуду импульсного давления P_m , удельный импульс J , рассчитываемый по формуле

$$J = \int_0^t P(t) dt, \quad (6)$$

и плотность потока акустической энергии волны давления W [6]:

$$W = \frac{1}{\rho_0 c_0} \int_0^t P^2(t) dt. \quad (7)$$

Исследования проводили при следующих энергетических параметрах установки: зарядное напряжение $U_0 = 20$ кВ, емкость конденсаторной батареи $C = 0,25$ мкФ, индуктивность разрядной цепи $L = 4,58$ мкГн.

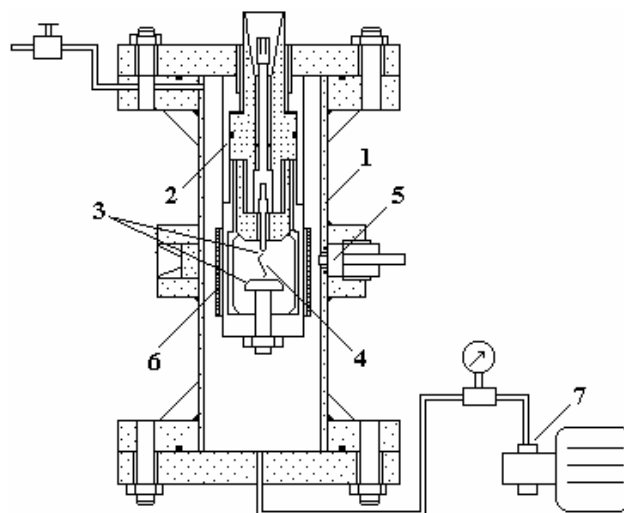


Рис. 1. Технологическая часть экспериментального стенда: 1 – разрядная камера высокого давления; 2 – коаксиальная электродная система; 3 – электроды электродной системы; 4 – канал разряда; 5 – волноводный датчик давления; 6 – ограничивающая оболочка, 7 – насос высокого давления

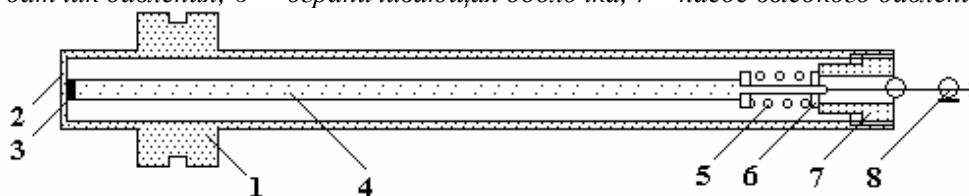


Рис. 2. Волноводный датчик давления: 1 – корпус датчика; 2 – доньшко датчика; 3 – пьезокерамический преобразователь; 4 – медный волновод; 5 – пружина; 6 – диэлектрическая шайба; 7 – прижимная гайка; 8 – измерительный кабель

Для стабилизации длины и гидродинамических параметров канала разряда 4 (рис. 1) производилось инициирование разряда медным проводником $\varnothing 0,1$ мм, длиной 46 мм. Рабочей средой служила дистиллированная вода.

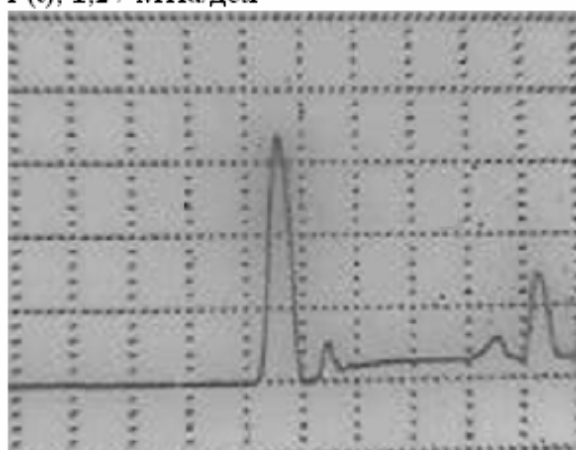
Испытанию подвергались ограничивающие оболочки 6 из полиэтилена низкого давления ($\delta=6$ мм), резиновой (рукав резиновый напорный с нитяными усилениями, неармированный гладкий по ГОСТу 10362 -76, $\delta=7,5$ мм) и стальной оболочек ($\delta = 0,6$ мм).

Эксперименты проводились при следующих уровнях гидростатического давления в камере: 0,1, 0,6, 1,8, 3,0, 12,0, 30,0 МПа.

Применявшийся волноводный датчик давления (рис. 2) позволял выполнять измерения импульсного давления на внутренней поверхности камеры высокого давления. Чувствительным элементом ВДД является преобразователь 3 из пьезокерамики ЦТС-19.

Динамическая калибровка датчика ВДД для определения его чувствительности вместе с измерительным кабелем длиной 6 м осуществлялась с помощью ударной установки по методике, изложенной в [11]. Чувствительность датчика составила $\mu_d=19,65$ мкВ/Па.

$P(t), 1,27 \text{ МПа/дел}$



$t, 10 \text{ мкс/дел}$

Рис. 3. Типичная осциллограмма волны давления

Для каждого уровня гидростатического давления выполнено по пять опытов при наличии и без ограничивающей оболочки. Определялись средние статистические значения \bar{P}_{m1} , \bar{J}_1 , \bar{W}_1 без ограничивающей оболочки и \bar{P}_{m2} , \bar{J}_2 , \bar{W}_2 – с ограничивающей оболочкой, на временном отрезке от 0 до 60 мкс, в течение которого значение импульсного давления уменьшалось в пять раз (рис.3).

На основании полученных данных вычислялись коэффициенты преобразования амплитуды импульсного давления ε_p , удельного импульса ε_j , акустической энергии $\varepsilon_w = \eta_{\text{ПЕР}}$ в электродной системе закрытого типа по сравнению с электродной системой открытого типа по выражениям:

$$\varepsilon_p = \frac{\bar{P}_{m2}}{\bar{P}_{m1}}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_j = \frac{\bar{J}_2}{\bar{J}_1}, \quad (9)$$

$$\varepsilon_w = \frac{\bar{W}_2}{\bar{W}_1} = \eta_{\text{ПЕР}}. \quad (10)$$

Результаты исследований

Сравнительный анализ коэффициентов преобразования исследуемых материалов при гидростатическом давлении 1,8 МПа представлен на рис. 4, из которого следует, что наибольшими коэффициентами преобразования характеризуется полиэтиленовая оболочка. В частности, КПД передачи $\eta_{\text{ПЕР}}$ для полиэтилена близок к единице, в то время как для резины он составляет порядка 0,87, а для стали – 0,6.

Однако, как уже указывалось, в связи с особыми условиями внутри скважины наиболее пригодным материалом для оболочки ЗЭС является рукав резиновый, который, уступая полиэтилену по эффективности преобразования, превосходит его по технологическим свойствам и обеспечивает меньшие потери по сравнению с оболочкой, выполненной из стали.

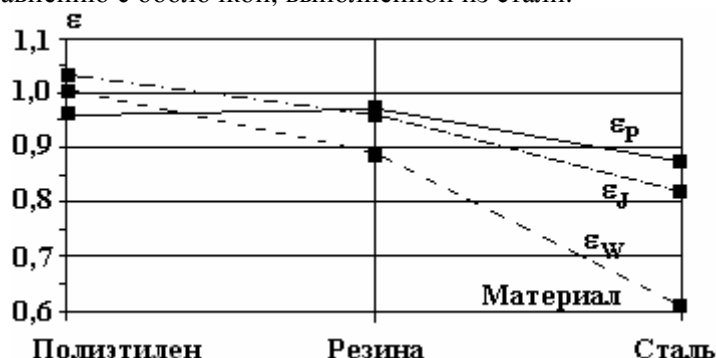


Рис. 4. Коэффициенты преобразования параметров волны давления ограничивающими оболочками из различных материалов

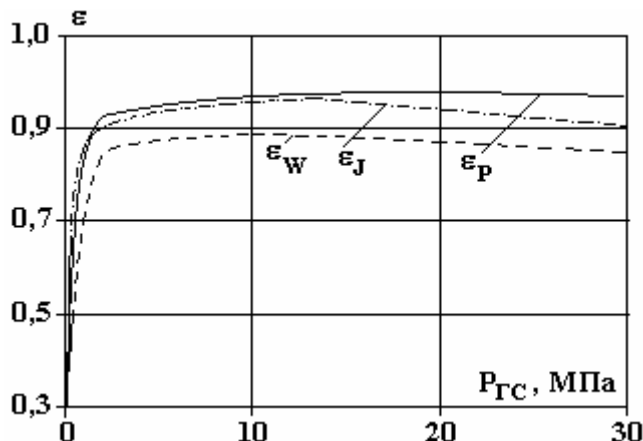


Рис. 5. Зависимости коэффициентов преобразования параметров волны давления от гидростатического давления ограничивающей оболочкой из рукава резинового

Результаты исследования коэффициентов преобразования для резинового рукава во всем диапазоне изменения гидростатического давления показаны на рис. 5, из которого видно, что их значение зависит от гидростатического давления. Так, при изменении давления от 0,1 до 1,8 МПа значения их увеличиваются в среднем от 0,3 до 0,85. При дальнейшем повышении давления изменения их незначительны. Вероятно, подобное поведение указанных параметров связано с наличием воздушных включений в многослойной структуре оболочки, ослабляющее влияние которых на прохождение акустической волны ослабевает по мере объемного обжатия и уплотнения при повышении гидростатического давления в камере.

Выводы

1. Наибольшими коэффициентами преобразования параметров волны давления (близкими к единице) характеризуется полиэтилен, что повышает его применение в качестве оболочки на электродные системы закрытого типа при соответствующей технологической проработке.

2. Применение рукава резинового как наиболее технологичного материала в условиях глубоких скважин материала для оболочки закрытой электродной системы целесообразно при гидростатическом давлении более 1,8 МПа, когда обеспечивается КПД передачи на уровне 0,85.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовенко К.В., Курашко Ю.И., Швец И.С., Онищенко Л.И. Разрядно-импульсное оборудование для увеличения дебита нефтяных и водозаборных скважин // Вестник национального технического университета “ХПИ”. Темат. вып. “Электроэнергетика и преобразовательная техника”. Харьков, 2002. № 7. Т. 1. С. 96–103.
2. Поклонов С.Г. Режимы работы электродной системы электрогидроимпульсного скважинного устройства // Вестник национального технического университета “ХПИ”. Темат. вып. “Электроэнергетика и преобразовательная техника”. Харьков, 2003. Т. 1. № 1. С. 154–162.
3. Поклонов С.Г., Глушенко В.Ж., Трофимова Л.П., Цуркин В.Н., Ковязин Н.И. Эффективность электрического разряда для условий нефтяных скважин // Нефтяное хозяйство. 1992. № 3. С. 20–23.
4. Романенко В.А., Вольницкая Э.М. Восстановление производительности водозаборных скважин. Л.: Недра, Ленинградское отделение, 1986. 112 с.
5. Патент 27436 Украины. МПК 6 E 21 B 43/112. Электрогидроимпульсный свердловинный пристрій / Сасенко В.А., Поклонов С.Г. Опубл. 15.09.2000; Бюл. №4.
6. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наукова думка. 1979. 208 с.
7. Кривицкий Е.В. Эффективность преобразования энергии при высоковольтном искровом разряде // Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости. Киев: Наукова думка, 1980. С. 60–67.
8. Алексеев В.С., Гребенников В.Т. Восстановление дебита водозаборных скважин. М.: Агропромиздат, 1987. 239 с.
9. Ковязин Н.И., Ипполитов В.В., Уросов С.А., Сорокин В.Ф., Косенков В.М., Жекул В.Г., Поклонов С.Г. Влияние экранов на динамическое и кинематическое поведение обсадной трубы при воздействии на нее возмущений от источника электроразрядного типа // Изв. вузов “Нефть и газ”. 1999. № 6. С. 13–19.
10. Смирнов А.П., Жекул В.Г., Косенков В.М., Поклонов С.Г. Исследование упругих свойств многослойных материалов, используемых в качестве цилиндрических оболочек закрытых электродных систем // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. / Ин-т геотехнической механики им. М.С. Полякова НАН Украины. Днепропетровск, 2003. Вып. 47. С. 196–204.
11. Теляшов Л.Л., Чеканов Ю.С., Гнатенко Е.К. Установка для динамической калибровки широкополостных датчиков давления // Физические основы электрогидравлической обработки материалов: Сб. науч. трудов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 160–165.

Поступила 30.03.07

Summary

A method and results of experimental researches of influencing of resilient barrier from some materials on transformation of parameters of wave of pressure at an electric discharge in water with the purpose of the use of them in the electrode systems of closed type of high-voltage discharge submersible installations for treatment of aquatic and oil-wells is resulted.

О ВЫБОРЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА

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

Среди многообразия развивающихся на сегодняшний день методов внепечной физико-технической обработки расплава метод электрогидроимпульсной обработки (ЭГИО) выгодно отличается низкими удельными энергозатратами, простотой встраивания в технологический процесс производства отливок, возможностью обрабатывать большие промышленные объемы расплава. Исследования, проведенные на черных и цветных металлах [1–3], свидетельствуют, что ЭГИО является относительно недорогим и эффективным инструментом повышения качества литой металлопродукции. Среди результатов, достигаемых за счет обработки, – дегазация и рафинирование расплава, гомогенизация в макрообъеме по температуре и химическому составу, активация потенциальных центров зародышеобразования, то есть целый комплекс явлений, которые в совокупности обеспечивают повышение качества закристаллизовавшегося металла.

По физической сущности ЭГИО – сложный метод обработки, включающий в себя элементы как ультразвукового, так и вибрационного воздействия на расплав. Здесь каждый из поступающих в расплав импульсов давления можно представить двумя основными стадиями. На первой стадии в межэлектродном промежутке разрядной камеры возникает плазменный канал, давление которого через волноводно-излучательную систему поступает в расплав в виде поличастотного импульса в микросекундном диапазоне времен. На второй, послеразрядной стадии плазменный канал преобразуется в пульсирующую парогазовую полость, которая деформирует упругую мембрану (нижнюю стенку разрядной камеры), и давление за счет механического перемещения волновода также поступает в расплав, но за более длительный – миллисекундный отрезок времени. Тем самым в обрабатываемом расплаве формируется нестационарное поле давлений, дискретность возникновения которого определяется частотой следования разрядных импульсов f . В зависимости от технологических требований и возможностей оборудования величина f колеблется в пределах 1–20 Гц. Роль первой, разрядной стадии ЭГИО, как правило, сводится к созданию в расплаве акустической кавитации и акустических микротечений, а второй, послеразрядной стадии, – к развитию мощных гидродинамических потоков. Зачастую разделить вклад каждого из рассматриваемых процессов в отдельности на конечное состояние расплава не представляется возможным. Например, источником, стимулирующим переход растворенных в металле газов в пузырьки и последующее их всплытие, безусловно, является акустическая кавитация. Но на интенсивность газоудаления влияют и восходящие конвективные потоки, которыми образованные на первой стадии газовые пузырьки выносятся на поверхность расплава. С конвективными потоками до сих пор также связывались выравнивание температуры и равномерное распределение химических элементов по объему расплава. Однако ряд выполненных в последнее время работ [4, 5] показывает, что нельзя в этом плане недооценивать и явление кавитации, которое обеспечивает повышение однородности расплава на атомарном уровне.

Таким образом, взаимообусловленность процессов, протекающих на первой и второй стадиях ЭГИО, реализует функциональные возможности этого метода комплексно решать проблему повышения качества литого металла. С другой стороны, именно в силу двухстадийности метода до сих пор остается открытым вопрос, связанный с выбором оптимальных энергетических параметров обработки, в частности режимов электрического разряда, для удовлетворения триединого требования: эффективность обработки, оцениваемая качеством металла, – минимизация энергетических затрат – долговечность электродной системы.

Цель работы – показать влияние режима электрического разряда на характеристики силового нагружения расплава, осуществляемого на первой и второй стадиях ЭГИО, и показатели качества твердого металла.

Первая стадия. Как показано в [6], зависимости тока, сопротивления и давления в канале от управляемых параметров разрядной цепи (напряжения зарядки накопителя U_0 ; емкости накопителя C ; индуктивности контура L ; длины разрядного канала l_p) можно свести к семейству кривых, зависящих лишь от одной безразмерной комбинации:

$$\eta = \sqrt[3]{\frac{\pi A l_p^2}{U_0^2 \sqrt{LC}}}, \quad (1)$$

где A – искровая постоянная, значение которой при свободном разряде равно $10^5 \text{В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$. Величина η определяется долей энергии, выделившейся в первом полупериоде разрядного тока. При $\eta = \text{idem}$ безразмерные функции тока, сопротивления и давления плазменного канала соответственно равны в сходные моменты времени, то есть η является критерием подобия разрядных электрических и гидродинамических характеристик, по которому удобно классифицировать режимы подводного искрового разряда. Среди возможных режимов разряда, применимых к ЭГИО расплавов, – согласованный ($\eta = 0,79$), когда осциллограмма разрядного тока содержит одно или полтора колебания, и колебательный режим ($0 < \eta < 0,79$), близкий к режиму короткого замыкания. Аперриодический разряд ($\eta > 0,79$), который соответствует пробоем больших межэлектродных промежутков с помощью иницирующего проводника, в электрогидроимпульсных устройствах не используется. Согласованному режиму разряда соответствуют равенство активного сопротивления плазменного канала волновому сопротивлению цепи и самый высокий электрический КПД. Как следует из (1), при постоянных параметрах разрядной цепи изменить режим выделения энергии в канале разряда можно по мере того, как увеличивается расстояние между электродами. С увеличением межэлектродного промежутка улучшаются условия работы электродной системы и уменьшается износ электродов. Поэтому в устройствах для ЭГИО до настоящего времени электродная система настраивалась на реализацию, как правило, согласованного режима.

На рис. 1 представлено оборудование для электрогидроимпульсной обработки расплава.

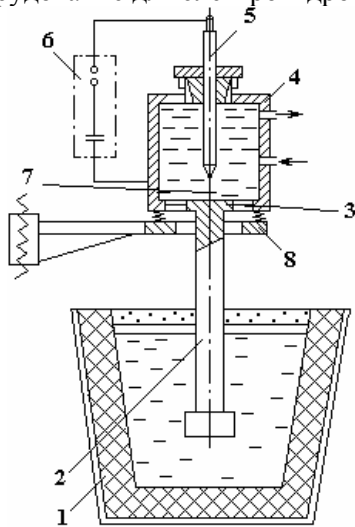


Рис. 1. Оборудование для ЭГИО расплава: 1 – расплав; 2 – волновод; 3 – мембрана; 4 – разрядная камера; 5 – электрод; 6 – генератор импульсных токов; 7 – межэлектродный промежуток; 8 – упругая подвеска

Ранее представлена расчетная методика [7], которая позволяет определить эффективное давление $P_B(t)$, возникающее на первой, разрядной стадии на торце волновода постоянного радиуса r_B , в зависимости от режима разряда при помощи следующих соотношений:

$$\left. \begin{aligned} P_B(t) &= 19,44 \cdot \frac{U_0}{r_B^2} \cdot L^{-1,97} \cdot C^{-0,97} \cdot t^{3,44} \cdot \exp\left(-0,94 \cdot \frac{t}{\sqrt{LC}}\right) \quad \text{при } \eta = 0,37; \\ P_B(t) &= 3,1 \cdot \frac{U_0}{r_B^2} \cdot L^{-2,115} \cdot C^{-1,115} \cdot t^{3,74} \cdot \exp\left(-0,86 \cdot \frac{t}{\sqrt{LC}}\right) \quad \text{при } \eta = 0,79; \\ P_B(t) &= 0,73 \cdot \frac{U_0}{r_B^2} \cdot L^{-1,96} \cdot C^{-0,96} \cdot t^{3,42} \cdot \exp\left(-0,42 \cdot \frac{t}{\sqrt{LC}}\right) \quad \text{при } \eta = 1. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Графическое представление этих соотношений, приведенное на рис. 2,а, дает возможность видеть, что для фиксированных параметров разрядной цепи эффективное давление от согласованного режима разряда достаточно низкое и может не превышать кавитационную прочность металлической жидкости. Напомним, что согласно литературным источникам [8] порог кавитации, например, для алюминиевых расплавов составляет (0,65–1,3) МПа. Существенно более высокий уровень давления и самый широкий акустический спектр (рис. 2,б) достигается при колебательном режиме разряда, то есть при коротких межэлектродных промежутках. Таким образом, не согласованный, а колебательный режим разряда реализует на первой стадии обработки поступление в расплав более мощного полочастотного импульса давления, чем обеспечивается при одинаковых энергетических затратах развитие в обрабатываемой среде интенсивных кавитационных процессов, несмотря на очевидные преимущества согласованного режима по КПД.

Нетрудно показать, что амплитудное давление единичного разрядного импульса P_B^{\max} пропорционально запасенной энергии в импульсе W_0 :

$$P_B^{\max} \sim \kappa \cdot \sqrt{W_0}, \quad (3)$$

где κ – коэффициент, учитывающий характер разряда и площадь поперечного сечения волновода; $\kappa \approx 76,14$ для колебательного разряда и $\kappa \approx 26,79$ для согласованного. И, как следует из (3), чтобы увеличить давление в расплаве (например, для чистых металлов с высоким порогом кавитации), необходимо существенно повысить энергоемкость обработки. Между тем переход от согласованного к колебательному режиму разряда обеспечивает при тех же энергетических затратах, определяемых условием $W_0 = \text{const}$, практически 3-кратное повышение давления. Таким образом, расчеты показывают, что с точки зрения обеспечения в расплаве кавитационных процессов колебательный режим разряда представляется оптимальным.

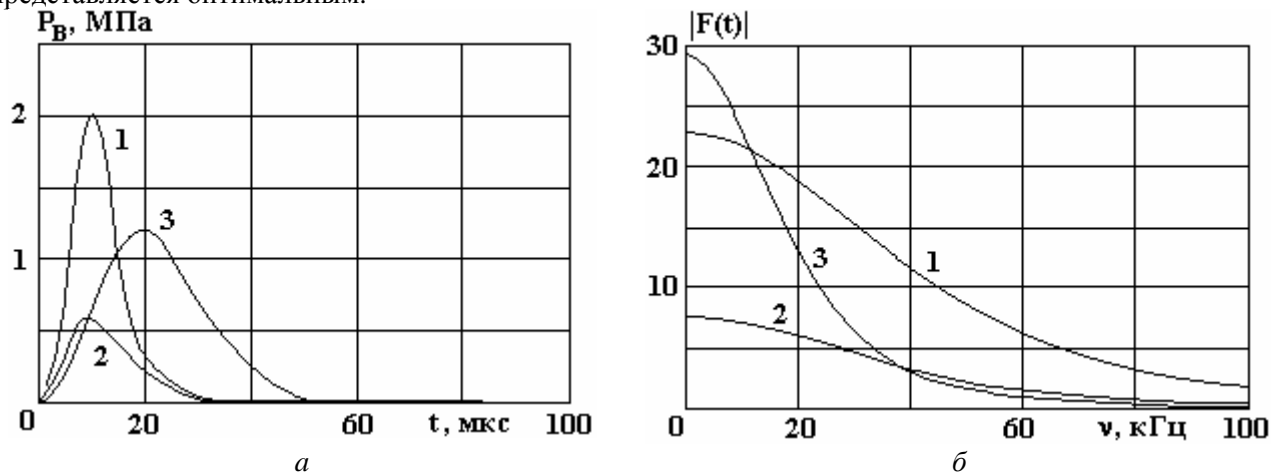


Рис. 2. Характеристики разрядного импульса:
а – давление на торце волновода; б – Фурье-спектр

Вторая стадия. В отличие от разрядной вторая, послеразрядная стадия, практически не поддается математическому описанию. Основной причиной здесь, на наш взгляд, является то, что поведение парогазовой полости в закрытом объеме, который представляет собой разрядная камера, существенно зависит от его геометрии. Это усложняет описание процесса нагружения упругой мембраны и предопределяет применение преимущественно экспериментальных методов изучения послеразрядных процессов. Анализируя влияние режима электрического разряда на характер пульсации парогазовой полости, можно полагать, что с переходом от согласованного на колебательный режим разряда давление, оказываемое полостью на упругую мембрану, будет уменьшаться. Это логично, так как с уменьшением межэлектродного промежутка уменьшаются объем парогазовой полости V_{\max} и ее потенциальная энергия E :

$$E = V_{\max} \cdot P_0, \quad (4)$$

где P_0 – гидростатическое давление в разрядной камере. Опыт показывает [9], что до 95% потенциальной энергии полости расходуется в течение первого цикла "расширение – сжатие", и при последующих пульсациях полость уже не имеет четкой геометрической формы и оказывает незначитель-

ное влияние на мембрану, которая в дальнейшем совершает свободные затухающие колебания. В силу этого экспериментально ударное воздействие парогазовой полости можно оценить по величине деформации крешерного датчика, образованной за счет первого смещения мембраны под действием вынуждающей силы.

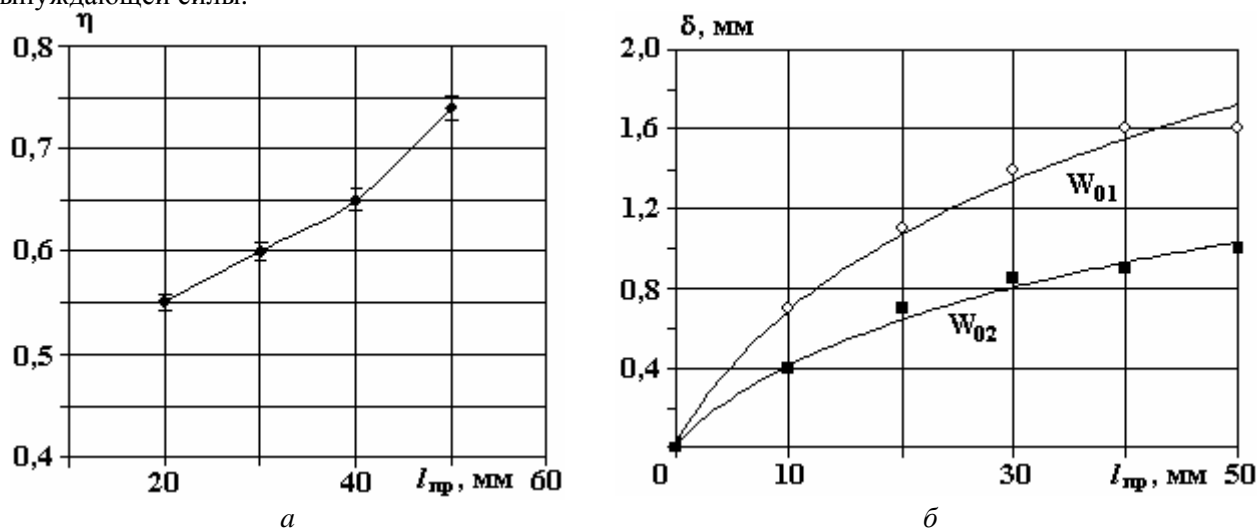


Рис. 3. Экспериментальные зависимости: а – доля энергии, выделившейся в первом полупериоде разрядного тока; б – абсолютная деформация крешерного датчика

Крешерные датчики из отожженной меди диаметром 15 мм и высотой 50 мм устанавливались между нижним торцом волновода и неподвижной платформой и тарировались единичными импульсами. Режим выделения энергии в канале разряда и значение η изменяли, варьируя длину межэлектродного промежутка $l_{пр}$ (рис. 3,а) при постоянных параметрах электрического контура и двух значениях запасаемой энергии в импульсе ($W_{01}=1,25$ кДж и $W_{02}=2,5$ кДж). В ходе эксперимента регистрировали осциллограммы разрядного тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$, после обработки которых определяли величину критерия η соотношением

$$\eta = \frac{\int_0^{\tau} I(t)U(t)dt}{W_0}, \quad (5)$$

где τ – длительность первой полуволны разрядного тока.

Кривые, представленные на рис. 3,б, дают возможность наблюдать влияние режима разряда на величину пластической деформации крешерного датчика, которая увеличивается с ростом W_0 , но, как и предполагалось, уменьшается по мере приближения режима разряда к колебательному. Для реальных процессов обработки это означает снижение интенсивности механического перемешивания расплава на второй, послеразрядной стадии.

Таким образом, простейшие оценки, выполненные в рамках разбиения единичного импульса на две стадии, показывают, что отсутствие на сегодняшний день четких рекомендаций по оптимальным режимам электрического разряда в устройствах для ЭГИО закономерно, поскольку один и тот же режим разряда оказывает взаимно противоположное влияние на процессы, протекающие в расплаве на первой и второй стадиях обработки. Качество твердого металла как интегральное свойство определяется совокупностью этих процессов, поэтому при выборе электроразрядного режима необходимо оговаривать, какие из показателей качества в конкретном случае являются приоритетными.

Структура и свойства металла. Влияние режима электрического разряда на структуру и свойства твердого металла изучали, обрабатывая двухкомпонентный алюминиевый сплав АЛ7. Переплав гарантированной шихты производили в муфельной печи при $T = 800$ °С. После расплавления и кратковременной выдержки металл доставали из печи, разливали на три ковша, один из которых, контрольный, отстаивался, а расплав в двух опытных ковшах подвергался ЭГИО при различных разрядных режимах. Обработку осуществляли в течение 40 с при частоте следования разрядов $f = 1,5$ Гц с запасаемой энергией $W_0 = 1,25$ кДж. Режим выделения энергии в канале разряда изменяли путем регулировки межэлектродного расстояния от 20 (колебательный режим, $\eta = 0,55$) до 50 мм (практиче-

ски согласованный режим, $\eta = 0,75$). Далее все три ковша одновременно поступали на заливку образцов для металловедческого анализа.

На рис. 4 представлены разрезы отливок типа “стакан”, а в таблице приведены данные, позволяющие оценить степень влияния ЭГИО на структуру и свойства исследуемого металла. Если контрольные отливки характеризуются грубой крупнозернистой макроструктурой, наличием осевой рыхлости и рассредоточенных пор, то металл, прошедший предварительную обработку в жидком состоянии, имеет плотную мелкозернистую макроструктуру, узкую зону столбчатых кристаллов и четко выраженную усадочную раковину. Действие согласованного режима разряда положительно сказывается на структуре и свойствах отливок, однако, как показывают визуальный осмотр разрезов и анализ структурных данных, самая благоприятная структура относится к металлу, обработанному с использованием более короткого межэлектродного промежутка, то есть колебательного режима разряда.

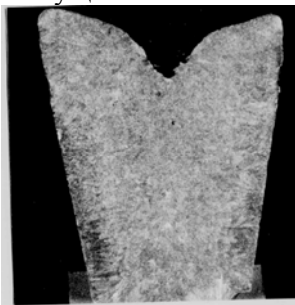
Характеристики сплава АЛ7

Характеристика сплава	Без ЭГИО	$\eta=0,75$	$\eta=0,55$
Средний диаметр равноосного макрозерна, мм	4,1	1,8	1,4
Ширина зоны столбчатых кристаллов, мм	12	6,8	5,2
Объем усадочной раковины, см ³	5,0	8,2	6,4
Размер микрозерна, мкм	47	37	27
Длина частиц CuAl ₂ , мкм	103	72	64
Плотность, г/см ³	2,783	2,818	2,875
Твердость НВ:			
- литое состояние	34	45	61
- закалка + старение	55	56	103
Микротвердость Нц твердого раствора, кг/мм ² :			
- литое состояние	59	62	72
- закалка + старение	215	243	522

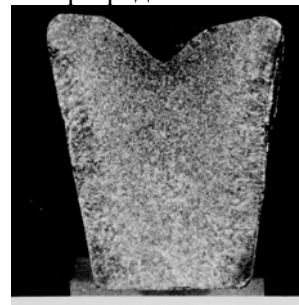
Микроструктура сплава представлена дендритами первичного алюминиевого раствора, эвтектикой Al + CuAl₂ + Si, расположенной по границам зерен, и незначительным количеством железистых фаз. Контрольные образцы характеризуются крупным микрозерном и включениями CuAl₂. После ЭГИО в опытных образцах размеры микрозерна и включений CuAl₂ заметно уменьшаются, особенно в металле, обработанном с использованием колебательного режима разряда. После обработки наблюдается также улучшение некоторых свойств сплава не только в литом, но и в термообработанном состоянии. Если для сплава, обработанного при $\eta=0,75$, увеличение твердости составляет всего несколько единиц НВ, то после ЭГИО при $\eta=0,55$ твердость металла увеличивается практически в 2 раза, что еще раз свидетельствует о преимуществах колебательного режима разряда.



Без ЭГИО



С ЭГИО; $\eta = 0,75$



С ЭГИО; $\eta = 0,55$

Рис. 4. Макроструктура сплава АЛ7

Таким образом, режим выделения энергии в канале разряда оказывает взаимно противоположное влияние на характеристики разрядного импульса давления и динамику послеразрядной паро-

газовой полости. Изменение режима разряда влечет за собой изменение баланса возмущающих сил, действующих на первой и второй стадиях ЭГИО. Экспериментальные результаты показывают, что с переходом от согласованного на колебательный режим разряда макро-, микроструктура и ряд свойств алюминиевого сплава улучшаются, что свидетельствует о преимущественной роли кавитационных процессов и первой разрядной стадии в формировании качества твердого металла, а также перспективности использования колебательного режима разряда в устройствах для ЭГИО расплава. В плане решения технических проблем, связанных с использованием этого режима, необходимо совершенствовать конструктивное исполнение электродов и прокачку разрядной камеры водой для продления ресурса электродной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эффективность обработки жидкого и кристаллизующегося металла в ковше и изложнице упругими колебаниями /В.М. Грабовый, В.А. Ульянов, К.П. Фоменко и др. //Процессы разливки стали и качества слитка. Киев: Наук. думка, 1989. С.35–38.
2. Волков Г.В., Грабовый В.М., Синчук А.В. Обработка чугуна концентрированными потоками энергии //Литейное производство. 1998. № 1. С. 12–14.
3. Федченко Н.А. Влияние ЭГИО на структуру и свойства вторичного силумина // Процессы литья. 2003. № 2. С. 59–64.
4. Влияние электрогидроимпульсной обработки на структуру ближнего порядка расплава многокомпонентного сплава на основе алюминия /Ю.А. Базин, Б.И. Бутаков, А.П. Тишкин и др. // Расплавы. 1992. № 3. С. 89–91.
5. Цуркин В.Н., Синчук А.В. Термодинамический анализ внешнего электрогидроимпульсного воздействия на состояние расплава перед разливкой и кристаллизацию металлов //Процессы литья. 2004. № 1. С. 6–9.
6. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наук. думка, 1979. 207 с.
7. Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. Расчетная методика для определения влияния параметров разряда на характеристики акустического поля в расплаве при электрогидроимпульсной обработке // Электронная обработка материалов. 2004. № 1. С. 82–87.
8. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов / О.В. Абрамов, В.И. Добаткин, В.Ф. Казанцев и др. М.: Наука, 1986. 277 с.
9. Петриченко В.В., Грабовый В.М., Шолом В.К. Кинетика взаимодействия мембраны и парогазовой полости при высоковольтном разряде в жидкости //Физические основы электровзрыва: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1983. С.121–124.

Поступила 03.04.07

Summary

Influence of electrical discharge regime on the power characteristics of electrical hydro pulse treatment during the first and second stages, and on the structure and properties of solid metal is considered. It is shown experimentally, that a vibratory discharge regime has an advantage, because it provides improving quality of solid metal.

ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВИТИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ РАССРЕДОТОЧЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НА МАКРОУРОВНЕ

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

Исследование технологических характеристик процесса формирования электрохимических композиций и повышение их достоверности по показателям режимов электролиза и осадка имеют важное теоретическое и практическое значение. Однако сложность и многообразие факторов, влияющих на процесс формирования электрохимической композиции, обуславливают необходимость практического исследования взаимосвязи между параметрами электрохимической системы и осадком. Проблема исследования электрохимической композиции усложняется и тем, что значения большинства параметров электрохимической системы на электродах рассредоточены. Отметим, что к рассредоточенным параметрам (РП) относятся показатели, у которых возникают производные, по крайней мере, по одной из координат, а возможно, и по всем трем.

Одно из направлений исследования многогранности процесса формирования электрохимических композиций основывается на оценке взаимосвязи между РП на различных уровнях (макро-, микро- и др.) [1–3]. К особенностям этого направления [1–3] можно отнести практичность осуществления его методов, перспектива их развития, общность с методами аналогичных направлений других областей знания и возможность разработки некоторых показателей оценки свойств электрохимических объектов.

На макроуровне методы исследования данного направления основываются на принципе сравнения значений относительных отклонений t_i и δ_j , одного РП с соответствующими величинами других РП или на определении долей геометрических размеров участков электрода с определенными отношениями между относительными отклонениями [1].

Относительное отклонение t_i представляет собой разницу между статистической единицей x_i

и средней величиной \bar{x} , выраженной средним квадратичным отклонением $s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [x_i - \bar{x}]^2}{n-1}}$ статистической совокупности РП X , составленной из n единиц, или

$$t_i(X) = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x}. \quad (1)$$

Относительное отклонение δ_j представляет разницу между отклонениями статистической единицы x_i от рядом стоящей (смежной) x_{i+1} ($h_j = x_i - x_{i+1}$) и средней величиной таких отклонений $\bar{h} = \frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]}{m} = \frac{\sum_{j=1}^m h_j}{m}$ в совокупности X , выраженное от средней квадратичной ве-

личины рядом стоящих (смежных) отклонений $\varepsilon_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]^2}{m}}$ в совокупности РП X , составленной из $m = n - 1$ рядом стоящих (смежных) отклонений, или

$$\delta_j = \frac{(h_j - \bar{h})}{\varepsilon_x}. \quad (2)$$

При исследовании процесса формирования электрохимических композиционных материалов (ЭКМ) относительные отклонения t_i и δ_j позволяют сравнивать значения РП с различными единицами измерения по принципам:

- 1) значений относительных отклонений;
- 2) совпадений знаков относительных отклонений;
- 3) оценки долей геометрического параметра электрода, характеризующейся определенными отношениями между относительными отклонениями РП.

Предпосылки к разработке методов исследования РП на макроуровне. Вначале целесообразно провести теоретический анализ ранее разработанных методов исследования процесса формирования ЭКМ, основанных на оценке связи между РП.

Для определенных исследованных факторов, влияющих на процесс формирования ЭКМ, разработаны методы, выраженные в показателях связи A_B , B_B , C_B и D_B (см. работу [1]). Каждый из приведенных методов имеет свои частные особенности для описания процесса формирования электрохимической композиции. Например, показатель A_B принимает значения в пределах ± 1 и позволяет сравнивать абсолютные значения однозначных относительных отклонений t одного параметра с соответствующими величинами других параметров. Его численное значение и знак указывают на превосходство относительных отклонений t одного параметра (X_1) над соответствующими значениями и одного знака других РП ($X_{2,...k}$). Отрицательные значения показателя A_B указывают на численное превосходство относительных отклонений t других РП ($X_{2,...k}$) одного знака и с противоположными знаками над соответствующими значениями первого параметра (X_1).

На значение показателя A_B существенное влияние может оказать доля отношений между относительными отклонениями с противоположными знаками $[t_i(X_1)/t_i(X_{2,...k})]$, что при определенных условиях теоретического анализа рассматриваемого процесса может привести к неявному описанию некоторых зависимостей между факторами.

Метод исследования электрохимических композиций, основанный на принципе определения доли геометрического размера электрода с абсолютными значениями относительных отклонений t_i одного РП (X_1), большими, чем соответствующие величины других РП ($X_{2,...k}$), представлен в показателе B_B , который принимает значения в пределах 0–1 (0–100%). Его значения указывают на степень взаимосвязи между РП, основанной на отношении между абсолютными значениями относительных отклонений t_i на электроде.

Метод исследования электрохимических композиций, выраженный показателем C_B , основан на принципе сравнения относительных отклонений δ_j между РП процесса электролиза. Показатель C_B принимает значения в пределах ± 1 , а его положительный знак указывает на численное превосходство отклонений δ_j первого параметра (X_1) над соответствующими значениями одного знака других РП ($X_{2,...k}$). Отрицательные значения показателя C_B указывают на численное превосходство относительных отклонений δ других РП ($X_{2,...k}$) одного знака и отклонений δ_j с противоположным знаком над соответствующими значениями первого параметра (X_1).

На значение показателя C_B существенное влияние может оказать, как и для показателя A_B , доля отношений между относительными отклонениями $\delta_i(X_1)/t_i(X_{2,...k})$ с противоположными знаками, что при определенных условиях теоретического анализа рассматриваемого процесса может привести к неявному описанию некоторых зависимостей между факторами.

Метод исследования электрохимических композиций, основанный на принципе определения долей электрода с абсолютными значениями относительных отклонений δ_j одного РП (X_1), большими, чем соответствующие величины других РП (X_2, X_3, \dots, X_k), выражен в показателе D_B . Последний принимает значения в пределах 0–1 (0–100%).

Таким образом, несмотря на достоинства разработанных методов A_B , B_B , C_B , D_B , ими нельзя описать многообразие взаимосвязей между факторами процесса формирования электрохимической композиции. В связи с этим возникает необходимость в расширении возможностей исследования взаимосвязей РП электрохимических процессов на макроуровне.

Методы-аналоги для исследования РП на макроуровне. Метод исследования электрохимических композиций A'_B , основанный на принципе сравнения относительных отклонений t значений РП и являющийся аналогом метода A_B , представлен выражением

$$A'_B[X_1(X_2..X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} \right| - 1 \right) \right]}{\sum_{i=1}^n \left[\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} \right| - 1 \right] + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} \right| - 1 \right] + \dots + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} \right| - 1 \right]}, \quad (3)$$

где k – число параметров в статистическом комплексе A'_B ; $t_i(X_{1,2..k})$ – относительные отклонения в статистических совокупностях РП $X_{1,2..k}$.

Анализ выражения (3) показывает, что оценка взаимосвязи между РП процесса формирования электрохимической композиции осуществляется на основе сравнения абсолютных значений их относительных отклонений t .

Показатель A'_B принимает значения в пределах ± 1 , а его положительный знак указывает на численное превосходство абсолютных значений рассматриваемых относительных отклонений t первого параметра (X_1) над соответствующими значениями других параметров ($X_{2..k}$). Отрицательные значения показателя A'_B указывают на численное превосходство относительных отклонений t других РП ($X_{2..k}$) над соответствующими значениями первого параметра (X_1).

Сравним свойства показателей A_B и A'_B на основе статистических комплексов, составленных из РП режима электролиза, с направленными распределениями значений на катоде. Отметим, что к направленным распределениям значений РП относятся те значения, которые возрастают или убывают. Исходные данные относительных отклонений для РП с направленными распределениями, полученные экспериментально в угловой ячейке Хулла для оценки рассеивающей способности электролита процесса электролиза 0,5 н. азотнокислого свинца [1], приведены в табл. 1. Причем значения относительных отклонений t для РП режима электролиза имеют на катоде направленное распределение. Однако относительные отклонения δ направленность распределения имеют лишь для РП количества металла.

Таблица 1. Значения относительных отклонений t_i и δ_j для рассредоточенных на катоде параметров электролиза 0,5 н. азотнокислого свинца

Параметры электролиза	Индексы	Значения относительных отклонений статистических единиц				
		1	2	3	4	5
Статистические единицы	n	1,743	0,288	-0,192	-0,662	-1,185
Плотность первичного распределения катодного тока, $D_k(1)$	t_i	1,743	0,288	-0,192	-0,662	-1,185
	δ_j	-	0,857	-0,300	-0,310	-0,248
Падение напряжения на сопротивлениях (отражающих вторичное распределение плотности тока), $D_k(2)$	t_i	1,601	0,093	-0,027	-0,696	-0,970
	δ_j		1,032	-0,623	0,031	-0,439
Распределение количества металла, $M(3)$ на катоде	t_i	1,550	0,243	-0,358	-0,716	-0,942
	δ_j	-	0,929	-0,026	-0,355	-0,532

Значения показателей A_B и A'_B были рассчитаны для статистических комплексов:

– первичное распределение плотности тока – соответственно вторичное распределение для прямого $D_k(1)/D_k(2)$ и обратного $D_k(2)/D_k(1)$ соотношений;

– первичное распределение плотности тока – распределение количества металла для прямого $D_k(1)/M(3)$ и обратного $M(3)/D_k(1)$ соотношений;

– вторичное распределение плотности тока – распределение количества металла, для прямого $D_k(2)/M(3)$ и обратного $M(3)/D_k(2)$ соотношений;

– первичное распределение плотности тока – вторичное распределение тока и количество металла $D_k(1)/[D_k(2), M(3)]$;

– вторичное распределение тока – первичное распределение тока и количество металла $D_k(2)/[D_k(1), M(3)]$.

Результаты расчетов показателей A_B и A'_B , представленные в табл. 2, показывают, что в большинстве случаев эти значения совпадают между собой в связи с направленностью распределения значений относительных отклонений t РП процесса электролиза.

Однако для некоторых прямых и обратных соотношений между параметрами режима электролиза значения показателей A_B и A'_B отличаются (в табл. 2 подчеркнuto). Это связано с тем, что на значения показателей A_B и A'_B оказывают влияние величины относительных отклонений t и доля отношений $t_i(X_1)/t_i(X_{2...k})$ с противоположными знаками. В связи с этим можно заключить, что для направленных распределений относительных отклонений t РП значения показателей A_B и A'_B идентичны, а разница между прямыми и обратными соотношениями признаков отражает влияние их численных значений.

Таблица 2. Значения показателей связи A_B и A'_B для рассредоточенных на катоде параметров процесса электролиза 0,5 н. азотнокислого свинца

Показатели	$D_k(1)/D_k(2)$	$D_k(2)/D_k(1)$	$D_k(1)/M(3)$	$M(3)/D_k(1)$	$D_k(2)/M(3)$	$M(3)/D_k(2)$	$D_k(1)/[D_k(2), M(3)]$	$D_k(2)/[D_k(1), M(3)]$
A_B	0,989	-0,944	0,026	0,334	-0,923	0,991	<u>0,972</u>	-0,986
A'_B	0,989	-0,944	0,026	0,334	-0,923	0,991	<u>0,878</u>	-0,986

Целесообразно произвести также анализ свойств показателей A_B и A'_B для относительных отклонений t с признаками ненаправленного их распределения, например для оценки взаимосвязи между РП состава осадка электрохимической композиции, сформированного на основе железа, по данным работы [1], табл.3.

Таблица 3. Относительные отклонения t и δ для распределенных на катоде объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V

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

Анализ осуществлен для статистических комплексов (см. табл. 4):

– композиционный осадок – металл, для прямого $V_k : V_m$ и обратного $V_m : V_k$ отношений;

– композиционный осадок – дисперсная фаза (ДФ), для прямого $V_k : V_p$ и обратного $V_p : V_k$ отношений;

– композиционный состав – концентрация ДФ, для прямого $V_k : P_V$ и обратного $P_V : V_k$ отношений;

– металл – концентрация ДФ, для прямого $V_m : P_V$ и обратного $P_V : V_m$ отношений.

Судя по значениям показателей A_B , A'_B , между прямыми и обратными отношениями РП имеется более существенная разница (в табл. 4 подчеркнута), чем для РП с направленными значениями относительных отклонений t (см. табл. 2). Эти признаки позволяют сделать заключение, что для ненаправленных значений отклонений t на значения показателя A_B более существенное влияние оказывает доля отношений отклонений $t_i(X_1)/t_i(X_{2...k})$ с противоположными знаками, в то время как влияние на значение показателя A'_B – несущественно.

Таблица 4. Значения показателей связи A_B и A'_B для РП на катоде состава осадка ЭКМ: объемы композиционного осадка V_k , металла V_m , дисперсной фазы V_p и ее концентрации p_V

Показатели	$V_k : V_m$	$V_m : V_k$	$V_k : V_p$	$V_p : V_k$	$V_k : P_V$	$P_V : V_k$	$V_m : P_V$	$P_V : V_m$
A_B	0,692	-0,277	-0,886	<u>0,263</u>	-0,773	<u>0,278</u>	-0,776	<u>0,700</u>
A'_B	0,692	-0,277	-0,840	<u>0,972</u>	-0,723	<u>0,969</u>	-0,715	<u>0,984</u>

Таким образом, метод A'_B позволяет количественно исследовать еще одну сторону процесса формирования ЭКМ путем оценки его РП на макроуровне.

Метод исследования электрохимических композиций B'_B , основанный на принципе оценки доли электрода с определенными отношениями между относительными отклонениями t значений РП и являющийся аналогом метода B_B , представлен выражением

$$B'_B [X_1(X_2..X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^p I_{|t_1| > |t_2...t_k|}^{\pm}}{L} \cdot 100\% , \quad (4)$$

где $I_{|t_1| > |t_2...t_k|}^{\pm}$ – величина участка i электрода с абсолютными величинами и одним знаком относительных отклонений t параметра X_1 , большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3..X_k$; p – количество участков на электроде с абсолютными величинами и одним знаком относительных отклонений t параметра X_1 , большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3..X_k$; L – общий геометрический размер электрода.

Анализ выражения (4) показывает, что параметр B'_B принимает значения в пределах 0–1 (0–100%) и указывает на долю геометрического размера электрода с абсолютными значениями и одним знаком относительных отклонений t_i РП (X_1), большими, чем соответствующие величины других РП ($X_{2...k}$).

Метод исследования электрохимических композиций C'_B , основанный на принципе сравнения относительных отклонений δ значений РП и являющийся аналогом метода C_B , представлен выражением

$$C'_B [X_1(X_2..X_k)] = \frac{\sum_{j=1}^m \left[\left(\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} \right| - 1 \right) \right]}{\sum_{j=1}^m \left[\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} \right| - 1 + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} \right| - 1 + \dots + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} \right| - 1 \right]} , \quad (5)$$

где $\delta_j(X_{1,2...k})$ – относительное отклонение δ_j между статистическими единицами i и x_{i+1} в совокупностях параметров $X_{1,2...k}$; $m = n - 1$ – количество относительных отклонений δ_j в статистических совокупностях параметров $X_{1,2...k}$.

Анализ выражения (5) показывает, что оценка взаимосвязи между РП процесса формирования электрохимической композиции осуществляется на основе сравнения абсолютных значений их относительных отклонений δ_j .

Показатель C'_B принимает значения в пределах ± 1 , а его положительный знак указывает на численное превосходство абсолютных значений рассматриваемых относительных отклонений δ_j первого параметра (X_1) над соответствующими значениями других параметров ($X_{2...k}$). Отрицательные значения показателя C'_B указывают на численное превосходство относительных отклонений δ_j других РП ($X_{2...k}$) над соответствующими значениями первого параметра (X_1).

В связи с этим целесообразно произвести сравнение свойств показателей C_B и C'_B для ранее составленных статистических комплексов РП режима электролиза (см. табл. 1).

Результаты расчетов, представленные в табл. 5, показывают, что в некоторых случаях значения C_B и C'_B существенно не совпадают (подчеркнуто), по-видимому, из-за отсутствия направленности в распределении некоторых относительных отклонений δ_j .

Таблица 5. Значения показателей связи C_B и C'_B для рассредоточенных на катоде параметров процесса электролиза 0,5 н. азотнокислого свинца

Показатели	$D_k(1)/D_k(2)$	$D_k(2)/D_k(1)$	$D_k(1)/M(3)$	$M(3)/D_k(1)$	$D_k(2)/M(3)$	$M(3)/D_k(2)$	$D_k(1)/[D_k(2), M(3)]$	$D_k(2)/[D_k(1), M(3)]$
C_B	<u>-1,000</u>	0,302	0,869	0,202	0,896	<u>-0,969</u>	<u>-0,104</u>	0,839
C'_B	<u>0,778</u>	0,390	0,869	0,202	0,910	<u>0,819</u>	<u>0,879</u>	0,865

Также не равнозначны и их значения для прямых и обратных комплексов, то есть между ними имеются значительные отличия. Очевидно, на значения показателей C_B и C'_B оказывают влияние также численные величины относительных отклонений δ_j и доля отношений $\delta_i(X_1)/\delta_i(X_{2...k})$ с противоположными знаками.

Метод исследования электрохимических композиций D'_B , основанный на принципе оценки доли электрода с определенными отношениями между относительными отклонениями δ_j значений РП и являющейся аналогом метода D_B , представлен выражением

$$D'_B [X_1(X_2..X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^q I_{|\delta_1| > |\delta_2.. \delta_k|}^{\pm}}{L} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где $I_{|\delta_1| > |\delta_2.. \delta_k|}^{\pm}$ – величина участка электрода i с абсолютными значениями и одним знаком относительных отклонений δ_j параметра X_1 , большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3..X_k$; q – количество участков на электроде с абсолютными значениями и одним знаком относительных отклонений δ_j параметра X_1 , большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3..X_k$.

Анализ выражения (6) показывает, что параметр D'_B является аналогом параметра D_B и принимает значения в пределах 0–1 (0–100%).

Таким образом, применение в методах исследования РП относительных отклонений t_i и δ_j позволяет с большей достоверностью раскрыть закономерности формирования гальванических композиций, их функциональные свойства и степень влияния различных факторов на данный процесс.

Построение некоторых показателей оценки свойств электрохимических объектов. Принципы исследования РП на макроуровне можно использовать и для построения некоторых показателей оценки свойств электрохимических объектов. Например, для построения показателя «динамики» коэффициента выхода по току.

Известно, что коэффициент выхода по току B_{Ti} , применяемый в основном для практических целей, представляет собой *долю тока* или количество электричества, затраченного на протекание заданной электрической реакции i [4]:

$$B_{Ti} = m_{i,П} / m_{i,T} \text{ или } B_{Ti} = Q_{i,T} / Q_{i,П}, \quad (7)$$

где $m_{i,П}$ – масса i -го вещества, практически превратившегося в результате прохождения определенного количества электричества; $m_{i,T}$ – масса i -го вещества, которая должна превратиться теоретически при прохождении того же количества электричества; $Q_{i,T}$ – количество электричества, теоретически (по закону Фарадея) необходимое для превращения единицы i -го вещества (для которого рассчитывается выход по току); $Q_{i,П}$ – количество электричества, практически необходимое для превращения той же единицы i -го вещества.

В случае протекания на катоде одного процесса относительные отклонения рассредоточенных значений количества электричества и осаждаемого металла должны быть равны между собой. Однако если относительные отклонения количества электричества и металла не равны между собой, то доля их несовпадений должна характеризовать, по-видимому, степень изменения выхода по току. В качестве относительных отклонений статистической единицы могут выступить относительные отклонения t_i .

Рассмотрим подход построения показателя «динамики» выхода по току на основе исходных данных методического примера оценки рассеивающей способности электролита (см. табл. 1). Согласно данным, приведенным в [5], рассеивающая способность электролита составляет: по току $PC_T = 44\%$, по металлу $PC_M = 63\%$. Отметим, что для процесса свинцевания достигается выход по току $B_{Ti} = 100\%$, при плотности тока 1 А/дм^2 [6].

Для представленного примера относительные разницы между нормированными отклонениями количества металла $t_{i,m}$ и плотности тока $t_{i,k}$, выраженные от нормированных отклонений количества металла $t_{i,m}$, рассчитаны согласно выражению

$$\sigma_B = (t_{i,m} - t_{i,k}) / t_{i,m} = 1 - t_{i,k} / t_{i,m} \quad (8)$$

и составляют

	1	2	3	4	5
σ_B	-0,033	0,617	0,925	0,028	-0,030

Как видно, относительная разница между относительными отклонениями плотности тока (падение напряжения) и количеством металла проходит через максимум, а отрицательные значения у краевых точек σ_B можно отнести, по-видимому, к ошибкам измерения.

Таким образом, σ_B может служить для оценки «динамики» выхода по току. Однако значение показателя σ_B только в узком диапазоне режима электролиза отражает закономерности изменения выхода по току. В связи с этим возникает необходимость в оценке закономерностей изменения σ_B одним числовым значением во всем диапазоне исследуемых интервалов режима электролиза.

Допустим, что для вышеуказанных целей применимы средние степенные величины

$$M = \sqrt[k]{\frac{\sum x_i^k}{n}}, \quad (9)$$

где x_i – статистическая единица; n – число единиц в статистической совокупности; k – величина, по которой определяют вид средней. Так, при значениях $k=1$ средняя арифметическая \bar{x} , $k=2$ – средняя квадратическая \bar{x}_q , $k=3$ – средняя кубическая \bar{x}_Q , $k=4$ – средняя 4-й степени \bar{x}_K , $k=-1$ средняя гармоническая \bar{x}_h и т.д.

Тогда для данных вышеприведенного примера некоторые расчетные средние величины σ_B для применяемого диапазона режима электролиза составляют:

$$\bar{x}_K = 0,831; \bar{x}_Q = 0,590; \bar{x}_q = 0,498; \bar{x} = 0,301; \bar{x}_h = -5,107. \quad (10)$$

Как видно из (10), значения σ_B и специфика его варьирования для первой половины статистической совокупности лучше характеризуются средней арифметической величиной \bar{x} (0,301), а для данных второй половины совокупности – средней 4-й степени \bar{x}_K (0,831).

По-видимому, в рассматриваемом случае диапазон режима электролиза наилучшим образом будет характеризовать статистическую совокупность σ_B , ее среднюю квадратическую величину \bar{x}_q (0,498). Она в большей мере отражает изменения значений σ_B во всем диапазоне исследуемых интервалов РП данного режима электролиза.

Выводы

Сложность и многообразие факторов, влияющих на процесс формирования электрохимической композиции, обуславливают необходимость практического их исследования.

Методы одного из направлений исследования данного процесса основываются на принципах оценки связи между РП различных уровней (макро-, микро- и др.). Такой подход исследования имеет существенное теоретическое и практическое значение. Например, к данному направлению можно отнести высокую практичность его методов, перспективу развития (например, на макроуровнях: A'_B , B'_B , C'_B , D'_B) и возможность применения их принципов для разработки некоторых показателей свойств электрохимических объектов (например, σ_B – показатель «динамики» коэффициента выхода по току).

Кроме этого, методы данного направления позволяют существенно улучшить и расширить качество исследования электрохимических композиций, прогнозировать их и усовершенствовать способы формирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борцой Т.В. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 24–36.
2. Борцой Т.В. Структурная оценка электрохимических композиционных материалов // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 20–23.
3. Борцой Т.В. Характеристики распределения дисперсной фазы в электрохимической композиции // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 10–14.
4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина Н.А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1981. 424 с.
5. Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Начинов Г.Н., Ваграмян Т.А. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. М.: Химия, 1980 (с.16–19). 169 с.
6. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

Поступила 04.05.07

Summary

In work methods - analogues A'_B , B'_B , C'_B and D'_B for research of process of formation of the electrochemical composition, based on principles are submitted to an estimation of communication{connection} between dispersed parameters. It is marked, that such direction of research of an electrochemical composition has essential theoretical and practical value, and his{its} principles can be applied to development of some parameters of properties of electrochemical objects, for example σ_B – a parameter of "dynamics" of factor of an output{exit} on a current. Besides his{its} methods have a high level of a generality (three) with similar methods of other areas of knowledge and allow to improve and expand essentially quality of research of electrochemical compositions, to predict and improve ways of their formation.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕНКИ РЕАКТОРА НА КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ $H_2 + Ar$

*ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия*

Молекулярный водород в смеси с другими газами широко применяется в качестве плазмообразующего в плазменных технологиях при проведении процессов травления и поверхностной модификации различных неорганических и полимерных материалов. Для плазмохимии характерно использование смесей, одним из компонентов которых является инертный газ, что приводит к повышению концентрации активных частиц, образующихся в плазме. В частности, исследования, проводившиеся для смесей $H_2 + Ar$, показали возможность достижения высокой степени разложения H_2 [1–3] и позволили провести анализ механизма диссоциации молекулярного водорода в тлеющем разряде. Однако отсутствие данных о вероятности гибели атомов водорода в широком диапазоне температур стенки реактора и параметров плазмы сдерживает практическое применение смесей молекулярного водорода с инертными газами. Цель работы – исследование влияния температуры стенки реактора на кинетику гетерогенных процессов в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смеси $H_2 + Ar$.

Методика эксперимента. Экспериментальные измерения проводились на установке, представленной на рис. 1. Цилиндрический реактор внутренним диаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м изготовлен из электровакуумного стекла марки С-52. Максимальное расстояние между анодом и катодом составляло 1,5 м. Длина положительного столба (ПС) тлеющего разряда постоянного тока могла меняться при перемещении анода вдоль разрядной трубки. Атомы $H(^2S)$, образующиеся в разряде, регистрировали ЭПР-спектрометром РЭ 1301. Спектр $H(^2S)$ представляет собой дублет из компонент с равной интенсивностью, отстоящих на равном расстоянии от положения линии ЭПР для свободного электрона. Величина расщепления составляет 502 Э; значение H_0 при регистрации спектра атомарного водорода ~ 3350 Э; ширина линии – $\sim 0,6$ Э. Расстояние от зоны плазмы до полости резонатора радиоспектрометра составляло 0,3 м, диапазон давлений газовой смеси – 60–400 Па, ток разряда изменяли в пределах 5–100 мА. Водород получали при электрохимическом разложении воды в генераторе “Водень-1”. Дополнительно газ подвергали очистке пропусканием через ловушку с жидким азотом, и его чистота, контролируемая масс-спектрометром МХ 7304, была не ниже 0,995. Содержание примесей в аргоне не превышало 0,0003. Исходное процентное соотношение газов в смеси устанавливали при изменении расходов исследуемых газов, которые измеряли капиллярным калиброванным ротаметром. Время транспорта атомов из зоны разряда до места их регистрации составляло $\sim 0,1$ – $0,03$ с. Температура газа на оси ПС T_0 измерялась методом двух термопар [4]. Температура стенки реактора $T_{ст}$ могла задаваться выше значений, устанавливаемых в условиях естественного теплообмена, с помощью внешнего нагревателя.

Методика кинетических измерений, основанная на решении уравнения непрерывности для плотности потока атомов в предположении первого порядка реакции рекомбинации атомов как для зоны ПС, так и для области послесвечения, подробно описана в работах [5–8]. Применение этой методики позволяет получить данные не только по концентрациям атомов, но и по вероятностям их гибели. Для определения констант (вероятностей) рекомбинации атомов водорода проводились измерения концентрации $H(^2S)$ как функции длины ПС при разных расходах газа. Кинетические зависимости для атомов водорода в области послесвечения, где поверхность трубки, соединяющей разрядную зону и резонатор радиоспектрометра, не подвергается воздействию заряженных и других короткоживущих частиц, получали путем изменения времени контакта газа с исследуемой поверхностью. Измерения в этом случае сводились к определению зависимости концентрации атомов от расхода газа при

фиксированных параметрах плазмы. Для экспериментального вычисления времени жизни атомов водорода в разрядной зоне, которое может отличаться от аналогичных величин, измеренных в послесвечении, определяли распределение относительной концентрации атомов по длине разрядной зоны при постоянной скорости потока газа.

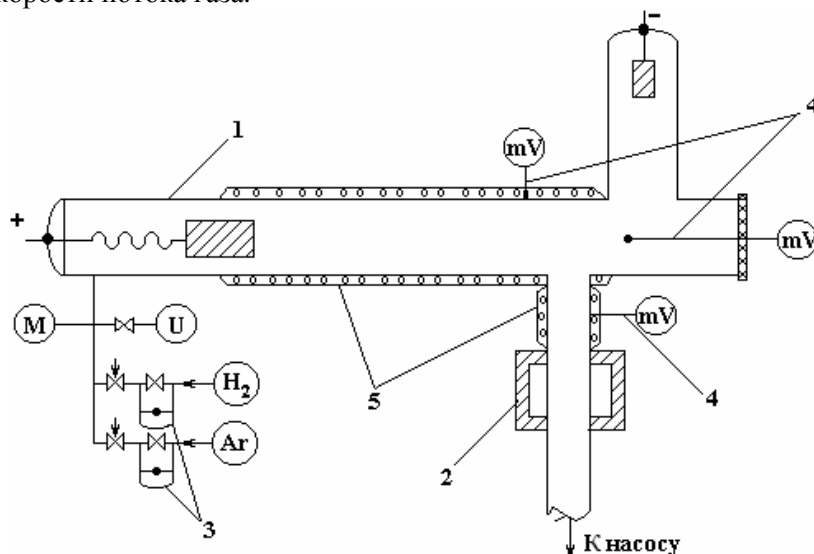


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – реактор, 2 – резонатор радиоспектрометра ЭПР, 3 – расходомер, 4 – термопара, 5 – наружное теплообменное устройство

Результаты и их обсуждение. Основными каналами гибели атомов водорода $H(^2S)$ в плазме являются реакции гомогенной рекомбинации:



и рекомбинация атомов на поверхности стенок реактора. По предварительным оценкам, вклад объемных реакций гибели атомарного водорода в условиях наших экспериментов (давление газа 60–400 Па) не превышает 10%, то есть основным каналом гибели атомов $H(^2S)$ следует считать гетерогенную рекомбинацию.

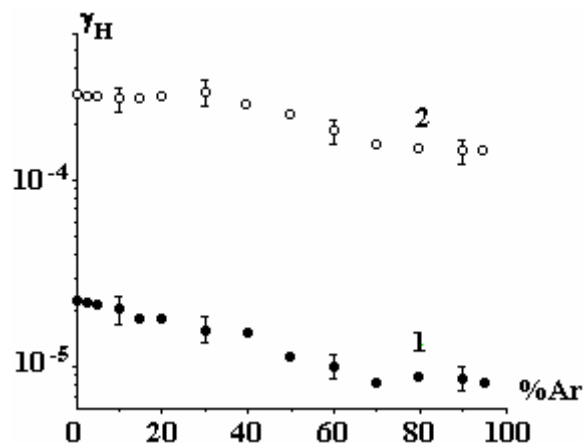
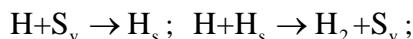


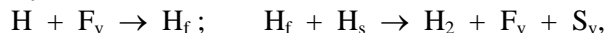
Рис. 2. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $H(^2S)$ от содержания аргона в смеси ($P = 200 \text{ Па}$, $I_p = 50 \text{ мА}$). 1 – послесвечение, 2 – зона плазмы

На рис.2 представлены результаты измерения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов водорода в ПС и послесвечении плазмы H_2+Ar при разных составах смеси. Гибель атомов водорода на поверхности кварца (послесвечение) и электровакуумного стекла (ПС) происходит, как и в плазме чистого водорода, по первому кинетическому порядку относительно концентрации атомов с вероятностью, не зависящей от тока разряда и давления газа. Вероятность гетерогенной гибели атомов водорода в ПС тлеющего разряда на порядок величины выше, чем в послесвечении. Роль тлеющего разряда заключается в постоянной очистке центров адсорбции при бомбардировке поверхности стенок реактора активными частицами, что приводит к более высоким значениям γ_H на граничных поверхностях зоны плазмы. Полученные результаты показывают, что вероятность гетерогенной гибели атомов водорода уменьшается с ростом содержания Ar в смеси, что является одной из причин

более высокого выхода атомов $H(^2S)$ в смеси H_2+Ar по сравнению с плазмой чистого водорода. Как показано в [9, 10], гетерогенная рекомбинация атомов может происходить в результате реализации двух различных механизмов: 1) взаимодействия хемосорбированных атомов водорода с атомами из газовой фазы (механизм Или-Ридила):



2) рекомбинации хемосорбированных атомов водорода с физически адсорбированными атомами (механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда):



что приводит к образованию молекул в газовой фазе (S_v, F_v – вакантные центры химической и физической адсорбции). Значения вероятностей гетерогенной рекомбинации на поверхности кварцевого стекла в области послесвечения (рис. 3) образуют единую температурную зависимость, а эффективная энергия активации процесса составляет $10,3 \pm 0,8$ кДж/моль и практически не зависит от содержания аргона в смеси. В положительном столбе тлеющего разряда в условиях естественного теплообмена при температурах стенки реактора 295–450 К энергия активации в пределах погрешности эксперимента соответствует значению, полученному для области послесвечения, и составляет $(8,2 \pm 1,9)$ кДж/моль (рис. 4). Единая температурная зависимость вероятности гетерогенной гибели атомов водорода в области послесвечения и ПС тлеющего разряда в смеси H_2+Ar может свидетельствовать о едином механизме рекомбинации $H(^2S)$ на поверхности кварца (послесвечение) и молибденового электровакуумного стекла (ПС) при температурах поверхности до 450 К, а именно механизме Или-Ридила с лимитирующей стадией, определяемой, как и для плазмы чистого водорода, реакцией атомов из газовой фазы с адсорбированными на поверхности при постоянной плотности поверхностных активных центров. При температурах стенки реактора 450–615 К (принудительный нагрев) энергия активации рекомбинационного процесса в ПС тлеющего разряда в смеси H_2+Ar увеличивается в два раза и составляет $(16,8 \pm 2,0)$ кДж/моль независимо от доли аргона в смеси (рис. 4), что может быть связано с изменением механизма гетерогенной рекомбинации атомов водорода $H(^2S)$, а также интенсивной десорбцией хемосорбированной воды при высоких температурах стенки и восстановлением силоксановых групп, обладающих большей адсорбционной активностью, на поверхности стекла. Изменение величины энергии активации при переходе к более высоким температурам (выше 430 К) наблюдали также в работе [11] при исследовании рекомбинации атомов азота на поверхности различных сортов кварцевого стекла.

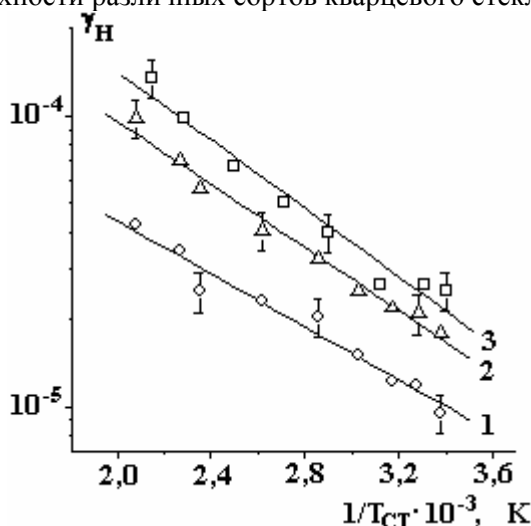


Рис. 3. Температурная зависимость вероятности рекомбинации атомов $H(^2S)$ на поверхности кварца (послесвечение). 1 – смесь $H_2+Ar(80\%)$; 2 – смесь $H_2+Ar(20\%)$; 3 – H_2

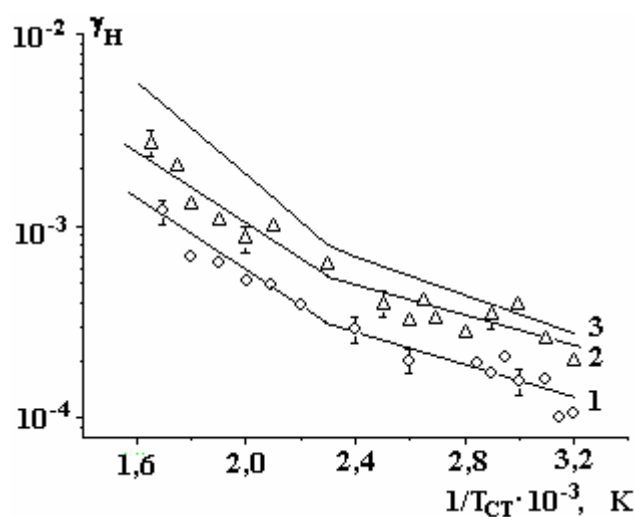


Рис.4. Температурная зависимость вероятности гетерогенной гибели атомов водорода на поверхности молибденового стекла в положительном столбе тлеющего разряда. 1 – смесь $H_2+Ar(80\%)$; 2 – смесь $H_2+Ar(20\%)$; 3 – H_2 [5]

Выводы

Проведены измерения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов водорода в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смеси H_2+Ar на поверхности кварца (послесвечение) и электровакуумного молибденового стекла (ПС) при температурах стенки реактора 295–615 К.

Определены эффективные энергии активации процесса гетерогенной рекомбинации $H(^2S)$ и показано, что в положительном столбе тлеющего разряда при температурах стенки реактора более

450 К происходит увеличение энергии активации процесса, связанное с дегидрированием поверхности стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В. и др. Механизм разложения H_2 в тлеющем разряде в $Ag+H_2$ // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 2. С. 152–157.
2. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В. и др. Тлеющий разряд в $Ag+H_2$. Эксперимент и математическое моделирование // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 4. С. 363–367.
3. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. и др. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в смеси $Ag+H_2$ // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 4. С. 533–539.
4. Максимов А.И., Сергиенко А.Ф., Словецкий Д.И. Измерение температуры газа в тлеющем разряде термопарным методом // Физика плазмы. 1978. Т. 4. Вып. 2. С. 347–351.
5. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г., Рыбкин В.В. и др. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в H_2 // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 5. С. 706–711.
6. Бровикова И.Н. Кинетика образования и гибели атомов кислорода $O(^3P)$ в плазме воздуха // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 6. С. 869–872.
7. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. Кинетические характеристики образования и гибели атомов азота в плазме N_2 // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 6. С. 873–878.
8. Бровикова И.Н. Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газоразрядной плазме. Дис. канд.хим.наук. Иваново: ИХТИ, 1980. 161 с.
9. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
10. Gordiets B., Ferreira C., Nahorny J. Surface Kinetics of N and O Atoms in N_2-O_2 Discharges // J.Phys.D.:Appl.Phys. 1996. V. 29. P. 1021–1031.
11. Воробьев В.П., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Исследование вероятности гетерогенной рекомбинации атомов азота на поверхности твердых тел с использованием коаксиального проточного реактора // Кинетика и катализ. 1989. Т.30. № 6. С. 1326–1333.

Поступила 01.03.07

Summary

In this paper the results of experimental study of hydrogen atoms recombination in positive column and flowing afterglow of direct current discharge in $H_2+Ar(0-95\%)$ mixture are presented. On the base of ESR measurements the recombination probabilities were obtained on the surfaces of quartz and molybdenum glass at different plasma parameters (100–400 Pa pressure, 5–100 mA discharge current) and reactor wall temperatures (295–615 K). Apparent activation energies for recombination process were obtained and recombination mechanism is discussed.

EFFECT OF EXCHANGEABLE CATIONS ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SMECTITE

¹*Laboratoire des Applications de la chimie aux ressources et substances naturelles et à l'environnement (LACReSNE), Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, Bizerte, Tunisia*

²*Unité Matériaux du centre de recherche et de technologie de l'énergie technopole Borj-Cedria, B.P. 95-2050 Hammam-Lif, Tunisia*

1. Introduction

The absorption and adsorption properties of clay are functions of exchangeable cations and layer silicate structure. These processes are governed by the balance between attractive and repulsive forces arising from intermolecular and electrostatic interactions between the solution and solid phases in the suspension.

Many workers have studied the relationship between physicochemical properties of clay and the effect of the nature of exchangeable cations. Total layer charge has been found to play a major role in the expansion properties of layer silicates [1, 2]. Net particle charge is the most important factor controlling clay dispersion for a range of pH and ionic strength values [3]. The effect of interlayer cations, net layer charge and charge location (octahedral or tetrahedral) are on the expansion properties of smectites [4–6]. The general conclusion was that the basal spacings of tetrahedrally-charged smectites were smaller than those of octahedrally-charged smectites under the same hydration and solution conditions.

The thermal treatment of smectites saturated with Li has been shown to reduce their layer charge as well as cause a decrease in exchangeable Li [7–8]. A similar reduction in charge has also been found when Mg²⁺ or Al³⁺ saturated clays were heated to 300°C [4, 9]. The mechanism of charge reduction was argued to be the migration of these cations of small radius into vacant octahedral sites to reduce the octahedral charge. Other new studies [10], concerning interaction of water with exchangeable cations of smectite clay (Li-, Na-, Ca-, Mg-, Al-smectite) show that dehydration involves desorption of the water molecules from its original adsorption site (oxygen surface of the clay or exchangeable cation) and diffusion of the desorbed molecule to the gas phase. All data point to a strong cation dependence of the smectite-water interaction in parallel to what is observed or computed for water-cation interactions in the vapour or liquid phase [11]. It's reported that the weight loss of molecular water depending on the nature of the counter ion, the first water loss observed with all the samples (Li-, Na-, Ca-, Mg-, Al-smectite) takes place at temperature between 332 and 345K, the second water loss was observed for the smect-Li⁺, smect-Ca²⁺, smect-Ba²⁺, smect-Mg²⁺ and smect-La³⁺ at 377–419 K temperature range, when smect-Mg²⁺ exhibit a third peak of water loss at 508±5K, this implies that the cation type is determinative for the total water content retained in smectite since the physical state of a clay changes with increasing water content; from solid to semi-rigid plastic then to gel and then finally to suspension.

In the present study, we investigate the effect of counter ions on the physico-chemical properties of a smectite clay collected from Zaghouan (North East of Tunisia), then we reported the effect of heating at different temperatures (25-200-300-400°C) on the adsorption/absorption properties of smectite saturated with monovalent, divalent and trivalent cations.

2. Materials and experimental methods

2.1 Clay

The bentonite was used as clay in this study, obtained from Zaghouan (North-Eastern of Tunisia), it was prepared as described before [12–13]. The sample was characterized by X-ray diffraction, thermo gravimetric and FT-IR spectroscopic analyses. The chemical compositions of the clay was found to be as follows; 58.8% SiO₂, 3.95% MgO, 17.4% Al₂O₃, 0.84% K₂O, 0.28% CaO, 1.39 %Na₂O. The cation-exchange capacity (CEC) determined according to the ammonium acetate saturation method [14], the BET specific surface area (S_{BET}) and the total specific surface area (S_s) were also estimated. The most important properties of the used sample were illustrated in table 1.

Table 1: Most important different properties of the used sample

$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_s(\text{m}^2/\text{g})$	CEC méq/100g	$V_{\text{tot}}(\text{cm}^3/\text{g})$
72,2	504	89	0,00581
structure Formula: $\text{Ca}_{0,043}\text{Na}_{0,404}\text{K}_{0,16}(\text{Si}_{7,56}\text{Al}_{0,44})(\text{Al}_{2,933}\text{Fe}_{0,678}\text{Mg}_{0,476})\text{O}_{22}$			

2.2 Homoionic clays preparation

The homoionic Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} forms were obtained by ion exchanging the purified Na^+ -form with the corresponding chlorides or nitrates (analytical grade) by repeated (seven times) exchange in 1% clay suspensions in 1N salt solutions at their natural pH, followed by many washing cycles (centrifugation and, when necessary, dialysis) until chloride-free. Later, the salt-free clay samples were dried at 60°C, powdered in a mortar and pestle, passing through a 60-mesh sieve to obtain finer grains before the experiments.

Homoionic smectites was heated at different temperature, analysis was carried out at a constant heating rate 100°C/h, from room temperature to 400°C, i.e. in a temperature domain where no dehydroxylation of the crystal structure takes place [15].

Characterization of synthesized clays included mineralogical analysis, measurement of CEC, pore volume and BET surface area was studies. The chemical analyses were obtained by using X-ray diffraction studies (Phillips goniometer, PW1730/10, using the $\text{K}\alpha$ radiation of copper). The cation exchange capacities (CEC) were determined by Kjeldhal method [14] and BET surfaces area (S_{BET}) were measured by (N_2 , BET) method. We reported also the results according to ATD- ATG, and AFM methods.

We give consequently the most important properties of synthesized clays.

3. Result and discussion

3.1 Chemical Properties of synthesized clays (homoionics smectites)

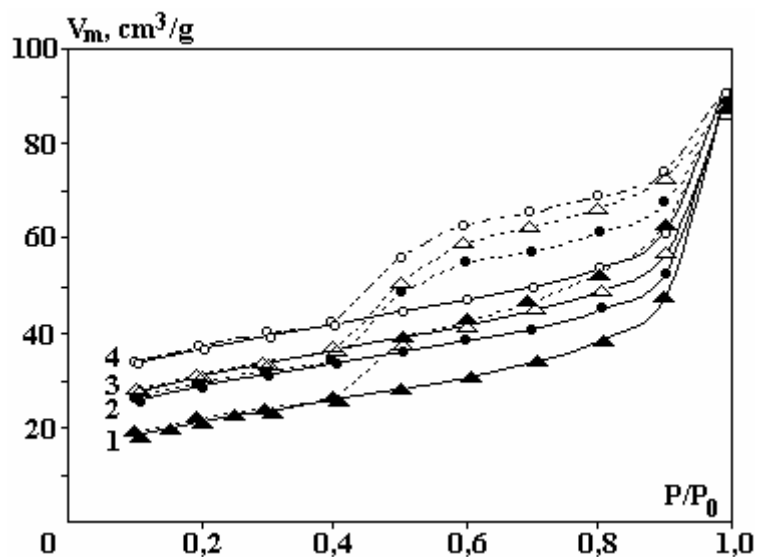
The cation exchange capacity of synthesized clays has been determined according to the ammonium acetate saturation method (table 2), the result show that CEC was function of the type of exchangeable cations, it increases in the following order: Na^+ -smect > NH_4^+ -smect > Fe^{3+} -smect > Mg^{2+} -smect > Al^{3+} -smect > Ca^{2+} -smect > Li^+ -smect > K^+ -smect.

Table 2: Cation exchange capacity of homoinic smectite

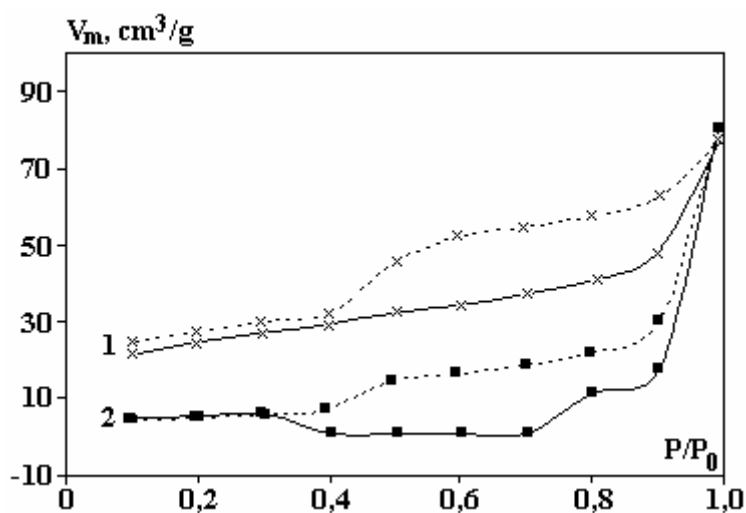
M^{n+} -smect	CEC (méq/100g of clay)	Ignition loss	CEC (méq/100g of calcined clay)
Na^+ -smect	72	19	89
K^+ -smect	32	7	34
NH_4^+ -smect	77	9	85,55
Li^+ -smect	63	10	69,23
Ca^{2+} -smect	60	11	70,58
Mg^{2+} -smect	69	15	77,52
Fe^{3+} -smect	72	8,52	78,7
Al^{3+} -smect	64	12	73

The BET Specifics Surfaces area (S_{BET}) and total pore volumes has been determined using the BET method [16]. The t-method of Halsey [17] was used for the determination of micropore volume in the presence of mesopores. This technique involves the measurement of nitrogen adsorbed by the sample at various low pressure values.

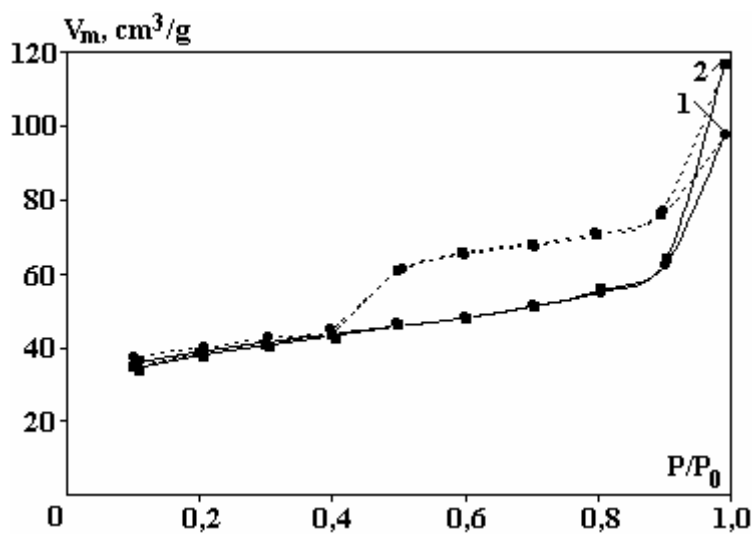
Representative nitrogen sorption isotherms are shown in figure1 they are of type II with H_2 hysteresis loops, as is typical for smectite clays that contain microporous networks of broad structure [18–19]. The surface area due to micropores, S_{mp} , was obtained from the difference ($S_{\text{BET}} - S_{\text{ex}}$). Reliable interpretation of these isotherms is limited to quantitative measurement of specific surfaces areas and total pore volumes, these data are provided in table 3 and figure 2.



1 – Na⁺-Smec; 2 – NH₄⁺-Smec; 3 – Li⁺-Smec; 4 – K⁺-Smec



1 – Ca²⁺-Smec; 2 – Mg²⁺-Smec



1 – Al³⁺-Smec ; 2 – Fe³⁺-Smec

Fig.1. Nitrogen adsorption and desorption isotherms of synthesized clays
 — Adsorption - - - - - desorption

Table 3: Physical data for synthesizes samples

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{ext(t-plot)}(m^2/g)$	$S_{mp}(m^2/g)$	$V_{tot}(cm^3/g)$
Na ⁺ -Smect	72,2	61,5	10,7	0,00581
NH ₄ ⁺ -Smect	93,8	65,92	27,88	0,0551
K ⁺ -Smect	117	69,65	47,35	0,0264
Li ⁺ -Smect	101	72,3	28,7	0,0158
Mg ²⁺ -Smect	92	65,62	26,38	0,0112
Ca ²⁺ -Smect	82	65,38	16,62	0,00921
Fe ³⁺ -Smect	120	74	46	0,026
Al ³⁺ -Smect	122	64,8	57,2	0,019

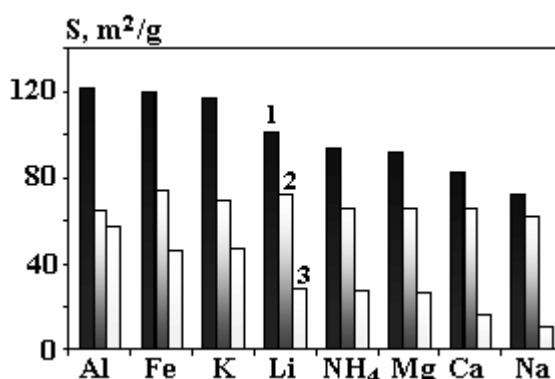


Fig. 2. Representative histograms of S_{BET} , S_{ext} and S_{mp}

3.2. Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis (DTA-TGA)

DTA and TGA were merely used as complementary methods with respect to the other techniques. The interpretation [20] of the DTA-TGA curves of synthesizes clay samples (homoionic smectite), we give as example the DTA-TGA curve of Na homoionic smectite, leads to the following results (Figure 3):

- A significant endothermic peak between 130 and 180°C; these transformation are due to the removal of adsorbed and interlayer water from the clay mineral. The high intensity of the first peak confirms the presence of a swelling phase (smectite) interlayer stratified with non swelling clay (illite) [21].
- A small endothermic peak between 500 and 540 °C which corresponds to the loss of hydroxyl groups from the clay mineral structure (clay dehydroxylation).
- An endothermic peak between 930 and 997°C shows the formation of a phase at high temperature [22–23] characteristic of aluminum ferifere smectite.

Curves of TGA allow us to follow the weight loss of homoionic smectite samples (table 2). These curves show tow losses of weight of M⁺⁺-smectite samples:

- The first loss of weight occurs between 30 and 130°C. These transformations are due to the removal of adsorbed and interlayer water from the clay mineral.
- The second loss of weight occurs at 526°C due to the removal of water composition from the clay mineral.

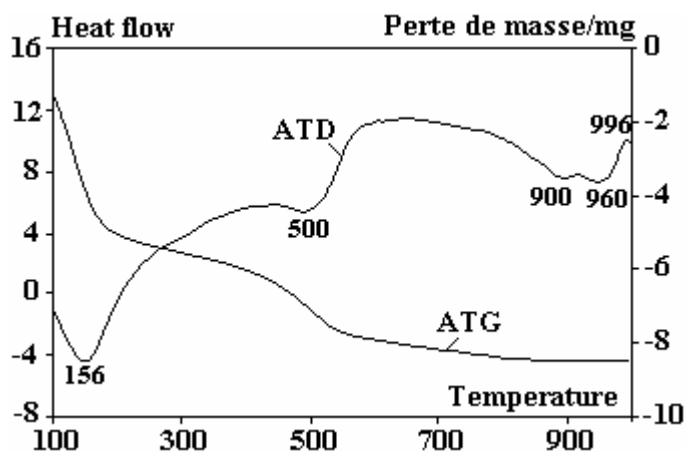


Fig.3 . DTA-TGA curves of Na homoionic smectite (Na⁺-smect) sample

The weight loss result are given in table 4, it shows that the creep of smectite clays is not controlled by mobility of the individual water molecules but by the mobility of the interlayer cations surrounded by their hydration shell, We compare our results to those obtained from a number of comparable homoionic smectites by DTA-TGA by other authors [9, 24–25].

Table 4: % loss of water

Sample: M ⁿ⁺ -smect	(%) waters hydration loss	(%) waters constitution loss	(%)Total loss of water
Na ⁺ - Smec t	13,5	4	17,5
Li ⁺ -Smect	6,83	4,2	12,61
NH ₄ ⁺ -Smect	9,58	5,5	15,1
K ⁺ - Smect	11,4	4	15,5
Mg ²⁺ -Smect	12,35	3,43	16,2
Ca ²⁺ -Smect	12,17	3,32	15,5
Al ³⁺ -Smect	15,13	4,5	19,6
Fe ³⁺ -Smect	13,6	4,6	18,2

3.3. Atomic Force Microscopy AFM

Microtopography of the particles was achieved using atomic force microscopy images (AFM) and computerized image analysis describes a direct and quantitative study of the size and shape of synthesized clay (Figure 4).

AFM images were recorded on a nanoscope II instrument in contact mode and in a region of 5×5 μm² with a scan rate of 1Hz at 256 × 256 resolution, for sample preparation for AFM analysis. We use the method of Occelli *et al* [26]; Wafers were formed by pressing powders of samples at about 15 000 kPa and were glued onto steel disks with epoxy resin and when the glue had dried, the atomic force microscope tip was carefully guided to the middle of the wafer thus beginning the analysis.

Atomic Force Microscopy (AFM) reveals the network character and the development of morphology as a function of type of exchangeable cation, witch is noted by a variation in the value of the rugosity (table 5).

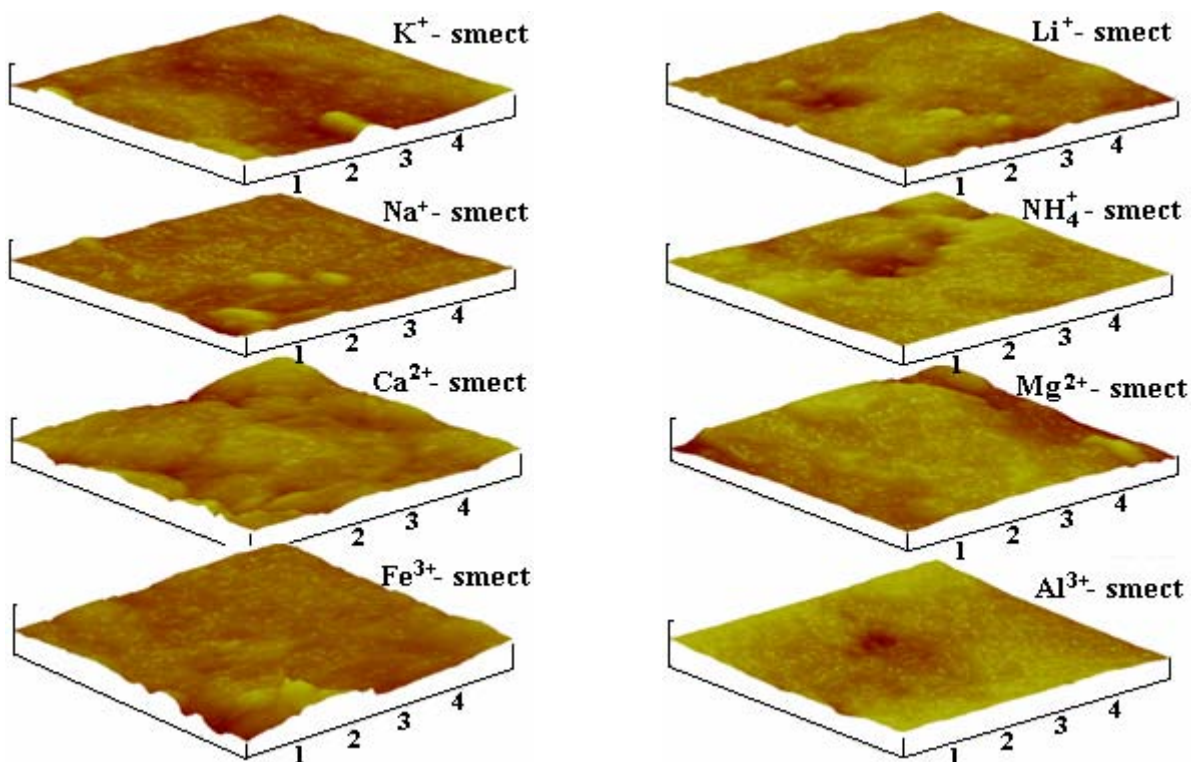


Fig.4. AFM images of homoionic clays

Table 5. Evolution of the regosity

M ⁿ⁺ -smect	Al ³⁺ -smect	Fe ³⁺ -smect	Mg ²⁺ -smect	Ca ²⁺ -smect	Na ⁺ -smect	Li ⁺ -smect	NH ₄ ⁺ -smect	K ⁺ -smect
Rq	70,7	97,2	84,3	109	107	61,2	74,7	119

3.4 Effect of heating

Physico-chemical properties of smectites depend upon their structures, their chemical compositions and the type of exchangeable cation. The variation of XRD patterns of Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺ and Al³⁺-smectite (Figure 5-6) before and after heating and re-expansion after glycerol salvation was studied. Table 6 shows the swelling obtained for dry and glycerol solvated samples. The d₀₀₁ spacing of Li⁺-K⁺-NH₄⁺ and Na⁺-smectite prior to heating correspond to a hydrated structure where the cations are located in the interlayer space and solvated by water molecules adsorbed from the atmosphere.

Lithium saturation and heating caused the bentonite (smectite) to develop hydrophobic character. Li-clay collapsed and remained un-expandable after being heated at 200-400°C (table 4). The XRD patterns of Li-clay after heating at 200–400°C exhibit a d₀₀₁ reflection corresponding to 10Å, even after treatment by glycerol.

The high charge reduction guessed from the reduction of the amount of exchangeable cation (CEC) of Li-clay (with decrease from 69,3 to 7 méq/100g), after heat treatment is in good agreement with previous work. Calvet and Prost [27] showed that the clay did not swell with water when the amount of exchangeable cation was lower than 50% of the original exchange capacity.

Table 6 : Effect of thermal treatment on pH, CEC, and d₀₀₁ spacing of synthesized clays (Mⁿ⁺- smectite)

Cation M-clay	Temperature of heating °C	d ₀₀₁		pH	CEC (meq/100g of clay)
		Dry glycol			
Na	25	12,25	17,94	6,17	89
	200	11,98	17,94	6,25	84
	300	11,1	17,6	6,43	80
	400	11,1	17,6	6,49	76
Li	25	12,06	17,2	6,05	69,23
	200	10,7	17,2	6,5	38
	300	10	10	6,63	16
	400	10	10	7	7
NH ₄	25	12,1	16,67	6,2	85,55
	200	11,98	16,67	6,32	80
	300	11,98	16,6	6,35	76
	400	11,98	16,6	6,45	70
K	25	10,78	16,7	5,39	34
	200	10,6	16,7	5,42	28
	300	10,6	16,7	5,55	25
	400	10,6	10,6	5,76	12
Mg	25	14,7	16,97	5,85	77,52
	200	14,2	17,2	6,5	66
	300	13,2	17,2	6,64	43
	400	9,6	9,6	6,7	18
Ca	25	15,4	16,67	6,34	70,58
	200	15,2	17,67	6,48	60
	300	15,2	17,67	6,65	50
	400	15,2	17,67	6,83	45
Fe	25	14,7	18,4	4,98	78,7
	200	14,25	18,4	5,09	68
	300	12,82	18,4	5,11	53
	400	9,6	9,6	5,18	22
Al	25	15	16,7	4,89	73
	200	13,2	16,7	4,91	65
	300	13,2	16,7	4,97	58
	400	9,6	9,6	5,12	18

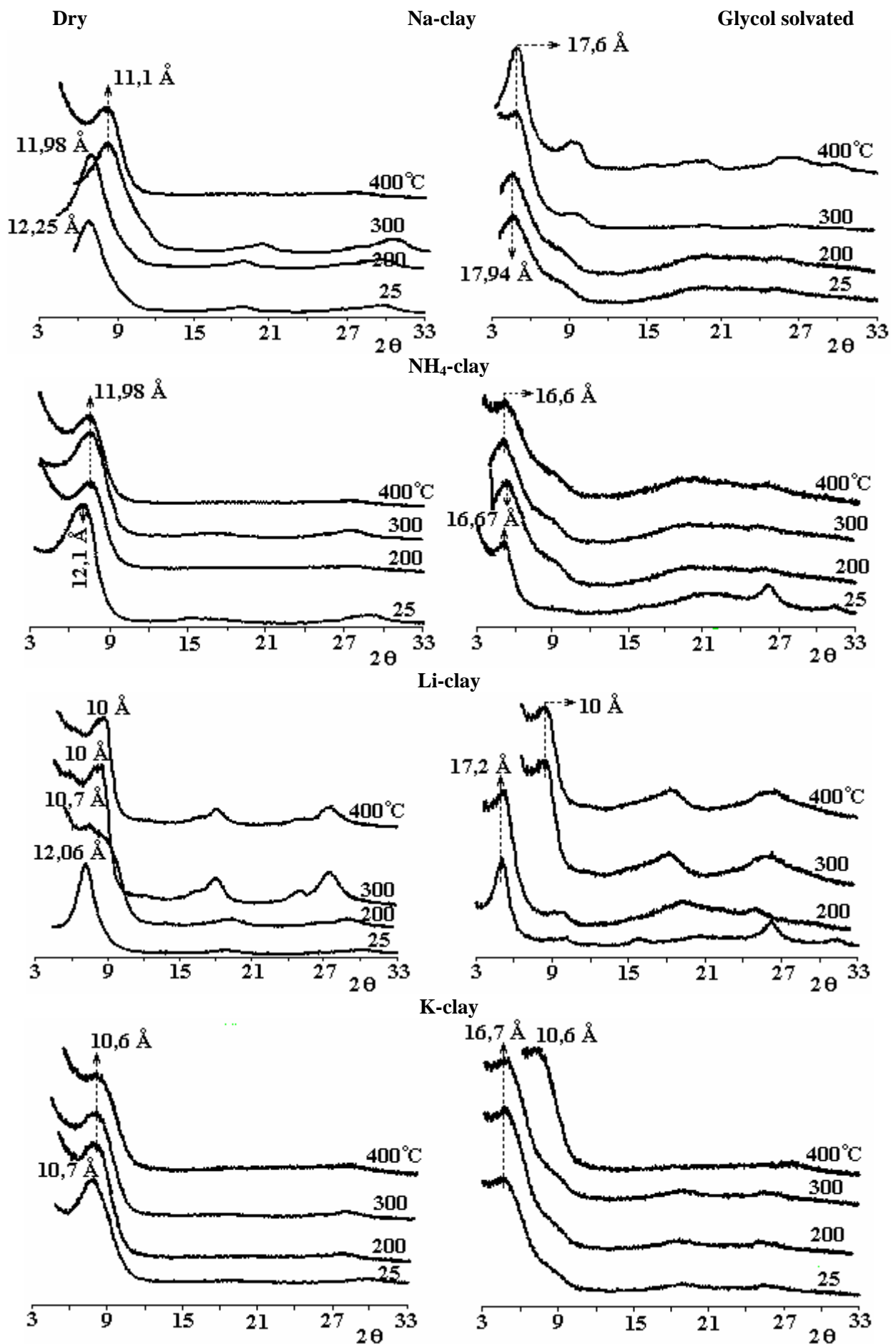


Fig.5. XRD patterns of the smectite saturated with Li, K, NH₄ and Na at different temperatures. The dry samples (left) and those glycol solvated (right)

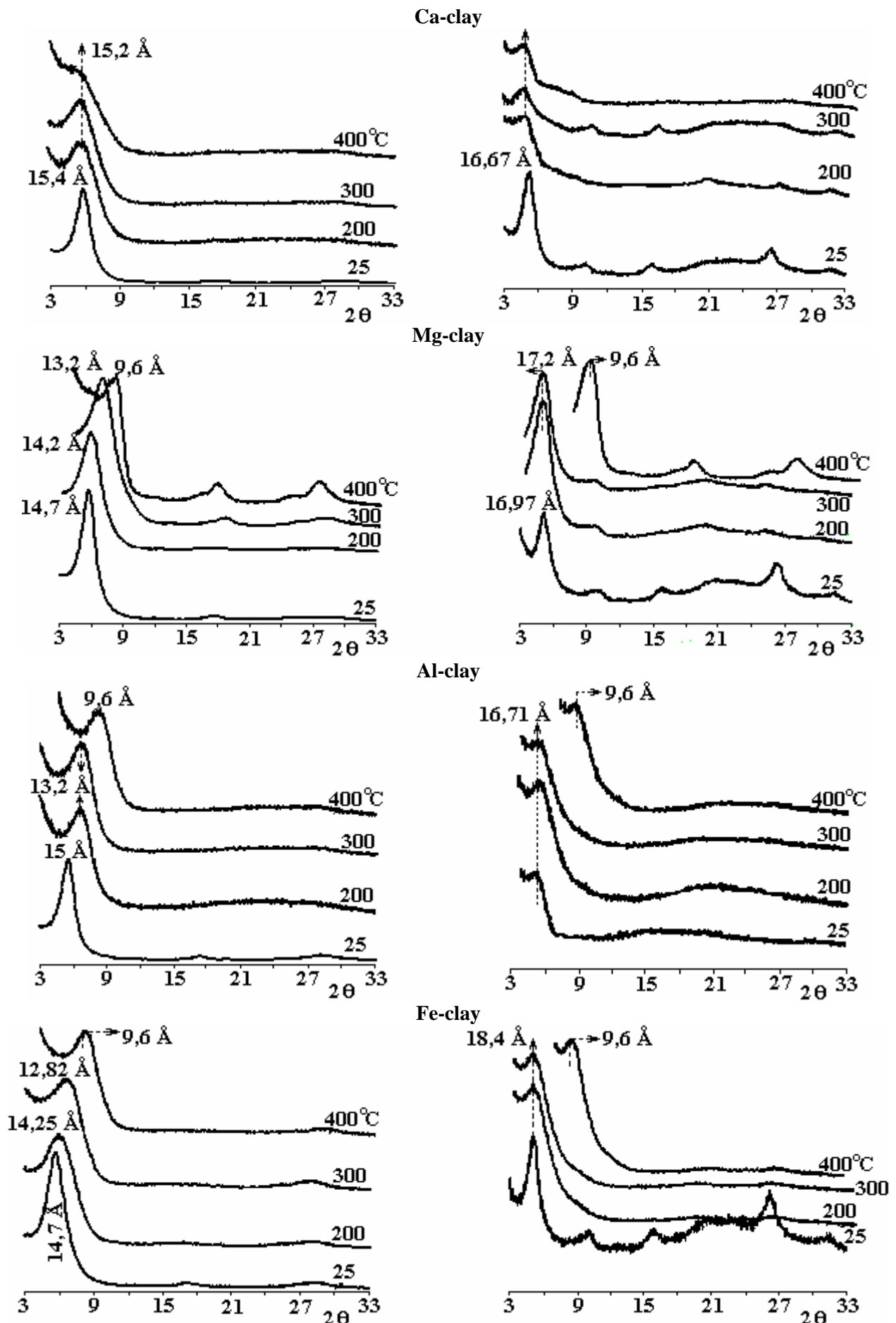


Fig.6. XRD patterns of smectite saturated with Ca, Mg, Fe and Al at different temperatures. The dry samples (left) and the glycol solvated (right)

No differences were detected between XRD patterns of Na-clay heating at 200°C-400°C and 25°C (unheated). Even after thermal treatment (up to 400°C), the hydrated sodium ions remained in the interlayer as re-hydrated sodium ions remained in the interlayer as reflected by d_{001} spacings (fig6, table 6). As a result of glycerol salvation, d_{001} spacing of treated clays increased to 17,6 Å, indicating swelling even after heating to 400°C. This behavior, as for the charge characteristics, is opposite to that of Li-clay.

The d_{001} spacings of K-clays heating to 300°C and after glycerol salvation were similar to those of Na-clays. Expansion in d_{001} spacing of K-clays after glycerol salvation is observed even after heating at 200 or 300°C (table 6). Thus, it appears that K^+ does not migrate into the lattice sites, the interlamellar K^+ remaining exchangeable. Heat treatment only reduces the amount of exchangeable K^+ . Apparently, K^+ in the interlayer space is progressively fixed or strongly bonded to the surface -O or -OH groups with increasing temperature.

Among the divalent cations, d_{001} , spacing of unheated (25°C) clays (table6) indicated that interlayer divalent cations were more hydrated than K^+ . Spacings for Al^{3+} -clays and Fe^{3+} -clays were also consistent with substantial cation hydration. Heating to 300°C did not result in any substantial collapse of d_{001} spacing, which upon glycerol salvation expanded with d_{001} spacings ranging from 16,7 to 18,4Å. However, on heating at 400°C, Mg^{2+} -, Fe^{3+} - and Al^{3+} -clays collapse to a d_{001} spacing of 9,6Å and did not expand with glycerol salvation (fig2). These results are consistent with migration of Mg, Fe and Al from the interlayer space to the vacant octahedral sites. From literature [3, 27] we reported that when Mg-montmorillonite and Ca-montmorillonite were heated at 400°C, Mg^{2+} ions could migrate into the structure while Ca^{2+} ions could not. Alternatively, it can be suggested that these cations are strongly bonded to the clay surfaces while still remaining in the interlayers.

Results show that peak intensity reduced with increasing temperature (Fig.5 and Fig.6). The extent of peak intensity reduction was similar to the cation exchange capacity reduction. For Li^+ -, Mg^{2+} -, NH_4^+ -, Fe^{3+} - and Al^{3+} -clays, after heating at 400°C, the cation exchange capacity reduction was drastic and the intensity of d_{001} peaks was also very low.

The thermal treatment of smectite saturated with monovalent divalent and trivalent cation has been show to reduce the cation exchange capacity (CEC) and to affect hydrophobic character of Li^+ -, K^+ -, Mg^{2+} -, Fe^{3+} - and Al^{3+} -clays suggesting that these cations becomes non-exchangeable.

In general, results corroborate that this clay, collected from Zaghouan, urbanized a good capacity to up take these toxics metals [28] from wast-water since its frequent appearance in waste streams from many industries, and to maintain them even at high temperature, witch rang form 200 to 400°C in this study.

The pH of suspension in distilled water has been measured before and after heating, the results shows that pH depend upon the nature of cation. Among monovalent cationic clays, Li^+ -, Na^+ - and NH_4^+ -clays had higher pH values than K-clays. Furthermore, divalent cationic clays had higher pH values than Fe^{3+} - and Al^{3+} -clays (table 6). In the suspension of unheated clays (25°C), the dissociation of cations and subsequent hydrolysis reactions led to the changes in H^+ concentration. For Fe^{3+} and Al^{3+} , even though the dissociated ions were very low, strong hydrolysis reactions released more H^+ ions and the pH was 4,89 and 4,98 respectively for Fe^{3+} - and Al^{3+} -clays. Upon thermal treatment, the pH increased for all cationic clays, suggesting that the cations are more strongly bound to the clay surface [3]. This is clearly shown in the increase of cation exchange capacity (CEC) with increase in temperature of heating (table 6).

Conclusion

The effect of exchangeable cation noted a good progress in exchangeable properties of synthesized clay comparatively with the Na homoionic smectite form, means good exchangeable properties; adsorption and absorption, except the K homoionic clay witch present the lowest CEC and S_{BET} , consequently the lowest exchangeable properties.

Upon thermal treatment, the bonding characteristics change according to the size of the cations. Smaller cations (ionic radius $< 0,7\text{Å}$), Li, Mg, Fe and Al apparently migrate to the octahedral vacant sites. This result in severe cation exchange capacity reductions and the cation becomes non-exchangeable. This process occurred even at 200°C for Li^+ -clays.

Larger cations Na, NH_4 , K and Ca apparently do not migrate to lattice sites on thermal treatment.

The thermal treatment of smectite saturated with monovalent divalent and trivalent cation has been show to reduce the cation exchange capacity (CEC) and to affect hydrophobic character of Li^+ -, K^+ -, Mg^{2+} -, Fe^{3+} - and Al^{3+} -clays suggesting that these cations becomes non-exchangeable.

Results corroborate that this clay, collected from Zaghouan, urbanized a good capacity to remove toxics metals [28] from wast-water, since this problem has received considerable attention in recent years due primary to concern that those toxic metals in the waste streams can be readily adsorbed by marine animals and directly enter the human food chains, thus presenting a high health risk to consumers.

REFERENCES

- [1]. *Suquet H., C. De la calle, Pezerat H.* Clays Clay Miner. 23 (1975) 1.
 - [2]. *Horvath I., Novak I.* Bailey SW, editor. Processings of the International Clay Conference: Mexico City. Wilmette, Illinois: Applied Publishing. (1975)185.
 - [3]. *Chorom M., Pengasamy P.* Clay and Clay Minerals. 44 (6) (1996) 783.
 - [4]. *Glaser R., Mering J.* CR Acad Sci Paris 46 (1968) 436.
 - [5]. *Slade P.G., Quirk J.P., Norrish K.* Clays Clay Miner. 39 (1991) 234.
 - [6]. *Sato T., Watanabe T., Otsuka R.* Clays Clay Miner 40 (1992) 103
 - [7]. *Hoffmann U., Klemen R.* Z Anorg Allg Chem. 262 (1950). 95.
 - [8]. *Jaynes W.F., Bigham J.M.* Clays Clay Miner. 35(1982) 440.
 - [9]. *Green-Kelly R.* Mineral Mag .30 (1955) 604.
 - [10]. *Zabat M., and Van Damme H.* Clay Minerals. 35 (2000) 357.
 - [11]. *Güven N.* Clay-Water interface and its Rheological Implications.14 (1992) 2.
 - [12]. *Ayari F.; Srasra E.; Trabelsi-Ayadi M.,* DEA. Faculté des Sciences de Bizerte (2003).
 - [13]. *Ayari F.; Srasra E.; Trabelsi-Ayadi M.,* Journal de physique IV, 122 (2004) 229.
 - [14]. *Kjeldhal, Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R.* American Society of Agronomy; INC. Soil Science Society of America INC. Publisher Madison; Wisconsin USA, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Second Edition. (1982) 597.
 - [15]. *Mackenzie R.C.* Academic Press. (1981) 775.
 - [16]. *Brunauer S., Emmett P. and Teller E.* J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
 - [17]. *Halsey G.D.* J.Chem.Phys.16 (1948) 931.
 - [18]. *Sing K. S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Masca Li., Pieratti R.A, Raquerol J., Siemieniowska T.,* Pure App. Chem. 57 (1985) 603.
 - [19]. *Carrado K. A.,* Layered Materials Science and Technology.19(2004) 213.
 - [20]. *Brindley G. W., Nakahira M.,* J. Amer. Chem .Soc. 42 (1959) 311.
 - [21]. *Srasra E.,* Thèse de 3^{ème} cycle. Fac. SC. Tunis. Univ, Tunis II. (1987)166.
 - [22]. *Gaudette et al.* Clay and Clay Mineral. 13 (1966) 33.
 - [23]. *Grim R.E., Kulbicki G.* Amer. Min. 46 (1961) 1329.
 - [24]. *Dzidic J., and Kebarle P.,* J. Phys. Chem. 71 (1970) 1466.
 - [25]. *Poinsignon C., Yvon J., and Mercier R.* Israel, J. Chem. 22(1982) 253.
 - [26]. *Ocelli M. L., Bertrand J. A., S. A C Gould. and J. M. Dominguez.* Microporous
 - [27]. *Cavert R.,* Prost. Clays Clay Miner. 19(1971)179.
 - [28]. *Förstner U.* Contaminated sediments. Berlin, Allemagne, 13 (1998) 157.
- Mesoporous Mater. 34 (2000)195.

Received 29.06.07

Summary

The effect of exchange cations (M^{n+} : Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , and Al^{3+}), and thermal treatment on the physicochemical properties of smectite was investigated. Before thermal treatment, unheated (25°C) M^{n+} -smectite showed increased d_{001} spacing on glycol solvation, after heating at 300°C or above (400°C) d_{001} spacing on glycol solvation of Al-, Fe-, Mg-, Li-smectite decrease and reached 10Å, however, d_{001} of Ca^{2+} -, Na^+ - and NH_4^+ -smectite increase upon glycol solvation indicated that d_{001} varied with the nature of exchangeable cation and the temperature of heating. The results generally suggested that: d_{001} of homoionic smectite before and after heating at various temperatures depended upon the nature of exchangeable cation. The cation exchangeable capacities (CEC) and the BET surfaces area (S_{BET}) were functions of the type of exchangeable cations, since S_{BET} drop off in the following order: Na^+ -smect > Ca^{2+} -smect > Mg^{2+} -smect > NH_4^+ -smect > Li^+ -smect > K^+ -smect > Fe^{3+} -smect > Al^{3+} -smect. Finally we have noted a good progress in exchangeable properties of synthesized clay comparatively with the Na homoionic smectite form, except the K homoionic clay which present the lowest CEC and S_{BET} , consequently the lowest exchangeable properties.

Л.М. Василяк*, С.В. Костюченко*, Н.Н. Кудрявцев**, В.Я. Печеркин*

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКСИДНЫХ ТРИСПИРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

*ЗАО НПО "ЛИТ",

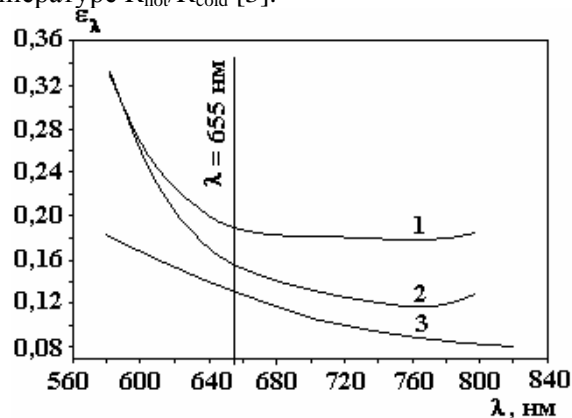
ул. Краснобогатырская, 44, корп. 1, г. Москва, 107076, Россия

**Московский физико-технический институт,

Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, М.О., г. Москва, 141700, Россия

Температура катодного пятна при работе лампы низкого давления является одним из важнейших параметров, характеризующих качество оксидных электродов. Она влияет на скорость испарения или распыления оксидного покрытия и соответственно на срок службы лампы. Обычно измерения температуры и ее распределения по виткам электрода ведутся при помощи оптического пирометра с исчезающей нитью, при этом производится пересчет показаний прибора к реальной температуре, с использованием заранее известного значения излучательной способности (серости) электрода. Серость оксидного покрытия зависит от многих факторов: состава, способов обработки эмиссионного покрытия и его толщины (от 0,15 при толщине 140 мкм до 0,45 при 5 мкм [1]) и т.д., поэтому ошибки при определении истинной температуры электрода могут быть значительными, если не известен спектральный коэффициент излучения оксидного вещества. Цель работы – определение спектральной зависимости коэффициента серости оксидных триспиральных электродов газоразрядных ламп низкого давления разных производителей.

Обычно температура оксидного электрода газоразрядных ламп низкого давления лежит в диапазоне 1200–1350 К [2]. Значение спектрального коэффициента излучения вольфрама в интересующем нас диапазоне температур приведено в [3]. При одинаковых температурах интенсивность излучения вольфрамового электрода, покрытого оксидным слоем, будет меньше величины вольфрамового электрода на величину коэффициента серости $\varepsilon_w(\lambda, T) \cdot \Phi_w^0(\lambda, T) = \Phi_w(\lambda, T)$, где ε_w – коэффициент серости оксидного слоя, Φ – интенсивность излучения. Следовательно, для определения коэффициента серости оксидного электрода необходимо добиться равенства температур электрода без покрытия и с оксидом. Тогда условие на излучение запишется в виде $\varepsilon_{wO}(\lambda, T) = \varepsilon_w(\lambda, T) \cdot \Phi_{wOксид}(\lambda, T) / \Phi_w(\lambda, T)$, где ε_{wO} – коэффициент серости вольфрама. Температура электрода $T_{эл}$ определяется по известной зависимости отношения сопротивлений горячего катода к холодному при комнатной температуре R_{hot}/R_{cold} [3].



Спектральная зависимость коэффициента серости оксидных электродов от длины волны для бактерицидных ламп различных производителей. 1 – TUV-75 (Philips), 2 – ДБ-250 (НПО "ЛИТ", Россия), 3 – NNI-200 (Heraeus, ФРГ)

Подогрев электрода осуществлялся при помощи стабилизированного источника постоянного тока. Перед началом экспериментов измерялось сопротивление электродов при комнатной температуре. Измерения спектральной интенсивности излучения катодного пятна производились монохроматором МДР-23 и фотоумножителем ФЭУ-63 (напряжение питания 1 кВ). Ошибка определения коэффициента серости не превышает 15% и обуславливается несколькими факторами: измерением при считывании данных с платы оцифровки; ошибкой расположения из-за различия в проецируемых объективом измеряемых площадях и качеством нанесенного покрытия в месте измерения; отношением R_{hot}/R_{cold} ; влиянием соседних к измеряемому электроду участков.

На рисунке представлены полученные зависимости коэффициента серости оксидных электродов от длины волны для бактерицидных ламп на парах ртути низкого давления различных производителей. Отношение $R_{hot}/R_{cold} = 6,5$, что примерно соответствует температуре электрода 1320 К. Коэффициент серости исследованных электродов на длине волны 655 нм (рабочая длина волны многих пирометров, в том числе прибора "Проминь-М1") равен 0,14 для лампы NNI-200 (фирма Heraeus, ФРГ), 0,16 для лампы ДБ-250 (НПО "ЛИТ", Россия, Москва), 0,2 для лампы TUV-75 (Philips, Нидерланды).

Полученные коэффициенты серости можно использовать при измерениях температуры оксидных электродов в диапазоне 1100–1400 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иорши А.Е., Кацман Я.А., Птицын С.В., Шейнгауз А.А.* Основы технологии производства электровакуумных приборов. Л.: Энергия, 1971. 313 с.
2. *Охонская Е.В., Решенов С.П., Рохлин Г.Н.* Электроды газоразрядных источников излучения. Саранск: Изд-во Мордовского университета, 1978. 234 с.
3. Физические величины / Под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 677 с.

Поступила 03.04.07

Summary

The grey colour coefficients of the germicidal low pressure lamp oxide electrodes of the different producers are measured within range 1100-1400 K ("Heraeus", Germany; "LIT" Technology, Russia; "Philips", Holland).

ИНФРАКРАСНЫЙ НАГРЕВ В ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П.Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь*

Инфракрасное (ИК) излучение, обеспечивая высокую скорость локального бесконтактного нагрева и эффективность управления температурным профилем, наиболее перспективно для групповых технологий пайки. Из всего спектра ИК излучения с длинами волн в диапазоне 0,72–1000 мкм для пайки используется только небольшая часть диапазона: близкое – 0,72–1,5 мкм, среднее – 1,5–5,6 и дальнее излучение – 5,6–10,0 мкм. Температура нагрева тела зависит от длины волны излучения, степени черноты или его отражающей способности, длительности облучения и массы. Интенсивность спектрального излучения ИК источника определяется как [1]:

$$I_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5} \left(e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1 \right)^{-1}, \quad (1)$$

где ε_{λ} – спектральная степень черноты излучателя, C_1 , C_2 – постоянные Планка, T – температура излучателя.

Чем короче длина волны излучения, тем глубже оно проникает в тело, поэтому близкое ИК излучение обеспечивает более глубокое его проникновение по сравнению со средним и дальним. Различные материалы по-разному адсорбируют ИК энергию. Различают четыре условия передачи ИК энергии телу: отражение, непрозрачность, прозрачность и полупрозрачность. Поток энергии ИК спектра, достигая поверхности тела, частично отражается, частично поглощается и частично проходит через тело:

$$\Phi_{\text{пад}} = \Phi_{\text{погл}} + \Phi_{\text{отр}} + \Phi_{\text{прох}}. \quad (2)$$

В прозрачном материале ИК энергия проходит через него, не вызывая нагрева, в полупрозрачном – проникает на определенную глубину, вызывая нагрев тела. Эффективная мощность нагрева ИК излучением [2]:

$$P = k \cdot \varepsilon \cdot S \cdot \Delta T, \quad (3)$$

где k – константа Стефана-Больцмана, ε – излучательная способность тела, S – площадь тела, ΔT – изменение температуры.

Из-за особенностей ИК излучения возникли проблемы в практическом применении его в групповой технологии пайки изделий электроники:

- неравномерность нагрева различных электронных компонентов вследствие разной степени поглощения энергии;
- невозпроизводимость режимов нагрева из-за рассогласования спектра излучения источника и спектров поглощения компонентов и платы;
- необходимость оптимизации режимов нагрева плат различной геометрии и массы, а также защиты поверхности ИК излучателей от испаряющихся флюсов;
- наличие затененных участков платы, где отсутствует прямое ИК излучение.

Первые разработки в области применения ИК нагрева для пайки основывались на использовании ИК ламп с температурой излучающего тела, превышающей 800–1100 °С. Так как температура пайки обычно находится в диапазоне 210–215 °С, то режимы нагрева значительно отличались от равновесных, что приводило к перегреву участков на поверхности платы, связанных с различной степенью черноты и массой компонентов.

Лампы ИК излучения представляют собой вольфрамовую спираль, размещенную внутри герметичной кварцевой трубки, наполненной инертным газом. Чаще всего они устанавливаются внутри рефлектора, отражающего излучение на нагреваемый объект. Лампы и рефлекторы излучают в основном ИК энергию среднего, меньше ближнего и совсем мало дальнего спектра. Эта энергия составляет более 90% энергии, идущей на нагрев тела. Так как воздух практически прозрачен для ИК излучения, то он практически не нагревается, поэтому конвективная составляющая минимальна. Основные достоинства нагрева лампами ИК излучения: высокая скорость, низкая инерционность, возможность оперативного изменения температурно-временного профиля нагрева, относительная простота оборудования.

Атмосфера в зоне ИК пайки также оказывает влияние на ее качество. Чаще всего ИК установки работают в условиях воздушной атмосферы, однако присутствие кислорода в зоне пайки не всегда желательно, так как могут происходить окисление припоя и разрушение органических материалов. Поэтому в воздушной атмосфере ограничивается длительность цикла нагрева, который не должен превышать 100–150 с. Перспективно применение инертной среды: азота с малым содержанием кислорода и водородно-азотной смеси, что улучшает качество пайки за счет исключения окисления припоя, увеличения активности флюса и уменьшения количества остаточных ионных загрязнений на платах [3].

В технологии ИК пайки применяют три разновидности конструкций установок, отличающихся видом излучателей: ламповые, панельные и комбинированные [4]. Первые содержат несколько зон нагрева, в них установлен ряд трубчатых ИК ламп снизу и сверху транспортера, на котором размещаются монтируемые платы (рис. 1). В зоне оплавления располагается большее количество ламп, заключенных в отражающие рефлекторы, что позволяет создать большую плотность ИК излучения. В зоне предварительного нагрева лампы располагаются реже, что обеспечивает плавный режим нагрева и выравнивание температуры компонентов. Для удаления летучих соединений, образующихся при пайке, на выходе и входе из зоны нагрева используется система вытяжной вентиляции. На выходе находится система принудительного охлаждения плат.

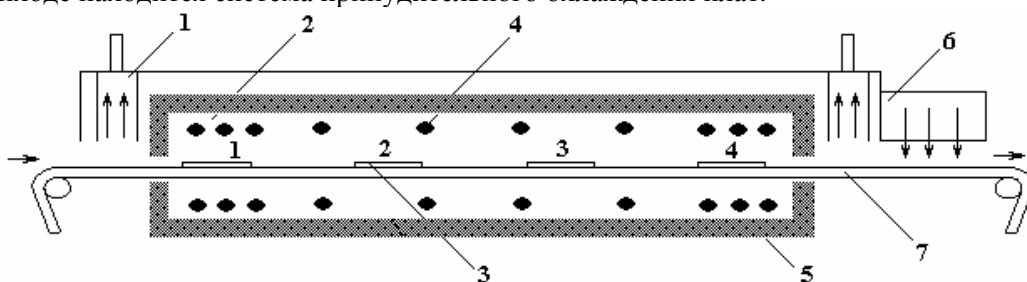


Рис. 1. Установка лампового ИК нагрева: 1 – вытяжная вентиляция, 2 – матрица ИК ламп, 3 – плата, 4 – ИК лампа, 5 – отражатель, 6 – устройство охлаждения, 7 – конвейер

Аналогичную конструкцию имеют установки с панельным ИК нагревом в виде керамических панелей различной мощности, что позволяет осуществлять формирование необходимого температурно-временного профиля нагрева, но с меньшей степенью гибкости. Конструкция ИК панельного нагревателя включает три слоя. Лицевая сторона изготавливается из стекла, керамики или металла, и в зависимости от применяемого материала она может выполнять функции вторичного излучателя или прозрачного окна. Второй слой, или первичный нагреватель, изготавливается в виде фольги или спирали из резистивного материала. Третий слой из тугоплавкой керамики является изоляционным.

Широкое применение нашли панельные излучатели Panel System, работающие в среднем и дальнем спектре излучения 3–10 мкм, которые конструктивно представляют собой нагреваемые керамические панели больших размеров, работающие при температуре 200–450 °С [5]. Такие установки содержат воздушные камеры или камеры с инертным газом, поэтому 60% тепловой энергии к нагреваемым объектам доставляется за счет конвекции, а 40% – за счет ИК излучения среднего и дальнего спектра. Малая разница температур излучателя и объекта обеспечивает нагрев в равновесном режиме, однако теряются такие достоинства, как безинерционность и гибкость регулирования режимов.

В установках панельного типа нагрев производится как за счет излучения, так и конвекции, потому что ИК излучение в спектре 5–8 мкм хорошо поглощается воздухом. Установки такого типа могут содержать несколько зон предварительного нагрева с расположением нагревателей с одной или двух сторон конвейера, что повышает скорость конвейера. Панельные нагреватели обеспечивают более равномерный нагрев плат, кроме того, средний и дальний ИК спектр не чувствителен к цвету

нагреваемых объектов (при температуре ниже 600°C). Такие нагреватели менее чувствительны к нагрузке зоны нагрева. Недостатком установок является их инерционность к изменению режимов и профиля зоны нагрева, так как каждая из панелей имеет неравномерное температурное поле по площади поверхности. В частности, панели с металлической лицевой частью имеют более низкую температуру по краям, в то время как панели с прозрачной для ИК излучений лицевой поверхностью имеют большую температуру в зоне кромок.

Большую гибкость и возможность использования преимуществ лампового и панельного нагрева обеспечивают комбинированные системы, в которых панельные и ламповые ИК нагреватели образуют необходимое количество зон нагрева. В первой и второй зонах осуществляется предварительный нагрев изделия с помощью панельных нагревателей, обеспечивающих равномерный нагрев и заданную температуру. Расплавление припойной пасты происходит в третьей зоне с помощью кварцевых ИК ламп, после чего изделие охлаждается в четвертой зоне. Печатные платы транспортируются через установку на ленточном конвейере. Установки снабжены встроенной микропроцессорной системой для программного управления режимами нагрева плат, контроля всех систем с отображением результатов на дисплее.

ИК установки типа “Радуга”, предназначенные для оплавления припойных паст при сборке плат с применением поверхностно монтируемых компонентов, позволяют осуществлять пайку как с одной стороны, так и одновременно с двух сторон печатной платы. Установки состоят из нагревательной камеры с регулируемой температурой плоских нагревателей 100–300 °С и пульта управления. Конструкция установки предусматривает ручную подачу печатных плат. Измеритель температуры, регулирующий ТРМ-10 совместно с микропроцессорным управлением, обеспечивает точность поддержания температуры. Значения температуры на поверхности нагревателей измеряются термопарой ХК и используются входными параметрами системы регулирования. Временной интервал пайки задается цифровым таймером МТЦ 3501. Измеритель температуры ИТ 2511 контролирует температурный режим печи во времени.

Конвейерная установка ИК пайки “Радуга-21” состоит из 5-зонной нагревательной камеры с регулируемой по зонам температурой пайки ИК нагревателей; конвейера с регулируемой скоростью для подачи печатных плат с установленными элементами в нагревательную камеру; пульта управления; загрузочного и разгрузочного устройств; электрооборудования. Установка с шириной конвейера 400 мм, длиной нагревательной камеры 1100 мм при скорости конвейера от 0,015 до 2 м/мин обеспечивает равномерность нагрева платы шириной 350 мм ± 2 °С в направлении, перпендикулярном движению.

В устройствах ИК пайки, состоящих из нижнего нагревателя, размещенного под платой и предназначенного для предварительного нагрева ее до температуры 100 °С, и верхнего излучателя с системой фокусировки теплового излучения для нагрева монтируемых компонентов до температуры оплавления припоя в пределах 220–260 °С, необходима оптимизация температурных профилей (рис. 2). Оптимизируются такие технологические параметры, как скорость нагрева в рабочей зоне в зависимости от мощности нагревателей и их расстояния до платы, интенсивность и локальность нагрева. Образцами паяемых изделий служат печатные платы, в металлизированные отверстия которых закрепляют микротермопары типа ХК, соединенные с цифровыми измерителями температуры, либо платы с установленными SMD, такими как чип резисторы, диоды, стабилитроны, конденсаторы, микросхемы.

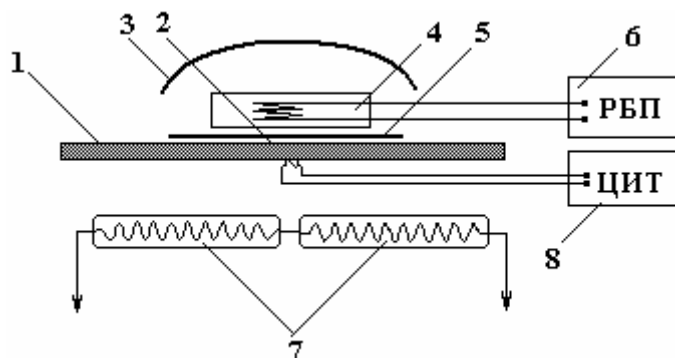


Рис. 2. Схема оптимизации профилей ИК нагрева: 1 – плата, 2 – термопара, 3 – рефлектор, 4 – верхний нагреватель, 5 – маска, 6 – регулируемый блок питания, 7 – нижний ИК нагревателя, 8 – цифровой измеритель температуры

Скорость нагрева верхнего нагревателя мощностью 500 Вт с рефлектором составляет 3–5 °С/с; верхнего и нижнего нагревателя мощностью 500 Вт – до 10 °С/с. Применение защитной маски повышает скорость нагрева до 15°С/с за счет отражения, увеличивая степень локализации нагрева. Дальнейшее увеличение скорости нагрева возможно за счет улучшения качества параболических рефлекторов и повышения их отражающей способности. Скорость роста температуры в зоне пайки снижается с увеличением расстояния от ИК нагревателя до платы: для верхнего в 2 (рис. 3) и для нижнего в 3 раза (рис. 4).

Исследована равномерность зоны теплового поля нагрева верхних и нижних ИК нагревателей. Изотермические зоны: центральная со скоростью нагрева >5 °С/с имеет форму круга, последующие зоны – овальные, что обусловлено прямоугольной формой рефлектора (рис. 5,а). На рис. 5,б изображены зоны теплового поля ИК нагревателя с маской прямоугольной формы 4×4 мм. Изотермы имеют квадратную форму со стороной 6 мм при $V > 3$ °С/с, 12 при $V = 2,2$ и 18 мм при $V < 1$ °С/с. Применение отражающих экранов различной формы увеличивает локальность нагрева. Наибольшая скорость нагрева 15°С/с достигается при снижении расстояния от платы до верхнего ИК нагревателя. Применение качественного отражающего рефлектора для ИК источника позволяет при той же интенсивности нагрева вдвое уменьшить потребляемую мощность и заменить водяное охлаждение воздушным принудительным.

Повышение локальности ИК нагрева за счет светоотражающей маски не оказывает существенного влияния на скорость роста температуры, уменьшая в целом только нагрев платы. Оптимальные режимы ИК пайки следующие: предварительный нагрев нижним нагревателем платы до 90–110 °С со скоростью 6–8 °С/с, нагрев верхним и нижним нагревателями до температуры пайки со скоростью 10–14°С/с. При необходимости локализации нагрева для термочувствительных элементов применяют светоотражающую маску.

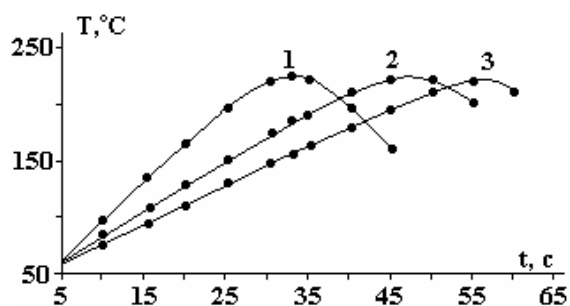


Рис. 3. Температурные зависимости в зоне нагрева верхнего ИК излучателя при расстояниях до платы, мм: 1 – 15, 2 – 25, 3 – 35

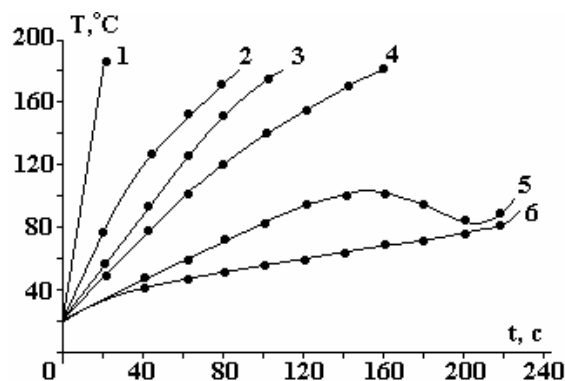


Рис. 4. Температурные зависимости в зоне нагрева нижнего ИК излучателя при расстояниях до платы, мм: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60

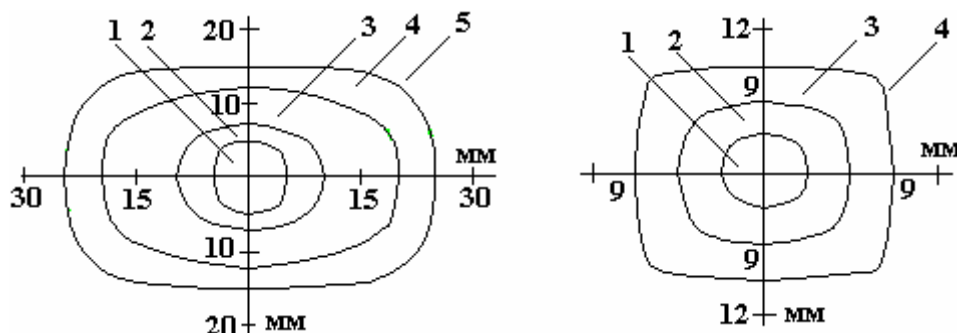


Рис. 5. Зоны теплового поля V верхнего излучателя, °С/с :
а): 1 – >5 ; 2 – =5 ; 3 – =3,8 ; 4 – =3,3 ; 5 – <2,2 ;
б): 1 – >4 ; 2 – =2,2 ; 3 – =1,1 ; 4 – <0,5

Режимы пайки оплавлением паяльных паст определяются температурным профилем, который оптимизирован для ИК печей (рис. 6). Стадия предварительного нагрева снижает тепловой удар на электронные компоненты и печатные платы. При скорости нагрева не более 1–3 °С/с происходит испарение растворителя из паяльной пасты. Высокая скорость нагрева приводит к преждевременному

испарению растворителя и целому ряду дефектов: повреждению компонентов за счет теплового удара, разбрызгивания шариков припоя и возникновению перемычек. Разница температур предварительного нагрева и оплавления не должна превышать 100 °С.

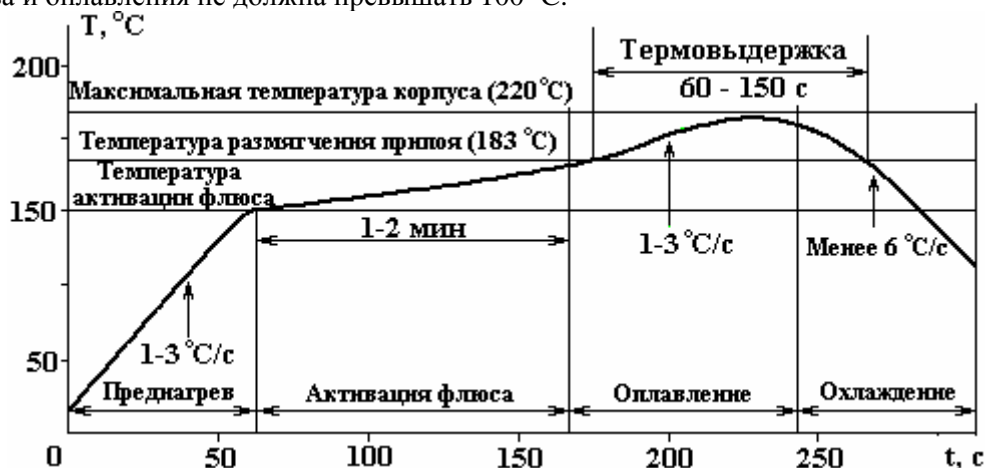


Рис. 6. Оптимальный температурный профиль пайки ИК нагревом для оловянно-свинцовых припоев

Стадия стабилизации активизирует флюсующую составляющую и удаляет избыток влаги из паяльной пасты. Повышение температуры на этой стадии происходит со скоростью 0,6 °С/с для нагрева всех компонентов на плате до одинаковой температуры. На стадии активации флюса (60–120 с) происходит удаление оксидной пленки с паяемых поверхностей. При более коротком времени могут образовываться дефекты типа «холодная пайка». На стадии оплавления температура повышается до расплавления паяльной пасты и происходит формирование паяного соединения. Для образования надежного паяного соединения максимальная температура пайки должна превышать на 30–40 °С температуру плавления пасты. Для предотвращения таких дефектов, как холодная пайка или перемычки припоя, необходимо выдержать температуру корпусов электронных компонентов выше температуры расплавления припоя в течение 10–30 с. Скорость нагрева от момента достижения платой температуры плавления припоя до максимальной не должна превышать 1–3 °С/с.

Быстрое охлаждение уменьшает образование интерметаллидных соединений, однако при слишком большой скорости охлаждения возникают термические напряжения, приводящие к повреждению компонентов. Скорость охлаждения платы не должна превышать 6 °С/с. Окончательный выбор режимов производится с учетом конструкции печатной платы, типа и размеров компонентов, количества компонентов на плате, особенностей оборудования, результатов экспериментальных паяк, типа паяльной пасты.

Для измерения температурного профиля ИК установки групповой пайки применен цифровой трехканальный термометр ТЕРМОСКОП ТА-570м, обеспечивающий построение термографиков в реальном масштабе времени на экране компьютера с передачей данных по каналу связи RS-232C и одновременной индикацией измеренных значений на встроенном дисплее. Датчиками температуры выбраны миниатюрные высокоточные платиновые терморезисторы стандарта DIN EN60751, которые в отличие от термопар подключаются без соблюдения полярности. Отпадает проблема с подгонкой термопар различного типа и не требуется дополнительно холодный спай. Термопары при установке на плоскую поверхность имеют точечный контакт, в отличие от этого терморезисторы, имеющие форму прямоугольника, обеспечивают хороший тепловой контакт по всей плоскости и поэтому более точно отображают температуру элементов. Прибор имеет диапазон измерения температуры до +500 °С и разрешающую способность: в автономном режиме 1 °С, при работе с компьютером 0,1 °С. Основная погрешность измерения прибора в диапазоне температур до (350 ± 2) °С; периодичность замеров в автономном режиме 1,5 с.

Анализ термопрофиля пайки показал, что общая длительность процесса составляет 240 с (рис. 7). Стадия предварительного нагрева длительностью 120 с с градиентом роста температуры 1 °С/с обеспечивает защиту электронных компонентов от теплового удара. Стадия термостабилизации в течение 70 с при градиенте температуры 0,5 °С/с создает равномерный прогрев всех компонентов на плате, что предотвратит появление таких дефектов, как «холодная пайка» и «надгробный камень». Стадию оплавления плата с компонентами проходит за 80 с. На всех паяемых элементах дос-

тигнуты одинаковые значения пиковой температуры, равной 225⁰С. Выдержка при пиковой температуре в течение 15 с обеспечивает качество всех паяных соединений.

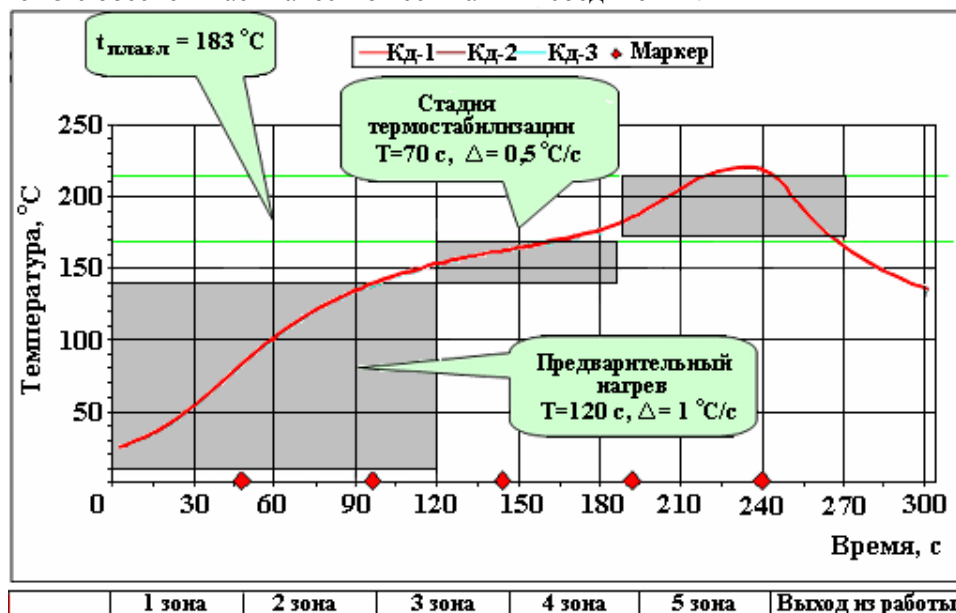


Рис. 7. Температурный профиль ИК нагрева установки “Радуга-21”

Стадия охлаждения имеет градиент снижения температуры 2⁰С/с, что приемлемо для припоев на основе сплавов олово–свинец. Однако для бессвинцовых припоев с содержанием олова до 96% для предотвращения образования интерметаллидных соединений и роста «усов» олова необходимо обеспечивать принудительное охлаждение платы с градиентом 4⁰С/с. Анализ причин возникновения дефектов поверхностного монтажа показывает, что одной из причин их образования является неоптимальность температурного профиля пайки.

Применение ИК пайки является новым перспективным направлением в технологии поверхностного монтажа (SMT), которое обеспечивает уменьшение затрат на эксплуатацию оборудования при одновременном повышении качества паяных соединений. ИК нагрев выгодно отличается тем, что имеет более простое оборудование, которое намного экономичнее и целесообразнее для поверхностного монтажа изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин Д.Б., Прохоров Ю.И. Применение лучистого инфракрасного нагрева в электронной промышленности. М.: Энергия, 1980.
2. Henderson I., Browne V. IR Plus Hot Platen Heating Offers Another Option for Reflow Soldering / EPP, 1989. V. 29, №9. P. 78–80.
3. Wassink K.R.J. Soldering in Electronics. Ayr, Scotland, Electrochem. Publ., 1989.
4. Технология поверхностного монтажа // С.П. Кундас, А.П. Достанко, Л.П. Ануфриев и др. Мн.: Армита, 2000.
5. Manko H.H. Solders and Soldering: Materials, design, production and analysis for reliable bonding. N.Y., 2000.
6. Ланин В.Л. Эффективность нагрева концентрированными потоками энергии при пайке в электронике // Электронная обработка материалов. 2002. № 2. С.17–20.
7. Ланин В.Л., Капранов В.В. Инфракрасный нагрев в технологии поверхностного монтажа // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы III Международной научно–техн. конф., т. 1. Новополоцк, 2004. С.81–84.
8. Ланин В.Л., Хилькевич А.Н. Двусторонний поверхностный монтаж электронных модулей // Известия Белорусской инженерной академии. 2003. № 1(15)/4. С.145–147.

Поступила 05.04.07

Summary

Parameters of infrared heating for the soldering of surface mount electronics devices are investigated and optimized. IR radiations heating have some advantages: high speed, low inertness, relative simplicity of the equipment, and an opportunity of operative change of a temperature-time structure of heating.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

Н.Н. Гаджиева, С.А. Фараджев

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В *REGANUM HARMALA*, ВЫЗВАННЫЕ ДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул.Ф. Агаева, 9, AZ-1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение

В последнее время лекарственное растение *Peganum harmala L* помимо народной медицины широко применяется при лечении ряда более серьезных заболеваний, в том числе и раковых [1–5]. Эффективность использования гармалы в различных целях обусловлена наличием в ее составе β -карболиновых алкалоидов – гармина, гармалина и их производных [6–10]. В работах [4, 5, 10, 11] показано, что β -карболиновые алкалоиды являются биологически активными и оказывают цитотоксическое влияние на раковые клетки и спазмолитическое действие на дыхательные пути при бронхиальной астме. Динамика накопления алкалоидов и стабильность их содержания в составе *Peganum harmala* при длительном хранении сильно зависят от внешних факторов – температуры, электромагнитного поля, радиационного фона и т.д. [11, 12]. Низкотемпературная обработка (~80 К) гармалы сверхвысокочастотным электромагнитным СВЧ-полем (~600–1000 МГц) дает возможность улучшить ее вкусовые качества и спазмолитическое действие [12–14]. Однако до сих пор не исследовались влияние γ -радиации на состав и структуру *Peganum harmala* и связанные с ними изменения фармакологических свойств.

Поэтому в настоящей работе изучены структурные изменения в *Peganum harmala*, вызванные при воздействии γ -излучения с помощью методов радиотермолюминесценции (РТЛ) и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использовали мелкодисперсные порошкообразные образцы *Peganum harmala* Апшерона (Азербайджан) – листья, семена и стебли с размерами гранул ~80 мкм, охарактеризованные в [1, 15]. Для снятия спектров радиотермолюминесценции (РТЛ) получали таблетки из этих порошков по методике, описанной в [15]. Кривые РТЛ регистрировали на термолюминографе ТЛГ-69М в диапазоне температур 80–500К при скорости разогрева образцов 0,08 К/с. Для РТЛ анализа образцы облучались при температуре 77К [12].

ИК-спектры пропускания тонких пленок с толщиной ~1 мкм регистрировали на спектрофотометре Specord 71JR (Carl Zeiss) в области частот 2000–650 см⁻¹ при комнатной температуре. Тонкие пленки получали прессованием смеси монодисперсной порошкообразной гармалы в твердой матрице КВг при соотношении 1:1000 под давлением 600 кг/см² с предварительной откачкой при 1,33 Па с помощью специальной пресс-формы, предназначенной для оптических исследований [16].

Оптические спектры зеркального отражения листьев *Peganum harmala* измеряли в области 185–900 нм на спектрофотометре Specord UV VIS (Carl Zeiss) при 300 К. Для трех выбранных длин волн ($\lambda=500, 750$ и 830 нм) в видимой области спектра, свободной от собственных полос поглощения гармалы, определяли значения коэффициентов отражения R (альбедо). В предположении выполнения закона Гурьевича-Кубелки-Мунка [17] с учетом влияния поверхностной шероховатости вычисляли оптические плотности для $\lambda = 500, 750$ и 830 нм по формуле $D=\lg R/R_0$, где R_0 и R – коэффициенты отражения образцов до и после γ -облучения. Приведенные в работе значения D представляют собой среднюю арифметическую величину, полученную в трех параллельных независимых экспериментах.

Образцы облучали γ -квантами ⁶⁰Со мощностью дозы $dD_\gamma/dt=1,03$ Гр/с при температурах 77 и

300 К для РТЛ и спектральных измерений соответственно. Поглощенная доза, определяемая ферросульфатным дозиметром, варьировалась в пределах $D_\gamma = 0,5\text{--}50$ кГр.

Обсуждение результатов

Облучение γ -квантами при 77 К *Peganum harmala* приводит к появлению интенсивного пика РТЛ при 175 К и слабых пиков при 320 и 445 К (рис. 1, кривая 1). Низкотемпературный широкий пик (полуширина $T_{1/2} \approx 110$ К) при 175 К с энергией активации $E_a \approx 0,07\text{--}0,10$ эВ может быть связан как с наличием алкалоидов в составе гармалы, так и с молекулярной водой, находящейся в стерическом окружении алкалоидов (структуры некоторых типов алкалоидов *Peganum harmala* приведены на рис. 2). При облучении УФ-светом с $\lambda = 254$ нм β -карболинов, выделяемых из корней *Oxalis tuleroza* L, визуально наблюдалась голубовато-пурпурная флуоресценция [18]. Причем установлено, что основными флуоресценцирующими компонентами являются гармин (7-метокси-1-метил- β -карболин) и гармалин (3,4-дигидрогармин). Гидроксильные (ОН)-группы и кислород конденсированной воды в γ -облученных биологических объектах также дают термолюминесценцию при 160–180 К [19]. Происхождение и природа пиков термовысвечивания при 320 и 445К пока не установлены и выясняются.

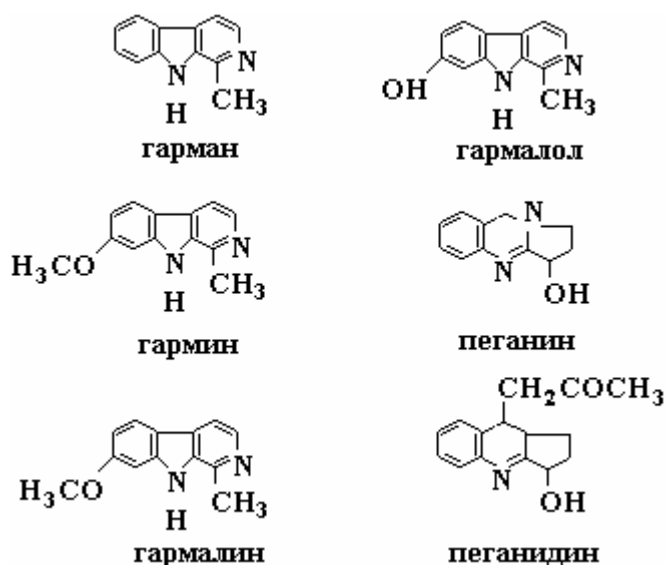
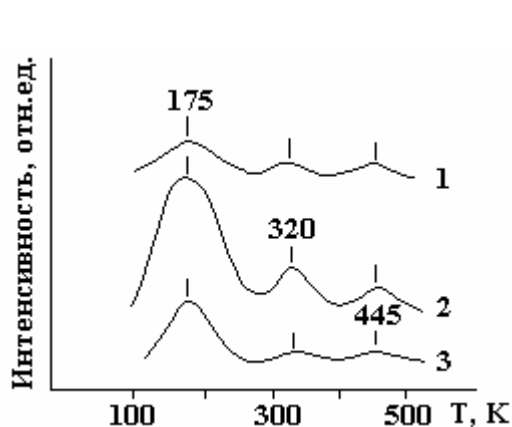


Рис. 1. Кривые термовысвечивания γ -облученной гармалы при дозах $D_\gamma = 1(1)$, 10(2) и 50 кГр(3)

Рис.2 Структуры некоторых типов алкалоидов *Peganum harmala*

Низкотемпературный широкий пик РТЛ с максимумом при 175 К имеет ряд особенностей, так как его спектральные параметры (интенсивность и полуширина) зависят от дозы γ -облучения (рис.1, кривые 2 и 3). При увеличении дозы γ -облучения от 0,5 до 25 кГр ($0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) интенсивность пика термовысвечивания увеличивается почти на порядок. Дальнейшее увеличение дозы облучения до 50 кГр ($25 < D_\gamma \leq 50$ кГр) сопровождается монотонным уменьшением интенсивности данного пика и его сужением в ~ 2 раза (полуширина уменьшается на 60 К). При этом форма полосы остается неизменной и близкой к гауссовой. Дозовые зависимости интегральной интенсивности I РТЛ пика при 175К его полуширины $T_{1/2}$ в виде диаграмм приведены на рис. 3. На основе их анализа можно заключить, что в области сравнительно малых доз ($0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) происходят слабые структурные изменения, связанные в основном с конформационными превращениями алкалоидов, а в области доз $25 < D_\gamma \leq 50$ кГр – сильные структурные изменения, вплоть до их частичного распада.

Структурные изменения в γ -облученных образцах *Peganum harmala* контролировали также по ИК-спектрам поглощения. На рис. 4 представлены ИК-спектры поглощения исходных (кривая 1) и облученных γ -квантами при различных дозах (кривые 2–3) образцов *Peganum harmala* в области частот 1800–1200 см^{-1} . Эта аналитическая область спектра характеризуется набором близлежащих полос поглощения, относящихся в основном к различным видам алкалоидов в составе гармалы. Об этом свидетельствует наличие карбонильсодержащих $\text{C}=\text{O}$ ($\nu \sim 1750\text{--}1700$ см^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ и азотсодержащих – $\text{N}=\text{C}$ групп ($\nu \sim 1690\text{--}1500$ см^{-1}) в ароматических циклах. А полосы при 1600, 1580 (сопряженные кольца), 1500 и 1450 см^{-1} характерны для самого кольца. С учетом сложного химического состава и справочных данных по ИК-спектрам индивидуальных алкалоидов гармалы полосы поглощения с частото-

тами 1725, 1700, 1690 и 1625 см^{-1} были отнесены к гармину, пеганидину, гармалину и пеганину соответственно (рис. 4, кривая 1) [9, 20–23].

При облучении образцов *Peganum harmala* ИК-спектры трансформируются: в области сравнительно малых доз ($0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения алкалоидов, сопровождающееся увеличением интенсивностей полос поглощения гармина и гармалина (1725 и 1690 см^{-1}), и, наоборот, – уменьшением интенсивностей полос поглощения пеганина и пеганидина (1700 и 1625 см^{-1}) (рис. 4, кривые 2–3). Дальнейшее увеличение дозы облучения от 25 до 50 кГр приводит к уменьшению интенсивностей всех полос поглощения. Наблюдаемую особенность гармина, гармалина и их производных в ИК-спектрах γ -облученной *Peganum harmala* в аналитической области алкалоидов можно объяснить структурными конформационными изменениями, приводящими к увеличению концентрации (количества) гармина и гармалина (область сравнительно малых доз $0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) и частичному их разложению (область $25 < D_\gamma \leq 50$ кГр).

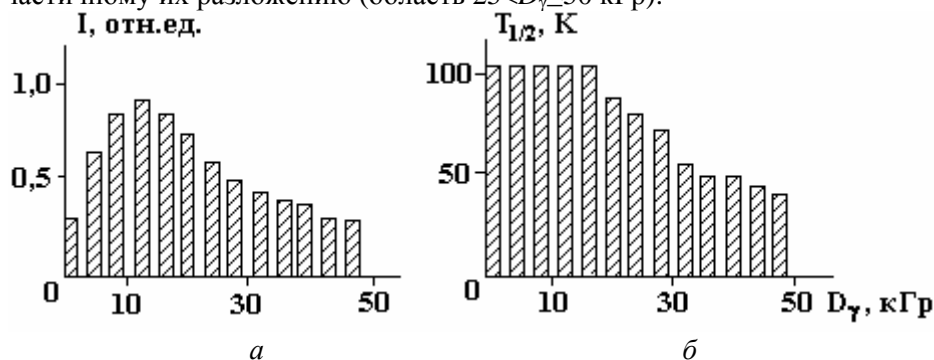


Рис.3 Зависимости суммарной интегральной интенсивности I пика РТЛ гармалы при $T=175\text{K}$ (а) и его полуширины $T_{1/2}$ (б) от дозы γ -облучения

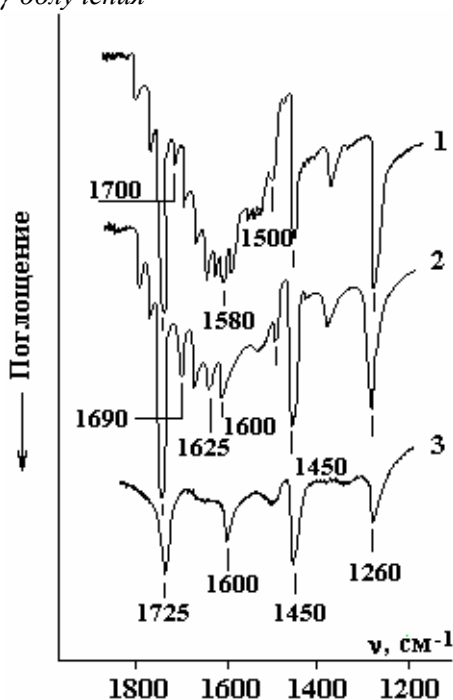


Рис.4. ИК-спектры поглощения гармалы: исходной (1) и γ -облученной при $D_\gamma=10$ (2) и 50 кГр(3)

Таким образом, РТЛ и ИК-исследования показали, что в области сравнительно малых доз ($0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) не происходят существенные структурные изменения и ее можно использовать для проведения радиационной стерилизации *Peganum harmala*.

Для определения оптимальных дозовых границ области радиационной стерилизации спектры зеркального отражения исходных и γ -облученных листьев *Peganum harmala* измеряли в видимой области ($\lambda \sim 400\text{--}950$ нм). Зависимости изменений оптических плотностей трех выбранных длин волн ($\lambda=500, 750$ и 830 нм) от дозы γ -облучения приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, после определенного значения дозы при $D_\gamma \geq 2,5$ кГр наблюдается увеличение значений оптических плотностей для трех λ , что обусловлено ростом отражательной способности поверхности листьев гармалы вследст-

вие радиационной очистки ее от загрязнений, обусловленных микроорганизмами [24]. При значениях дозы γ -облучения $D_\gamma \geq 7,5$ кГр наступает область насыщения. Нижней и верхней границами радиационной стерилизации выбрали значения доз, соответствующие началу и концу линейной области, то есть 2,5 и 7,5 кГр.

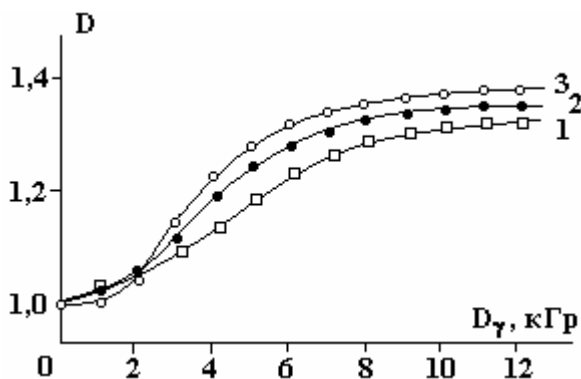


Рис.5. Дозовые зависимости оптических плотностей длин волн $\lambda=500(1)$, $750(2)$ и 830 нм (3) по спектрам зеркального отражения листьев гармалы

Заключение

Используя кинетические особенности пика РТЛ при 175 К с энергией активации $E_a=0,07-0,1$ эВ и изменений ИК-спектров в аналитической области поглощения алкалоидов ($\nu=2000-1000$ см^{-1}) в зависимости от дозы γ -облучения ($D_\gamma=0,5-50$ кГр), установили, что в области сравнительно малых доз ($0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) не происходят существенные структурные изменения в *Peganum harmala*, а в области $25 < D_\gamma \leq 50$ кГр наблюдаются сильные структурные изменения, вплоть до частичного разложения алкалоидов. Показана возможность использования области сравнительно малых доз ($0,5 < D_\gamma \leq 25$ кГр) для радиационной стерилизации. По дозовой зависимости изменений коэффициента зеркального отражения листьев *Peganum harmala* в видимой области спектра ($\lambda=400-900$ нм) определены ее нижняя и верхняя границы.

Авторы выражают благодарность Ф.М. Махмудзаде за оказанную помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамиров И.А., Применко Л.Н., Шукюров Д.З., Керимов Ю.Б. Лекарственные растения Азербайджана. Баку: Маариф. 1983, 319 с.
2. Преображанский В. Все о лекарственных растениях ПКФ «БАО». Донецк, 2001, 592 с.
3. Mc.Kenna A.J., Towers A.J.T. UV-mediated cytotoxicity of beta-carbolines alkaloids // *Phytochemistry*, 1981, 20, p.1001–1004.
4. Perez J.M. Martin, Labrador V., Fernandez Freire P. et al. Ultrastructural changes induced in Hella cells after phototoxic treatment with harmine // *Journal of Applied Toxicology*, 2004, v.24(3), p.197–201.
5. Sobhani A.M., Ebrahimi S.A., Mahmoudian M. Ana vitro evaluation of human DNA topoisomerase I inhibition by *Peganum harmala* L. seeds extract and its beta carboline alkaloids // *J.Pharm.Sci.* 2002, v.5(1), p.19–23.
6. Faskhutdinov M.F., Telezhenetskaya M.V., Levkovich M.G. and Abdullayev N.D. Alkaloids of *Peganum harmala* // *Chemistry of Natural Compounds*, 2000, v.36, N 6, p. 602–605.
7. Корецкая Н.И. Алкалоиды *Peganum harmala* L. // *Журнал органической химии*, 1957, 27, с. 3361–3364.
8. Harsh Pal Bais, Sang-Wook Park, Frank R.Stermits et al. Exudation of fluorescent β -carbolines from *Oxalis tuberosa* L. roots // *Phytochemistry*, v.61, 2002, p.539–543.
9. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Справочник. Ташкент: Фан, 1974. С.168–180.
10. Chuen-Chao Shi, Jyh-Fei Liao, Chieh-Fu Chen. Spasmolytic effects of three Harmala alkaloids on Guinea-Pig isolated Trachea // *Pharmacology and Toxicology*, 2001, v.89, p.259.
11. Патент А20040259 А61К35/78 Азерб. Способ низкотемпературной сверхвысокочастотной обработки гармалы / Н.Н. Гаджиева, С.А. Фараджев, А.М. Магеррамов, Э.Р. Гамидов, Э.С. Джафаров. Оpubл. 13.12.2004 Бюл. №1.

12. *Фараджев С.А., Магеррамов А.М., Гаджиева Н.Н., Джафаров Э.С.* Радиотермолюминесценция СВЧ-обработанной гармалы *Peganum harmala* Апшерона / Тез.докладов 4-й Баховской конференции по радиационной химии, Москва, 1-3 июня 2005, с.124.
13. *Фараджев С.А., Гаджиева Н.Н., Магеррамов А.М., Джафаров Э.С.* Низкотемпературная СВЧ-обработка гармалы Апшерона типа *Peganum harmala* / Abstracts of the third International Conference "Ecological Chemistry 2005" 20-21 may 2005, Chisinau, Republic of Moldova, p.435–436.
14. *Faradjov S.A., Magerramov A.M., Gadzhieva N.N., Djafarov E.S.* Ecotechnologic method of action of low-temperature SHF treatment on structure and taste quality of Apsheron harmala type *Peganum harmala* / Proceed.of the 8th Baku International Congress "Energy, ecology, economy" in association UNESCO&Urmia University/Iran, Baku, 1-3 june 2005, p.184–187.
15. *Гаджиева Н.Н., Магеррамов А.М., Фараджев С.А., Эюбова Н.А.* Особенности горения гармалы *Peganum harmala* // Журнал «Знание», Просвещение Азербайджанского общества, серия химия, биология, медицина, 2004, №6(22), с.48–55.
16. *Гаджиева Н.Н., Самедов Э.А., Абдуллаева Х.И.* Изучение адсорбции и радиолитиза метана на поверхности BeO методом ИК-спектроскопии // Журнал прикл.спект., 1995, т.62, №6, с.44–48.
17. *Розенберг Г.В., Сахновский М.Ю., Гуминевский С.Г.* О методах абсорбционной спектроскопии плоских образцов слабо поглощающих светорассеивающих веществ // Оптика и спектроскопия. 1967. Т.23. В.5. С.797–806.
18. *Кулешев В.И., Никольский В.Г.* Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Наука, 1991. 223 с.
19. *Allen I.R.F., Holmstedt B.R.* The simple beta-carboline alkaloids. // *Phytochem.*, 1980, 19, p.573–582.
20. Ghada Mandi Juma'a. *Peganum harmala* Production // *European Journal of Scientific Research*, 2005, v.11, N1, p.6-12.
21. *Vigar Uddin Ahmad.* Application of spectroscopic methods in the structure elucidation of new natural products in studies in natural products chemistry, v.5. Structure elucidation (Part-B) (Ed.Atta-ur-Rahman), Elsevier Science Publisher, Amsderdam (1989), p.197.
22. *Atta-ur-Rahman and Vigar Uddin Ahmad.* 13C-NMR of natural products, Plenum Publishing Corporation, USA, 1992, v.1,2, p.210.
23. *Vigar Uddin Ahmad and Atta-ur-Rahman.* Handbook of natural products data. Elseiver Science Publisher, Amsterdam, 1994, v.2, p.164.
24. Presentations "The industrial applications of irradiation technology". Supported by International Atomic Energy Agency (IAEA), 2-3 june 2003, Baku, Azerbaijan, p. 23–32.

Поступила 19.01.07

Summary

The structure changes of *Peganum harmala* connected by the γ -irradiation influence have been studied by means radiothermoluminescence (RTL) and IR-spectroscopy methods. It is established that at a small dose $0.5 < D_\gamma \leq 25$ kGr region the structure changes of alkaloids d' not takes place, but at dose $25 < D_\gamma \leq 50$ kGr region – particular decay. The possibility to applied a small dose region for radiation sterilization of *Peganum harmala* have been shown. The dose bounders of the radiation sterilization have been determined.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ CdS, Cu₂S

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, AZ 1073, г. Баку, Республика Азербайджан
*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул.Ф. Агаева, 9, AZ-1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Последнее время в научных исследованиях большое внимание уделяется наногетерогенным композиционным материалам, в которых металлические или полупроводниковые наночастицы находятся в диэлектрической матрице.

Особый интерес представляют композиты, содержащие металлические или полупроводниковые наночастицы, распределенные в полимерной матрице [1, 2]. Наногетерогенные пленочные структуры, состоящие из полимерной матрицы с диспергированными частицами наноразмера, при таком же расстоянии между ними обладают необычными фото- и газочувствительными свойствами, которые характерны только для мелкодисперсных структур [3, 4]. В таких системах даже при комнатной температуре наблюдается высокий отклик электропроводности в результате адсорбции различных газов и паров.

В представленной работе исследованы температурные зависимости удельного поверхностного сопротивления композиций на основе пищевого полимера – желатина с различным содержанием дисперсного компонента, наночастиц халькогенидных полупроводников Cu₂S или CdS.

Экспериментальная часть

Для получения композиций с наночастицами Cu₂S или CdS использовали водонабухающий полимер - желатин на стеклянной подложке.

Образование композиций происходило в следующей последовательности: сначала полимерные пленки обогащали ионами Cu²⁺ или Cd²⁺, а потом эти пленки обрабатывали в водном растворе Na₂S. При этом они приобретали соответствующую окраску: черную – для Cu₂S, оранжевую – для CdS. Для увеличения содержания наночастиц применяли метод многоциклической обработки [5, 6]. АСМ исследованием был определен средний размер сформированных наночастиц, который составляет для образцов с 15 циклами формирования 15–20 nm, а с 30 циклами формирования 50–70 nm.

В дальнейшем полученные наноконкомпозиты отжигали при температуре 453 К в течение двух часов. Для измерения поверхностного сопротивления на поверхность пленок наносили две параллельные проводящие полоски с помощью серебряной пасты. Для измерения объемного сопротивления применяли прижимные электроды. Измерения проводили электрометрическим вольтметром 6514-Keithley Instruments (повышение температуры с постоянной скоростью – 2 град./мин).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость сопротивления образцов желатин/стекло. Как видно из рисунка, после отжига зависимость $\rho(T)$ изменяется. Если в исходных образцах наблюдался рост сопротивления, то после отжига начальное сопротивление образцов увеличивается и исчезает начальный рост. Сопротивление образцов уменьшается с увеличением температуры. Измеренная зависимость $\rho(T)$ тех же образцов, сохраненных на воздухе, через 24 часа аналогична с исходными образцами. Это, по-видимому, связано с сорбцией влаги на воздухе.

На рис. 2 показана температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления для композиций желатин/Cu₂S, а на рис. 3 – та же зависимость для композиций желатин/CdS при различном содержании наполнителя.

Видно, что ход кривых для обеих композиций идентичен. Эти кривые имеют три характерных участка: а) начальный спад; б) рост сопротивления; в) уменьшение сопротивления. Начальное умень-

нышение сопротивления, по нашему мнению, связано с десорбцией из объема влаги и различных включений или газов на поверхности образца, которые приводят к уменьшению поверхностного сопротивления. Это предположение подтверждается значением температуры, соответствующей минимальному значению начального спада, которое не меняется с увеличением содержания наполнителя.

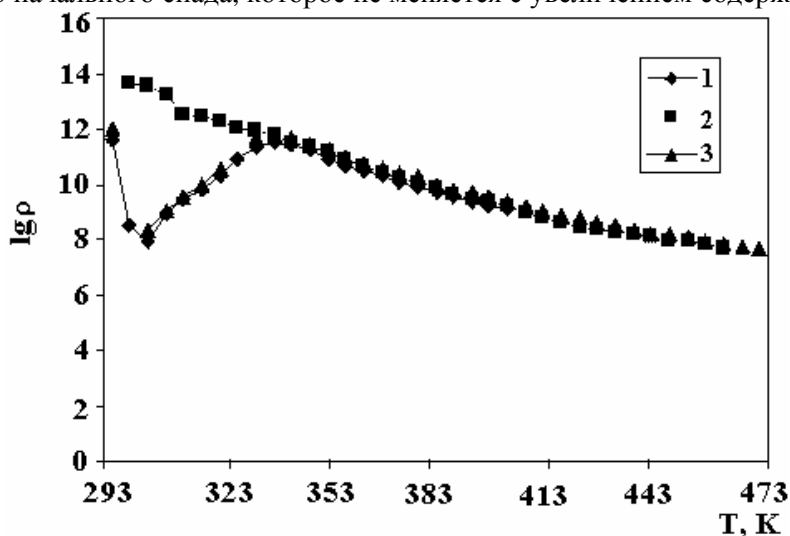


Рис. 1. Температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления системы желатин/стекло: 1 – исходная; 2 – после термоотжига; 3 – тот же образец, измеренный через 24 часа

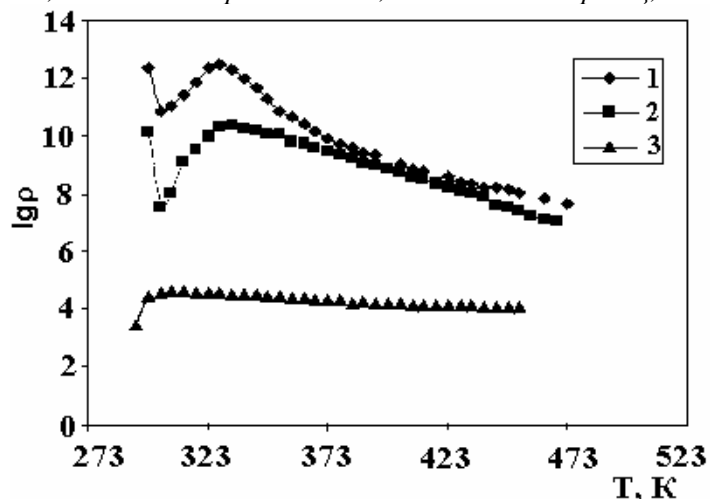


Рис. 2. Температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления наноконпозиций желатин/ Si_2S с различными циклами формирования: 1 – 7; 2 – 15; 3 – 30

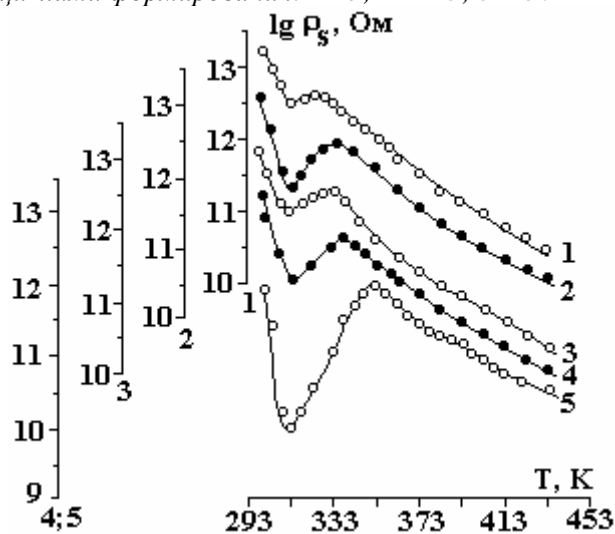


Рис. 3. Температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления композиций желатин/ CdS с различными циклами формирования; 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 30

Продолжение увеличения температуры сопровождается ростом сопротивления нанокомпозитов, связанных с очисткой желатина, десорбцией и расширением объема в результате перехода структуры матрицы из кристаллической в аморфную. Для этих образцов температура, соответствующая максимальному значению сопротивления, смещается в сторону высоких температур, что и подтверждает структурный характер наблюдаемого эффекта.

Для всех композитов, кроме желатин/Cu₂S (30 циклов), наблюдаемый рост сопротивления с увеличением температуры можно считать позисторным эффектом в нанокомпозитах и связанным с размерами наночастиц. Видно, что с увеличением числа циклов формирования, которое эквивалентно увеличению размера наночастиц, изменяются наклон и разность сопротивления данного участка, что подтверждает изменение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) композита. Самое большое значение этого коэффициента соответствует нанокомпозиту желатин/CdS с 30 циклами формирования. Увеличение числа циклов формирования, по нашему мнению, приводит к увеличению сопротивления композита до значения сопротивления наполнителя и соответственно к исчезновению позисторного эффекта, который наблюдался для нанокомпозита желатин/Cu₂S (30 циклов). Дальнейшее увеличение температуры сопровождается закономерным уменьшением сопротивления нанокомпозита.

На рис. 4 показано изменение значения начального удельного поверхностного сопротивления ρ_s от числа циклов формирования, то есть косвенно от содержания и размера наночастиц.

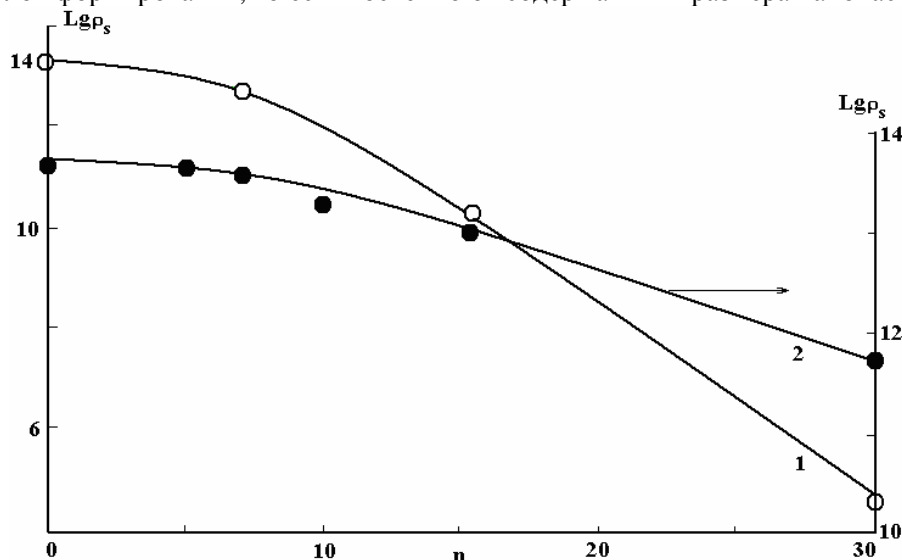


Рис. 4. Зависимость начального удельного поверхностного сопротивления ρ_s от числа циклов формирования; 1 – желатин/Cu₂S; 2 – желатин/CdS

Видно, что с увеличением содержания или числа циклов формирования сопротивление для обоих композитов уменьшается. Этому может способствовать низкая концентрация Na₂S (0,4 М) раствора, в котором выдерживали образец, тоже может уменьшиться поверхностное сопротивление нанокомпозитов при увеличении числа циклов. Грубая оценка глубины проникновения обогащенного частицами Cu₂S слоя показывает, что оно составляет приблизительно 20–25% от всей толщины [7]. Уменьшение ρ_s для композитов с наночастицами Cu₂S составляет около 8–10 порядков, а для композитов с CdS – около 1,5 порядка. Нижняя граница сопротивления зависимости $\rho_s = f(n)$ определяется значением удельного сопротивления наполнителя. Это значение для Cu₂S составляет несколько десятков килоомов ($10^3 - 10^4$ Ом), а для CdS – несколько сот мегаомов ($10^7 - 10^8$ Ом).

Сравнение этих значений и полученных экспериментальных данных в гетерогенных системах позволяет применить теорию протекания для выяснения механизма электропроводности. По этой теории процесс переноса тока в композиционных системах связан с созданием бесконечного кластера – контактирующих электропроводящих частиц дисперсной фазы. Такой проводящий канал обеспечивает перенос носителей заряда в объеме или по поверхности композита.

Заключение

В заключение можно сказать, что нанокомпозиты желатин-халькогениды полупроводников CuS и CdS обладают позисторным эффектом. Для композитов желатин/CuS этот эффект обнаруживается в интервале температур 303–333 К, а для желатин/CdS – в интервале 313–353 К. Позисторный эффект является результатом влияния межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз по-

лимер-наночастица, и электроперенос зарядов в таких системах обусловлен туннелированием через полимерную прослойку между наночастицами до порога перколяции, а теорией протекания – после порога перколяции.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ, грант № 3486.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов И.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю. Нанокomпозиционные металл-полимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства, Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия, 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
2. Волков А.В., Москвина М.А., Волков И.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Изучение, структура и магнитные свойства полимерных нанокomпозиций поливиниловый спирт-окись железа // ВМС, сер. А. 2005. Т.47. № 5. С. 715–782.
3. Бабкин А.Н., Федоров М.И. Измеритель концентрации H_2S . Сенсор. 2003. № 1. С. 54–55.
4. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.А., Шапиро Б.И., Брусенцова М.А., Берендяев В.И., Сосновыи М.А., Ванников А.В. Инфракрасная люминесценция органических нанокристаллов в полимерных композитах // ВМС, сер. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 74–79.
5. Nicolau V.F. Solution deposition of thin solid compound films by successful ionic-layer adsorption and reaction process, Appl.of surface Sci., 22/23, 1985, p. 1061.
6. Мурадов М.Б., Нуриев М.А., Эйвазова Г.М. Электропроводность композитов на основе полимерной матрицы и наночастиц сульфида меди // Transaction Azer.Nat.Acad. of Sciences, ser. of fiz.-mat. and tec. scien. Phys. and Astron., XXV, 2007.
7. Волков А.В., Москвина М.А., Караченцев И.В., Лебедева О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структура и электропроводность высокодисперсных композиций полимер-CuS, получаемых IN-SITU // ВМС, сер. А, 1998. Т. 40. № 6. С. 970–976.

Поступила 12.02.07

Summary

In current work it was investigated the temperature dependence of special surface resistance composites on the basis of gelatin with different content of Cu_2S and CdS chalcogenide semiconductor nanoparticles. It was shown that, nanocomposites has posistor effect. It was defined that, posistor effect is the result of intermolecular influence in the boundary of polimer-nanoparticles phase and the reason of electrotransfer charge in such systems is polymer layer tunneling between nanoparticles before percolation threshold and percolation theory after percolation threshold.

РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛООБРАЗОВАНИЯ $S^{++}Mn^{--}$ и $Se^{++}Mn^{--}$ В РЕШЕТКЕ Si

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

В работе приводится один из возможных путей создания наноразмерных структур на основе образования молекул ($S^{++}Mn^{--}$) и ($Se^{++}Mn^{--}$) между примесными атомами S, Se, Mn в решетке кремния. Установлены зависимости концентрации молекул ($S^{++}Mn^{--}$), ($Se^{++}Mn^{--}$) от концентрации примесных атомов.

В настоящее время разрабатывается технология, позволяющая управлять концентрацией, структурой и составом наноразмерных структур на основе молекул.

Проблема создания управляемых наноразмерных структур в объеме полупроводниковых материалов представляет большой научный и практический интерес с точки зрения целенаправленного управления фундаментальными параметрами материалов и создания на их основе новых электронных приборов.

Образование молекул примесных атомов – эволюционное начало наноразмерных кристаллов и кластеров примесных атомов в решетке [1]. Установление оптимальных термодинамических условий образования молекул примесных атомов позволит управлять их распределением, концентрацией и наконец на основе такого молекулообразования – наноразмерными объектами в кристалле с различной структурой и размерами в решетке.

Для исследования молекулообразования примесных атомов в кремнии выбраны марганец, сера и селен. Выбор этих примесей диктовался тем, что, во-первых, в кремнии они по отдельности выступают как доноры и создают по несколько донорных уровней [2, 3]. Поэтому донорно-акцепторные взаимодействия между этими примесными атомами отсутствуют. Во-вторых, технология легирования кремния этими примесными атомами достаточно хорошо отработана, и, в-третьих, кремний, легированный этими примесями, обладает уникальными свойствами [4, 6].

Легирование кремния примесными атомами Mn, S, Se, а также Mn-Se, Mn-S одновременно производилось из газовой фазы при одинаковом парциальном давлении этих примесей в интервале температур $T = 1050-1250$ °С в течение 10–25 часов. Разработанная многоэтапная диффузионная технология позволяет не только полностью исключить эрозию поверхности кремния, которая всегда имеет место при диффузии этих примесей, но и однородно легировать образцы достаточно больших размеров ($3 \times 1 \times 0,5 \text{ см}^3$).

При абсолютно одинаковых условиях в отдельных ампулах проводилась диффузия серы, марганца и селена, а также совместно марганца и серы, марганца и селена. Механическая и химическая обработки после диффузионного отжига, создание омического контакта, а также определение физических параметров во всех образцах проводились в абсолютно одинаковых условиях. При каждой температуре диффузии было использовано по пять образцов, чтобы обеспечить достоверность результатов исследования электрических параметров образцов кремния, легированного серой, марганцем, а также совместно марганца с серой (см. таблицу).

Установлено, что в кремнии, легированном по отдельности марганцем или серой, эти примеси действуют как доноры. Энергия ионизации энергетических уровней этих примесных атомов определена из фотопроводимости и эффекта Холла, что хорошо соответствует литературным данным. Однако, как видно из таблицы, в образцах, совместно легированных серой и марганцем $Si\langle B, Mn, S \rangle$, при всех исследуемых температурах диффузии концентрация электроактивных атомов и серы, и марганца стала значительно меньше, чем в образцах $Si\langle B, Mn \rangle$ и $Si\langle B, S \rangle$.

Интересный эффект наблюдается в образцах, легированных при $T = 1100$ °С. При этом независимо от длительности диффузии образцы $Si\langle B, Mn, S \rangle$ приобретают параметры, близкие к исходным (см. таблицу), то есть как будто в образцах отсутствуют примеси серы и марганца. Поэтому методом активационного анализа исследовалось содержание серы и марганца в образцах $Si\langle B, Mn \rangle$, $Si\langle B, S \rangle$, $Si\langle B, S, Mn \rangle$, легированных этими примесями при $T = 1100$ °С. Как показали результаты исследова-

дования, концентрация марганца и серы в образцах Si<B,S,Mn> почти в 1,5–2 раза больше, чем марганца в Si<B,Mn> и серы в Si<B,S>. Эта разница возрастает с увеличением длительности диффузии и давления паров диффузанта.

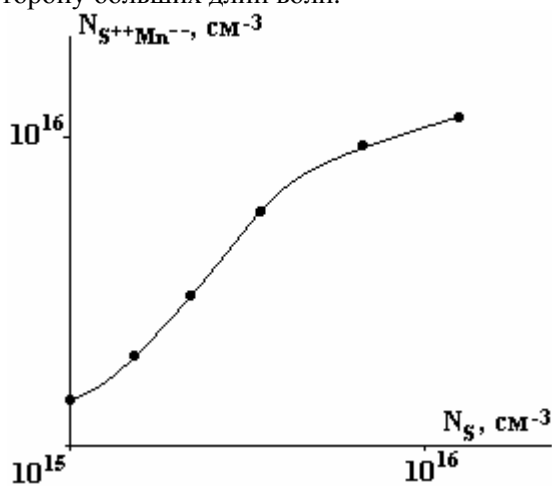
Результаты исследования электрических параметров образцов

Параметры образцов до диффузии		Температура диффузии $T, ^\circ\text{C}$	Параметры образцов после диффузии			Концентрация электроактивных атомов, см^{-3}	
Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости		Образцы	Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости	серы	марганец
10	P	1250	Si<B,S>	0,4÷0,5	n	$2,4 \cdot 10^{16}$	
10	P	1250	Si<B,Mn>	$(3 \div 4) \cdot 10^3$	n		$2,1 \cdot 10^{15}$
10	P	1250	Si<B,S, Mn>	18÷20	n	$2,2 \cdot 10^{15}$	
10	P	1200	Si<B,S>	1,5÷1,7	n	$6 \cdot 10^{15}$	
10	P	1200	Si<B,Mn>	$(1 \div 2) \cdot 10^3$	n		$2,1 \cdot 10^{15}$
10	P	1200	Si<B, Mn,S>	25÷30	n	$2 \cdot 10^{15}$	
10	P	1150	Si<B,S>	6,5÷7	n	$3,1 \cdot 10^{15}$	
10	P	1150	Si<B,Mn>	$(3 \div 4) \cdot 10^2$	n		$2 \cdot 10^{15}$
10	P	1150	Si<B, Mn,S>	$(4 \div 5) \cdot 10^4$	p	$1,7 \cdot 10^{15}$	
10	P	1100	Si<B,S>	$(5 \div 5,5) \cdot 10^2$	n	$2,03 \cdot 10^{15}$	
10	P	1100	Si<B,Mn>	$(7 \div 8) \cdot 10^3$	n		$2 \cdot 10^{15}$
10	P	1100	Si<B, Mn,S>	10÷11	p	$<10^{13}$	$<10^{13}$
10	P	1050	Si<B,S>	$(6 \div 7) \cdot 10^3$	p	$1,97 \cdot 10^{15}$	
10	P	1050	Si<B,Mn>	10^5	i		$2 \cdot 10^{15}$
10	P	1050	Si<B, Mn,S>	85÷90	p	$1,8 \cdot 10^{15}$	

Результаты исследования спектральной зависимости фотопроводимости оптического поглощения в Si<B,S,Mn> показали отсутствие какого-либо энергетического уровня серы и марганца в запрещенной зоне кремния, то есть все атомы серы и марганца в этих материалах находятся в электронейтральном состоянии. Такое поведение атомов серы и марганца можно объяснить образованием электронейтральных молекул ($S^{++}Mn^-$), $[S(s^2p^4)-2e=S^{++}(s^2p^2)$ и $Mn(d^5s^2)+2e=Mn^-(s^2p^2)]$ между этими примесными атомами.

Такие молекулы замещают два соседних узла в решетке кремния. При этом не нарушается ковалентно-тетраэдрическая связь в решетке – атомы серы и марганца не могут образовывать какие-либо энергетические уровни в запрещенной зоне кремния. В результате такого молекулообразования в решетке кремния появляется новая элементарная ячейка типа $(Si_2S^{++}Mn^-)$. Следует обратить внимание на тот факт, что концентрация электроактивных атомов серы в Si<B,S> и марганца в Si<B,Mn>, легированных при $T = 1250 ^\circ\text{C}$, составляет $N_s = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $N_{Mn} = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Эти значения определены на основе экспериментальных данных (см. таблицу) с учетом степени ионизации энергетических уровней данных примесей в кремнии. Поэтому можно предположить, что концентрация молекул $(S^{++}Mn^-)$ определяется концентрацией электроактивных атомов марганца в кремнии при данной температуре, которая составляет около 10% электроактивных атомов серы в кремнии. Тогда нетрудно убедиться,

что в образцах Si<B, S, Mn> остается концентрация электроактивных атомов серы, не участвующих в молекулообразовании, не меньше чем $N_s = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Однако, как видно из таблицы, она на порядок меньше и составляет всего $N \sim 2,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это означает, что в молекулообразовании участвуют $N_c = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ атомов серы (это и есть концентрация молекул). Естественно возникает вопрос, какая должна быть концентрация марганца. Можно предположить, что, во-первых – в молекулообразовании участвуют не только электроактивные, но и электронейтральные атомы марганца. Во-вторых – молекулообразование стимулирует увеличение растворимости марганца: чем больше атомов серы, тем больше атомов марганца. Подтверждением этого могут служить приведенные выше результаты исследования активационного анализа. На основе данных таблицы рассчитана концентрация молекул в зависимости от концентрации серы в кремнии (см. рисунок). Из этих данных следует очень важный вывод о том, что, управляя концентрацией серы в кремнии, можно управлять в широкой области концентрацией молекул, а также концентрацией и распределением наноструктур на их основе. При обычных условиях легирования управление концентрацией таких молекул ограничено из-за малой растворимости этих примесей в кремнии. Поэтому образование наноразмерных структур на основе данных молекул и их влияние на фундаментальные параметры кремния несущественны. Разработанный многоэтапный метод легирования кремния примесными атомами позволил существенно увеличить концентрацию введенных примесных атомов и соответственно концентрацию молекул и наноразмерных структур. Предварительные результаты исследования показали, что в образцах Si<B,S,Mn>, обогащенных молекулами ($S^{++}Mn^{-}$), наблюдаются anomalно большая фоточувствительность в области $h\nu = 0,45-0,7 \text{ эВ}$, а также существенное смещение края фундаментального поглощения в сторону больших длин волн.



Зависимость концентрации молекул ($S^{++}Mn^{-}$) от концентрации атомов серы

Исследование молекулообразования между примесными атомами Se и марганца в кремнии показало, что, действительно, в этом случае имеет место интенсивное молекулообразование $S^{++}Mn^{-}$. Определены эффективные термодинамические условия молекулообразования между атомами селена и марганца в Si. Установлены эффективные термодинамические условия молекулообразования между этими примесными атомами и зависимость концентрации молекул от температуры легирования данными примесями.

В настоящее время разрабатывается технология, позволяющая управлять концентрацией, структурой и составом наноразмерных структур на основе молекул ($S^{++}Mn^{-}$), ($Se^{++}Mn^{-}$). Ведутся исследования по изучению их влияния на фундаментальные параметры кремния, а также электрические

и фотоэлектрические свойства таких материалов, чтобы раскрыть функциональные возможности кремния с наноразмерными структурами на основе молекул примесных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мольвидский М.Г., Чадышев В.В. // ФТП. 1998. 32. № 5. С. 513–552.
2. Bakhadirخانov M.K., Askarov Sh.I., and Norkulov N. // N. phys. Stat. Sol. 1994, 142., p.339.
3. Таскин А.А., Тишковский Е.Г. // ФТП. 2002. 36. № 6. с.641.
4. Омеляновский М, Фистуль В.И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Metallургия, 1983. 192 с.
5. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Аюпов К.С. // ЖТФ. 2006. 76. № 9. С. 128–129.
6. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Самтаров А. // ФТП. 2005. 39. № 7. С. 823–825.

Поступила 06.03.07

Summary

In the work is adduced one of the possible ways of making of nano size structures on the basis of molecule formation of ($S^{++}Mn^{-}$) and ($Se^{++}Mn^{-}$) between impurity atoms S, Se, Mn in the lattice of silicon. It is stated dependencies of molecules concentration of ($S^{++}Mn^{-}$), ($Se^{++}Mn^{-}$) on concentration of impurity atoms.

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, АЗ-1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение

Во многих регионах Азербайджана загрязнение воды становится угрозой для здоровья населения и водной среды. Загрязненные стоки, содержащие бактерии и тяжелые металлы, попадают напрямую в водоемы и море или просачиваются в грунтовые воды, представляя огромный риск для здоровья людей. Поэтому решение этих проблем и обеспечение населения и производственной сферы чистой водой приобретает все более актуальное значение.

Электрообработка жидкостей может решать несколько задач, главной из которых является освобождение их от высокодисперсных включений. Такими жидкостями часто представлены и сточные воды полимерных промышленных предприятий.

При суспензионной полимеризации и сополимеризации стирола при применении стабилизаторов суспензии – поливиниловых спиртов (ПВС) – образуются сточные воды, представляющие собой седиментационно и агрегативно устойчивые коллоидные системы. По технологии очистки воды предварительно необходимо отделить от стирола частицы дисперсной фазы [1].

Вспенивающийся полистирол марок ПСБ, ПСВ-с – один из самых распространенных полистирольных пластиков, получаемых суспензионной полимеризацией с использованием ПВС в качестве стабилизатора. Основные показатели вод производства указанного полистирола, представляющие собой смесь маточных растворов и промывных вод, представлены в табл. 1.

ХПК (химическое потребление кислорода), мг О ₂ /л	- 14000
Оптическая плотность	- 100
рН	- 5
Остаток, мг/л:	
– плотный	- 4600
прокаленный	- 60
Содержание, мг/л:	
– ПВС	- 500
– стирола	- 20
Цвет	- молочно-белый

Из приведенных данных видно, что сточные воды значительно загрязнены органическими веществами – мономерами ПВС, а также полимером, находящимся в высокодисперсном коллоидном состоянии. Минеральными веществами воды загрязнены незначительно, о чем свидетельствуют низкие значения прокаленных остатков.

Известно, что растворы высокомолекулярных соединений и коллоидов, стабилизированных защитными соединениями, малочувствительны к прибавлению электролитов, поэтому наиболее приемлемым методом очистки стоков должна быть гетерокоагуляция.

Проведенные эксперименты по коагуляции коллоидного раствора (сточных вод, производства полистирола марки ПСВ-с) электролитами (кислотами и солями), нагреванием, вымораживанием, действием ультразвуковых колебаний, деструктивным окислением перекисью водорода и хлорной известью не дали положительных результатов.

Очистка стока коагуляцией серноокислым алюминием оказалась малоэффективным и дорогостоящим методом. При очистке их коагуляцией хлористым магнием возрастает расход коагулянта до

1,2–1,8 кг/м³ вод, что в 4–5 раз превышает расход хлористого магния для очистки разбавленных сточных вод, кроме того, эффективность очистки снижается. Все перечисленные методы требуют значительных расходов реагентов для очистки (700 MgCl₂ т/год или 160–200 поликоагулянта т/год). Последние являются дефицитными (MgCl₂) либо не выпускаются пока в промышленном масштабе.

Очистка названных сточных вод указанными способами повлечет за собой увеличение расхода реагентов. В связи с этим была предпринята разработка безреагентного метода очистки – адсорбционного в электрическом газовом разряде.

Адсорбционные процессы очистки воды широко используются в химической промышленности и других отраслях техники. Перспективность адсорбционного метода, потребности практики требуют изучения возможности дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления в ходе проведения технологических операций. Одно из таких средств управления – применение электрических разрядов.

Эффективность воздействия электрического разряда на адсорбционные процессы определяется его преимуществами: возможностью прямого вмешательства в протекание адсорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью [3–6].

В представленной работе применялся адсорбционный способ одновременной очистки сточных вод производства полистирола с использованием воздействия электрических разрядов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились с использованием клиноптилолита (цеолит – природные молекулярные сита), большие запасы которых находятся на территории Азербайджанской республики (Айдагское месторождение, расположенное в Таузском районе).

Последние исследования существенно расширили диапазон применения природного цеолита, открыв новые технические возможности этого минерала. Адсорбционные, ионообменные свойства природного цеолита, способность поглощать электрически заряженные частицы определяют широкий масштаб его использования в научных, технических и технологических целях [2].

Установлено, что электроразрядная активация природных цеолитов способствует более эффективному поглощению примесей из воды, цеолиты проявляют барьерную роль в отношении ряда веществ: нефти и нефтепродуктов, бензола, фенола и др.

Указанные свойства цеолитов, активированных электрическими разрядами, позволяют использовать их для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Эксперименты проводились с применением воздействий озона на сточные воды как отдельно, так и в комбинации с адсорбционными методами [7]. При всех опытах другие физические и технологические параметры, характеризующие процессы очистки, оставались строго идентичными, поэтому представлялась возможность сравнивать результаты различных способов очистки сточных вод.

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

Адсорбент предварительно подвергался термообработке с вакуумированием при $T = 400$ °С в течение пяти часов.

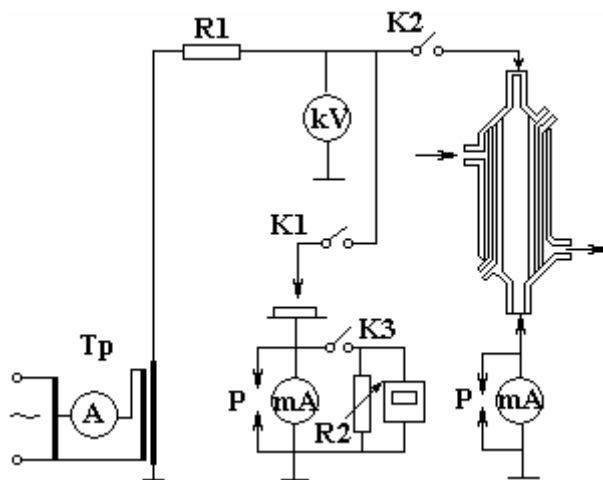


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема

Принципиальная электрическая схема обработки адсорбентов электрическим разрядом барьерного типа представлена на рис. 1.

Воздействие электрического разряда проводили в специальном стеклянном реакторе со встроенной электродной системой, образующей в межэлектродном промежутке конфигурацию слабонеоднородного электрического поля с диэлектрическими барьерами. Воздействие барьерным разрядом проводилось при переменном напряжении 15 кВ в разрядном токе 80 мкА, время обработки – 60 мин.

На рис. 2 представлена технологическая схема установки.

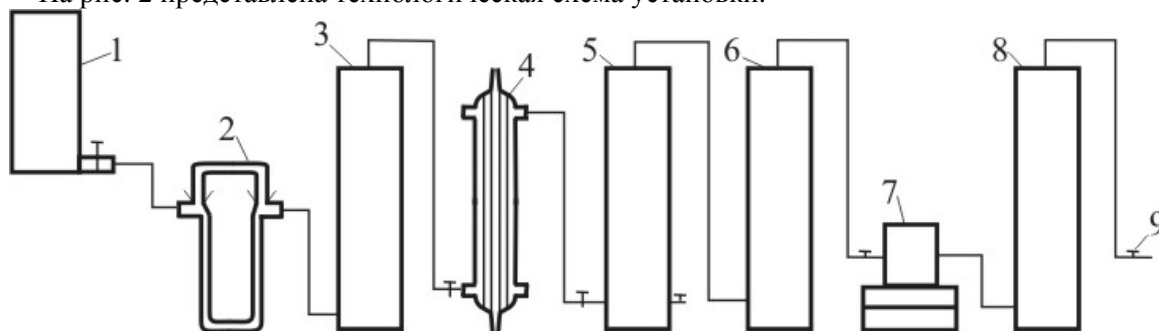


Рис. 2. Технологическая установка для очистки сточных вод полимерной промышленности. 1 – объем для воды, 2 – реометр, 3 – отстойник, 4 – озонатор, 5 – реактор, 6 – реактор, 7 – насос, 8 – отстойник, 9 – вентили

Природный цеолит, предварительно обработанный барьерным электрическим разрядом, загружался в реактор. В опытах использовались электрически необработанные и обработанные образцы природного цеолита. Сточные воды производства полистирола пропускались через озонатор и последовательно включенный цеолитовый фильтр с определенной постоянной скоростью. После очистки каждая проба воды, а также исходная (неочищенной воды) подвергались химическому анализу на содержание в них различных примесей.

Результаты анализа приведены в табл. 2.

Результаты анализа проб исходной воды и очищенной различными способами

Показатели	ВОДА		Обработанная озонном	Предварительная обработка O ₃ +клиноптилолит
	Исходная	Необработанная		
рН	5,1	4,5	4	3,5
ХБК мг O ₂ /л	14000	10700	9000	300
Оптическая – плотность, отн.ед.	100	80	60	0,25
Остаток, мг/л:				
– плотный	4600	3000	3000	338
– прокаленный	60	66	60	129
Содержание, мг/л:				
– взвешенных веществ	800	650	600	следы
– поливинилового спирта	500	300	200	70

Из таблицы видно, что количество вредных примесей в очищенной воде существенно уменьшилось по сравнению с исходной. Очищенную воду можно использовать в производственных и технических целях в цикле замкнутого водоснабжения.

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

Результаты и их обсуждение

Для решения задачи интенсификации сорбционных процессов с помощью электрических полей и разрядов необходимо изучение механизма изменений в природных адсорбентах, подвергшихся электрическим воздействиям.

Нами выдвинуто предположение, что причиной увеличения адсорбционной способности природных, пористых адсорбентов под влиянием электрического поля является образование заряженного состояния на его поверхности или в объеме.

Для выявления заряженного состояния в природных адсорбентах клиноптилолита был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющийся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [8].

Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (поляризацией, коронным разрядом, электронной бомбардировкой и т.д.), а затем его разряжают путем закорачивания на токорегистрирующий прибор, одновременно нагревая при постоянной скорости. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

Образцом в экспериментах служил природный пористый клиноптилолит марки $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде тонкооскольчатой стекловатой массы, в которую погружались реликтовые (кластогены) минералы. Основная масса – мелкозернистый стекловатый минерал, представленный регульчатými и серповидными формами.

Предварительно клиноптилолит измельчается в порошок, высушивается и используется в виде таблеток, цилиндра или сферы. Для получения гранул в виде таблеток, цилиндров в качестве связующего в увлажненный цеолитовый порошок добавляют глину, главным образом аморфный коалит. В некоторых случаях связующим служат и металлические порошки. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок природного клиноптилолита может прессоваться в таблетки, которые после прокалики обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Перед использованием проводилась термообработка клиноптилолита при $T = 350^\circ\text{C}$ с одновременным вакуумированием в течение пяти часов, и затем образцы подвергались обработке электрическим разрядом коронного или барьерного типа. Далее на поверхности таблетки клиноптилолита с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды $\varnothing 3$ мм, толщина напыленного слоя $\Delta = 4\text{--}5$ мкм. Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

Эксперимент ТСР проводили нагревом образца от комнатной температуры до 600°C с постоянной скоростью $2^\circ/\text{мин}$ с одновременной записью кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалась специальным электронным устройством.

На рис. 3 представлена установка для электризации образцов.

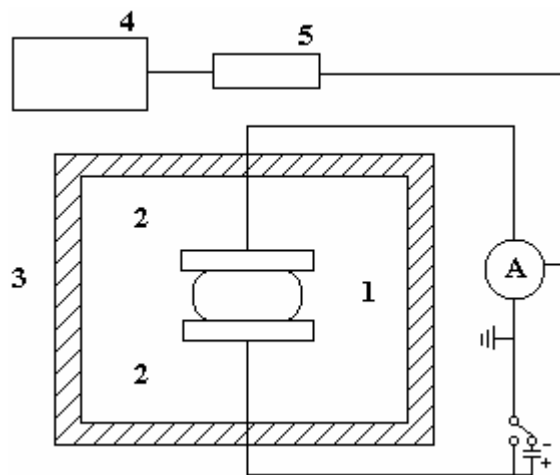


Рис.3. Установка для электризации образца. 1 – образец, 2 – электроды, 3 – термостат, 4 – регулятор температуры, 5 – двухкоординатный самописец

Перед каждым экспериментом образец закорачивался на время (5–10)с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

На рис. 4 изображена типичная кривая тока ТСР в функции времени для образцов клиноптилолита, обработанных коронным разрядом при переменном напряжении. Наличие пиков на кривой тока ТСР свидетельствует о высокотемпературных ($\sim 250, 300, 400, 500^\circ\text{C}$) релаксациях электрического заряда в образце. Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце.

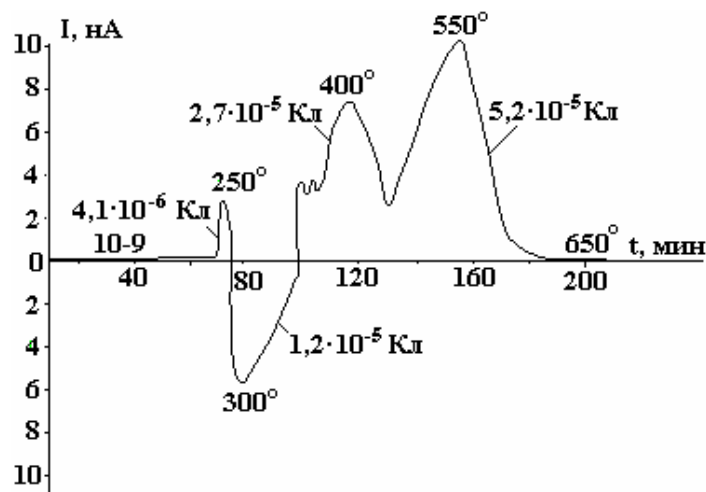


Рис.4. Зависимость тока термостимулированной релаксации клиноптилолита от длительности процесса

Таким образом, совокупность перечисленных факторов способствует повышению адсорбционной способности клиноптилолита.

Заключение

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный, пористый адсорбент – клиноптилолит типа $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению в нем заряженного состояния. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения клиноптилолита в различных технологических процессах.

Выявлены физические механизмы улучшения адсорбционной способности клиноптилолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Н.С., Иванов В.И. Охрана труда и техника безопасности // Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. № 5. М., 1968.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды // Адсорбент их получение, свойства и применение / Под ред. М.М.Дубинина, 1976.
3. Гашимов М.А., Курбанов К.Б., Гасанов М.А., Закиева И.Г. Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод // Изв. НАН Азербайджана сер. физ.- мат. и тех. наук. Физика и Астрономия. 2004. № 3. С. 81–83.
4. Халилов Э.Н., Багиров Р.А. Природные цеолиты, их свойства, производство и применение. Баку-Берлин, 2002. 347 с.
5. Гасанов М.А. Третичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом // Проблемы энергетики. Баку: Элм. 2004. № 3. С. 58–61.
6. Гашимов А.М., Алиев В.А., Курбанов К.Б., Гасанов М.А. Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод // Физика и химия обработки материалов. М., 2005. № 2. С. 86–87.
7. Гашимов М.А., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А. Физико-химический метод очистки сточных вод кожевенного производства с применением электрических воздействий // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 84–87.
8. Электреты / Под ред. М. Сеслера. 1983. С. 106–148.

Поступила 19.03.07

Summary

In article results of electrical discharge treatment of zeolites for clearing of polymers manufactures wastewater are presented. Processes of treated zeolites electrization are investigated. By the thermostimulated relaxations method it is revealed that accumulation of superficial and volumetric charge takes place in the zeolites. It is shown that electric discharge effect considerably increases the efficiency of adsorption clearing of wastewater.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ПРОЧНЫХ ГРУНТОВ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДА, ИНИЦИИРОВАННОГО ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

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

Разработка новых эффективных, экологически чистых и безопасных методов разрушения прочных грунтов на территории действующих предприятий, где применение взрывов взрывчатых веществ (ВВ) недопустимо, а механические методы использовать нецелесообразно, – задача чрезвычайно актуальная, особенно в условиях развивающихся рыночных отношений, когда требуется реконструкция устаревших объектов с целью увеличения их конкурентоспособности.

Цель работы – установить энергетические режимы инициированного электроразряда, обеспечивающие эффективное разрушение прочных грунтов.

Реальность в достижении поставленной цели подтверждается результатами ранее проведенных исследований [1–3], которыми установлена принципиальная возможность использования электроразряда для разрушения донных грунтов и наземных негабаритов.

Сущность электроразрядного способа разрушения заключается в использовании ударных волн и гидравлических давлений, генерируемых высоковольтным электрическим разрядом. Так же, как и при использовании ВВ [4], в разрушаемом объекте выполняются шпуровые отверстия, которые заполняются водой, а вместо ВВ устанавливается электродная система. При подаче высокого напряжения от установки, генерирующей импульс тока на электродную систему, происходит разряд в разрядном промежутке. Этот процесс сопровождается расширением канала разряда, возрастанием давления, которое может достигнуть 10^9 Па, и формированием ударной волны. Воздействуя на стенку шпура, они вызывают развитие в ней трещин и разрушение.

Электроразрядный способ обладает рядом преимуществ перед взрывом ВВ, а именно:

- возможностью регулирования энергии в процессе проведения разрушений грунта;
- отсутствием бризантности, что исключает разлет осколков;
- отсутствием выделения вредных веществ в процессе разрушения;
- обеспечением заданного, направленного откола.

Результаты исследований подтвердили, что электроразрядный способ является эффективным и безальтернативным методом разрушения прочных грунтов и удовлетворяет все требования техники безопасности, а также дает возможность при запасаемой энергии до 100 кДж на глубине залегания до 20 метров разрушать и рыхлить скальные грунты прочностью до 30 МПа с производительностью до 3 м³/ч при незначительных энергетических затратах. Подводные съемки подтвердили экологическую безопасность с точки зрения сохранения флоры и фауны.

Достижение производительности разрушения более прочных грунтов до 5–8 м³/ч возможно при условии повышения более чем в 3 раза запасаемой энергии электроразряда, а также при разработке эффективных схем силового нагружения, понижающих интегральную прочность грунтов до показателей, приемлемых для механической разработки.

Исследованиями [3] установлено, что за счет инициирования разряда экзотермическими композициями (ЭК), при соблюдении всех норм техники безопасности, можно увеличить в несколько раз энергию, выделяемую в канале разряда, а также уменьшить массогабаритные показатели электротехнических систем. Экзотермическими композициями служат водные растворы аммиачной селитры как окислителя и алюминиевого порошка как горючего.

При высоковольтном электроразрядном шпуровом разрушении, высоковольтном электроразрядном инициированном взрыве, шпуровом взрыве ВВ образуются зоны деформации грунта в виде концентрических сфер, размеры которых зависят от многих факторов, главными из которых являются

ся физико-механические свойства грунтов и мощность динамической нагрузки взрывов. При электроразряде на границе шпура с грунтом ударная волна сжимает последний, напряжение сжатия становится значительно выше прочности грунта, вследствие чего он сжимается, образуя камуфлетную полость, радиус которой значительно превышает радиус шпура. За камуфлетной зоной образуется зона трещинообразования.

В зависимости от мощности и длительности разрядов для описания напряженно-деформированного состояния грунта в ближней зоне используются различные модели. При мощном электроразряде (электровзрыве) используется модель распространения ударной волны, при менее мощном импульсном воздействии – модель цилиндрической упругой волны в бесконечном пространстве. Приближенную оценку связи величины зоны трещинообразования с энергией разряда можно получить методом энергетического анализа. Пусть в результате действия внутренних разрывных окружающих усилий в цилиндре образуется радиальная трещина (рис. 1), площадь трещин определим как

$$S_{тр} = R_{тр} h_{шп}, \quad (1)$$

где $S_{тр}$ – площадь трещин, м²; $R_{тр}$ – радиус зоны распространения трещин, м; $h_{шп}$ – глубина шпура (глубина рыхления), м.

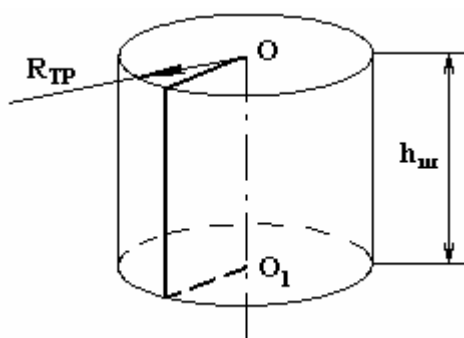


Рис. 1. Схема разрушения блока в виде радиальной трещины

Оценим необходимую энергию для такой трещины. Максимальное окружное усилие определим согласно закону Гука:

$$F_p = E_g \frac{\delta}{l_{mp}} S_{mp}, \quad (2)$$

где F_p – максимальное окружное усилие, кг/м²; E_g – модуль упругости грунта, кг/м³; δ – радиальная деформация цилиндра, м; $S_{тр}$ – площадь трещин, м²; $l_{тр}$ – длина трещин ($l_{mp} = R_{mp}$), м.

Используя (1), из (2) получаем

$$F_p = E_g \delta h_{шп}. \quad (3)$$

Среднее усилие определим как $F_p/2$. Тогда работа по образованию трещин (растяжению грунта) будет

$$A_p = \frac{1}{2} F_p \delta, \quad (4)$$

где A_p – работа по образованию трещин, Дж.

Деформацию δ найдем из выражения (3):

$$\delta = \frac{F_p}{E_g h_{шп}}. \quad (5)$$

Тогда работа по образованию трещин определится выражением

$$A_p = \frac{F_p^2}{2E_g h_{шп}}. \quad (6)$$

В свою очередь величина усилий F_p пропорциональна растягивающему напряжению σ_p и площади трещин S_{mp} , то есть

$$F_p = \sigma_p S_{mp}, \quad (7)$$

или
$$F_p = \sigma_p R_{тр} h_{штп}. \quad (8)$$

Тогда выражение для работы с учетом (8) примет вид

$$A_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_p}{E_g} \right) \sigma_p h_{штп} R_{тр}^2. \quad (9)$$

Согласно [5] для прочных донных грунтов $\sigma_p \sim$ от 10 до 20 МПа, $E_g =$ от 500 до 1000 МПа.

Следовательно, $\frac{\sigma_p}{E_g} \sim \frac{1}{500}$ и (9) примет вид:

$$A_p = \sigma_p h_{штп} R_{тр}^2 \cdot 10^{-3}. \quad (10)$$

С другой стороны, работа разрушения в виде образования трещины связана с энергией электровзрыва (W_B):

$$A_p = \eta W_B, \quad (11)$$

где η – относительная величина полезного использования энергии взрыва, по оценкам [3], составляет примерно половину от общей энергии, $\eta = 0,5$; W_B – энергия электровзрыва, кДж.

Приравнявая правые части выражений (10) и (11), получаем соотношение

$$W_B = \frac{\sigma_p h_{штп} R_{тр}^2}{\eta} \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

Если в результате взрыва образуется k трещин, то

$$W_B = \frac{k}{\eta} \cdot 10^{-3} \sigma_p h_{штп} R_{тр}^2. \quad (13)$$

Из (13) найдем радиус зоны рыхления с учетом радиуса образования трещин:

$$R_{тр} = \sqrt{\left(\frac{10^3 \cdot \eta}{k} \right) \cdot \frac{W_B}{\sigma_p h_{штп}}}. \quad (14)$$

Обычно для прочных пород количество трещин, перекрывающих зону трещинообразования, $k = 20$ [5]. Тогда выражение (14) примет вид

$$R_{тр} = \sqrt{B_3 \cdot \frac{W_B}{\sigma_p h_{штп}}}, \quad (15)$$

где B_3 – коэффициент энергоучета электровзрыва.

$$B_3 = \frac{10^3 \cdot \eta}{k}. \quad (16)$$

Коэффициент B_3 будет принимать значение 25.

Величина η при электровзрыве учитывает потери тепла на нагрев конструкции электродной системы и самого вещества в канале разряда.

Полученная зависимость (15) определяет величину радиусов трещинообразования донного грунта, то есть степень его разупрочнения для дальнейшей механической разработки.

Для оценки зон разрушения донного грунта учитывается предел прочности грунта на сжатие, и по аналогии с зависимостью (15) радиус зон разрушения можно определить из соотношения

$$R_p = \sqrt{B_3 \frac{W_B}{\sigma_{сж} h_{шп}}}, \quad (17)$$

где R_p – радиус зоны разрушения, м; $\sigma_{сж}$ – предел прочности грунта на сжатие, МПа.

Таблица 1. Расчетные значения объемов зон разрушения

10 г ПЭМ - 40				20 г ПЭМ - 40				30 г ПЭМ - 40			
W, кДж	V, м ³ /ч			W, кДж	V, м ³ /ч			W, кДж	V, м ³ /ч		
	30 МПа	40 МПа	60 МПа		30 МПа	40 МПа	60 МПа		30 МПа	40 МПа	60 МПа
82,50	0,84	0,64	0,44	152,5	1,56	1,2	0,8	222,5	2,28	1,72	1,16
95,00	0,96	0,72	0,48	165,0	1,68	1,28	0,84	235,0	2,44	1,8	1,2
107,50	1,12	0,84	0,56	177,5	1,84	1,4	0,92	247,5	2,6	1,96	1,38
120,00	1,28	0,96	0,64	190,0	1,96	1,52	1,0	260,0	2,72	2,0	1,32
132,50	1,38	1,04	0,68	202,5	2,12	1,56	1,04	272,5	2,88	2,12	1,44
145,00	1,52	1,16	0,76	215,0	2,28	1,68	1,12	285,0	3,0	2,2	1,48
157,50	1,64	1,2	0,8	227,5	2,32	1,76	1,2	297,5	3,08	2,36	1,52
170,00	1,76	1,32	0,92	240,0	2,48	1,88	1,28	310,0	3,28	2,44	1,6

Поскольку электровзрыв характеризуется как взрыв уменьшенного выброса, то есть отношение радиуса зоны разрушения меньше глубины шпура (глубины разрушения), объем зоны разрушения можно в приближенной форме оценить по формуле

$$V = \pi R_p^2 h_{шп}, \quad (18)$$

где V – объем разрушения от каждого разряда, м³; $h_{шп}$ – глубина шпура для электровзрывов уменьшенного выброса равна 0,6 м.

В табл. 1 приведены расчетные значения объемов разрушений одноэлектродной системой в зависимости от суммарной энергии электроразряда, изменяющейся от 12,5 до 100 кДж, и энерговыделяющих композиций (ЭК) массой 10; 20; 30 г.

Используя расчетные формулы (15) и (17), устанавливаются зоны разрушения и зоны трещинообразования. Для сплошного рыхления дна с последующей механической разработкой устанавливаются расстояния между шпурами: шаг $L_{ш} = R_p + R_{тр}$ и интервал $L_{и} = 0,86(R_p + R_{тр})$. Схема размещения шпуров основана на перекрытии зон трещинообразования от разряда к разряду с целью критического завершения образовавшихся в грунте трещин. В табл. 2 приведены расчетные значения шага и интервала, а на рис. 2 показана схема силового нагружения электровзрыва на донные грунты при проведении электроразрядного рыхления.

Таблица 2. Расстояния между шпурами при рыхлении прочных грунтов

Энергия, кДж	Прочность грунта на сжатие									
	$\sigma = 20$ МПа		$\sigma = 30$ МПа		$\sigma = 40$ МПа		$\sigma = 60$ МПа		$\sigma = 80$ МПа	
	$L_{ш}$	$L_{и}$	$L_{ш}$	$L_{и}$	$L_{ш}$	$L_{и}$	$L_{ш}$	$L_{и}$	$L_{ш}$	$L_{и}$
82	1,43	1,23	1,21	1,04	0,99	0,85	0,83	0,71	0,72	0,61
120	1,76	1,51	1,43	1,23	1,21	1,04	0,99	0,85	0,87	0,75
170	2,07	1,78	1,68	1,45	1,46	1,26	1,24	1,07	1,03	0,89
200	2,2	1,89	1,87	1,61	1,54	1,32	1,32	1,14	1,1	0,95
250	2,53	2,18	2,09	1,8	1,76	1,51	1,43	1,23	1,21	1,04
300	2,65	2,27	2,2	1,89	1,87	1,61	1,54	1,32	1,32	1,14
350	2,97	2,55	2,42	2,08	2,09	1,8	1,76	1,51	1,43	1,23
400	3,19	2,74	2,64	2,27	2,2	1,89	1,87	1,61	1,54	1,32
450	3,52	2,74	2,86	2,46	2,53	2,18	2,09	1,8	1,76	1,51

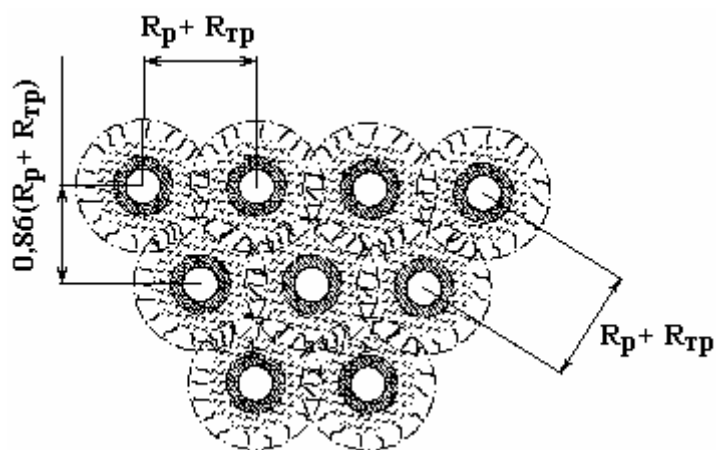


Рис. 2. Схема расположения шпуров для процесса рыхления.
 R_p – радиус разрушения; R_{Tp} – радиус трещинообразования

Для определения общего объема затрат времени на процесс рыхления грунта необходимо учитывать весь цикл подготовительных работ, то есть время бурения шпура, технологические операции укладки и снятия электрода.

Время бурения шпура зависит от прочности донного грунта, диаметра шпура, типа и мощности перфоратора. В табл. 3 представлена циклограмма работы технологического комплекса для грунтов различной прочности.

Таблица 3. Циклограмма работы технологического комплекса

Прочность грунта, МПа	Технологические операции	Время технологической операции, мин												Кол-во циклов в час
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22		
20	Бурение, подъем перфоратора	■	■	■										10
	Поворот фермы				■									
	Постановка электрода и разряд					■								
40	Бурение, подъем перфоратора	■	■	■	■									4,5
	Поворот фермы					■								
	Постановка электрода и разряд						■							
60	Бурение, подъем перфоратора	■	■	■	■	■								4
	Поворот фермы						■							
	Постановка электрода и разряд							■						
80	Бурение, подъем перфоратора	■	■	■	■	■	■							3
	Поворот фермы								■					
	Постановка электрода и разряд									■				
100	Бурение, подъем перфоратора	■	■	■	■	■	■	■	■	■				2,5
	Поворот фермы										■			
	Постановка электрода и разряд											■		

В зависимости от продолжительности цикла в табл. 4 представлен расчет производительности процесса одноэлектродной системы для грунтов различной прочности и энергии разрушения. В процессе проведения работ по разрушению донных грунтов установлено, что объем рыхления от одновременной работы двух электродов в 1,2 раза выше, чем при двух электродах, работающих по очереди. На этом основании в табл. 5 приведены расчетные зависимости производительности процесса двухэлектродной системы для грунтов различной прочности от энергии, выделяемой в шпуре при одновременной работе двух электродов.

Таблица 4. Зависимость производительности электроразрядного рыхления от прочности грунта и энергии

Энергия W, кДж	20 МПа		30 МПа		40 МПа		60 МПа		80 МПа		100 МПа	
	R, м	V, м ³ /ч	R, м	V, м ³ /ч	R, м	V, м ³ /ч	R, м	V, м ³ /ч	R, м	V, м ³ /ч	R, м	V, м ³ /ч
82,5	0,65	0,8	0,55	0,56	0,45	0,4	0,37	0,24	0,33	0,20	0,3	0,16
120,0	0,8	1,2	0,65	0,8	0,55	0,56	0,45	0,4	0,38	0,28	0,35	0,24
170,0	0,94	1,68	0,77	1,12	0,65	0,8	0,504	0,48	0,47	0,4	0,42	0,32
200,0	1,0	1,88	0,85	1,36	0,7	0,92	0,6	0,68	0,5	0,48	0,45	0,4
250,0	1,15	2,48	0,95	1,72	0,8	1,2	0,65	0,8	0,55	0,56	0,5	0,48
300,0	1,2	2,72	1,0	1,88	0,85	1,36	0,7	0,92	0,6	0,68	0,55	0,56
350,0	1,35	3,44	1,1	2,16	0,95	1,72	0,8	1,2	0,65	0,8	0,6	0,68
400,0	1,45	3,96	1,2	2,72	1,0	1,88	0,85	1,44	0,72	0,96	1,15	0,82
500,0	1,6	4,84	1,3	3,2	1,15	2,48	0,95	1,72	0,8	1,2	0,7	0,92

Таблица 5. Зависимость производительности электроразрядного рыхления от прочности грунта и энергии для двухэлектродной системы

Энергия W, кДж	Производительность, м ³ /ч					
	20МПа	30МПа	40МПа	60МПа	80МПа	100 МПа
82,5	1,9	1,3	1	0,6	0,5	0,4
120	2,9	1,9	1,3	1	0,7	0,6
170	4	2,7	1,9	1,2	1	0,8
200	4,5	3,3	2,2	1,6	1,2	1
250	5,9	4,1	2,9	1,9	1,3	1,2
300	6,5	4,5	3,3	2,2	1,6	1,3
350	8,2	5,2	4,1	2,9	2	1,6
400	9,5	6,5	4,5	3,5	2,3	2
500	11,6	7,7	6	4,1	2,9	2,2

Таким образом, электроразряд в комплексе с ЭК обеспечивает требуемую производительность разрушения прочных грунтов – от 5 до 8 м³/ч, что позволяет ему конкурировать со взрывом ВВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ризун А.Р., Голень Ю.В., Яцюк С.А. Электроразрядное разрушение донных грунтов // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 70–72.
2. Ризун А.Р., Голень Ю.В., Муштатный Г.П. Экспериментальные исследования электроразрядного разрушения высокопрочных донных грунтов // Электронная обработка материалов. 2006. № 2. С. 20–22.
3. Вовченко А.И., Посохов А.А. Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах. Киев: Наукова думка, 1992. 168 с.
4. Вовк А.А., Черный Г.И., Кравец В.Г. Действие взрыва в грунтах. Киев: Наукова думка, 1974. 207 с.
5. Кушнарев Д.М., Беликов М.П. Взрывные работы в гидромелиоративном и сельском строительстве. М.: Издательство литературы по строительству, 1972. 223 с.

Поступила 21.03.07

Summary

Technological modes are developed and power expenses are established, circuits of power influence, efficiency destruction by the electric category strong ground is established. Destruction by the electric category answers the entire requirement of the safety precautions and norm of efficiency in conditions of reconstruction of working sea and river ports and other constructions.

ИНФОРМАЦИЯ

LASER TECHNOLOGY AT NEW STAGE OF DEVELOPMENT.

Third International conference

« Laser technologies in welding and materials processing, LTWMP-2007»

Conference was organized by the Paton Welding Institute (PWI) of the National Academy of Science of Ukraine and by the Laser Technology Research Institute (LTRI) of the National Technical University of Ukraine "KPI" and was held in Katsively town, Crimea, Black Sea coast, Ukraine on 29 May – 2 June 2007 (Chairmen – Prof. Borys Paton and Prof. Volodymyr Kovalenko).

At the 1st similar conference held in May 2003 the decision to arrange such conferences once per every 2 years was accepted. And thus again in 2005 the experts from 19 countries in the field of laser technology have presented the results of their last researches. For the third time now in 2007 the papers of authors from 18 different countries had been presented ((Ukraine, Russia, Belarus, Germany, Poland, PRC, France, Belgium, Slovenia, Iran, Turkey and others). It is nice that in spite of global overheating and hence terribly hot summer all around the world and especially in Ukraine we didn't lose many participants.

Conference started with short concert of violin orchestra of the State Crimean Engineering and Pedagogical University (rector – Prof. Fevzi Yakubov) headed by Zarema Alieva, the honored actress of Crimea. After that the welcome greetings to the participants from the Conference Co-Chairmen Prof. Borys Paton and Prof. Volodymyr Kovalenko had been pronounced.

The lasers have dynamically come practically to all spheres of human activity in last years. More than 350 various applications of lasers are known now. Use of lasers for processing materials in various industries is especially effective. The customer's interest to these technologies especially has increased for the last decades because of development of new generations of lasers with increased efficiency: solid-state, powerful CO₂, excimer, metal vapor, compact diode, fiber optics etc.

Alongside with established topics this time the accent was made on rapidly developing new laser applications like those for medical and biological instrumentation, micro and nanoprocessing, sheet metal components shaping, etc.

Thanks to the latest global political and economic developments the enormous arm race has decreased drastically. So nowadays the civil applications of the newest scientific results has increased to great extent. And this is especially true for laser applications. The world is witnessing the wide spreading of lasers in medicine for the last few decades. The dynamic development and manufacturing of the large variety of lasers has greatly influenced that process. So the scientists are paying the great debt to mankind: after centuries of shortening the human beings life by creating new types of sophisticated weaponry the numerous researchers are taking the great efforts now to save the life of people and to prolong the human life expectancy. Thus the applications in medicine and related fields are occupying now the second position after industrial laser applications.

To this and to other last achievements in the field of laser technology in medicine the first program plenary report "Laser technology in medicine and medical instrumentation manufacturing" by Prof. V. Kovalenko LTRI of the NTUU, Ukraine) was devoted.

The large interest of the participants has caused the plenary paper by Prof. V. Golubev and colleagues (Institute of Laser and Information Technologies of RAS, Russia) "Deep penetration of high power CW CO₂ laser beam into liquid" and series of other papers devoted as usually to the deep study of different mechanisms of high power laser beam interaction with materials.

The report of Dr. E. Kreutz (Fraunhofer Institut fuer Lasertechnik, Aachen, Germany) "Diagnosis and Modeling of Nonlinear Dynamics in Laser Cutting, Welding and Drilling" has demonstrated the whole range of opportunities to improve the quality and to increase the productivity at laser material processing. Another paper of the same author has caused the profound interest by proposing the reliable means of worn off turbine blades remanufacturing using laser technology.

Prof. Turichin (State Technical University of St.-Petersburg, Russia) devoted the paper of his group to the study of Peculiarity of Phase transformation Kinetics and Control of Material Microstructure Formation at Laser Hybrid Welding and to theoretical investigation of molten pool behavior at high speed deep penetration welding.

At the joint paper of experts from NTUU "KPI" and the Institute of Superhard Materials of NASU, Ukraine Prof. L. Golovko has described the new technology of laser sintering of tool composites containing diamonds. This topic had been developed further in poster papers of the experts participated in the project.

Slovenian researchers from Ljubljana University Prof. Govekar and Dr. R. Rozman were talking on modeling of plasma shielding phenomena and on progress in laser droplet formation and welding which was quite a new topic for laser community.

Large group of German researchers has brought their results at the conference. Thus U. Hoesslbarth (TRUMPF laser und Systemtechnik GmbH, Ditingen, Germany) described the application of laser systems, manufactured by this well known producer, in automotive manufacturing. B.Boese with colleagues (Laser Zentrum Hannover, Hannover Germany) presented results on hot cracks formation at welding of high alloy steels with pulsed laser beam. A. Florian (Bayerisches Laserzentrum gGmbH, Erlangen) was talking on "Laser based welding and Brazing in automotive production", M. Grden (BIAS-Bremen Institut fuer Angewandte Strahltechnik, Germany) presented the Paper "Fast Simulation of Thermal Bending Using Thermal and Mechanical Boundary Conditions.

In total the three plenary sessions were carried out.

The further work of a conference was held in form of oral sessions discussing different problems of welding, modeling, synthesis of three-dimensional objects, heat treatment, coating, equipment, other advanced processes (7 sessions). The special session was allocated to poster papers (27 in total).

Among session papers great attention was paid to various numerical methods of research, processes modeling, analysis of the physical phenomena at interaction of laser radiation with material. Thus the experts of the Bremen institute of beam technologies (Germany) and of LTRI (Ukraine) have presented the theoretical results of study of opportunities of use of laser radiation for programmed shaping of a sheet material. The analysis of existing models of the aerodynamic phenomena at gas-laser cutting of metals was presented in paper R. Zhuk and colleagues from LTRI (Ukraine).The researchers from PWI (Ukraine) Dr. I. Krivtsun and colleagues have considered the physical phenomena of interaction of laser radiation with materials at hybrid laser-plasma processing.

The hybrid laser processes are at the center of attention of many experts from the various countries. They allow essentially to raise the efficiency of laser processing, to improve its quality. The analysis of basic researches in the field of hybrid laser welding is made in the report of the Bremen experts (Germany), St. Petersburg Technical University(Russia) of PWI (Ukraine), of Laser Centre (Belgium) and others.

The tribology aspects of surfaces treated with laser radiation had been described in the paper of Dr. Pokhmurska and colleagues from University of Technology, Chemnitz, Germany and Karpenko Physico-Mechanical Institute NAS, Ukraine "Wear and Corrosion Properties of SiC Reinforced Surface Layers in Magnesium and Aluminium Alloys Obtained by Laser Melt Injection".

A number of reports was devoted to urgent problems of laser sintering of powder materials at realization of processes of synthesis 3D products (LTRI, Ukraine), (Concern of powder metallurgy, Minsk, Belarus) and others.

One of the report had been devoted to the problems of implementation of the results of fundamental and applied research into practice. This topic had been discussed in the presentation of experts from United Kingdom P. Curley (Imprimatur Capital Ltd., London, UK) and A. Petrivsky (Central and Eastern Europe Imprimatur Capital LTD., Kiev, Ukraine). Representatives of the company demonstrated the ways of financial support of advanced research which may be beneficial both for researchers and sponsors of the project.

The final report of the conference presented by V. Kolpakov (LTRI, Ukraine) concerned the opportunities for the efficiency increase of the sophisticated laser industrial systems by developing the corresponding WEB-network of available technologies and equipment in different regions and countries. The basic principles of work of the virtual enterprise using as industrial base the laser industrial equipment of various organizations for performance of the orders on laser processing with application of modern information systems and the Internet were shown. Except of the main principles it was disclosed as well that at this stage of development the work became already the international project integrating the efforts of experts from Ukraine, Slovenia, Lithuania and Hungary (collaborating in the framework of the bilateral research agreements between Ukraine and mentioned countries).

The conference has shown, that laser technology still remains the most dynamically developing area of science and engineering stably raising efficiency of existing processes of laser processing and constantly disclosing the new applications of lasers in different spheres. Among others the positive factor was the presence of young generation of researchers in laser technology sphere. Nevertheless the efforts has to be activated to attract more students, postgraduates, young researchers both from universities and industry.

The special role has to be marked of Dr. A. Zelnichenko and his team from the Organizing Committee who made the event quite successful and pleasant.

Friendly, hospitable and creative atmosphere of the conference promoted development of useful discussions, establishment of business contacts. The participants of the conference from different countries marking unconditional success of a conference, expressed wishes to take part in the next Forth International conference LTWMP-09 in 2009. Thus it became the traditional conference on laser technology in the post-soviet countries.

To conference opening the collection of papers abstracts and Program (in English) had been published. The complete conference Proceedings will be issued also in English at the end of November - beginning of December, 2007.

Prof. Volodymyr S. Kovalenko
Co-Chairman of the International Conference LTWMP-2007,
Director of LTRI, NTUU "KPI"
kovinvst@sovamua.com; kovinvst@ntu-kpi.kiev.ua