

Н.В. Новиков, Р.А. Гурвич

К ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТИВНОЙ МОЩНОСТИ ПРИ АЛМАЗНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ КАТОДАМИ

*Институт сверхтвердых материалов НАНУ,
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина*

Общеизвестно, что в так называемых комбинированных процессах обработки металлов и сплавов совмещенное воздействие на обрабатываемую поверхность нескольких способов ее микро-разрушения облегчает съем, притом с эффектом по производительности выше аддитивного.

При изучении одного из таких процессов – алмазно-электролитической обработки (АЭО) твердых сплавов облегчение съема обычно связывают непосредственно или косвенно с изменением эффективной мощности ($N_{эф}$, кВт).

Анализ причин изменения $N_{эф}$ при АЭО твердых сплавов показывает, что укрупнено их можно разделить на две группы – режимно-технологического и физико-химического характера.

Первая группа причин связана с влиянием на $N_{эф}$ притупления алмазных зерен в процессе обработки трения связки алмазосодержащего слоя об обрабатываемую поверхность при засаливании алмазосодержащего слоя круга, изменения реальной силы прижима инструмента под действием распорного усилия, регенерации в процессе обработки режущей способности алмазно-абразивного круга, влияния усилия прижима и скорости вращения инструмента, многих других параметров и факторов процесса обработки.

Вторая группа связана с процессами электролитического растворения сплава, включая пассивационные явления, коррозией металлов под напряжением с адсорбционно-прочностным эффектом, коррозионным растрескиванием и коррозионной усталостью, другими эффектами [1, 2].

Так как причины, относящиеся к первой группе, освещены в технической литературе достаточно полно, в частности в [1], а относящиеся ко второй – значительно уже и меньше, то в настоящей статье основное внимание нами уделено некоторым причинам и особенностям, относящихся ко второй группе – физико-химического характера.

Рассмотрение этого вопроса выполнено путем анализа взаимосвязи эффективной мощности, напряжения на электродах и плотности технологического тока при алмазно-электролитической обработке поликристаллическими катодами (АЭОПК) твердых сплавов группы ВК в содовом (Na_2CO_3 – 100 г/л) электролите, а также алмазной обработке поликристаллическими катодами с СОЖ (АОПК), без СОЖ (АОПК_{б/с}) и без СОЖ, но с напряжением на электродах (АОПК_{б/с(U)}).

АЭОПК отличается от других разновидностей АЭО тем, что используемые при ней инструменты–катоды оснащаются крупными (не менее нескольких квадратных миллиметров в сечении) поликристаллическими элементами (ПЭ), имеющими гладкие (без острых вершин и граней) рабочие поверхности. В процессе обработки ПЭ, выступающие из корпуса катода на величину, равную высоте межэлектродного зазора, абразивный съем сплава практически не производят, а лишь зачищают обрабатываемую поверхность от образующихся на ней продуктов электрохимических реакций и осуществляют абразивную активацию обрабатываемой поверхности, ее депассивацию. Кроме того, регламентируя высоту межэлектродного зазора, они выполняют одновременно роль износостойких “электроизоляционных прокладок” между катодной и обрабатываемой поверхностями и, будучи прижаты к сплаву, усиливают механические напряжения в его поверхностном слое, интенсифицируя тем самым коррозию металлов под напряжением.

Таким образом, в отличие от других разновидностей АЭО при АЭОПК обеспечивается возможность реализации условий для изучения особенностей процесса съема сплава в условиях сомещения коррозии металлов под напряжением, абразивной депассивации (АД) и электролитического растворения, притом практически без совмещения с абразивным микрорезанием. Последнее обстоятельство облегчает в этом случае возможность изучения процесса алмазно-электролитического съема сплава и его особенностей, в том числе особенностей изменения $N_{эф}$.

Эксперименты проводили в соответствии с принципиальной схемой, приведенной на рис.1, трубчатым поликристаллическим катодом (ПК) с наружным и внутренним диаметрами соответственно 30,5 и 21 мм. В его торцевой части закреплены два поликристаллических элемента (ПЭ) диаметром 4,75 мм из износостойкого нетокопроводящего сверхтвердого материала – эльбора-РМ, которые выступают из корпуса на 0,35 мм, регламентируя тем самым равнозначную высоту межэлектродного зазора. Рабочие поверхности ПЭ шлифованы перпендикулярно оси вращения катода.

Обрабатываемыми образцами служили втулки из твердых сплавов группы ВК, толщина стенки и диаметр которых одинаковые по размерам с ПК.

В процессе обработки вращающийся ПК (см. рис.1), через который прокачивается электролит, упруго прижимается к обрабатываемой поверхности твердого сплава. Катод и образец подключаются к источнику технологического (постоянного) тока с регулируемым напряжением на выходе. Изменения во времени величины напряжения на электродах U , в плотности тока i , A/cm^2 , эффективной мощности фиксируются в процессе обработки с помощью записывающих измерительных приборов типа Н 390, Н 340 и Н 346 соответственно.

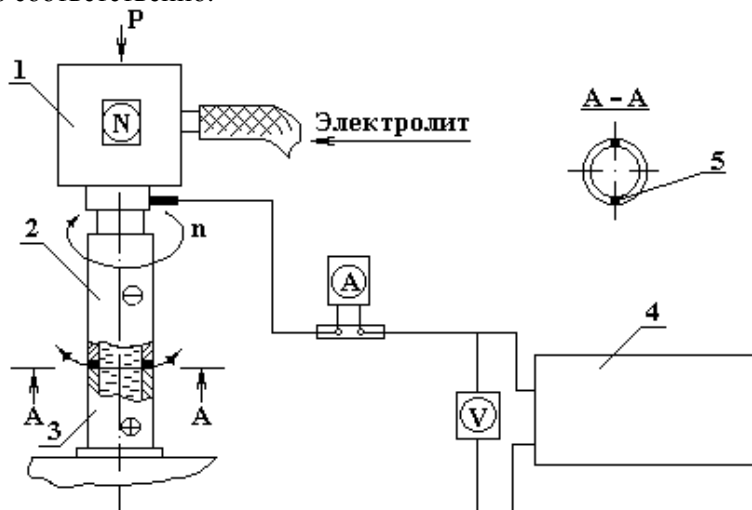


Рис. 1. Принципиальная схема обработки при экспериментальном изучении процесса АЭОПК: 1 – шпиндельная головка, 2 – поликристаллический катод, 3 – обрабатываемый образец, 4 – источник технологического тока, 5 – поликристаллические элементы

С учетом изложенного ранее нами была сделана попытка проанализировать выявленные аномальные особенности взаимосвязи $N_{эф}$, i и U при АЭОПК [3].

Было подтверждено, что в случае напряжения на электродах 3 – 5 (7) В имеет место “схватывание” поликристаллов катода со сплавом, приводящее к повышению эффективной мощности и сопровождающееся своеобразным “скрежетом”, “визжанием”, вибрациями системы СПИД. Предложено считать, что “эффект схватывания” связан с прямым переходом в ионное состояние компонентов сплава без влияния образующейся на его поверхности демпфирующей прослойки из продуктов анодного растворения, а также отнести этот эффект к изменению физико-механических свойств поверхностного обрабатываемого слоя сплава. Показано, что при изменении величины напряжения на электродах возможен “реверс” значения коэффициента $K_{эф} = N_{эфАЭОПК}/N_{эфАОПК}$ – переход его значений от целых чисел к дробным (см. далее). Приведено толкование указанных особенностей АЭОПК.

Другими исследователями вопрос о взаимосвязи $N_{эф}$, U и i при АЭО рассматривался косвенно.

В [4] на основании экспериментов по определению микротвердости металлических образцов в условиях измерения ее с использованием токо- и нетокопроводящих сред, в том числе на воздухе, при варьировании значений величины напряжения на электродах сделаны выводы о том, что “электрическое зарядение поверхности при отсутствии тока повышает поверхностную микротвердость металла, а ток снижает ее. Изменение поверхностной микротвердости металлов наблюдается только в

момент действия электрического тока и рабочей среды. После снятия любого из этих факторов микротвердость восстанавливалась до исходной”.

В другой работе авторов [5] указывается, “что с ростом плотности тока при неизменной глубине царапания величины нормальной P_n и тангенциальной P_t , составляющих усилия микрорезания, уменьшаются. Темп их снижения различен для различных по природе и свойствам материалов”.

Изменение твердости поверхностного слоя металлов должно влиять на усилие микрорезания в процессе обработки и, следовательно, на величину $N_{эф}$.

Желательно отметить, что параллельно с указанными исследованиями и независимо от них анализ причин облегченного съема твердого сплава при совмещенном воздействии на него абразивного микрорезания и электролитического растворения в ИСМ НАНУ проводился с позиций коррозионного растрескивания и коррозионной усталости сплава. Были проведены широкие исследования процессов алмазного, алмазно-электролитического, ультразвукового алмазного и ультразвукового алмазно-электролитического царапания твердых сплавов с привлечением методов электронной микроскопии и металлографии. На основании полученных результатов предложено считать, что облегченный съем твердого сплава при АЭО по сравнению с алмазной обработкой является следствием потери прочности поверхностным слоем сплава как результат образования в нем коррозионных субмикротрещин, проявляющихся при упругой подаче инструмента в увеличении глубины абразивного микрорезания (рис. 2). Возникновение таких субмикротрещин связано с выходом дислокаций на обрабатываемую поверхность под действием высоких контактных напряжений в местах взаимодействия алмазного зерна со сплавом и возникновением в них ямок травления, переходящих в образующиеся коррозионные субмикротрещины (рис. 3) [6].

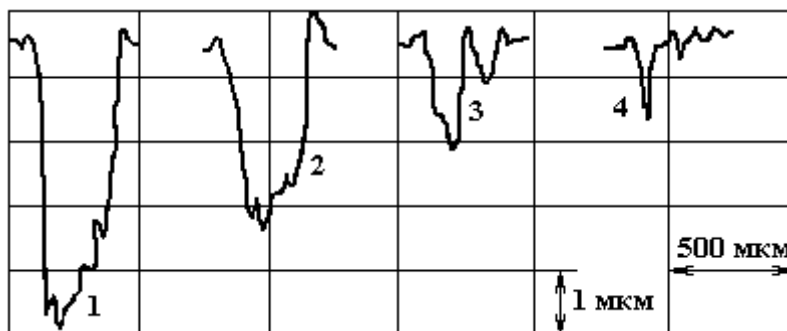


Рис. 2. Сравнительная глубина борозд в сплаве ВК15 при его царапании: ультразвуковом алмазно-электролитическом (1), ультразвуковом алмазном (2), алмазно-электролитическом (3), алмазном (4). Конический алмазный “резец” с раздробленной вершиной, $\alpha = 120^\circ$; $P = 10 \text{ Н}$, $v = 0,01 \text{ м/с}$, $U = 7 \text{ В}$, $A = 4 \text{ мкм}$, $f = 40 \text{ кГц}$

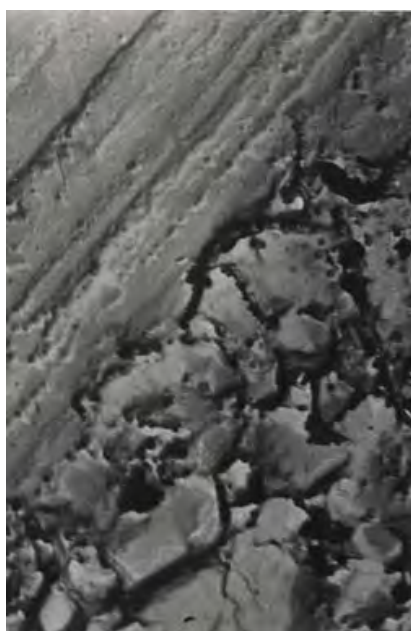


Рис. 3. Коррозионные субмикротрещины на поверхности борозды, образовавшиеся при алмазно-электролитическом царапании твердого сплава (ВК15). $P = 10 \text{ Н}$, $v = 0,5 \text{ м/с}$, $U = 4 \text{ В}$; нитритно-нитратный электролит

С проблемой изменения эффективной мощности косвенно может быть связан также вопрос о коэффициенте трения (рассчитывали как отношение тангенциальной силы к нормальной) связок различных типов алмазно-абразивных кругов при контактировании их с поверхностью стальных и твердосплавных образцов [7]. Автором, со ссылкой на [8], указывается, что в этом случае “токовую нагрузку можно рассматривать как дополнительный входной фактор фрикционной системы наряду с механической нагрузкой, скоростью, температурой, промежуточной средой и др., приводящей к изменению ее внутренних факторов (шероховатости, свойств пленок, тепловыделения в зоне трения, структуры и механических свойств приповерхностного слоя и др., что в свою очередь отражается на фрикционных характеристиках... Увеличение

токовой нагрузки приводит к уменьшению коэффициента трения”... “Рост коэффициента трения с повышением напряжения на электродах предлагается объяснять возникновением и функционированием анодных пленок”. Отмечается также изменение коэффициента трения с изменением потенциала в диапазоне 2 – 6 В.

Не подвергая анализу приведенные другими авторами экспериментальные данные, мы сочли целесообразным с целью дополнения и расширения представлений об особенностях процесса АЭОПК, прямо или косвенно связанных с $N_{эф}$, привести полученные нами дополнительные экспериментальные данные, не всегда совпадающие с опубликованными.

Эксперименты проводили при различной скорости абразивной депассивации (АД) обрабатываемой поверхности и большом (100 – 150 Н) усилии прижима к ней ПК. Напряжение на электродах изменяли через 1 В при регулировании его в диапазонах 3 – 15 В – прямой ход вольт–амперной характеристики (ВАХ) и 15 – 3 В – обратный ее ход. При фиксировании значений U , i и $N_{эф}$ на записывающих приборах продолжительность обработки для каждого съема показаний составляла 15 с. Обрабатывались твердые сплавы группы ВК, использовался водный раствор соды (Na_2CO_3 – 100 г/л). Инструменту сообщалось вращение со скоростью $n = 2000$ и 4500 об/мин.

В результате проведенных экспериментов подтверждено, что в диапазоне значений напряжения $U = 3 – 7$ (8) В (верхний предел мигрирует в положительную сторону с ростом n) при прямом и обратном ходах ВАХ имеет место аномальное изменение эффективной мощности ($N_{эф.аном}$, кВт) (рис. 4).

Аномальное повышение (скачок) $N_{эф}$ при АЭОПК сопровождается своеобразными “визжанием”, скрежетом или тархтением, продолжающимися в большинстве случаев несколько секунд (ориентировочно до 5) и связанными, как указывалось выше, с “эффектом схватывания” поликристаллов и твердого сплава. “Визжание” свойственно также переходу от АЭОПК к АОПК в области изменения $N_{эф.аном}$.

Наибольшие значения $N_{эф.аном}$ наблюдаются при $U = 3$ (4) В. Дальнейшее повышение U приводит к плавному снижению $N_{эф}$ и при $U = 6 – 8$ В она достигает номинальных значений ($N_{эф.ном}$, кВт), то есть наиболее близких к N_{xx} и мало изменяющихся с увеличением U , i .

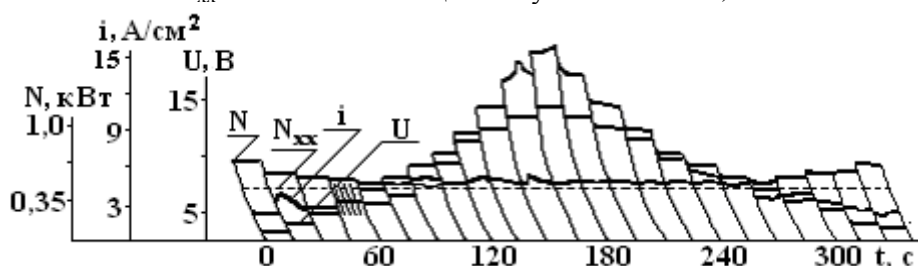


Рис. 4. Осциллограммы изменения мощности электропривода ПК и плотности технологического тока в зависимости от величины напряжения на электродах (U) при АЭОПК твердого сплава (ВК8). $P = 135$ Н, $n = 2000$ об/мин, содовый электролит (Na_2CO_3 – 100 г/л)

Постепенное снижение $N_{эф.аном}$ до минимального значения происходит в активной области ВАХ, в которой процессы с образованием на обрабатываемой поверхности пассивирующей пленки, естественно, отсутствуют.

После снижения $N_{эф}$ до ее номинальных значений при изменении U , преимущественно в диапазоне 6 – 8 В наблюдается реверс в величине $K_{эф}$. Такой реверс происходит в большинстве случаев при $U = 6 – 7$ В, но может иметь место и при других значениях U , например 3 В ($K_{эф}$ в этом случае равнялся 1,3).

$N_{эф.ном}$ находится в диапазоне напряжения $U = 6$ (7) – 15 В, то есть в транспассивной области ВАХ. Повышение напряжения в этой ее области вызывает незначительный рост $N_{эф}$ (см. рис. 4).

Как следует из данных рис. 4, изменение $N_{эф}$ и рост электролитической составляющей плотности технологического тока с повышением U происходят почти всегда независимо друг от друга, хотя в некоторых случаях снижение $N_{эф}$ и i на участке пассивации ($U = 6 – 7$ В) совпадало, что свидетельствовало о влиянии пассивации на снижение $N_{эф}$ и реверс $K_{эф}$.

Иногда “визжание” и скачок $N_{эф}$ кратковременно (1 – 2 с) неожиданно могут возникать в транспассивной области ВАХ (см. рис. 4, $U = 14$ В). В этом случае скачок $N_{эф}$ сопровождается синфазно соответствующим скачком плотности технологического тока. Одинаковый характер одновременного изменения $N_{эф}$ и i при $U = const$ (резко повышаются или вяло снижаются) связан в таких слу-

чаях по-видимому с “механохимическим изменением коррозионного тока” [9]. С учетом этого можно предположить, что при АЭОПК технологический ток должен включать не только ионную (электролитическую), электронную (“короткозамкнутую”, если в ПК используются токопроводящие ПЭ), но и в некоторых случаях коррозионную составляющие.

Чтобы рассмотреть особенности контактирования поликристаллов ПК и сплава, проведены сравнительные эксперименты при различной последовательности таких вариантов осуществления процесса обработки: а) АОПК_{б/с}; б) АОПК_{б/с(U)}; в) АЭОПК; г) АОПК (с СОЖ).

Обработка осуществлялась при двух характерных значениях напряжения на электродах, связанных с проявлением в наибольшей мере аномальных изменений $N_{эф}$: $U = 3$ В, при котором $K_{эф} > 1$, а удельный съем ($V_{уд}$, мм³/А·мин) максимальный или близкий к нему, и $U = 13$ В, при котором $K_{эф} < 1$, а удельный съем и выход по току сплава наименьшие [10].

При переходе от АЭОПК к АОПК путем отключения в процессе обработки источника технологического тока (усилие прижима инструмента и обороты его вращения не изменяют), $N_{эфАОПК}$ в зависимости от величины напряжения на электродах может уменьшаться, увеличиваться или оставаться постоянной, но не падает каскадно до $N_{эф.ном}$ (рис. 5, 6). Так как в диапазоне аномального изменения $N_{эф}$ для заданной величины U в большинстве случаев $N_{эфАОПК}$ близка к $N_{эфАЭОПК}$ (см. рис. 6), то можно принять, что влияние потенциала на обрабатываемый сплав имеет “остаточную направленность действия”. В отличие от [4], в проводившихся экспериментах такая особенность связана, по-видимому, с большой (≈ 100 Н) силой прижима ПК к обрабатываемой поверхности.

В случае АОПК_{б/с} значения $N_{эф.б/с}$ в области активного растворения ВАХ, когда наблюдается аномальность изменения $N_{эф}$, практически совпадают или близки к ее значениям при АЭОПК (см. рис. 6). Это также подтверждает остаточное действие разности потенциалов на электродах, связанное с изменяющимися механическими свойствами сплава под ее влиянием.

Подача напряжения на электроды при отсутствии технологического тока (АОПК_{б/с(U)}) усиливает сопротивляемость сплава механическому воздействию на него ПЭ инструмента, так как переход от АОПК_{б/с} к АОПК_{б/с(U)} всегда сопровождается увеличением $N_{эф}$ (рис. 7).

В области транспассивного растворения ВАХ электролитическое растворение сплава под действием технологического тока приводит к снижению прочности обрабатываемого поверхностного слоя, что выражается в соответствующем снижении $N_{эф}$ при переходе от АОПК_{б/с(U)} к АЭОПК (см. рис. 7, б). Наоборот в области активного растворения ВАХ преобладающим является повышение сопротивляемости сплава воздействию на него поликристаллов ПК.

Для случая $U = 3$ В подача напряжения на электроды в отсутствие анодного растворения сплава (вариант б) вызывает небольшое повышение $N_{эф}$ и кратковременный скрежет, а при последующем переходе к АЭОПК (вариант в) она $N_{эф}$ дополнительно увеличивается (см. рис. 7, а) с усилением скрежета.

При $U = 13$ В визжание отсутствует, а $N_{эфАЭОПК}$, как указывалось выше (см. рис. 6), не только ниже $N_{эфАОПК}$, но и АОПК_{б/с(U)}, плавно снижаясь в течение 2 – 3 с на переходе от АОПК_{б/с(U)} к АЭОПК (см. рис. 7, б).

Приведенные сведения подтверждают данные [4] о влиянии потенциала на механические свойства поверхностного слоя металлических материалов, и указывают, в дополнение к ним, на его “остаточное действие” в случае больших усилий прижима ПК к сплаву.

Анализ особенностей взаимосвязи $N_{эф}$ и i в различных областях ВАХ позволяет сделать ряд заключений прикладного плана применительно к осуществлению процесса АЭОПК твердых сплавов.



Рис. 5. Плотность технологического тока (i) и осциллограммы изменения мощности электропривода ПК при АЭОПК и АОПК с различной величиной напряжения на электродах (U). Сплав ВК8, содовый ($Na_2CO_3 - 100$ г/л) электролит, $n = 2000$ об/мин, $P = 135$ Н

В области активного растворения ВАХ, несмотря на возможность повышения i напряжением, вести обработку нерационально из-за аномально повышенной в этом случае $N_{эф}$, связанной с эффек-

том схватывания поликристаллов ПК и сплава. Схватывание вызывает “визжание”, скрежет, вредные вибрации системы СПИД, приводит к неоправданному усилению износа поликристаллических элементов инструмента-катода и затратам электроэнергии на вращение инструмента.

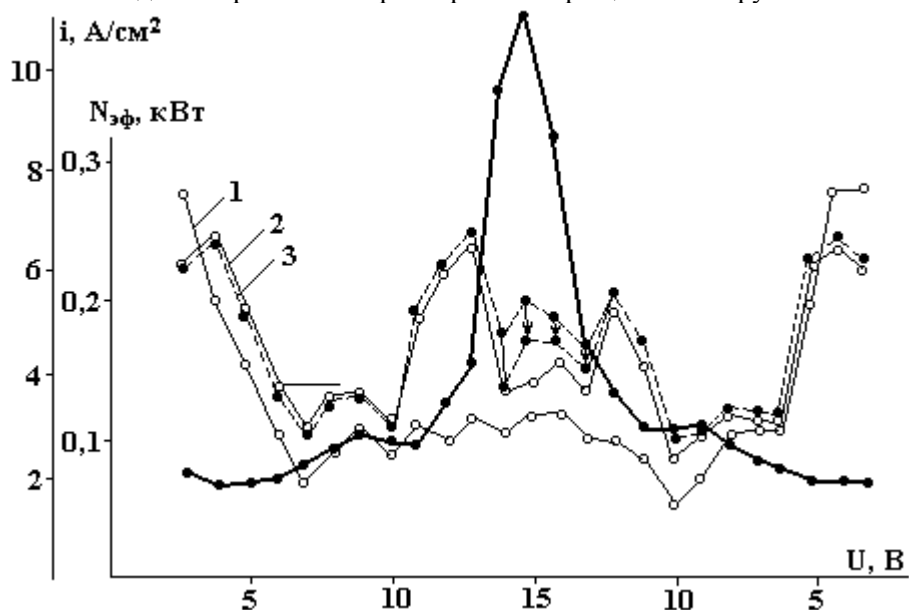


Рис. 6. Зависимости изменения мощности электропривода ПК от напряжения на электродах при АЭОПК(1), АОПК(2) и АОПК_{б/с}(3). Сплав ВК8, $n = 2000$ об/мин, содовый ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 100$ г/л) электролит. (Пунктирными стрелками указаны затухающие значения $N_{эф, АОПКб/с}$ при данном значении U)

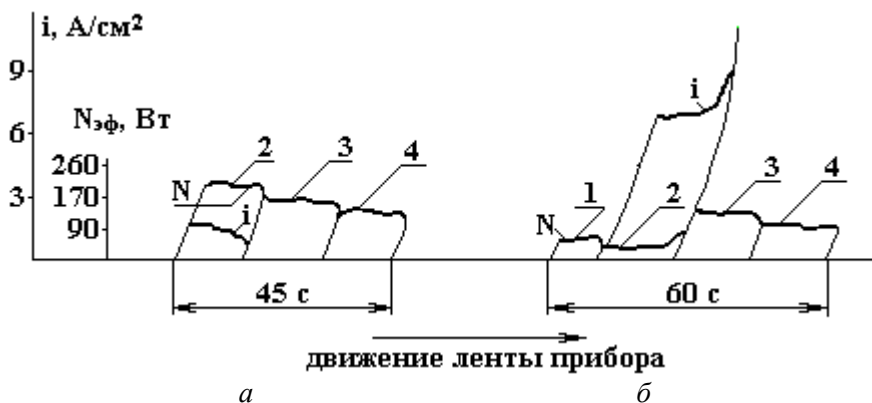


Рис. 7. Осциллограммы изменения эффективной мощности при 1–АОПК, 2–АЭОПК, 3–АОПК_{б/с(υ)}, 4–АОПК_{б/с} с напряжением на электродах 3В(а) и 13В(б). Сплав ВК8, $P = 135$ Н, $n = 2000$ об/мин, содовый ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 100$ г/л) электролит

В пассивной области ВАХ при несвоевременной АД (ориентировочно $n = 2000$ об/мин) $N_{эф.аном} = N_{эф.ном}$, а i снижается, что отражается на скорости съема сплава (v , мм/мин). Несмотря на то, что в этом случае $V_{уд}$ является наибольшим [10], вести обработку из-за низких значений I и v в пассивной области ВАХ неоправданно; Для $U_{пасс}$, являющегося в большинстве случаев началом реверса $N_{эф}$ характерно $K_{эф} = 1$.

При больших оборотах ПК ($n = 4000 - 6000$ об/мин), позволяющих продолжить линейность ВАХ в ее транспассивной области благодаря своевременности АД, особого эффекта в повышении i и v , несмотря на переход процесса в номинальный режим $N_{эф}$, получить не удастся также из-за относительно низких их значений.

При несвоевременности АД и переходе процесса обработки в транспассивную область (диапазон напряжения от $U_{пасс}$ до $U = 12$ В), и даже несмотря на возможность обработки при $N_{эф.ном}$, повысить i более $i_{пор}$ [10] невозможно. Поэтому вести обработку в данном диапазоне ВАХ также неоправданно.

Основным рабочим диапазоном U следует считать $U = 12 - 15$ В, при котором происходит резкое повышение $i = f(U)$, а $N_{эф}$ близка к $N_{эф.ном}$. Для оборотов ПК во всем изучаемом диапазоне их депассивирующего действия ($n = 2000 - 6000$ об/мин при $N_{эф.ном}$) наибольшие значения i и v характерны для $U = 15$ В и в случае различных оборотов ПК мало различаются между собой по величине. Поэтому при выборе рационального значения U для АЭОПК следует ориентироваться на целесообразность обработки при $U = 15$ В (не является предельным), а не стремиться к повышению i и v путем увеличения n .

Выводы

При постоянстве задаваемых значений главных механических параметров процесса АЭОПК усилия прижима и оборотов инструмента – величина напряжения на электродах влияет на величину эффективной мощности, притом как в случае принудительной подачи технологической жидкости в зазор между ними, так и при отсутствии ее. Мера влияния напряжения на $N_{эф}$ в этом случае связана с областями ВАХ.

В области активного растворения ВАХ (> 3 В) имеет место аномальное повышение $N_{эф}$, плавно снижающееся с ростом напряжения на электродах до его порогового значения.

В транспассивной области ВАХ ($U = 3 - 6(7)$ В) несмотря на большой рост i с повышением напряжения на электродах, эффективная мощность изменяется мало, оставаясь близкой к $N_{эф.ном}$.

Аномальное изменение $N_{эф}$ связано с изменением механических свойств сплава, выражается в схватывании его с поверхностью ПЭ–катода.

При высоких усилиях прижима ПК (ориентировочно $P > 30$ Н) подача напряжения на электроды имеет “остаточную направленность действия”.

Технологический ток при АЭОПК, кроме ионной и электронной, может иметь “коррозионную” составляющую.

Для напряжения $U \approx 13$ В характерно при наименьшем удельном съеме сплава большое дробное значение $K_{эф}$.

Наибольшие плотность технологического тока и скорость съема сплава при номинальной эффективной мощности, но наименьших удельном съеме и выходе по току в диапазоне напряжений на электродах $U = 3 - 15$ В соответствуют $U = 15$ В (для использованных в эксперименте обработки сплава ВК8 в содовом (Na_2CO_3 , 100 г/л) растворе). Удельный съем сплава и выход по току в этом случае наименьшие.

Стремление к высоким оборотам ($n_{ПК} > 2000$ об/мин) и высоким усилиям прижима ПК для условий проводившихся экспериментов ($P \geq 30$ Н) следует считать неоправданным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурвич Р.А. Алмазно-электролитическое сверление отверстий в твердых сплавах. Киев, 1977.
2. Романов В.В. Коррозионное растрескивание металлов. М., 1960.
3. Новиков Н.В., Гурвич Р.А. Об эффективной мощности и удельном съеме твердого сплава при его алмазно-электролитической обработке поликристаллическими катодами // Электронная обработка материалов. 1988. № 1–2. С. 17–22.
4. Каданер Л.И., Котляр А.М., Головки А.Д. О влиянии электрического потенциала, рабочей среды и анодного процесса на некоторые характеристики абразивного разрушения металла // Электронная обработка материалов. 1972. № 2. С. 12–16.
5. Котляр А.М., Щербак М.В. Экспериментальное исследование процесса электрохимического абразивного шлифования металлов // Электронная обработка материалов. 1974. № 4. С. 29–33.
6. Гурвич Р.А., Костенецкая Г.Д. Особенности абразивного съема твердого сплава при алмазно-электролитическом сверлении // Электронная обработка материалов. 1974. № 1. С. 67–78.
7. Лавриненко В.И. Электрошлифование инструментальных материалов. Киев, 1993.
8. Кончиц В.В., Мешков В.В., Мышкин Н.К. Триботехника электрических контактов. Минск, 1986.
9. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М., 1974.
10. Новиков Н.В., Гурвич Р.А. Формирование внутренних поверхностей в изделиях из твердых сплавов электролитическим растворением с применением инструментов из сверхтвердых материалов. Киев, 1998.

Поступила 14.05.03

Summary

Information is given on peculiarities of abnormal changes of the effective power in electrolytic diamond machining of cemented carbides with polycrystalline cathodes (EDMPC) having smooth working surfaces. The dependence of N_{ef} on the voltage across the electrodes and the “residual action” of voltage on the cemented carbides are shown. The abnormal variation of N_{ef} is inadequate to that of the process current density with increasing voltage across the electrodes. “Original” experimental data on the interrelation between U , i and N_{ef} for different combinations of the variants of machining are given as oscillograms. Analysis of the interrelation between the process parameters in the main ranges of the I–V characteristic suggests that the EDMPS of cemented carbides should be carried out at $U = 15$ V.

А.И. Дикусар

МИРОВОЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ И МОЛДАВСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ШКОЛА. НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ*

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

Молдавская электрохимическая школа сформировалась во второй половине XX века и ее развитие связано с именами таких известных электрохимиков, как А.И. Шлыгин (первый заведующий кафедрой физической химии Кишиневского университета), Я.И. Турьян (кафедра физхимии Кишиневского университета), академики АН МССР Ю.С. Ляликов (электроаналитическая химия) и Ю.Н. Петров (прикладная электрохимия и электрохимические технологии).

Электрохимические исследования в Молдове развивались по многим направлениям, среди которых электроаналитическая химия, электрохимия комплексных соединений, гальванотехника и обработка поверхности, коррозия, электрохимическая размерная обработка и микрообработка, электрофлотация, электрохимические процессы в слабопроводящих жидкостях, электрохимические датчики информации и др.

Эти исследования проводились в Кишиневском (впоследствии Молдавском) государственном университете, Институте химии АН МССР, Институте прикладной физики АН РМ, Кишиневском политехническом институте (позднее Техническом университете Молдовы), Кишиневском сельскохозяйственном институте (впоследствии Аграрном университете). Большую роль в объединении усилий исследователей-электрохимиков различного профиля сыграл международный научный и производственно-технический журнал “Электронная обработка материалов”, издаваемый Институтом прикладной физики АН РМ и переводимый в США под названием „Surface Engineering and Applied Electrochemistry”.

В работе [1] предпринята попытка осуществления наукометрического анализа мировых информационных потоков в области электрохимии по данным SCI (“Индекса научных ссылок”) JCR (указателя цитируемости журналов) за 1999 – 2002 годы. Полученные результаты распределения вклада исследователей различных стран в мировой информационный процесс в области электрохимии могут служить основой анализа места исследователей Молдовы в этом процессе, а также динамики показателей этого вклада.

В [1, 2] показано, что данные SCI и JCR являются надежным индикатором уровня развития исследований в данной стране, регионе и т.д.

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

Результаты, представленные в табл. 1, показывают место Молдовы в мировом информационном процессе в области электрохимии за 1999 – 2002 годы. Среднее значение за этот период $0,14 \pm 0,07\%$ (доля от общего количества статей в журналах, анализируемых JCR по разделу “Электрохимия”) в несколько раз выше, чем средний показатель Молдовы по всем наукам (0,024% за 1994 год [3]). Однако при этом следует учесть существенное снижение показателей во времени и низкий уровень публикаций в трех ведущих электрохимических журналах (J. Electrochemical. Society, J. Electroanalytical. Chemistry, Electrochimica Acta).

Таблица 1. Сводная таблица распределения информационных потоков в области электрохимии за 1999 – 2002 гг.

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

*По 3-м ведущим журналам

В табл. 2 представлены показатели относительного (на душу населения) вклада электрохимиков разных стран. Приведено среднее значение за 1999 и 2002 годы. Если показатель КНР (коэффициент научного развития) больше 1, то вклад исследователей данной страны можно рассматри-

вать как вклад высокого уровня [4]. При $0,1 < \text{КНР} < 1$ – среднего, а при $\text{КНР} < 0,1$ – низкого. Из данных табл. 2 видно, что по вкладу в области электрохимии исследователи Молдовы входят в число исследователей ~ 40 стран, имеющих вклад высокого уровня. Этот показатель ($2,0 \pm 1,0$) приблизительно на порядок выше аналогичного показателя для Молдовы по всем наукам ($0,22$) [4].

Исследования в области электрохимии уровня, который соответствует уровню журналов, анализируемых SCI, проводятся в различных научных учреждениях Республики, из которых ведущую роль играют Технический университет Молдовы и Институт прикладной физики АН РМ (табл. 3).

Таблица 2. Сводная таблица распределения информационных потоков в области электрохимии за 1999 – 2002 гг. (относительный (на душу населения) вклад)

| № п/п | Страна | КНР | № п/п | Страна | КНР |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------|-----------------|
| Высокий уровень | | | Средний уровень | | |
| 1 | Сингапур | $13,4 \pm 4,1$ | 41 | Чили | $0,90 \pm 0,30$ |
| 2 | Израиль | $10,4 \pm 0,6$ | 42 | Украина | $0,63 \pm 0,17$ |
| 3 | Швеция | $8,7 \pm 0,3$ | 43 | Бразилия | $0,60 \pm 0,10$ |
| 4 | Швейцария | $8,7 \pm 1,5$ | 44 | Армения | $0,58 \pm 0,25$ |
| 5 | Финляндия | $8,7 \pm 1,5$ | 45 | Латвия | $0,50 \pm 0,20$ |
| 6 | Япония | $8,6 \pm 0,1$ | 46 | Уругвай | $0,50 \pm 0,20$ |
| 7 | Литва | $8,6 \pm 2,5$ | 47 | Румыния | $0,37 \pm 0,07$ |
| 8 | Франция | $7,6 \pm 1,8$ | 48 | Тунис | $0,35 \pm 0,04$ |
| 9 | Южная Корея | $6,8 \pm 1,7$ | 49 | Мексика | $0,29 \pm 0,12$ |
| 10 | Эстония | $6,6 \pm 1,4$ | 50 | Иран | $0,27 \pm 0,18$ |
| 28 | Россия | $2,7 \pm 0,3$ | 54 | Китай | $0,20 \pm 0,03$ |
| 35 | Молдова | $2,0 \pm 1,0$ | 58 | Индия | $0,13 \pm 0,01$ |
| 38 | Беларусь | $1,3 \pm 0,4$ | 60 | ЮАР | $0,11 \pm 0,07$ |

Таблица 3. Вклад различных учреждений Молдовы (1999 и 2002 гг.)

| | Наименование учреждения | Доля от общего вклада, % |
|-------|---|--------------------------|
| 1 | Технический университет Молдовы | 50 |
| 2 | Институт прикладной физики АН РМ | 40 |
| 3 – 5 | Молдавский Госуниверситет, Институт химии АН РМ, Приднестровский Госуниверситет | ~ 10 |

В табл. 4 представлены журналы, анализируемые JCR, в которых опубликованы работы молдавских электрохимиков в 1999 и 2002 годы. Приблизительно 90% опубликовано в таких журналах как, “Sensors and Actuators B: Chemical” и “Электрохимия” (“Russian Journal of Electrochemistry”).

Таблица 4. Журналы, анализируемые JCR в области электрохимии, в которых опубликованы работы исследователей Молдовы (1999 и 2002 гг.)

| № п/п | Название журнала | Доля от общего числа работ, % |
|-------|--|-------------------------------|
| 1 | Sensors and Actuators B: Chemical | 50 |
| 2 | Электрохимия (Russian Journal of Electrochemistry) | 40 |
| 3 – 4 | Electrochimica Acta, Electrochemistry and Solid State Letters | 10 |

Анализ публикаций в этих журналах показывает, что ~ 70% работ – это самостоятельные работы, то есть работы, выполненные только электрохимиками Молдовы и ~ 30% выполнено в рамках международного сотрудничества. Видно, что показатели близки к оптимальным, поскольку с одной

стороны свидетельствуют об участии молдавских исследователей в международном разделении труда, а с другой – показывают, что существующий кадровый потенциал и экспериментальное оборудование позволяют вести исследования на уровне, обеспечивающем участие в мировом информационном процессе. Очевидно, что исследования в таких направлениях, как современные сенсоры и датчики информации, электрохимическая микро- и нанообработка, электрохимические технологии в электронной промышленности и другие, характерные для современного уровня развития электрохимии, с успехом проводятся и в Молдове наряду с традиционными направлениями электрохимической науки.

Очевидно также, что публикации об этих исследованиях не ограничиваются только журналами, анализируемыми SCI и JCR, а осуществляются многими другими, среди которых важную для электрохимиков Молдовы роль играет журнал “Электронная обработка материалов”. К сожалению, негативные показатели динамики электрохимических исследований в Молдове не позволяют с оптимизмом смотреть в будущее.

Тем не менее, можно констатировать, что к концу XX века и в начале XXI молдавская электрохимическая школа заняла достойное место в мировом информационном процессе и несмотря на все трудности современного периода, продолжает развиваться.

Автор выражает благодарность В.И. Петренко, О.О. Редкозубовой и С.П. Ющенко за сотрудничество при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Петренко В.И. Электроника и электрохимия. Взаимное влияние и развитие. Наукометрический анализ // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 11–21.
2. Налимов В.В., Мульченко З.М. Наукометрия. М., 1969.
3. Gibbs W.W. Lost Science in the Third World // Scientific American. 1995. № 8. P. 76.
4. Дикусар А.И. Взаимное влияние процессов социально-экономического и научного развития общества // Науковедение. 1999. № 2. С. 51 – 74.

Поступила 02.06.03

Summary

We demonstrated a contribution made by Moldavian scientist to electrochemistry and determined on the basis of results of sciencemetric analysis of paper published in journals, which has been analyzed by SCI in section “Electrochemistry” for 1999 and 2002. The role of different scientific institutions and investigation groups is shown. The data on contribution dynamics and information channels (journals), on which the contribution is realized, are given.

Н.И. Цынцару

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА ИЗ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

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

Термокинетические явления – специфическая особенность процессов, протекающих при значительном удалении от термодинамического равновесия (при высоких плотностях тока и перенапряжениях электродной реакции) [1]. Одна из основных особенностей термокинетических эффектов – рост поверхностной температуры в сравнении с объемной, что может приводить к значительным изменениям скоростей электрохимических реакций.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию поверхностного выделения тепла при хромировании из стандартного электролита в широкой области плотностей тока и его влияния на выход по току хрома и скорость хромирования.

Так, в работе [2] было показано, что при электроосаждении хрома из стандартного электролита в области высоких плотностей тока термокинетические явления могут играть существенную роль. Ранее в [3] отмечалось, что при использовании высоких плотностей тока хромирования наблюдаются температурные изменения, однако количественных измерений не проводилось. В [4] приводится обзор работ, посвященных процессу хромирования при высоких плотностях тока. Показано, что высокоскоростное хромирование возможно при использовании интенсивного перемешивания или потока электролита. Очевидно, что одной из причин перехода к искусственной конвекции является необходимость устранения возможных температурных перепадов.

Для электроосаждения хрома из стандартного электролита характерна возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, что приводит к низкой рассеивающей и кроющей способностям хромирования [5]. Специфической особенностью процесса хромирования из Cr(VI) является также снижение выхода по току электроосажденного хрома при увеличении объемной температуры [6]. Очевидно, что эффекты роста поверхностной температуры в сравнении с объемной должны при высокоскоростном хромировании привести к изменению как скоростей процесса, так и их распределения по электродной поверхности.

Таким образом, изучение термокинетических явлений (поверхностного выделения тепла) при электроосаждении хрома из стандартного хромового электролита может привести к новым возможностям управления технологическими показателями хромирования.

Методика эксперимента

Исследование электроосаждения хрома проводилось из раствора стандартного хромового электролита (250 г/л CrO₃ и 2,5 г/л H₂SO₄). Осаждение проводили на поверхность хрома, предварительно осажденного на медную подложку. Средняя толщина электроосажденного хрома, на поверхность которого непосредственно осаждали хром, составляла 2 – 3 мкм.

Для исследования поверхностного выделения тепла при высоких плотностях тока использовалась электрохимическая ячейка без перемешивания раствора. В качестве источника тока использовался потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8.

Для определения выхода по току η , на образцы из меди предварительно осаждался хром, затем образцы промывались, высушивались и взвешивались. После обработки образцы снова промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

¹ Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов “Петровские чтения” 24 июня 2003 года.

Осаждение проводили на образцы с площадью поверхности $\sim 0,125 \text{ см}^2$. Остальная часть поверхности изолировалась специальной маской. Поверхностная температура регистрировалась с помощью термопары, подведенной с обратной стороны образца, то есть измерялась температура без учета толщины медной пластинки и осажденного хрома.

Температура электрохимической ячейки при электроосаждении хрома поддерживалась термостатированием и изменялась в пределах от 25 до 70°C. Плотность тока при электроосаждении изменялась от 0,5 до 6,25 А/см² для всех температурных режимов.

Результаты и их обсуждение

Определение зависимости выхода по току от объемной температуры. Экспериментальные результаты электроосаждения хрома из стандартного электролита показали наличие снижения выхода по току при увеличении объемной температуры раствора при различных плотностях тока (рис. 1). Снижение выхода по току наблюдалось во всем интервале плотностей тока (0,5–6,25 А/см²) и при всех использованных объемных температурах.

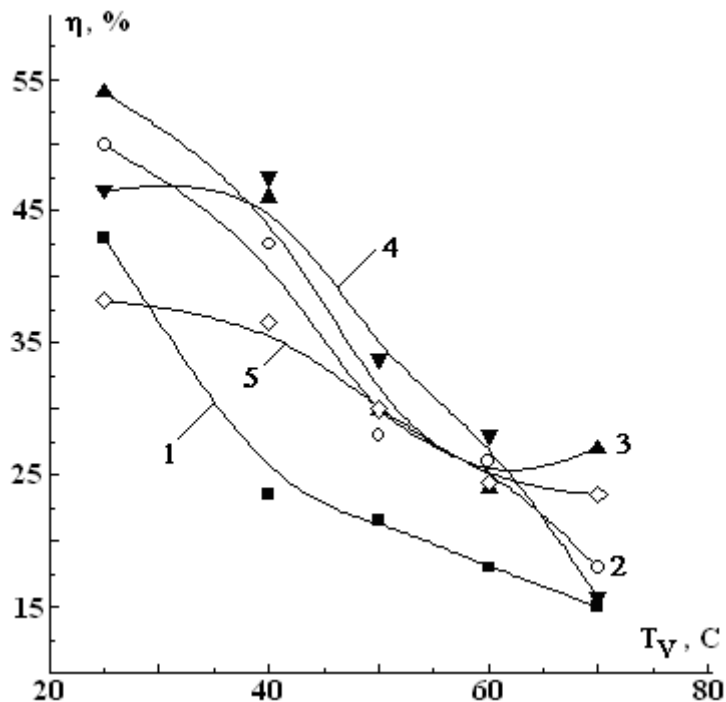


Рис. 1. Зависимость выхода по току от объемной температуры при электроосаждении хрома из стандартного электролита при различных плотностях тока. 1 – 0,5 А/см², 2 – 1,0 А/см², 3 – 1,5 А/см², 4 – 2,5 А/см², 5 – 6,25 А/см²

Измерение поверхностного выделения тепла. Исследование поверхностного выделения тепла как функции плотности тока проводилось при различных объемных температурах. На рис. 2 приведена зависимость приращения поверхностной температуры ΔT_S в сравнении с объемной в зависимости от плотности тока при $T_V = 50^\circ\text{C}$ ($\Delta T_S = T_S - T_V$, где T_S – поверхностная температура, T_V – объемная температура раствора). Аналогичные результаты были получены для всех исследованных объемных температур (25, 40, 50, 60, 70°C). Из полученных результатов для каждой исследованной объемной температуры была получена обобщающая зависимость, представленная на рис. 3, где приведены средние значения приращения поверхностной температуры ΔT_S^{avg} (а также среднеквадратичные отклонения) для всех исследованных объемных температур. Из рис. 3 видно, что наблюдаемая зависимость ΔT_S^{avg} от плотности тока близка к линейной независимо от объемной температуры. Максимальное приращение поверхностной температуры $\sim 12^\circ\text{C}$ (при $\sim 6 \text{ А/см}^2$).

Кажется очевидным, что измеряемые значения ΔT_S представляют собой минимально возможные значения, поскольку не учитывалось падение температуры в слое хрома и на медной подложке.

Определение зависимости выхода по току от плотности тока. Изучение влияния плотности тока на выход по току хрома при различных объемных температурах (25 – 70°C) привело к результатам, представленным на рис. 4. Из полученных данных можно заключить, что при относительно вы-

соких значениях объемной температуры (40 – 50°C) наблюдается снижение выхода по току в зависимости от плотности тока при $i > 2 \text{ A/cm}^2$ (падающая зависимость выхода по току от плотности тока).

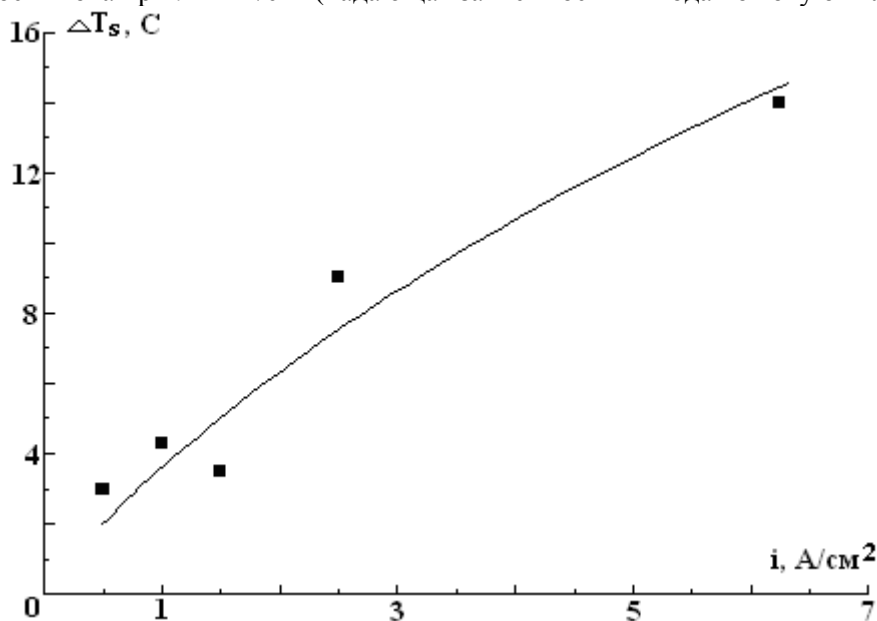


Рис. 2. Влияние плотности тока на величину приращения поверхностной температуры при электроосаждении хрома из стандартного электролита при объемной температуре $T_V = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

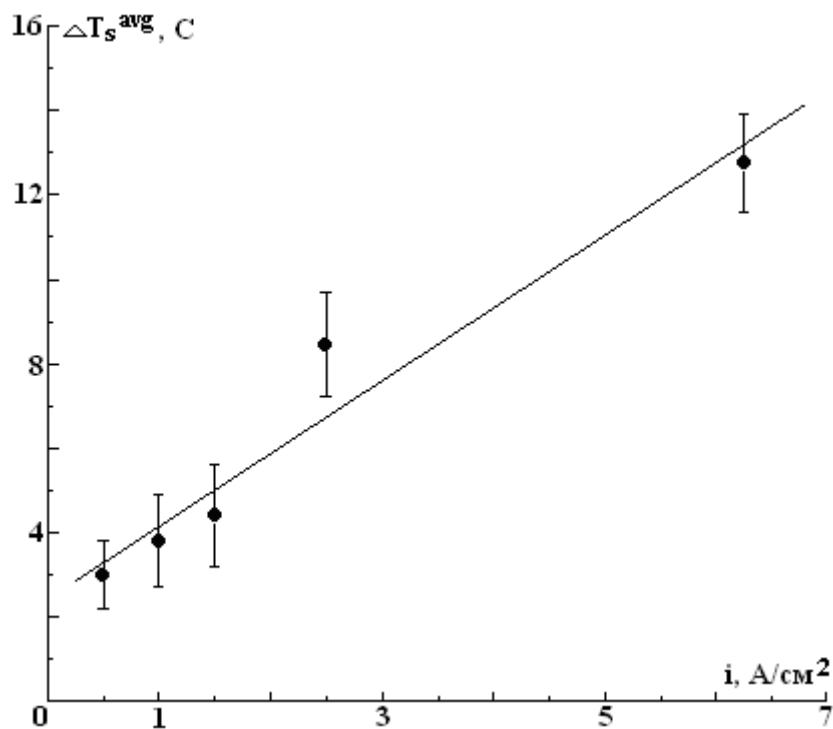


Рис. 3. Влияние плотности тока на величину среднего приращения поверхностной температуры при электроосаждении хрома из стандартного электролита ($T_V = 25\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$)

Кажется очевидным, что изменение зависимости выхода по току хромирования от плотности тока от возрастающей (при $i < 2 \text{ A/cm}^2$) к падающей (при $i > 2 \text{ A/cm}^2$) есть следствие именно поверхностного выделения тепла. Поскольку выход по току хромирования падает с увеличением температуры (рис. 1), при высоких объемных температурах и плотностях тока температура поверхности становится настолько высокой, что температурный эффект начинает превалировать над увеличением выхода по току от плотности тока, наблюдаемым при низких плотностях тока и в отсутствие поверх-

ностного тепловыделения. Очевидно, что именно в этих условиях будет наблюдаться повышенная равномерность хромирования.

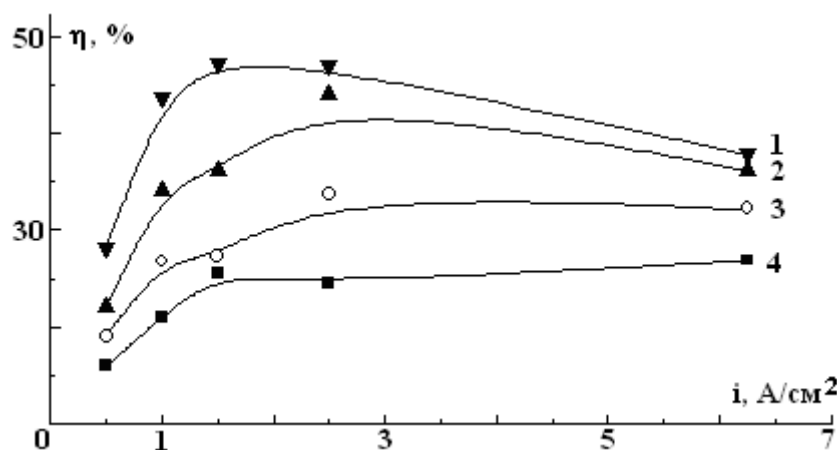


Рис. 4. Зависимость выхода по току от плотности тока в области высоких плотностей тока при электроосаждении хрома из стандартного электролита для различных объемных температур (T_v , °C: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70)

Заключение

Экспериментально обнаружен рост поверхностной температуры в сравнении с объемной в области высоких плотностей тока при хромировании из стандартного электролита. Показано, что поверхностное выделение тепла является причиной изменения зависимости выхода по току от плотности тока в области высоких плотностей. Следствием этого может быть повышение равномерности хромирования при использовании режимов электроосаждения с падающей зависимостью выхода по току от плотности тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
2. Звонкий В.Г., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Равномерность электроосаждения хрома при обработке длинномерных деталей постоянным и импульсным токами // Электронная обработка материалов. 2003. № 2. С. 23–29.
3. Черемней В.А. Влияние повышенных плотностей тока на поведение электролитов хромирования // Восстановление и упрочнение деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев, 1995. С. 51–56.
4. Давыдов А. Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.
5. Mandich N.V. Practical Considerations in Bright and Hard Chromium Plating – Part IV // Metal Finishing. 1999. V. 97. N. 9. P. 79–86.
6. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии. М., 1957.

Поступила 14.07. 03

Summary

We investigated plating of chromium from standard chromic electrolyte at direct current (0,5–6,25 A/cm²) and volume temperature 25–70°C. We determined that at plating of chromium from standard chromic electrolyte in the field of high current densities the surface temperature grows in comparison with volume one. We demonstrate that in the field of high current densities the change of dependence of current efficiency on current density is caused by surface heating. It may lead to increase of chromium plating uniformity at use of plating conditions, at which falling dependence of current efficiency on current density is observed.

А.И. Григорьев, С.О. Ширяева, М.В. Волкова, Е.О. Филиппова

О НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ОКРЕСТНОСТИ НЕЛИНЕЙНО-ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ

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

1. В связи с проблемой инициирования разряда линейной молнии, которая согласно существующим представлениям может начаться с коронного разряда в окрестности капли или градины, свободно падающей в грозовом облаке [1, 2], представляет интерес расчет напряженности электростатического поля собственного заряда капли, совершающей капиллярные осцилляции в окрестности равновесной сферической формы. Натурные измерения зарядов на каплях в грозовых облаках показывают, что величины зарядов на каплях достаточно малы [3]. Во всяком случае, они недостаточны для того, чтобы напряженность электростатического поля собственного заряда у поверхности сферической капли достигала $E_+ \approx 20$ кВ/см, при которой возможно зажигание коронного разряда, и тем более они меньше критического по Рэлею значения в смысле устойчивости капли по отношению к собственному заряду [2]. В то же время известно, что амплитуда осцилляций дождевых и крупных ($R \geq 1$ мм) облачных капель достигает величины, сравнимой с радиусом капли [4, 5]. В этой связи представляется целесообразным рассчитать напряженность поля собственного заряда у вершин нелинейно-осциллирующей капли, поскольку из общефизических соображений понятно, что напряженность поля должна увеличиваться с ростом амплитуды осцилляций.

2. Рассмотрим эволюцию во времени формы поверхности капли идеальной, несжимаемой идеально проводящей жидкости с плотностью ρ , коэффициентом поверхностного натяжения σ . Примем, что капля находится в вакууме, ее полный заряд равен Q , а объем определяется объемом сферы с радиусом R . Пусть в начальный момент времени $t = 0$ равновесная сферическая форма капли претерпела виртуальное осесимметричное возмущение фиксированной амплитуды, существенно меньшей радиуса капли. Зададимся целью определить спектр возникающих в такой ситуации капиллярных осцилляций капли (форму капли) в последующие моменты времени $t > 0$. В нижеследующих рассуждениях будем пользоваться безразмерными переменными, в которых $R = \rho = \sigma = 1$.

Поскольку начальное возмущение поверхности капли осесимметрично и мало, введем следующие упрощения: форму поверхности капли будем принимать осесимметричной как в начальный момент, так и во все последующие моменты времени, а уравнение, описывающее поверхность капли, в полярной системе координат с началом в центре капли представим в виде

$$r(\theta, t) = 1 + \xi(\theta, t) \quad |\xi| \ll 1.$$

Движение жидкости в капле будем полагать потенциальным, то есть примем, что поле скоростей движения жидкости в капле $\vec{V}(\vec{r}, t) = \nabla\Phi(\vec{r}, t)$ полностью определяется функцией потенциала скорости $\Delta\Phi(\vec{r}, t)$.

Система уравнений, описывающих эволюцию капли, в изложенной формулировке будет состоять из системы уравнений Лапласа для потенциала скорости $\Delta\Phi(\vec{r}, t)$ и электростатического потенциала: $\Phi(\vec{r}, t)$

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

и граничных условий:

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

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

$$r = 1 + \xi(\theta, t): \quad \Phi = \text{const.} \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta};$$

$$\Delta P - \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{1}{2} (\nabla \Psi)^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \Phi)^2 = \nabla \cdot \vec{n}.$$

$$t = 0: \quad \xi(\theta, t) = \xi_0 + \varepsilon P_k(\cos \theta); \quad (k \geq 2); \quad \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} = 0;$$

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

$$\int_V r^2 \cdot dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = \frac{4\pi}{3}, \quad V = \begin{cases} r = 1 + \xi(\theta, t); \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \end{cases}$$

$$\int_V \vec{e}_r \cdot r^3 \cdot dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0,$$

ΔP – перепад постоянного давления внутри и вне капли в состоянии равновесия; ε – амплитуда начального возмущения формы поверхности капли; $P_k(\cos \theta)$ – полиномы Лежандра порядка k ; ξ_0 – константа, определяемая из условия (10) и с точностью до слагаемого 2-го порядка малости равная:

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

Проводя решение сформулированной нелинейной задачи методом многих масштабов [6], как это делалось ранее в [7 – 9], найдем аналитическое выражение для образующей формы капли:

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

$$\omega_n^2 \equiv n(n-1)[(n+2) - W]; \quad W \equiv \frac{Q}{4\pi}; \quad \lambda_{mnl}^{(\pm)} \equiv \frac{[\gamma_{mnl} \pm \omega_n \omega_l \eta_{mnl}]}{[\omega_n^2 - (\omega_m \mp \omega_l)^2]};$$

$$\begin{aligned} \gamma_{mnl} \equiv & K \left[\omega_m^2 \cdot (n-m+1) + 2n[l(l+1) - 1] + [l(m+1) - m(2m-2n+7) + 3] \cdot \frac{nW}{2} \right] + \\ & + \alpha_{mnl} \left[\frac{1}{m} \omega_m^2 + n \frac{W}{2} \right]; \end{aligned}$$

$$\eta_{mnl} \equiv K_{mnl} \left(\frac{n}{2} - m + 1 \right) + \alpha_{mnl} \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(1 + \frac{n}{2l} \right);$$

$$K_{mnl} \equiv [C_{m0n0}^{l0}]^2; \quad \alpha_{mnl} \equiv -\sqrt{m(m+1)l(l+1)} \cdot C_{m0n0}^{l0} \cdot C_{m(-1)n1}^{l0}$$

$[C_{m0n0}^{l0}]$ и $[C_{m(-1)n0}^{l0}]$ – коэффициенты Клебша–Гордана [10].

3. Поскольку наша задача заключается в расчете величины напряженности электростатического поля собственного заряда нелинейно-осциллирующей капли, выпишем электростатические задачи нулевого, первого и второго порядков для отыскания электростатического потенциала капли:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(\vec{r}, t) &= 0; & \vec{E} &= -\nabla\Phi \\ r \rightarrow \infty: & & \Phi &\rightarrow 0 \\ r = R + \xi: & & \Phi(\vec{r}, t) &= \text{const}(t); \\ \frac{1}{4\pi} \oint_S \text{grad}\Phi \cdot dS &= Q, & S &= \begin{cases} r = R + \xi(\theta, t); \\ 0 \leq \theta \leq \pi; \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \end{cases} \end{aligned}$$

Решение ищем в виде разложения:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi^{(0)}(r, \theta, T_0, T_1, T_2) + \varepsilon \cdot \Phi^{(1)}(r, \theta, T_0, T_1, T_2) + \varepsilon^2 \cdot \Phi^{(2)}(r, \theta, T_0, T_1, T_2) + O(\varepsilon^3).$$

Подставляя это разложение в выписанную электростатическую задачу, получим ее разложение по порядкам малости.

$$\begin{aligned} \text{В нулевом:} & \Delta\Phi^{(0)} = 0; \\ r \rightarrow \infty: & \Delta\Phi^{(0)} = 0; \quad |\nabla\Phi^{(0)}| < \infty; \\ \Phi^{(0)}|_{r=1} &= \Phi_S^{(0)}; \quad -\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\Phi^{(0)}}{dr} \Big|_{r=1} \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{В первом:} & \Delta\Phi^{(1)} = 0; \\ r \rightarrow \infty: & |\nabla\Phi^{(1)}| < \infty; \\ \Phi^{(1)}|_{r=1} &= \Phi_S^{(1)}(t) - \frac{d\Phi^{(0)}}{dr} \Big|_{r=1} \xi^{(1)}; \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} & \left(\frac{d\Phi^{(1)}}{dr} \Big|_{r=1} + \frac{d^2\Phi^{(0)}}{dr^2} \Big|_{r=1} \xi^{(1)} + 2\xi^{(1)} \frac{d\Phi^{(0)}}{dr} \Big|_{r=1} \right) \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Во втором:} & \Delta\Phi^{(2)} = 0; \\ r \rightarrow \infty: & |\nabla\Phi^{(2)}| < \infty; \\ \Phi^{(2)}|_{r=1} &= \Phi_S^{(2)}(t) - \frac{d\Phi^{(0)}}{dr} \Big|_{r=1} \xi^{(2)} - \frac{1}{2} \frac{d^2\Phi^{(0)}}{dr^2} \Big|_{r=1} (\xi^{(1)})^2 - \frac{d\Phi^{(1)}}{dr} \Big|_{r=1} \xi^{(1)}; \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} & \left\{ \left(\frac{d^2\Phi^{(0)}}{dr^2} \Big|_{r=1} + 2 \frac{d\Phi^{(0)}}{dr} \Big|_{r=1} \right) \xi^{(2)} + \left(\frac{1}{2} \frac{d^3\Phi^{(0)}}{dr^3} \Big|_{r=1} + 2 \frac{d^2\Phi^{(0)}}{dr^2} \Big|_{r=1} + \frac{d\Phi^{(0)}}{dr} \Big|_{r=1} \right) \times (\xi^{(1)})^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{d^2\Phi^{(1)}}{dr^2} \Big|_{r=1} + 2 \frac{d\Phi^{(1)}}{dr} \Big|_{r=1} \right) \xi^{(1)} + \frac{d\Phi^{(2)}}{dr} \Big|_{r=1} - \frac{d\Phi^{(1)}}{dr} \Big|_{r=1} \cdot \frac{d\xi^{(1)}}{d\theta} \right\} \cdot \sin\theta d\theta d\varphi = 0. \end{aligned}$$

Решение сформулированной задачи приводит к выражению для электростатического потенциала:

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}, t) &= \frac{Q}{r} + \varepsilon Q \left[\sum_{n=2}^{\infty} M_n^{(1)} + \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} F_n^{(2)}(t) \right] \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu); \\ F_n^{(2)}(t) &\equiv M_n^{(2)}(t) + \sum_{m,l=2}^{\infty} m \cdot K_{mln} \cdot M_m^{(1)} \cdot M_l^{(1)}(t); \\ M_n^{(1)}(t) &= \delta_{nk} \cdot \cos(\omega_n t); \quad M_n^{(2)}(t) = -N_n(0) \cdot \cos(\omega_n t) + N_n(t); \end{aligned}$$

$$N_n(t) = \frac{1}{2}(\lambda_{kkn}^{(-)} + \lambda_{kkn}^{(+)} \cdot \cos(2\omega_k t)).$$

Напряженность электростатического поля $\vec{E}(\vec{r}, t) \equiv -grad\Phi(\vec{r}, t)$ в окрестности нелинейно-осциллирующей заряженной капли будет иметь вид

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \left\{ \frac{Q}{r^2} + \varepsilon \cdot Q \cdot \left[\sum_{n=2}^{\infty} M_n^{(1)}(t) + \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} F_n^{(2)}(t) \right] \cdot (n+1) \cdot r^{-(n+2)} P_n(\mu) \right\} \times \\ \times \vec{n}_r + \left\{ \varepsilon \cdot Q \left[\sum_{n=2}^{\infty} M_n^{(1)}(t) + \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} F_n^{(2)}(t) \right] \cdot r^{-(n+2)} (1-\mu)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} \right\} \cdot \vec{n}_\theta;$$

где \vec{n}_r и \vec{n}_θ – орты сферической системы координат.

Непосредственно на поверхности капли тангенциальная к поверхности идеально проводящей жидкости компонента напряженности E_τ обратится в ноль, а нормальная E_n будет иметь вид

$$r = R + \xi: \quad E_n = Q + \varepsilon \cdot Q \cdot \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) \cdot M_n^{(1)}(t) + \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} \left[[(n-1) - (n+1)\delta_{n0}] \cdot M_n^{(2)}(t) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{m,l=2}^{\infty} \left([(1-\delta_{n0}) \cdot (n+1) \cdot m + 3 - (m+1) \cdot (m+2)] \cdot K_{mln} + \frac{1}{2} \alpha_{mln} \right) \cdot M_m^{(1)}(t) \times M_l^{(1)}(t) \right] \right\} \cdot P_n(\mu).$$

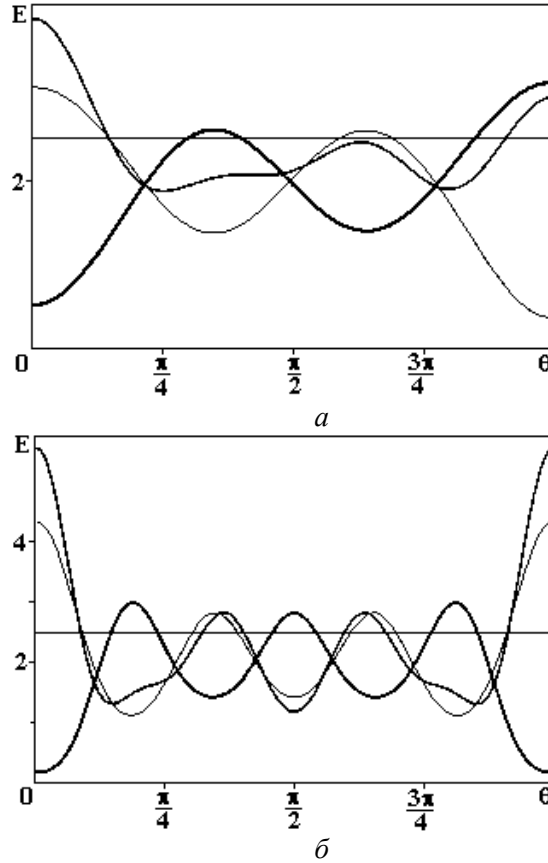


Рис.1. Зависимости от полярного угла напряженности электростатического поля на поверхности нелинейно-осциллирующей капли при $W = 0,4$, когда в начальный момент времени возбуждена третья мода с амплитудой: а – $\varepsilon = 0,3$: тонкая линия соответствует моменту времени $t = 0$; средняя линия $t = 1,4295$, когда поле на оси максимально; жирная линия $t = 2,9483$, когда поле на оси минимально; б – $\varepsilon = 0,1$: тонкая линия соответствует моменту времени $t = 0$; средняя линия – $t = 0,891$, когда поле на оси максимально; жирная линия – $t = 1,899$, когда поле на оси минимально

В использованных безразмерных переменных для капли воды с $R = 1$ мм критическая для зажигания коронного разряда величина напряженности электростатического поля равна $\approx 2,5$. На рис. 1 и 3 соответствующее значение напряженности указано прямой линией, параллельной оси абсцисс. Видно, что заметную часть времени осцилляций напряженность поля у вершин капли достаточно

велика для зажигания коронного разряда в ее окрестности, причем этот эффект более очевиден для случая, когда начальная деформация определяется шестой модой. Интересно, что весь обсуждаемый феномен связан с осцилляциями более высоких мод, чем основная ($n = 2$), с раскачкой которой традиционно [2, 11, 12] связывалась возможность зажигания коронного разряда в окрестности капли. При этом величина напряженности поля у поверхности капли растет с ростом номера изначально возбужденной моды. Это может быть связано с тем, что при начальном возбуждении высоких мод энергия, вносимая в колебательную систему, при прочих равных условиях, растет пропорционально квадрату номера моды. На этом основании (чтобы вносимая в колебательную систему энергия в двух выше рассмотренных случаях не отличалась слишком сильно) в проведенных расчетах начальная амплитуда третьей моды бралась существенно большей начальной амплитуды шестой моды.

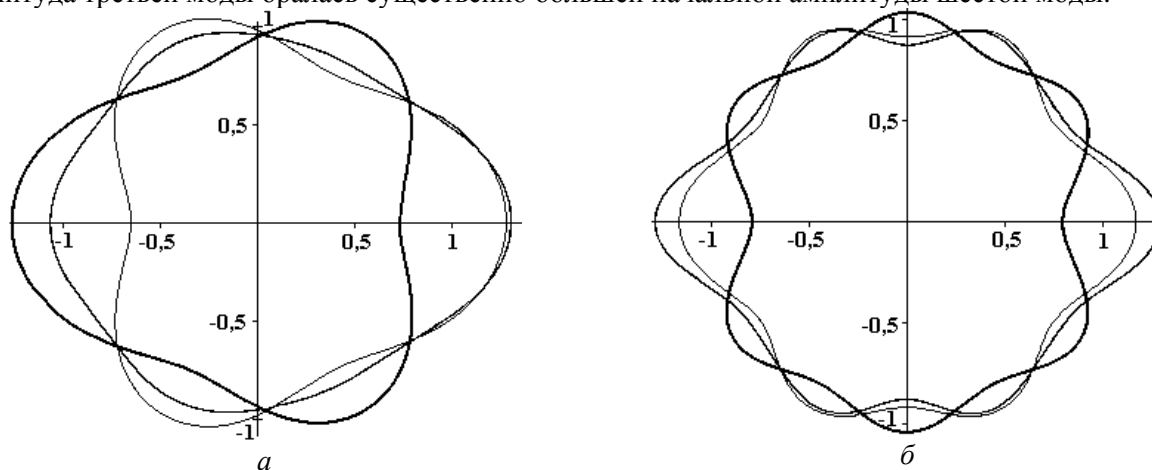


Рис.2. Формы образующей нелинейно-осциллирующей капли в различные моменты времени: а – тонкая линия соответствует моменту времени $t = 0$; средняя линия – $t = 1,4295$, когда поле на оси максимально; жирная линия – $t = 2,9483$, когда поле на оси минимально; б – тонкая линия соответствует моменту времени $t = 0$; средняя линия – $t = 0,891$, когда поле на оси максимально; жирная линия – $t = 1,899$, когда поле на оси минимально

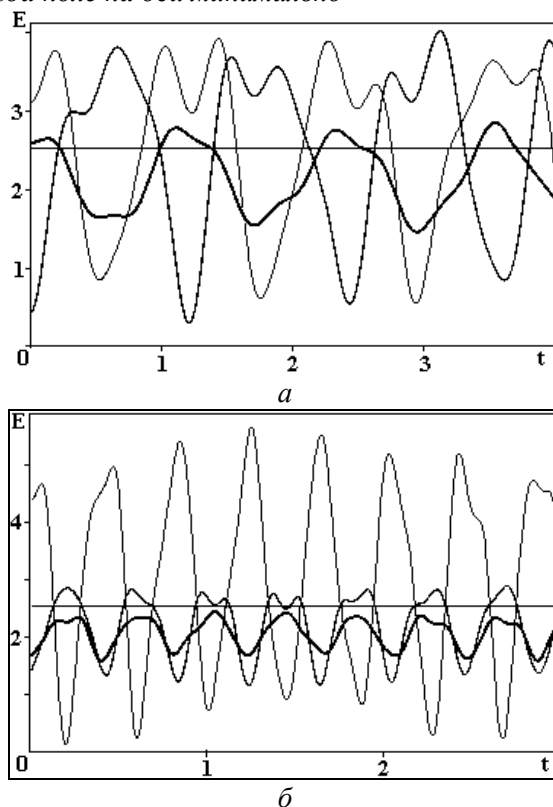


Рис.3. Временные зависимости величины напряженности на поверхности капли для начального возбуждения третьей моды при различных значениях полярного угла: а – тонкая линия соответствует $\theta = 0$; средняя линия – $\theta = \pi$; жирная линия – $\theta = 2\pi/3$; б – тонкая линия соответствует $\theta = 0$; средняя линия – $\theta = \pi/2$; жирная линия – $\theta = \pi/4$

4. Заключение. При нелинейных осцилляциях слабо заряженной капли напряженность электростатического поля у ее вершин может превышать значение, критическое для зажигания коронного разряда в окрестности капли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дячук В.А., Мучник В.М. Коронный разряд обводненной градины, как основной механизм инициирования молнии // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 60–63.
2. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. The possible physical mechanism of initiation and growth of lightning // Physica Scripta. 1996. V. 54. P. 660–666.
3. Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л., 1989.
4. Beard K.V. Cloud and precipitation physics research 1983 –1986 // Rev.Geophys. 1987. V. 25. № 3. P. 357–370.
5. Стерлядкин В.В. Натурные измерения колебаний капель осадков // Физика атмосферы и океана. 1988. Т. 24. № 6. С. 613–621.
6. Найфе А. Методы возмущений. М., 1976.
7. Ширяева С.О. Нелинейные осцилляции заряженной капли при многомодовой начальной деформации равновесной формы // Изв. РАН. МЖГ. 2001. № 3. С. 173–184.
8. Ширяева С.О., Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Голованов А.С. Нелинейные капиллярные колебания заряженной капли // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 26–34.
9. Ширяева С.О. О внутреннем резонансе мод нелинейно-осциллирующей объемно заряженной диэлектрической капли // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып.2. С. 19–30.
10. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.
11. Бейтуганов М.Н. Об обусловленных сильными электрическими полями физических явлениях в облаках // Метеорология и гидрология. 1989. № 9. С. 42–49.
12. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор) // МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.

Поступила 14.03.03

Summary

It is shown that at non-linear oscillations of weakly charged drop (when Rayleigh parameter for the drop is by an order of magnitude lesser than critical one for realization of instability) the electrostatic field intensity in the vicinity of the drop can reach the value at which the corona discharge can take place.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ВОДЫ В ШИРОКОМ КАПИЛЛЯРЕ, РАСПОЛОЖЕННЫМ ПОД МАЛЫМ УГЛОМ К ГОРИЗОНТУ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Бендеры, 12, UA 33028, г. Ровно, Украина*

**Украинский государственный университет водного хозяйства
и природопользования,
ул. Соборная, 11, UA 33028, г. Ровно, Украина*

Природные и промышленные материалы в основном являются грубодисперсными капиллярно-пористыми телами (КПТ), влагосодержание которых часто достигает больших значений. Для интенсификации производственных и природных массо-теплообменных процессов все чаще используют сильные электрические поля (ЭП). Экспериментальные и аналитические исследования [1, 2] показывают, что при определенных условиях их воздействие на процессы фазовых переходов и движение потоков жидкости и пара приводит к значительным количественным и качественным изменениям в тепловых и гидродинамических явлениях. Прежде всего это происходит за счет развития разнообразных форм электроконвекции, а также сильных гидродинамических возмущений на границах раздела фаз, сопровождающихся формированием электрогидродинамических волн, разрушением границы раздела, что приводит к перестройке структуры и скорости потока.

На транспортные свойства КПТ наряду с другими параметрами пористой структуры (общая пористость, распределение пор, средний диаметр пор, проницаемость) в основном влияет средний диаметр пор. Переносные свойства КПТ оцениваются в конечном итоге по скорости течения и предельной высоте подъема рабочей жидкости. Возможный механизм влияния неоднородного электрического поля (НЭП) на высоту h столбика воды с плотностью ρ , поверхностным натяжением σ и краевым углом смачивания θ в макрокапилляре с таким внутренним радиусом r , при котором необходимо учитывать влияние силы тяжести, то есть выполняется условие $2\sigma\cos\theta/r \leq \rho gh$, рассмотрен в [3]. Ранее в работах [4 – 6] рассмотрены вопросы движения жидкости и пара при впитывании в отдельные, вертикально расположенные цилиндрические капилляры с $r = 7 - 38$ мкм при действии НЭП. Эти макрокапилляры можно отнести к тонким капиллярам, поскольку в них капиллярное давление намного больше гидростатического ($2\sigma\cos\theta/r \gg \rho g l \sin\alpha$). Макрокапилляры с противоположным соотношением капиллярного и гидростатического давлений являются широкими капиллярами или капиллярными трубками.

Согласно [3] объемные и поверхностные электрические силы вносят существенный вклад в высоту подъема жидкости в капиллярных трубках. Понятно, что эти же силы будут влиять и на скорость перемещения жидкости в капилляре, изменяя скорость ее движения. Видимо, наибольшее влияние на кинетику этого процесса электрогидродинамические силы будут оказывать в случае горизонтального расположения макрокапилляра, когда впитывание жидкости происходит перпендикулярно силе тяжести. Стремление максимально увеличить скорость переноса жидкости вынуждает использовать КПТ с возможно более крупными порами. Но при этом значительно возрастает тормозящее действие силы тяжести, если капилляр расположен даже под небольшим углом к горизонту. Наиболее успешно противодействовать ей в крупных порах КПТ может НЭП. Для выяснения механизмов воздействия НЭП на процесс массопереноса в грубодисперсном КПТ целесообразно смоделировать его в виде отдельного широкого капилляра, в котором нельзя пренебрегать гравитационным потенциалом в сравнении с капиллярным потенциалом. Поскольку в реальном КПТ капилляры могут размещаться под любыми углами, необходимо исследовать скорости течения жидкости в них (на- пример, при впитывании жидкости) первоначально при малом угле наклона к горизонту в условиях воздействия НЭП.

В одиночном цилиндрическом капилляре перенос жидкости с гидродинамической точки зрения можно описать известным дифференциальным уравнением А.П. Порхаева [7]

$$\frac{d^2l}{dt^2} + \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dt} \right)^2 + \frac{8\eta}{r^2\rho} \frac{dl}{dt} - \frac{2\sigma \cos \theta}{rpl} + g \sin \alpha = 0, \quad (1)$$

где l – длина столбика жидкости в капилляре; t – время; η – вязкость жидкости; r – радиус капилляра; ρ – плотность жидкости; σ – поверхностное натяжение на границе жидкость – паровоздушная среда; θ – краевой угол смачивания; g – ускорение силы тяжести; α – угол наклона капилляра к горизонту.

Уравнение (1) выведено для случая, когда один конец капилляра погружен в жидкость, и в предположении, что вдали от мениска имеет место параболический закон распределения скоростей. В обычных условиях опытов (квазистационарный режим впитывания) первым и вторым членом уравнения (1) можно пренебречь по сравнению с остальными. Тогда уравнение (1) можно написать [8]:

$$\bar{v} = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2\rho}{8\eta} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{rpl} - g \sin \alpha \right), \quad (2)$$

где \bar{v} – средняя линейная скорость движения жидкости в капилляре, расположенном под углом α к горизонту. Линейная зависимость между \bar{v} и l для разных жидкостей подтверждена многочисленными опытами А.П. Порхаева и других исследователей. Из (2) следует, что \bar{v} сильно зависит от угла α , поскольку его синус умножается на довольно значительную величину g . Их произведение (второе слагаемое в скобках выражения (2)) уже при значении угла α в несколько градусов становится величиной одного порядка с первым слагаемым непосредственно после начального этапа (период релаксации к квазистационарному процессу) впитывания [9].

Таким образом, увеличение угла наклона капиллярной трубки к горизонту способно существенно уменьшить скорость движения жидкости в нем за счет возрастания составляющей гравитационного ускорения $g \sin \alpha$.

Если широкий капилляр ориентирован горизонтально, то есть $g \sin \alpha = 0$, полагая $\theta = \text{const}$, после интегрирования (2) получим

$$l = \sqrt{\frac{\sigma r \cos \theta}{2\eta}} \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2) при условии $g \sin \alpha \neq 0$, имеем

$$\bar{v} = \frac{r^2\rho}{8\eta} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{r^3\rho^2}{8\eta\sigma \cos \theta}}} \frac{1}{\sqrt{t}} - g \sin \alpha \right). \quad (4)$$

Из (4) следует, что скорость впитывания жидкости в капилляр уменьшается обратно пропорционально корню квадратному от времени. Поскольку оба члена в скобках (4) имеют физический смысл ускорений, то для увеличения \bar{v} необходимо компенсировать ускорение силы тяжести за счет ускорений, приобретаемых незаряженной и заряженной жидкостью в доразрядных и разрядных НЭП. Тогда выражение (4) примет вид

$$\bar{v} = \frac{r^2\rho}{8\eta} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{r^3\rho^2}{8\eta\sigma \cos \theta}}} \frac{1}{\sqrt{t}} - g \sin \alpha + \frac{f}{\rho} \right), \quad (5)$$

где

$$f = 0,5\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\nabla E^2 + \rho_e E + \frac{0,5\varepsilon_0(\varepsilon_2 E_2^2 - \varepsilon_1 E_1^2)}{h_s} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon z}{\varphi_0 h_e} \int \left(\frac{j}{\gamma}\right)^2 \left(\frac{jdr}{\gamma}\right) \mp \frac{\Delta p}{\delta} - \quad (6)$$

плотность сил ЭП [1, 2, 10 – 12]; ε_0 – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая постоянная жидкости; ρ_e – величина объемного заряда жидкости; E – напряженность ЭП; ∇E – градиент НЭП; h_s – толщина переходного межфазного слоя; z – валентность ионов; $\varphi_0 = \kappa T/e$ – специфический потенциал опыта, в котором κ – постоянная Больцмана, T – температура, e – заряд электрона; j – вектор плотности электрического тока; h_e – расстояние между электродами; γ – электропроводность электролита; Δp – со знаком минус давление ветра коронного разряда (КР) или плазмы искрового разряда (ИР) в капилляре; δ – расстояние между коронирующим электродом и мениском; в случае знака “плюс” Δp – гидродинамический напор при высоковольтном электроосмосе в цилиндрическом капилляре.

В последнем случае

$$\Delta p = \frac{4\varepsilon_0 \varepsilon \xi U}{d^2}, \quad (7)$$

где ξ – электрический потенциал границы раздела двух фаз; U – разность потенциалов; d – диаметр капилляра.

Первое слагаемое в (6) представляет известную силу, действующую на единицу объема незаряженной жидкости. Для заряженной жидкости объемная пондеромоторная сила поля определяется вторым слагаемым. Из третьего слагаемого видно, что сила, действующая со стороны поля на границу раздела фаз, направлена в область с меньшим значением ε ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$), то есть на границе жидкость – пар механические силы ЭП действуют в направлении, противоположном силам поверхностного натяжения плоской поверхности жидкости, что при определенных условиях приводит к разрушению границы раздела, дроблению жидкости и перестройке структуры течения как жидкости, так и пара в капилляре. В случае искривленной поверхности жидкости в капилляре направление этой силы совпадает с направлением действия лапласова давления.

В работе [12] показано, что в водном бинарном электролите, помещенном между двумя электродами, при прохождении электрического тока возникает отклонение от электронейтральности и, как следствие, специфическое неоднородное распределение удельной электропроводности γ и напряженности ЭП. Причинами такой неустойчивости являются различные неоднородности (газовые пузырьки, пылинки, абсорбированные компоненты), различие скоростей компонентов, изменение температуры. Попутно в жидкости возникают объемный заряд и объемная сила, определяемая четвертым слагаемым. Последнее слагаемое в (6) определяет изменение ускорения жидкости за счет давления на поверхность мениска электрического ветра (ЭВ) или плазмы ИР, возникающих при существовании КР или ИР в паровоздушной среде при расстоянии $\delta = h_e - l$ между мениском и коронирующим электродом. Знак “минус” отражает то, что плазма обоих видов разрядов уменьшает скорость движения жидкости в капилляре, хотя одновременно их сильные поля за счет предыдущих составляющих (6) существенно ускоряют движение жидкости. При знаке “плюс” последнего составляющего происходит ускорение двойного электрического слоя границы раздела фаз жидкость – стенка капилляра. Это влечет за собой выравнивание профиля скоростей по сечению столбика вплоть до перехода ламинарного течения жидкости в турбулентное, что приводит к возрастанию скорости движения столбика жидкости в целом.

Таким образом, на столбик жидкости в капилляре в условиях действия на него безразрядных и разрядных НЭП действует целый ряд объемных и поверхностных пондеромоторных сил ЭП. При этом в разрядных полях изменяются физические свойства всех трех фаз [3] и, естественно, величины поверхностных натяжений и краевой угол (обозначим их σ_e и θ_e), а следовательно, межфазные взаимодействия и условия равновесия фаз. Как следствие, происходят фазовые переходы (растворение твердой фазы, испарение жидкой, конденсация паровой фазы, а также электрохимические реакции во всех трех фазах). Уравнения сохранения импульса (уравнение движения) для двухфазной среды могут быть записаны в форме [13]: изменение количества движения в некотором объеме, содержащем i -ю фазу, равно сумме импульса главного вектора всех внешних сил и сил межфазного взаимодействия и импульса, сообщенного данному объему при фазовом переходе. Этой формулировке соответствует в векторной форме система уравнений для каждой i -й фазы [10]

$$\frac{d}{dp} \left(\int_v \rho_i \vec{w}_i dV \right) = \vec{F}_{vi} + \vec{F}_{Fi} + \int_v \vec{R}_i dV, \quad (8)$$

где \vec{F}_{vi} – главный вектор объемных сил в i -й фазе; \vec{F}_{Fi} – главный вектор поверхностных сил, действующий на i -ю фазу на ее внешних поверхностях в объеме V ; \vec{R}_i учитывает “реактивную” силу, возникающую как результат обмена массой, а следовательно, и импульсом между фазами. Величины \vec{F}_{vi} и \vec{F}_{Fi} по существу есть суммы, в которые в качестве слагаемых входят соответственно главные векторы объемных и поверхностных механических сил ЭП.

Из (5) непосредственно следует, что скорости движения жидкости в капилляре, расположенном под определенным углом к горизонту без поля и находящемуся в НЭП, должны отличаться. В [14] отмечено, что высота поднятия этилового спирта увеличивается в несколько раз в засыпке этирила с диаметром частиц 0,03 мм при наложении разности потенциалов в 1000 В, существенно возрастает и скорость поднятия жидкости. Там же указывается, что для получения значительных напоров в электроосмотических насосах в качестве теплоносителя применяют жидкости с большой диэлектрической проницаемостью и ξ -потенциалами (спирты, воду и водные растворы HCl, KCl, KOH), обладающих большой электропроводностью, что препятствует наложению ЭП высокой напряженности ввиду джоулева разогрева и электролиза, если оба электрода находятся в жидкости. Если же один из них находится над жидкостью, то интенсивность последних эффектов уменьшается пропорционально величине сопротивления воздушной прослойки, а это открывает возможность применения ЭП высоких напряженностей для интенсификации движения высокопроводящих жидкостей, в том числе водных электролитов в капиллярах.

Целью данной работы является исследование скорости впитывания первоначально дистиллированной воды в капилляры из плавленного кварца диаметрами 0,2 мм при температуре 293 К и сопоставления результатов кинетики процессов без поля и в НЭП при горизонтальном положении капилляра и угле наклона его к горизонту 15° . Такая ориентация капиллярных трубок к горизонту соответствует наклону тепловых труб $0 \leq \alpha \leq 15^\circ$ [9]. Длина капилляров $L = 0,76$ м также соизмерима с протяженностью электрогидродинамических низкотемпературных тепловых труб [10, 14].

Важнейшим конструктивным элементом тепловой трубы является фитиль [9], в котором под действием капиллярного потенциала происходит движение жидкого теплоносителя. Ограничение теплопередающей способности из-за транспортных свойств фитиля является одним из основных в работе низкотемпературных тепловых труб. В [10] показано, что электрогидродинамическое воздействие в паровой и жидкостной фазах может существенно влиять на внутренние характеристики тепловой трубы. Благодаря повышению скорости движения теплоносителя достигается улучшение теплопередающей способности тепловой трубы. Оптимизация фитиля, работающего против сил гравитации и в условиях наложения НЭП, должна проводиться прежде всего по среднему диаметру пор. Представление фитиля с определенным значением диаметра средних пор в виде отдельной капиллярной трубки будет способствовать, в частности, выяснению возможных путей интенсификации теплопереноса в тепловых трубах за счет ускорения массопереноса с помощью НЭП.

Капилляры изготовлены по методике, разработанной в Институте физической химии РАН. Их получали путем быстрого растяжения разогретого участка трубки из плавленного кварца высокой чистоты (более 99,99% SiO₂). Диэлектрическая проницаемость использованного кварца составила 3,75. Плавленный кварц – хороший изолятор; его удельное сопротивление – одно из наиболее высоких среди твердых изоляторов – $5 \cdot 10^{16}$ Ом·м. Коэффициент линейного расширения наоборот очень низок и составляет $0,57 \cdot 10^{-8}$ м/К, что позволяет игнорировать увеличение диаметра капилляра при возможном нагреве в слаботочном разрядном ЭП. Диаметр и конусность приготовленных капилляров контролировали с помощью длиннофокусного микроскопа КМ-8. Диаметр измерялся с точностью ± 5 мкм. Конусность не превышала $10^{-5} - 10^{-6}$.

Калибровка и условия подготовки капилляров к опытам не отличаются от описанных в [3 – 5]. Капилляры очищали выдерживанием на протяжении двух суток в хромовой смеси, промывали в дистиллированной воде, удаляли воду из капилляров сжатым воздухом. При капиллярном поднятии воды в очищенных таким образом капиллярах $\cos\theta = 0,98$. После каждого опыта капилляр промывался дистиллированной водой и сушился сжатым воздухом.

Для опытов использовался бидистиллят воды с первоначальной удельной электропроводностью в равновесии с воздухом $\sigma = 5,9 \cdot 10^{-4}$ См/м. После опускания в воду металлического электрода

начинался неконтролируемый процесс его растворения и, естественно, вода превращалась в электролит. Он имел ту или иную концентрацию ионов вольфрама, а также ионов, принесенных с воздуха, которые избирательно адсорбируются на поверхности мениска и поверхности прилегающей к нему пленки воды. Диссоциация ОН-групп также обуславливает заряд поверхности кварца. Поверхностное и объемное насыщение воды ионами происходит и при существовании в капилляре КР или ИР, а также при электролизе воды и набухании поверхностного слоя кварца в случае длительного контакта с водой. После контакта воды с сосудом, в который она наливалась для проведения опытов, и воздухом начинался неконтролируемый процесс абсорбции и растворения газов, ионов и, естественно, вода превращалась в электролит, который имел ту или иную концентрацию ионов. Эти же компоненты, принесенные с воздуха, избирательно адсорбируются на стенках капилляра и на поверхности мениска. Естественно, на эти поверхности оседают заряженные и нейтральные частицы пыли и другие продукты загрязнения воздуха, присутствуют они и в объеме воды. Заряд поверхности кварца без воздействия поля определяется адсорбционным или диссоциативным механизмом. Все промежуточные случаи заключены между этими двумя предельными. После окончания опытов электропроводность воды была на уровне $5,2 \cdot 10^{-2}$ См/м.

НЭП создавалось с помощью электродов, устанавливаемых в начале и конце капилляра. Один электрод в виде вольфрамовой фольги опускался в широкий фторопластовый сосуд с водой и перпендикулярно оси капилляра так, чтобы не заслонял его канал, а конец заостренного игольчатого электрода из такой же вольфрамовой проволоки, толщина которой была намного меньше внутреннего диаметра капилляра, располагался в устье капилляра. Следовательно, можно считать, что в процессе проведения опыта НЭП создавалось совокупностью электродов игла – плоскость в начале опыта и игла – поверхность мениска в конце опыта. Соединяющие проволоки находились в фторопластовой изоляции, которая покрывала их соответственно до плоского электрода и до игольчатого в устье капилляра. Поэтому можно считать, что в основном НЭП было локализовано в канале капилляра. Величины E и ∇E^2 поля по продольной оси исследуемого капилляра в процессе впитывания, естественно, изменялись сложным образом в пространстве и времени. Следовательно, провести их расчет крайне сложно.

Свободная от контакта с водой внутренняя поверхность капилляра при существовании постоянного НЭП неоднородно поляризовалась и заряжалась отрицательными ионами, поскольку коронирующий электрод имел отрицательную полярность. В [15, 16] указывается, что по сравнению с металлами и полупроводниками исследование изоляторов, к которым принадлежит и аморфный кварц, сопровождается дополнительными экспериментальными трудностями, связанными с существованием электростатического заряда, образующегося на поверхности диэлектрика в процессе имплантации ионов и электронов при электронно-ионной бомбардировке этой поверхности. При этом образуются различные заряженные дефекты, как точечные, так и протяженные. Укажем на то, что большинство предпринимавшихся до сих пор попыток теоретического исследования течения жидкости в диэлектрических каналах, например, [17], совершенно игнорируют влияние твердого диэлектрика на характер распределения зарядов в жидкости, что во многих случаях приводило к результатам, противоречащим экспериментальным данным. Между тем, диэлектрик, образующий стенки канала, энергично адсорбирует заряды на своей поверхности, заряжаясь до весьма больших потенциалов. По приблизительным оценкам [18] в каналах из органического стекла потенциал адсорбированного заряда достигает нескольких сотен киловольт при внешних продольных управляющих полях с напряжениями от 10 до 15 кВ. При этом взаимодействие заряженной жидкости и заряженных стенок очень значительно. Эта способность диэлектриков проявляется тем сильнее, чем меньше их проводимость. Поэтому графические зависимости $v(t)$ ниже представлены при постоянном напряжении U между электродами, так как усреднить величины E и ∇E^2 при таком сложном характере их изменения не представлялось возможным. К тому же это удобно при инженерных расчетах скорости течения жидкостей в капиллярных трубках.

Для проведения экспериментов по кинетике течения жидкости с помощью электродвигателя Уоррена сосуд с жидкостью подводился к началу капилляра. Момент контакта капилляра с жидкостью принимался за начало измерений. В горизонтальной капиллярной трубке влияние гидростатического давления жидкости в сосуде на движение жидкости в капилляре исключалось установлением уровня поверхности мерного количества жидкости над входным отверстием. Постоянство температуры ($T = 293$ К) в прозрачной камере спокойного воздуха (кварцевая труба диаметром 0,01 м), в которой находилась используемая в опытах капиллярная трубка, контролировали тонкими медь-константановыми термопарами, впаянными в различные точки вдоль длины камеры. При этом головки термопар находились вблизи капиллярной трубки, но воздействием ЭП на них можно было прене-

бречь, что проверялось специальными опытами на предмет отсутствия электростатических наводок. Естественно, при существовании того или иного разрядного поля во впитываемой жидкости возникал значительный температурный градиент. Колебания температуры по длине камеры не превышали $\pm 0,5$ К.

Горизонтальность положения кварцевой трубки или наклон на нужный угол обеспечивалась ее расположением на поверхности координатного столика с микрометрическими винтами и контролировалась микрокатетометром КМ-8. Положение движущегося мениска определялось совместным применением матричной телевизионной камеры и компьютера типа АВМ РС/АТ (с тактовой частотой ≥ 8 МГц). Работа такого комплекса предназначена для измерения в автоматическом режиме и базируется на компьютерном анализе изображения мениска жидкости, сформированного оптической системой телекамеры и переданного с помощью быстродействующего контроллера в компьютер. Это сразу же позволяло получать на мониторе и в записи графическую зависимость $l(t)$ и $dl/dt(t)$ при различных условиях эксперимента с точностью $\pm 0,1$ мм по длине столбика жидкости и $0,1$ с по времени движения жидкости.

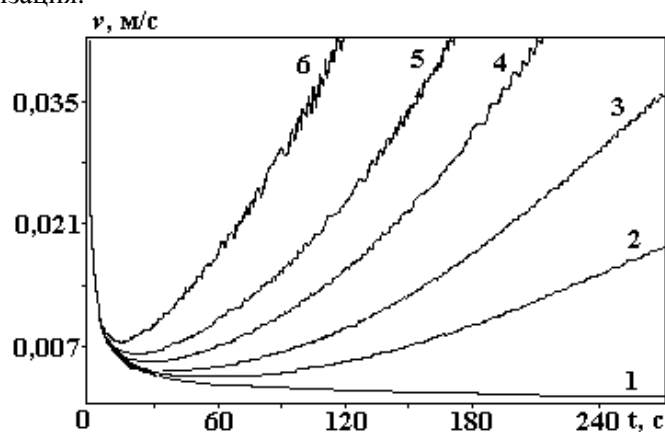
На рисунке представлены зависимости скорости впитывания воды в ЭП и без поля от времени при горизонтальном положении капилляра и при угле наклона его к горизонту 15^0 . Расположение графиков показывает, что НЭП существенно увеличивает скорость впитывания жидкости в обоих случаях ориентации капилляра, за исключением впитывания при очень большой скорости (первый период нестационарного впитывания – период релаксации ко второй стадии – квазистационарному этапу процесса). С увеличением угла наклона капилляра влияние поля существенно уменьшается за счет роста вертикальной составляющей ускорения земного тяготения. Без наложения поля скорость впитывания также заметно уменьшается, что находится в полном соответствии с уравнением (4). Увеличение скорости впитывания в НЭП особенно значительное на заключительной третьей стадии, когда естественный процесс впитывания протекает очень медленно, поскольку градиент капиллярного давления в уравнении Пуазейля устремляется к нулю.

Как видно из рисунка, для третьего периода кривые $v(t)$ в НЭП устремляются вверх. Это происходит тем более стремительно и тем раньше, чем более высокое напряжение приложено к электродам. При этом амплитуды и частоты колебательных движений столбиков жидкости увеличиваются, причем колебания скорости их продвижения становятся нерегулярными. При подходе воды к игольчатому электроду кривые скорости впитывания асимптотически приближаются к соответствующим вертикалям, за исключением кривых $v(t)$, полученных при низком напряжении ($U = 5$ кВ). Скорость впитывания в поле в обоих случаях растет в связи с ростом третьего слагаемого в уравнении (5). Более четко это явление наблюдается для горизонтальной трубки. Это обусловлено непостоянством силы f , которая нарастает по мере приближения жидкости к острию игольчатого электрода, в связи с чем стремительно возрастают все члены в уравнении (6) за счет роста действующих величин E , ∇E^2 , ρ_e , γ , j при уменьшения δ .

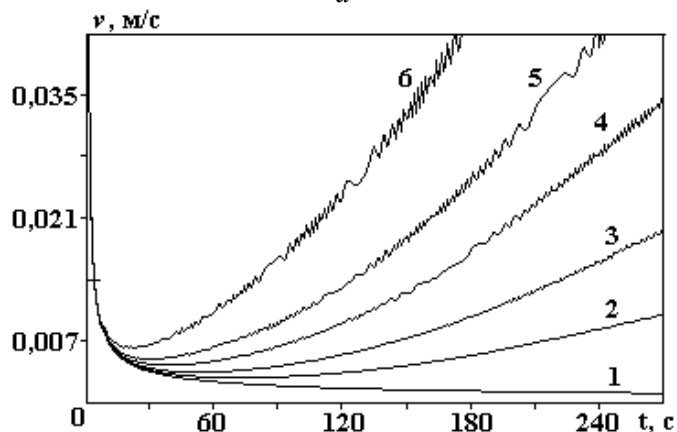
Увеличение скорости пропитки под действием поля в капилляре тем сильнее, чем больше l , то есть чем ближе мениск жидкости подходит к электроду – игле. Раскачивающийся осциллирующий режим электрогидродинамического течения воды в капиллярной трубке, видимо, можно объяснить наличием ряда противоборствующих факторов, которые при перемещении мениска в области все большей неоднородности поля возрастают. Возникновение колебательных движений жидкости в до-разрядных НЭП наблюдалось в [3]. На близких расстояниях от игольчатого электрода величины E и ∇E возрастают настолько, что возникают сначала коронный, а затем и искровой разряды между острием и приближающимся столбиком жидкости. Этому сопутствует появление налагающихся на предыдущие новых специфических конкурирующих эффектов. В этих условиях электрическое взаимодействие между приближающимся столбиком водного электролита и игольчатым электродом, вероятно, следует рассматривать в системе электродов острие – сферическая поверхность жидкого электрода.

С возникновением КР поверхности объемной и пленочной жидкости, примыкающие к мениску, а также стенки капилляра насыщаются ионами, одноименными со знаком потенциала коронирующего электрода. На мениск, объемную и пленочную воду воздействуют противоборствующие силы электростатического давления $0,5\varepsilon_0\varepsilon E^2$, возросшего поверхностного натяжения и ЭВ. Одновременно в любом нормальном до разрядного промежутка сечении распределение плотности тока будет непостоянным, а неоднородность ЭП в направлении устья капилляра усилится. При этом смачиваемость заряженной внутренней поверхности капилляра улучшается [19], а возросшая неоднородность поля (∇E^2) [6] способствует вытягиванию впереди мениска длинной макроскопической толщины ци-

линдрической пленки, что ведет к увеличению косинуса краевого угла смачивания и уменьшению сил трения. Это, естественно, ускоряет движение осевого столбика жидкости в капилляре. Но чем ближе подходит столбик жидкости к коронирующему электроду, тем сильнее возрастает КВ, а с ним и противодействующее движению давление на мениск. При этом он продавливается, а осевой столбик жидкости отталкивается назад в область меньшего воздействия КВ, оставляя за собой толстую цилиндрическую макроскопической толщины пленку объемной жидкости. Но возросшее лапласово и электростатическое давление снова толкают жидкость вперед, мениск проскакивает прежнее положение и приближается к острию настолько, что КР вырождается в ИР. Осцилляциям мениска в КР способствуют колебания пространственного заряда в коронном промежутке. Частота этих колебаний пропорциональна приложенному напряжению и находится в пределах $10^4 - 10^5$ Гц. Их амплитуда существенно зависит от давления и рода газа тем меньше, чем большую роль в механизме разряда играет ступенчатая ионизация.



a



б

Результаты наблюдений за впитыванием воды в горизонтальные капиллярные трубки радиусами $r = 5 \cdot 10^{-4}$ (а) и $r = 5 \cdot 10^{-5}$ м (б). 1 – без поля и в НЭП; 2 – 5 кВ; 3 – 10 кВ; 4 – 17,5 кВ; 5 – 25 кВ; 6 – 40 кВ при $T = 293\text{K}$

С развитием ИР электрический ветер постепенно исчезает, а вместе с ним и обусловленные им эффекты. Но нарастают новые, еще в большей степени нестационарные процессы [20]. Еще в передпробивной области вследствие насыщения приповерхностного объема воды ионами и их взаимного отталкивания возникает электрическая сила, действующая противоположно силе поверхностного натяжения при горизонтальной поверхности (силам когезии). В случае вогнутой поверхности она суммируется с лапласовым давлением мениска, способствуя дополнительному нарастанию скорости движения жидкости. При некоторой критической величине заряда приповерхностного слоя наступит преобладание электрической силы над силами поверхностного натяжения. В результате нарушается устойчивость поверхности жидкости. Визуально неустойчивость проявляется в деформациях мениска, выбросе высокодисперсных капелек с его поверхности. Они увлекаются отраженными от поверхности жидкости электрогазодинамическими потоками и отбрасываются на стенки капилля-

ра на разные, в том числе довольно значительные расстояния от поверхности жидкости. Иногда они оседают даже на коронирующем электроде, изменяя параметры КР и ЭВ.

При дальнейшем повышении напряженности поля ИР, вызванном продвижением жидкости к электроду, амплитуда и частота колебаний продолжают увеличиваться. С последующим увеличением напряженности ЭП увеличивается плотность тока ИР, а следовательно, и джоулев разогрев как смачивающей пленки, так и жидкости основного столбика. Это приводит к возникновению, с одной стороны, продольных и поперечных градиентов температуры, а с другой, – ведет к интенсификации движения жидкости, обусловленной струйным течением [21] и термоэлектрическими эффектами [22]. Но одновременно проявляются термоосмотические течения и уменьшение толщины смачивающей пленки вследствие ее испарения. Все эти явления действуют в противоположных направлениях относительно положения мениска жидкости, что вызывает изменение механизма колебаний уровня жидкости в капилляре.

В столбике жидкости за счет электролиза воды и ее объемных локальных вскипаний формируются сравнительно крупные пузыри, которые и далее существенно уменьшают ее плотность. Вместе с тем резкая интенсификация испарения жидкости с мениска столь же заметно увеличивает плотность пара, поскольку КВ уже не уносит ее. В результате эффекта Эвершеда возникает относительное движение жидкости и пузырьков, что стимулирует перетекание части жидкости из области слабого в область сильного поля.

С переходом ИР в более насыщенную форму (при дальнейшем приближении жидкости к электроду) стремительно увеличивается джоулев разогрев всех трех фаз, что вызывает изменение их физических свойств, включая плотность и поверхностное натяжение. Существенным фактором является очень быстрое и полное испарение смачивающей пленки как за счет выделения в ней джоулева тепла в количестве, достаточном для реализации интенсивного высокотемпературного испарения, так и выбивания высокоэнергетическими ионами и атомами кластеров воды с числом молекул воды вокруг протонов и ионов, достигающим 50 и более [23]. Визуально это проявлялось появлением на короткое время тумана. После его исчезновения, видимо, за счет испарения микрокапелек и кластеров, ИР прекращался (хотя ЭП не выключалось), поскольку резко возросло сопротивление как сухих стенок капилляра, так и осушенной газовой среды. Но при этом настолько же значительно возросла неоднородность ЭП вдоль стенок и в объеме канала капилляра. Толстая пленка воды по внутренней поверхности капилляра стремительно вытягивалась к электроду, а за ней также быстро продвигался и столбик жидкости. Как только расстояние между столбиком воды и электродом сокращалось до пробивного, следовал импульс конденсированного ИР. После этого реализовывались предыдущие процессы, и столбик снова резко отступал, а затем в силу действия предшествующих факторов влияния снова продвигался ближе к острiu.

При дальнейшем незначительном увеличении напряженности поля энергия плазменного импульса возрастает настолько, что разрушается пленка адсорбированной влаги, а материал стенки капилляра подвергается электроискровой эрозии. Удар высокоскоростного импульса плазмы о поверхность воды обеспечивал выплескивание воды на стенки, а отдельные капли вылетали за пределы капилляра. Происходящие процессы способствуют развитию неупорядоченных колебаний столбика воды с настолько возрастающими частотами и амплитудами, что вода начинает выбрасываться из устья широкого капилляра в виде отдельных порций. В этих условиях наблюдается нарушение сплошности столбика жидкости и она вылетает из устья капилляра в виде струи капелек со скоростью, зависящей от величины напряжения между электродами.

Расположение кривых $v(t)$ без поля и в поле, несомненно, свидетельствует о значительном влиянии ЭП, в особенности разрядных, на массоперенос как в горизонтальном, так и ориентированном под определенным углом к горизонту капилляре. При этом возрастание скорости движения жидкости в ЭП по сравнению с ее движением без поля составляет от нескольких единиц вначале процесса впитывания до десятков в конце этого процесса. Для фиксированного значения времени скорость заполнения жидкостью капилляра тем больше, чем выше межэлектродная разность потенциалов. Это позволяет соответственно увеличивать угол между широким капилляром и горизонтом гораздо больше 15° при обеспечении приемлемой скорости движения жидкости с одновременным увеличением [3] высоты ее подъема.

Таким образом, в случае впитывания горячей жидкости наложение ЭП той или иной напряженности и степени неоднородности позволит существенно интенсифицировать теплоперенос в пористых материалах, в частности, в фитилях тепловых труб, за счет электрогидродинамических явлений, значительно ускоряющих массоперенос в широких макрокапиллярах, расположенных в пористом теле под разными углами к горизонту.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Болога М. К., Гросу Ф. П., Кожухарь И. А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
2. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
3. *Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Карпович И. М.* Эффекты воздействия и последствие электрических полей на поднятие воды в макрокапиллярах // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 4. С. 54–67.
4. *Карпович И.Н., Панченко М.С., Панасюк А. Л., Чураев Н.В.* Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно-пористыми телами // *Электронная обработка материалов*. 1982. № 4. С. 62–66.
5. *Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С., Панасюк А.Л.* Ускорение капиллярной пропитки внешним неоднородным электрическим полем // *Коллоидный журнал*. 1982. Т. XLIV, № 6. С. 1044–1050.
6. *Панасюк А. Л., Панченко М.С., Старов В. М., Чураев Н. В.* Влияние неоднородного электрического и магнитного поля на внутренний массоперенос в капиллярно-пористых телах // *Инженерно-физический журнал*. 1989. Т. 57. № 2. С. 227–232.
7. *Порхаев А.П.* Кинетика впитывания жидкостей элементарными капиллярами // *Коллоидный журнал*. 1949. Т.11. № 5. С. 346–353.
8. *Львов А.В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., 1954.
9. *Семена М. Г., Косторнов А. Г., Гершуни А. Н., Мороз А. Л., Зарипов В. К.* Исследование характеристик капиллярного впитывания фитилей тепловых труб // *Инженерно-физический журнал*. 1974. Т. 27. № 6. С. 1009–1014.
10. *Болога М.К., Смирнов Г.Ф., Дидковский А.Б., Климов С. М.* Теплообмен при кипении и конденсации. Кишинев, 1987.
11. *Губкин А. Н.* Физика диэлектриков. М., 1971.
12. *Остроумов Г.А.* Распределение механических сил в неподвижном электролите при произвольной конфигурации электродов // *Электронная обработка материалов*. 1975. № 2. С. 37–40.
13. *Дейч М.Е., Филлипов Г.А.* Газодинамика двухфазных сред. М., 1981.
14. *Болога М.К., Васильев Л. Л., Кожухарь И.А., Шкилев В. Д.* Влияние электрического поля на характеристики тепловых труб // *Инженерно-физический журнал*. 1979. Т. 36. № 6. С. 1126–1137.
15. *Богомолова Л. Д., Жачкин В.А.* Парамагнитные центры в ион-имплантированных неорганических стеклах // *Физика и химия стекла*. 1998. Т. 24. № 1. С. 3–30.
16. *Пух В. П., Байкова Л. Г., Иванов-Омский В. И., Звонарева Т. К.* Влияние ионной бомбардировки на прочность стекол // *Физика и химия стекла*. 1998. Т. 24. № 5. С. 648–651.
17. *Копылов Г.Н.* Ламинарное течение заряженной жидкости в плоской трубе под действием внешнего электростатического поля // *Журнал технической физики*. 1963. Т. 24. Вып. 11. С. 1975–1982.
18. *Денисов А.А., Нагорный В.С.* Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики. Л., 1979.
19. *Цыгельный И.М., Тынный А.Н.* О влиянии электрического заряда поверхности полимера на ее взаимодействие с жидкой средой // *Коллоидный журнал*. 1977. Т. 39. № 5. С. 1001–1004.
20. *Остроумов Г.А.* К вопросу о гидродинамике электрических разрядов // *Журнал технической физики*. 1954. Т. 24. Вып. 10. С. 1915–1921.
21. *Штернер С.Р.* Возникновение струйного течения закритических водных растворов электролитов при джоулевым разогреве в тонких капиллярах // *Инженерно-физический журнал*. 1981. Т. 40. № 2. С. 213–217.
22. *Саранин В.А.* Движение жидкости, обусловленное термоэлектрическими эффектами // *Электронная обработка материалов*. 2001. № 1. С. 30–34.
23. *Николаев Е.Н., Танцырев Г.Д., Сараев В.А.* Вторичная эмиссия кластеров воды на ионах щелочных металлов // *Журнал технической физики*. 1976. Т. 46. Вып.10. С. 2184–2187.

Поступила 03.02.03

Summary

If was showed, that electric field increases much the rate of water movement while the suction of water into a broad quartz capilar, which is situated at an angle of 15° to horizon.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

*Ковровская государственная технологическая академия,
ул. Маяковского, д.5, г. Ковров, 601910, Россия*

При обработке технических жидкостей в ультразвуковых, кавитационных, ультрацентрифужных и других устройствах возможна их деструкция и другие физико-механические процессы, когда под влиянием сдвиговых деформаций происходит разрыв макромолекул полимера (например, присадки) с образованием свободных радикалов, которые можно обнаружить, методом электронного парамагнитного резонанса. В дальнейшем макрорадикалы превращаются в макромолекулы, но с меньшей молекулярной массой. В результате происходит, например, снижение вязкости загущенного масла – временное или необратимое. Скорость уменьшения вязкости при деструкции можно представить в виде [1, 2]

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = K C^m M^n,$$

где K – постоянная скорости деструкции при 100°C ; C – концентрация присадки в масле, % по массе; M – молекулярная масса присадки (для олигомеров, например, октола – 500–6000 ед.); m и n – постоянные.

Стойкость гидравлических жидкостей, моторных масел к механической деструкции считается удовлетворительной, если снижение вязкости в течение всего срока эксплуатации не превышает 30%.

В связи с этим несомненный интерес, на наш взгляд, представляет обработка жидкостей и эмульсий электрогидравлическим эффектом (ЭГЭ).

На рис.1 представлена принципиальная схема установки.

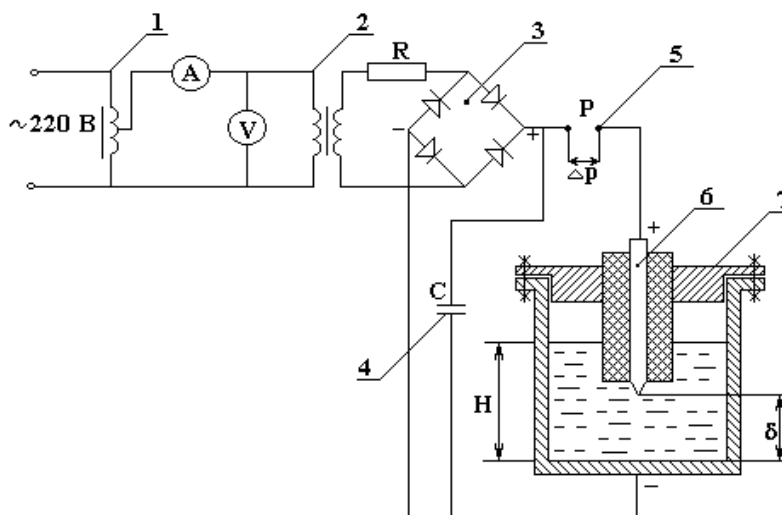


Рис.1. Принципиальная схема установки для обработки жидкостей и эмульсий электрогидравлическим эффектом

Основными элементами установки являются: автотрансформатор 1, высоковольтный повышающий трансформатор 2, высоковольтный выпрямитель 3, конденсатор 4, импульсный разрядник 5, электроды 6, сосуд 7. Подаваемое на электроды 6 напряжение регулируется автотранс-

форматором 1. Величина напряжения, при котором происходит высоковольтный разряд в жидкости (пробивное напряжение), определяется электропроводностью жидкости, формой электродов и расстоянием между ними. При высоковольтном разряде практически вся энергия, накопленная в конденсаторе 4, выделяется в области разрядного промежутка. Благодаря высокому давлению и быстрому расширению искрового канала в жидкости формируется ударная волна.

Возможен автоматический режим работы установки, то есть подача импульсов через заданный интервал времени при двух формах напряжения: переменного с частотой 50 Гц и импульсного. Это возможно при более сложной схеме.

На рис. 2 представлена электрическая схема высоковольтной установки УПИ-1 с автоматическим режимом.

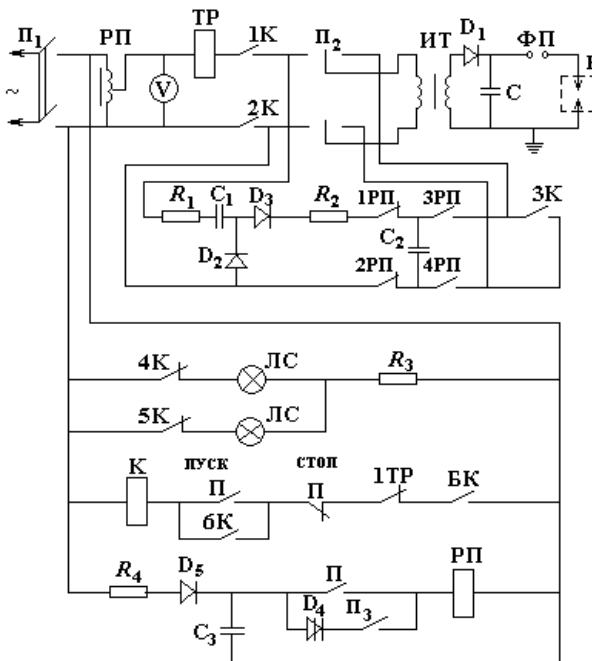


Рис. 2. Электрическая схема высоковольтной установки автоматическим режимом:

Π_1, Π_2, Π_3 – переключатели; ТР – регулировочный трансформатор; V – вольтметр; ТР – обмотка токового реле; ИТ – высоковольтный трансформатор; К – обмотка контактора; 1К, 2К, 3К, 4К, 5К, 6К – контакты контактора; C, C₁, C₂, C₃ – конденсаторы; D₁, D₂, D₃ – диоды; D₄ – динистр; РП – обмотка промежуточного реле; 1РП, 2РП, 3РП, 4РП – контакты промежуточного реле; ЛС – сигнальные лампы; 1ТР – контакты токового реле; R₁; R₂; R₃; R₄ – сопротивления; ФП – формирующий промежуток; P – разрядник

Перевод режима работы осуществляют с помощью переключателя Π_2 .

Импульсный режим работы установки реализуется следующим образом: с помощью переключателя Π_2 устанавливается режим работы, при этом нормально разомкнутые контакты 3РП, 4РП промежуточного реле соединяются с первичной обмоткой высоковольтного трансформатора. Переключателем Π_3 устанавливают автоматический режим работы, при этом через заданный интервал времени происходит разряд емкости C₃ через динистор D₄ на обмотку промежуточного реле. При срабатывании промежуточного реле конденсатор C₂ разряжается на первичную обмотку трансформатора, что вызывает появление на вторичной обмотке импульса напряжения. Электрогидравлические удары в жидкости производились при следующих условиях:

- расстояние между электродами $\delta = 70$ мм;
- напряжение между электродами $U = 30$ кВ;
- электроемкость конденсатора $C = 0,25$ мкФ;
- объем жидкости в сосуде $V = 10$ л;
- уровень жидкости в сосуде $H = 94$ мм;
- температура жидкости $t \approx 40^\circ\text{C}$;
- время между разрядами $\tau \approx 4$ с;
- расстояние между электродами разрядника $\Delta = 25$ мм.

Цель исследования – изучение влияния числа электрогидравлических ударов на параметры жидкости.

На рис.3 представлена зависимость вязкости глицерина от времени обработки.

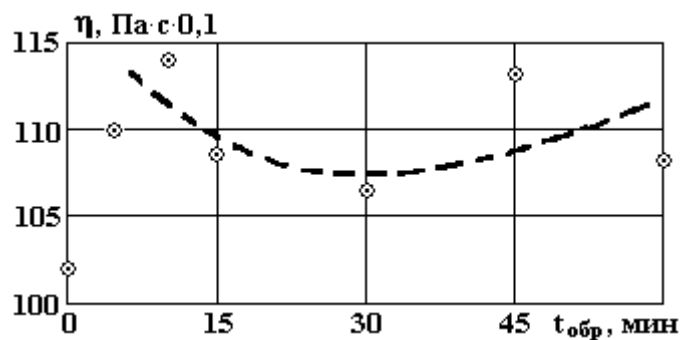


Рис.3. Зависимость вязкости глицерина от времени обработки

Также проведено исследование сульфитного щелока (используемого в целлюлозно-бумажном производстве) до и после обработки электрогидравлическими ударами. Определялись такие показатели щелока: РН, %; РВ, %; SO₂, %; N₂, % (рис. 4–7).

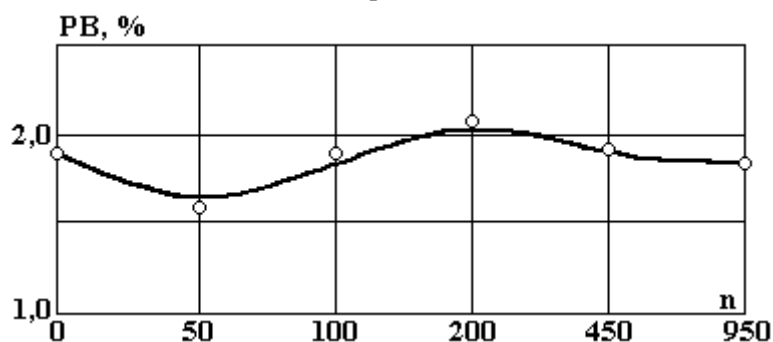


Рис.4. Зависимость РВ от числа электрогидравлических ударов (n)

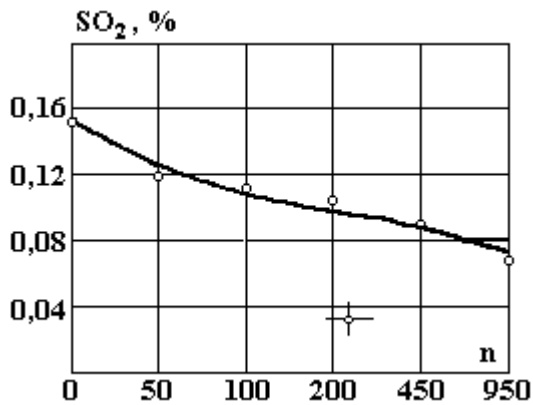


Рис. 5. Зависимость SO₂ от числа электрогидравлических ударов (n)

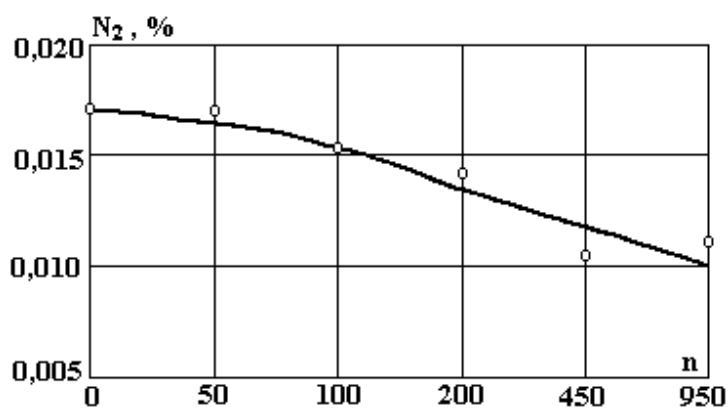


Рис.6. Зависимость количества азота в сульфитном щелоке от числа электрогидравлических ударов (n)

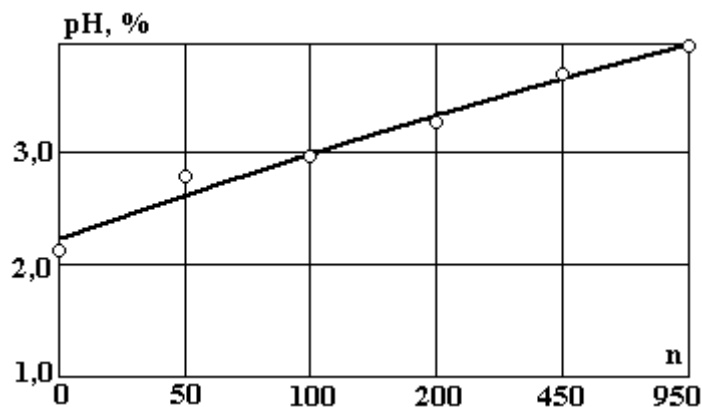


Рис.7. Зависимость РН в щелоке от числа электрогидравлических ударов (n)

Оказалось, что с возрастанием n (рис. 4) количество РВ сначала увеличивается, достигая максимального значения (около 10% от первоначального), а затем уменьшается.

Содержание же свободной и связанной серы в щелоке заметно уменьшается с ростом n (рис. 5).

Из рис. 7 видно, что рН щелока увеличивается (и это особенно важно) с ростом числа электрогидравлических ударов.

Выводы

Результаты исследований позволяют судить об эффективности электрогидравлической обработки жидкостей с целью достижения желаемого показателя в соответствии с технологическим процессом производства. Предстоит изучение побочных явлений, обнаруженных при испытаниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барамбойм Н.К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1973.
2. *Каплан С.З., Радзевенчук И.Ф.* Вязкостные присадки и загущенные масла. Л., 1982.

Поступила 17.03.03

Summary

In the article some experimental results are submitted on application of electro-hydraulic effect (EHE) in liquid media. Test medium: glycerin and alkaline solution. The influence of the EHE on Pb, PH, SO₂ has been investigated. Using EHE it is possible to improve industrial (for example, of cellulose), save materials and enhance the end – product quality.

В.И. Курец, Г.П. Филатов, А.И. Жучков, А.Ю. Юшков

РАСЧЕТ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ПРИ ПРОБОЕ ПРОВОДЯЩИХ СРЕД

*НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете,
пр. Ленина, 2А, г. Томск, 634050, Россия*

Электроразрядные технологии [1–3], обладающие существенными преимуществами по сравнению с традиционными, как правило, достаточно энергоемки. Особенно это проявляется, когда в качестве передающей ударные нагрузки или сама среда, на которую воздействуют электрические импульсы, является проводящей. Как правило, в качестве среды, передающей ударные нагрузки в электроразрядных технологиях, используется техническая вода с удельным сопротивлением $\rho = (1–6) \cdot 10^3$ Ом·см, а если в процессе используются бетонные, цементные смеси, электролиты и т.д., то $\rho = (4–20) \cdot 10^2$ Ом·см.

Основные потери энергии при электрическом пробое проводящих сред авторы многочисленных исследований [1–15] связывают с предпробивными процессами в рабочем промежутке, то есть в процессе зарождения и развития лидерных каналов до их замыкания с противоположным электродом. Как правило, электродные системы, используемые в электроразрядных технологиях, имеют форму, обеспечивающую максимальную неоднородность поля, причем электрод, имеющий меньший диаметр, как правило, является потенциальным электродом, а подаваемые импульсы напряжения имеют положительную полярность, что обеспечивает наиболее благоприятные условия для формирования импульсного электрического разряда в среде.

Разработка инженерных методов расчета потерь энергии в конкретных конструкциях электродных систем позволит обоснованно выбирать параметры импульса, а также должна указать

на меры, которые необходимо использовать для уменьшения этих потерь. В работах [4–8] предлагались методы оценки потерь энергии в предпробивной стадии развития разряда, однако их использование дает существенно заниженные величины потерь, так как учтены не все факторы, их определяющие. В данной работе нами сделана попытка учесть максимальное количество факторов, влияющих на потери энергии в предпробивной стадии.

Экспериментальные исследования формирования разряда микросекундной длительности в воде и водных электролитах [4–12] привели к качественному разделению времени запаздывания пробоя τ_3 на несколько составляющих. При регистрации электрических характеристик развития разряда удается зафиксировать две основные области их изменения в период формирования пробоя [4–9]:

$$\tau_3 = t_{д.л} + t_{л}, \quad (1)$$

где $t_{д.л}$ – время долидерной стадии, $t_{л}$ – время развития разряда.

Схематичное изображение осциллограмм тока и напряжения представлены на рис. 1.

Следует отметить, что время запаздывания разряда носит статистический характер и характеризуется широким диапазоном разбросов измеряемых значений.

Для оценки потерь энергии в предпробивной стадии развития разряда нами использована конструкция электродной системы, представленная на рис.2, которая используется для создания буронабивных свай с использованием электрического импульсного разряда для уширения основания сваи и развития ее поверхности по высоте.

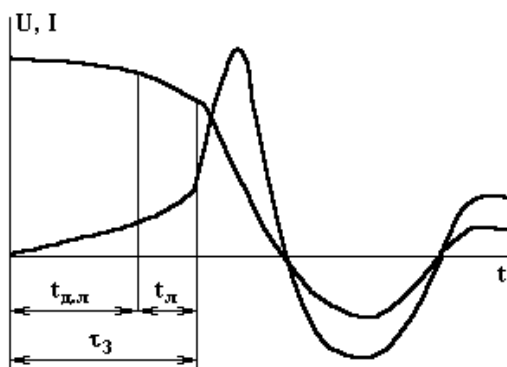


Рис.1. Характерные осциллограммы тока и напряжения

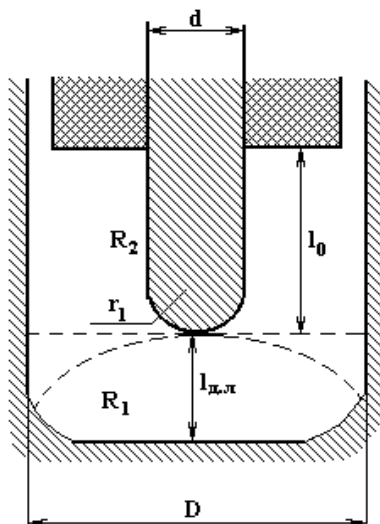


Рис.2. Конструкция электродной системы.

D – внутренний диаметр рабочей камеры, d – диаметр потенциального электрода, r_1 – радиус закругления потенциального электрода, $l_{р.л}$ – длина рабочего промежутка, l_0 – длина оголенной части потенциального электрода, R_1 – сопротивление среды в зоне между потенциальным электродом и землей, R_2 – сопротивление среды в зоне между потенциальным электродом и боковыми стенками камеры

Для такой электродной системы потери энергии $W_{\text{п}}$ в предпробойной стадии развития разряда можно представить в виде следующей суммы:

$$W_{\text{п}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4, \quad (2)$$

где W_1 – потери энергии для создания перегретой неустойчивости в зоне потенциального электрода, W_2 – потери энергии за счет растекания токов с оголенной части потенциального электрода, W_3 – потери энергии на формирование лидеров в рабочем промежутке, W_4 – потери энергии за счет растекания токов с поверхности оголенной части потенциального электрода и лидеров, развивающихся в рабочем промежутке.

Потери энергии W_1 и W_2 характеризуются временем от момента приложения напряжения до момента начала развития лидеров ($0 - t_{\text{д.л}}$), а W_3 и W_4 характеризуются временем от начала образования лидерных структур до полного замыкания ими рабочего промежутка ($t_{\text{д.л}} - t_{\text{п}}$).

Рассмотрим энергетические потери в каждой стадии.

Расчет и анализ потерь энергии проведем на основе следующих основных закономерностей и допущений, которые характерны для пробоя проводящих сред и используются большинством исследователей:

- условия зарождения лидеров связано с возникновением перегретой неустойчивости вблизи потенциального электрода за счет токов ионной проводимости;
- развитие лидеров начинается с потенциального электрода и состоит из системы лидеров, концы которых образуют эквивалентную поверхность, распространяющуюся от потенциального электрода. Ориентация лидерных каналов не связана с расположением потенциального электрода;
- скорость развития лидеров является постоянной, за исключением (8–10%) длины рабочего промежутка вблизи заземленного электрода;
- средняя напряженность поля между концами лидерной системы и заземленным электродом в процессе развития лидеров изменяется.

Рассмотрим стадию зажигания разряда, протекающего от момента приложения напряжения до $t_{\text{д.л}}$.

Порог развития перегретой неустойчивости определяется энергией источника импульса, то есть способностью источника поддерживать квазипостоянное напряжение на рабочем промежутке. Так, напряжение на рабочем промежутке при работе емкостного накопителя энергии запишется как

$$U(t) = U_0 \exp(-t_{\text{п}} / R_0 C), \quad (3)$$

где $t_{\text{п}}$ – время, необходимое для создания перегретой неустойчивости.

Указанное выше условие достигается при $t_{\text{п}} \ll R_0 C$, которое в реальных условиях практически всегда выполнимо.

Энергию, затраченную на образование перегретой неустойчивости без учета потерь энергии на развитие и пробой газового пузырька, можно записать в виде

$$W_1 = \int_0^{t_{\text{д.л.}}} i(t)u(t) dt,$$

или при условии $t_{\text{п}} \ll R_0 C$ и $R_0 = \text{const}$.

$$W_1 = \frac{U_0^2}{R_0} \int_0^{t_{\text{д.л.}}} dt. \quad (4)$$

Для решения этого уравнения необходимо определить пределы интегрирования и значения сопротивления электродной системы.

В рамках используемой модели длительность стадии зажигания разряда определяется постоянной времени развития перегретой неустойчивости.

В работе [14] время $t_{\text{д.л}}$ определяется по величине инкремента нарастания перегретой неустойчивости из соотношения

$$t_{\text{д.л}} \approx \lambda_{\text{п}}^{-1},$$

$$\lambda_n = \frac{1}{\gamma \cdot C_p} \cdot E_{0r}^2 \cdot \frac{d\sigma}{dT^0} \cdot \lambda_n^*, \quad (5)$$

где γ – плотность, C_p – теплоемкость, $\frac{d\sigma}{dT^0}$ – температурная зависимость проводимости жидкости, λ_n^* – безразмерный инкремент $\sim 2 - 2,5$, E_{0r} – напряженность у потенциального электрода. Для коротких промежутков $E_{0r} \sim (0,9U_0/l) [(l+r_1)/r_1]$, а для длинных промежутков $E_{0r} \sim (0,9U_0/r_1)$.

Для нашего случая (рис. 2), при $U_0 \sim 30$ кВ, $\sigma_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ расчетные времена зажигания разряда представлены в табл. 1. Для сравнения в этой же таблице даны экспериментальные оценки времени задержки импульса при пробое технической воды с $W_0 \sim 1,35$ кДж для этой же электродной системы.

Сопоставление расчетных величин $t_{д.л}$ и времени запаздывания разряда τ_3 показывает удовлетворительную сходимость результатов, из чего следует, что в нашем случае $t_{д.л} \approx \tau_3$. Таким образом, время задержки импульса в основном определяется временем создания перегретой неустойчивости жидкости, находящейся вблизи потенциального электрода, то есть $t_{д.л} \gg t_n$. Следует отметить чрезвычайно большой разброс в экспериментальной оценке времени запаздывания разряда в проводящей жидкости, что отмечается практически всеми авторами, исследующими этот процесс. Это связано с стохастическим характером возникновения перегретой неустойчивости и образованием первичных факелов на потенциальном электроде с учетом локальных напряженностей на его поверхности.

Таблица 1. Время задержки импульса от длины рабочего промежутка

| Длина рабочего промежутка $l_{p.n}$, мм | 10 | 20 | 30 | 40 |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Расчетное время $t_{д.л}$, мкс* | 46 – 58 | 68 – 85 | 80 – 100 | 90 – 110 |
| Экспериментальное время задержки импульса τ_3 , мкс | $25 \pm 11,4$ | $70 \pm 22,5$ | $93 \pm 30,3$ | $95 \pm 35,2$ |

* Минимальные значения $t_{д.л}$ соответствуют $\lambda_n^* = 2$, максимальные значения $\lambda_n^* = 2,5$.

Следует отметить, что по расчету и эксперименту время запаздывания разряда с ростом промежутка вначале возрастает, а затем стабилизируется.

В нашем случае с увеличением $l_{p.n} \geq 50$ мм время запаздывания практически постоянно и составляет $\tau_3 \sim 150$ мкс, так как при этом напряженность у потенциального электрода практически не зависит от длины рабочего промежутка.

Расчет низковольтного сопротивления рабочего промежутка R_0 с учетом оголенной поверхности электрода проведем, разделив активную зону, где происходит растекание токов на две составляющие: зона под потенциальным электродом R_1 и зона между стенкой камеры и его оголенной частью потенциального электрода R_2 , тогда

$$R_0 = R_1 R_2 / (R_1 + R_2), \quad (6)$$

где сопротивление зон можно рассчитать из выражений

$$R_1 = \frac{\rho}{2\pi} \cdot \left(\frac{2l_{p.n} - d}{l_{p.n} \cdot d} \right); \quad R_2 = \frac{\rho \cdot \ln(D/d)}{2\pi l}, \quad (7)$$

а сопротивление рабочего промежутка

$$R_0 = \frac{\rho}{2\pi} \cdot \left(\frac{(2l_{p.n} - d) \ln(D/d)}{l_0(2l_{p.n} - d) + l_{p.n} d \ln(D/d)} \right). \quad (8)$$

Безусловно, это выражение сильно упрощено, но приемлемо для практических инженерных оценок сопротивления электродной системы. В табл.2 представлены значения сопротивления

электродной системы для $\rho = 3 \cdot 10^3$ Ом-см, $l_0 \approx 1$ см, $D = 28,0$ см, $d = 1,2$ см при изменении длины рабочего промежутка ($l_{p.л}$).

Таблица 2. Сопротивление рабочего промежутка от его длины

| | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Длина рабочего промежутка $l_{p.л}$, мм | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Сопротивления рабочего промежутка R_0 , Ом | 246 | 369 | 402 | 418 | 427 | 433 |

Используя выражения (2) и (4) с учетом величины R_0 и пределов интегрирования, можно оценить потери энергии в долидерной стадии развития разряда ($t_{д.л}$).

$$W_{д.л} = W_1 + W_2 = \frac{U_0^2}{R_0} \int_0^{t_{д.л}} dt + \frac{U_0^2 2\pi l_0}{\rho \ln(D/d)} \int_0^{t_{д.л}} dt = U_0^2 \tau_3 \left[\frac{1}{R_0} + \frac{2\pi l_0}{\rho \ln(D/d)} \right], \quad (9)$$

где второй член суммы определяет потери энергии от растекания токов с оголенной части потенциального электрода.

В табл. 3 представлены значения W_1 и W_2 , а также общие потери в долидерной стадии развития разряда от длины рабочего промежутка.

Таблица 3. Потери энергии в долидерной стадии развития разряда от длины рабочего промежутка

| | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Длина рабочего промежутка $l_{p.л}$, мм | 10 | 20 | 30 | 40 |
| W_1 , Дж | 168,3 – 212,2 | 163 – 204 | 179 – 224 | 193 – 236 |
| W_2 , Дж | 37,6 – 47,4 | 55,6 – 69,5 | 65,4 – 81,8 | 73,6 – 89,98 |
| $W_1 + W_2$, Дж | 205,9 – 259,6 | 218,6 – 273,5 | 244,4 – 305,8 | 267,1 – 325,98 |
| Среднее значение $(W_1 + W_2)_{ср}$, Дж | 232,75 | 246,05 | 275,1 | 296,5 |

Как видно из представленных расчетных данных (табл. 3), основные потери энергии в этой стадии связаны с созданием перегретой неустойчивости жидкости вблизи потенциального электрода, а потери, связанные с растеканием тока с оголенной части электрода для наших условий составляют (20–40%) от общих потерь, причем их доля несколько увеличивается с ростом рабочего промежутка.

Потери энергии в стадии развития системы лидеров также состоят из двух составляющих: потерь энергии на образование и продвижение лидерной системы и потерь энергии за счет растекания токов с оголенной части потенциального электрода и с поверхности лидеров.

$$W_{л} = W_3 + W_4, \quad (10)$$

Характерное время этой стадии развития разряда определяется скоростью развития лидера ($V_{p.л}$). Большинство авторов [1, 5, 9], исследовавших этот процесс, указывают на постоянство этой величины, но дают достаточно разные ее значения для воды – от $1 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^6$ см/с. Такой разброс в диапазонах скоростей развития лидера, на наш взгляд, связан с условиями опыта и проводимостью среды, хотя интерпретация результатов исследований различна. Так, в [9] указывается, что $V_{p.л}$ увеличивается с ростом удельной электропроводности жидкости, а в [1, 5] утверждается, что с увеличением электропроводности воды скорость развития лидера уменьшается, и т.д. Наши работы и исследования других авторов с использованием фоторегистрации одновременно с фиксацией электрических процессов в канале разряда [4] не дают значения скорости разряда в технической воде более $(1-5) \cdot 10^5$ см/с, что связано со значительным выравниванием поля в рабочем промежутке за счет большого количества развиваемых параллельно лидерных образований. Поэтому в наших расчетах используем $V_{p.л} = 2,5 \cdot 10^5$ см/с. В [4] приводится выражение для расчета потерь при образовании и развитии лидеров ($t_{л} \ll R_0 C$):

$$W_3 \approx \frac{U_0^2 l_{p.л}}{V_{p.л} R_0} \ln \frac{E_{кр} l_{p.л}}{U_0}, \quad (11)$$

где $E_{0r} \sim 4 \cdot 10^6$ В/м – критическая напряженность, при которой возможно развитие лидеров.

Потери энергии за счет растекания тока с лидерных образований и оголенной части электрода за время прорастания лидерных образований от потенциального электрода ($t_l \sim l_{p.n} / V_{p.l}$) может быть оценена по выражению

$$W_4 = \frac{U_0^2 2\pi (l_0 + l_{p.n})}{\rho \ln(D/d)} \cdot \frac{l_{p.n}}{V_l} \quad (12)$$

Тогда потери энергии в стадии развития лидерных образований могут быть рассчитаны из выражения

$$W_3 + W_4 = \frac{U_0^2 l_{p.n}}{V_l} \left[\frac{\ln E_{kp} l_{p.n} / U_0}{R_0} + \frac{2\pi (l_0 + l_{p.n})}{\rho \ln(D/d)} \right] \quad (13)$$

В табл. 4 представлены расчетные значения потерь энергии W_3 и W_4 , а также их сумма в лидерной стадии развития разряда для различных рабочих промежутков. Расчеты приведены для рассматриваемой электродной системы, параметров импульса и удельного сопротивления используемой воды.

Таблица 4. Потери энергии в лидерной стадии развития разряда от длины рабочего промежутка

| Длина рабочего промежутка $l_{p.n}$, мм | 10 | 20 | 30 | 40 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| W_3 , Дж | 3,8 | 9,27 | 12,17 | 14,18 |
| W_4 , Дж | 6,52 | 19,56 | 39,12 | 65,2 |
| $W_3 + W_4$, Дж | 10,32 | 28,83 | 51,29 | 79,38 |

В отличие от долидерной стадии представленные результаты (табл. 4) потерь в лидерной стадии существенно зависят от длины рабочего промежутка. Причем основная часть потерь связана с растеканием тока с лидерных образований и оголенной части потенциального электрода, а доля затрат энергии на формирование лидеров незначительна ($\sim 20\%$ от общих затрат энергии в этой стадии).

Общие суммарные затраты энергии в указанной электродной системе при $U_0 = 30$ кВ, $\rho \approx 3 \cdot 10^3$ Ом·см представлены в табл. 5.

Таблица 5. Суммарные потери энергии на стадии развития разряда от длины рабочего промежутка

| Длина рабочего промежутка $l_{p.n}$, мм | 10 | 20 | 30 | 40 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $W_1 + W_2$, Дж | 232,7 | 246,0 | 275,1 | 296,5 |
| $W_3 + W_4$, Дж | 10,3 | 28,8 | 51,3 | 79,4 |
| W_n , Дж | 243,0 | 274,8 | 336,4 | 375,9 |

Проверку полученных расчетных значений потерь энергии можно провести экспериментально, если считать, что при 50% вероятности пробоя рабочего промежутка потери энергии приблизительно соответствуют энергии импульса источника. Результаты экспериментов по оценке вероятности пробоя в указанной электродной системе представлены в табл. 6.

Сравнивая расчетные потери энергии при $l_{p.n} = 40$ мм (табл. 5) с энергией импульса 540 Дж, при вероятности пробоя $\approx 50\%$ (табл. 6), видим, что расхождение не превышает 30%. Такое соответствие с учетом стохастичности процесса пробоя следует считать удовлетворительным.

Анализ полученных выражений и расчетов показывает, что при небольших рабочих промежутках основную долю потерь составляет энергия, идущая на создание перегретой неустойчивости вблизи потенциального электрода, которая при увеличении рабочего промежутка остается приблизительно постоянной. Однако с увеличением рабочего промежутка доля потерь энергии на растекание токов с оголенной части потенциального электрода и с лидерных образований существенно увеличивается, причем энергия на образование и движение лидеров также не велика в связи с большой скоростью развития лидеров в промежутке.

Таблица 6. Вероятность пробоя рабочего промежутка от энергии импульса и длины рабочего промежутка

| Длина рабочего промежутка $l_{р.п.}$, мм | Энергия импульса, кДж | | | |
|---|-----------------------|------|------|-----|
| | 0,54 | 1,35 | 2,25 | 4,5 |
| 10 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 20 | 90 | 100 | 100 | 100 |
| 30 | 65 | 100 | 100 | 100 |
| 40 | 55 | 94 | 100 | 100 |
| 50 | 10 | 71 | 100 | 100 |

Согласно полученным выражениям желательно максимально увеличивать степень изолирования потенциального электрода, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

Предложенная методика расчета потерь энергии позволяет выбрать параметры импульса и конструкцию электродной системы, включая длину рабочего промежутка, при известных характеристиках нагружения обрабатываемой среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулых Г.А. Научные основы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1990.
2. Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. Апатиты, 2002.
3. Семкин Б.В., Усов А.Ф., Курец В.И. Основы электроимпульсного разрушения материалов. Л., 1988.
4. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
5. Кривицкий Е.В., Раковский Г.Б. Расчет энергетических потерь в предпробивной стадии разряда в жидкости // Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости. Киев, 1980. С. 24–29.
6. Жегул В.Г., Загребенко В.И., Раковский Г.Б., Хаскина Л.С. Исследования формирования разряда в воде для системы цилиндрических коаксиальных электродов // Физико-механические процессы при высоковольтном разряде в жидкости. Киев, 1980. С. 13–18.
7. Кривицкий Е.В., Петриченко В.Н., Бондарец Л.М. Исследования энергетических характеристик предпробивной стадии искрового разряда // Журн. техн. физики. 47. Вып. 2. 1977. С. 319–325.
8. Арсентьев В.В. К теории импульсных разрядов в жидкой среде // Прикл. механ. и техн. физика. 1965. № 5. С. 199–206.
9. Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей. Томск, 1975.
10. Наугольных К.А., Рой М.А. Электрический разряд в воде. М., 1971.
11. Камельков В.С. Развитие импульсного разряда в жидкости // Журн. техн. физики. 31. Вып. 8. 1961. С. 948–960.
12. Трофимова Н.Б. Исследования пробоя проводящих негазированных жидкостей // Пробой диэлектриков и полупроводников. М., Л., 1964. С. 210–224.
13. Скрипун В.П., Павлов П.А. Взрывное вскипание жидкостей и флуктуационное зародышеобразование // Теплофизика высоких температур. 8. № 4. 1970. С. 833–840.
14. Раковский Г.Е. О развитии неустойчивостей в предпробивной стадии разряда в электропроводящих жидкостях // Физические основы электрического взрыва. Киев, 1983. С. 10–18.
15. Жегул В.Г., Раковский Г.Е. К теории формирования электрического разряда в проводящей жидкости // Журн. техн. физики. 53. Вып.1. 1983. С. 8–14.

Поступила 17.04.03

Summary

A problem of energy consumption determination at the stage of breakdown formation in a conducting liquid is considered. The calculation procedure is based on the thermal mechanism of breakdown and takes into account a constant rate of leader system growing, constant resistance value of the gap preceding the leading stage and currents spreading out of the potential electrode and leader formations. The equation for energy losses is obtained having accounted these suppositions.

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ МАКСВЕЛЛА И ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ПРОВОДЯЩИХ СРЕД

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

I. Введение

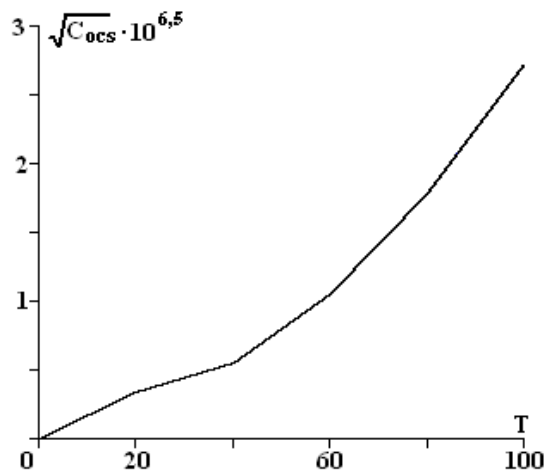
Первоначально отметим основополагающее утверждение, что в природе не существует свободных электрических зарядов, а любому избытку заряда, возникшего в какой-то точке заданного пространства, в полном пространстве обязательно найдется заряд противоположного знака для его нейтрализации. Исходя из этого аксиоматического определения, избыток заряда в пространстве может появляться лишь вследствие возбуждения электрически нейтральной среды. Общеизвестно, что носителями элементарных электрических зарядов являются составляющие атомы частицы. Заряды элементарных частиц, составляющие атомную структуру, могут проявляться лишь во взаимодействии между атомами при их столкновениях из-за теплового движения или при их сближении. В результате между различными атомами происходят химические реакции, или взаимодействие с образованием структур, подразделенных по электрическим характеристикам на проводников и диэлектриков. Лучшими проводниками являются металлы, для которых резкое отличие подвижности отрицательных и положительных зарядов делает их проводимость исключительно высокой. Высокоподвижные электроны и неподвижные атомы кристаллической решетки являются основой исключительно свободного движения электронов в металлах, они успевают многократно нейтрализовать решеточный заряд в каждом узле, обретая благодаря этому дополнительную свободу. Поэтому электроны проводимости являются во внутреннем объеме металла полностью свободными для участия в токе проводимости. В таких проводящих средах возникающий избыток заряда рассасывается за время $\tau_M = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\sigma}$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, σ – удельная электропроводность, а ответ на вопрос: почему и как происходит это "рассасывание" избыточного заряда представляется не проходящим [1].

II. Время релаксации и принцип отторжения

При доказательстве формулы Максвелла для "рассасывания" из проводящей среды избыточного заряда начальной плотности ρ_0 предполагается, что движение заряда происходит в собственном электрическом поле. В самом деле, понятен факт, что в полном пространстве существует противоположный заряд, равный по величине избыточному заряду. Если противоположный заряд не находится рядом с избыточным, значит, он – в бесконечности. Поэтому избыток заряда на металлическом проводящем шаре будет накапливаться на его поверхности, стремясь удалиться в бесконечность для нейтрализации с противоположным по знаку зарядом. На основании закона диэлектрической релаксации и условия нейтральности среды можно сформулировать принцип отторжения избыточного заряда из проводящего объема: избыточный заряд в проводящей среде подвергается отторжению из проводящего объема по закону изменения плотности $\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right)$. Согласно принципу отторжения избыточно-подвижные заряды благодаря броуновскому движению, генерируют избыточную плотность заряда в электрически нейтральной среде, которая будет рассасываться из проводящего объема за время диэлектрической релаксации. Казалось бы, этот принцип не отражает ничего нового, однако это не так. Для выявления нового понимания релаксации Максвелла рассмотрим ряд известных природных явлений, получающих наглядную физическую трактовку на основе принципа отторжения избыточного заряда.

III. Генерация грозовых молний

Понятие об электричестве возникло от природного явления молнии при грозе – электрических разрядов в атмосфере. Утверждается, что оно возникает в результате накопления зарядов в облаках за счет трения, но почему это же трение не приводит к образованию молний в ясную погоду, а только в начале грозы? Известно, что основной характеристикой диссоциации воды является произведение концентраций ионов оксония – H_3O^+ и гидроксида – OH^- , через которое определяется уровень диссоциации воды – рН. При температуре 22°C рН = 7, а ионная концентрация оксония равна 10^{-7} г-ион/л. Зависимость концентрации оксония от температуры для химически чистой воды, которая обладает ничтожной электропроводностью по сравнению с обычными растворами, представлена на рисунке [2].



Зависимость концентрации оксония от температуры для химически чистой воды

Например, электропроводность одномолярного раствора HCl превышает электропроводность чистой воды в 10^7 раз. В составе атмосферного воздуха в основном содержатся 78% азота и 21% кислорода. Поэтому электропроводность газовой смеси – водяного пара с азотом и кислородом имеет довольно хорошую электропроводность, также зависящую от температуры. Исходя из этих данных об облаках водяного пара в атмосфере, рассмотрим, к чему приведет принцип отторжения избыточного заряда из сравнительно хорошо проводящего облака.

Учитывая, что среда нейтральна, для коэффициента электропроводности получаем выражение: $\sigma = en|v_+ - v_-|$, то есть направление тока нейтрализации среды будет совпадать с направлением скорости дрейфа подвижных ионов. Здесь v_+ и v_- – подвижности ионов. Следовательно, в облаке ограниченных размеров, на границе с атмосферным воздухом (менее проводящей средой), возникнет избыток заряда нейтрализации, знак которого определяется знаком заряда ионов, имеющих большую по величине скорость дрейфа. Если $v_+ > v_-$, облако зарядится на граничной поверхности положительным зарядом; если же $v_- > v_+$ – отрицательным зарядом. В случае $v_+ \cong v_-$ отторжение зарядов на границе облака невозможно из-за бесконечности времени диэлектрической релаксации (рассасывания зарядов).

Следуя логике изложенного, в летнее время, когда в облаке конденсация паров только начинается, то есть возникают признаки появления дождя, электропроводность облака возрастает и, благодаря разной подвижности ионов различного заряда, происходит накопление зарядов на поверхности облака. Этот процесс отторжения ионов на поверхности облака произойдет тем интенсивнее, чем

выше температура и чем меньше значение времени релаксации $\tau_M = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{en|v_+ - v_-|}$. Возможна ситуация,

когда различные облака заряжены по принципу отторжения противоположными зарядами. Однако в случае накопления заряда на всех облаках одного типа грозовые молнии будут возникать между облаками из-за различной разности потенциала между ними и поверхностью Земли.

IV. Механизм функционирования клеточного, натриевого насоса

Принцип отторжения имеет основополагающее значение для механизма функционирования биологических клеток. Рассматривая клетку как область электропроводящего пространства, окутан-

ную избирательно-проницаемой диэлектрической мембраной, на основании принципа отторжения легко объясним, нераскрытый до сих пор принцип действия "натриевых насосов" – разобщения ионов натрия и калия по разные стороны мембраны. Кроме того, элементарное объяснение получает возникновение разности потенциала на мембране, и даже морфогенез клетки во взаимодействии с окружающей средой.

В сравнении с крупными радикалами биологических молекул ионы натрия и калия являются самыми подвижными во внутреннем объеме клетки. Поэтому, на границе клеточного объема, – на внутренней стороне мембраны будут подвергнуты отторжению избыточно-подвижные ионы натрия и калия, образуя избыточный поверхностный положительный заряд. На пути потока отторжения положительных ионов натрия и калия находится селективно-проницаемая мембрана, которая пропустит только часть положительных зарядов к внешней поверхности мембраны. Как показывает опыт, – это ионы натрия, которые с оболочкой гидратации имеют меньший радиус. Если бы во внутриклеточном объеме содержались и отрицательные ионы, способные пройти сквозь мембранные поры, тогда отторжение заряда с внешней поверхности продолжалось бы вплоть до их удаления в бесконечность. Однако таких ионов во внутриклеточном объеме либо вовсе нет, либо их несравненно меньше, чем количество прошедших через мембрану ионов натрия. В результате избыточный заряд не сумевших пройти сквозь мембрану отрицательных зарядов совместно с прошедшими положительными зарядами образуют заряженный конденсатор на мембране. Хотя эти заряды составляют лишь разницу между полным числом положительных ионов натрия и калия и числом ионов, не прошедших сквозь мембрану, совсем малая толщина биологической мембраны обеспечивает разность потенциала на мембранном конденсаторе напряженностью порядка 10^4 В/см. Поэтому на внутренней и внешней сторонах мембраны обычно обнаруживают повышенные концентрации одноименных положительных ионов натрия и калия, несмотря на то, что их взаимодействие приводит к отталкиванию.

V. Клеточный обмен

Если коснуться вопроса морфогенеза, то следует подчеркнуть, что агенты, вызывающие биологические процессы в клетке, являются химическими веществами. По крайней мере, можно остановиться на двух типах химических реагентов, – активаторах и ингибиторах. Кроме того, для пояснения клеточного обмена необходимо предположить, что мембрана обладает хорошей эластичностью.

Предположим, что к поверхности мембраны подведен отрицательный заряд, способный нейтрализовать часть заряда с внешней стороны мембраны, – активатора. В результате нейтрализации активатором части заряда с внешней стороны мембраны, на внутренней ее стороне временно окажется избыток отрицательного заряда, который, согласно принципу отторжения, не обладая способностью пройти сквозь поры мембраны, будет увеличивать размеры клетки в пределах деформации мембраны за счет кулоновского отталкивания избыточных отрицательных зарядов на внутренней стороне мембраны. В результате клетка набухает, увеличивается поверхность мембраны и размеры мембранных пор, что приводит к усилению обмена между внешней и внутренней сторонами мембраны. Фактически клетка увеличит свои размеры за счет всасывания внеклеточного раствора. Это приведет к частичной нейтрализации избыточного отрицательного заряда на внутренней стороне мембраны, последующему уменьшению кулоновского отталкивания отрицательных зарядов с внутренней стороны мембраны, а затем к уменьшению размеров клетки путем выброса части жидкого растворителя - воды. Таким образом, активатором может служить отрицательный заряд, подведенный к поверхности клеточной оболочки, или химический реагент, вызывающий реакции уноса заряда с внешней стороны мембраны.

Совсем иная ситуация с реагентами типа ингибиторов. По-видимому, ингибиторами являются химические или биохимические агенты, способные увеличить положительный заряд на внешней стороне клеточной мембраны, или удалить заряды с внешней стороны мембраны из шубы гидратации.

В таком случае разность потенциала на мембране спадет из-за ослабления заряда мембранного конденсатора при несимметричном переносе ионов натрия и нейтрализации части отрицательного заряда, и тем самым сократятся размеры пор из-за сжатия мембраны при уменьшении размеров клетки. Воздействие ингибиторов на заряды клеточной оболочки приводит к блокировке обмена через мембрану. После установления равновесия биохимических реакций во внутренней области клетки она гибнет.

Заметим, что чрезмерный унос заряда с внешней стороны мембраны, в случае частичной потери ее эластичности при деформациях из-за внедрения загрязняющих примесей в строение мембраны, также приводит к гибели клетки путем разрыва мембраны и плазмолиза клетки.

Нельзя не отметить фактор температуры и подвода кислорода в клетку, как реагентов активаторов для клеточного обмена. По-видимому, кислород, перенесенный кровяными клетками к внешней поверхности мембраны, является важным агентом регулярного клеточного обмена. Если биохимические реакции, происходящие в клеточном объеме, не снабжены в достаточной мере кислородом, то внутренние биохимические реакции становятся менее интенсивными, среда сильно нейтрализуется отсутствием генерации ионных продуктов реакций. В результате клетка может погибнуть из-за нарушения продуктивности механизма клеточного обмена.

Температура способствует интенсификации биохимических реакций в клеточном объеме и клеточному обмену посредством поддержания необходимого уровня эластичности мембраны.

VI. Математическая модель стабилизации клеточного обмена

Экспериментально показано, что между сторонами клеточной мембраны существует разность потенциала (потенциал покоя), составляющая 50–80 мВ, при этом среда заряжена по отношению к внутренней поверхности мембраны положительно [3]. Это подтверждает и рассматриваемая модель клетки. В литературе утверждается, что такая полярность поддерживается специальным механизмом, локализованным в мембране, и нуждающимся в энергии, – ионный насос. Выше показано, что механизмом зарядки клеточной мембраны является физический принцип отторжения избыточно-подвижных ионов из внутриклеточной области и также отмечено, что ионная генерация обеспечивается биохимическими реакциями внутри клетки. Заметим, что мембрана очень тонкая $\approx 70 \text{ \AA}$, поэтому малая разность потенциала на ней приводит к возникновению электрического поля высокой напряженности $\approx 10^4 - 10^5 \text{ В/см}$. Для подтверждения и доказательства существования потенциала покоя на клеточной мембране смоделируем процесс клеточного обмена положительными n_+ и отрицательными n_- зарядами между внутренней и внешней поверхностями мембраны. Исходя из принципа отторжения избыточно-подвижных ионов внешней и внутренней сторон мембраны, составим уравнения изменения числа заряженных частиц на них:

$$\begin{cases} \dot{n}_+ = \lambda n_- - k n_+ n_-, \\ \dot{n}_- = \lambda n_+ - k n_+ n_-, \end{cases}$$

где λ и k – коэффициенты генерации и уничтожения избыточного заряда.

Фактически физический смысл коэффициентов уравнений следует из принципа отторжения избыточно-подвижных ионов. Коэффициент λ включает способность наведения избыточного заряда на поверхностях мембраны; при этом между положительными и отрицательными зарядами существует взаимосвязь: число зарядов равно числу прошедших сквозь мембрану положительных ионов. Поэтому наведение n_+ и n_- происходит с одним и тем же λ . Таким образом, коэффициент λ характеризует селективно-пропускную способность клеточной мембраны, а принцип отторжения указывает, что виновниками зарождения избыточно-подвижных ионов в нейтральной среде являются ионы противоположного знака. Коэффициент k характеризует процесс нейтрализации избыточного заряда на поверхностях мембраны, чему способствует ее проницаемость и кулоновское взаимодействие зарядов.

Из уравнений следует, что разность носителей зарядов на мембране (разбаланс носителей) имеет характерное время стабилизации:

$$n_+ - n_- = u_0 \exp(-\lambda t).$$

Разность избыточных зарядов на обкладках клеточного, мембранного конденсатора стабилизируется за время $\tau_s = \frac{1}{\lambda}$. Таким образом, при $t > \tau_s$ наблюдается стабилизация числа носителей $n_+ \approx n_- \approx n$. В таком случае уравнения совпадают и имеют вид:

$$\dot{C} = \lambda C - k n_0 C^2,$$

где введена безразмерная величина концентрации носителей заряда $C = \frac{n}{n_0}$, n_0 – номинальный, избыточный заряд в начальный момент времени $t = 0$.

Это уравнение совпадает с известным из кинетики химических реакций уравнением Ферхюльста-Перла [4], решение которого имеет вид

$$C = \frac{C_s}{1 - (1 - C_s) \exp(-\lambda t)}, \text{ где } C_s = \frac{\lambda}{kn_0} = \frac{n_s}{n_0}.$$

Основным результатом этого раздела является доказательство существования стационарного решения, обеспечивающего стабилизацию числа избыточных носителей заряда на клеточном, мембранном конденсаторе. Таким образом, потенциал покоя клеточной мембраны в самом деле обеспечивается селективно-пропускной способностью мембраны ($n_s = \frac{\lambda}{k}$), и принципом отторжения избыточно-подвижных ионов биохимических реакций во внутреннем объеме клетки.

VII. Взаимодействие клеток и раковые клетки

Из кинетики химических реакций известно, что активность агентов реакций спадает по мере их истощения в цепи химических превращений. Следовательно, биохимические реакции в клетке будут терять свою активность, если не будут обеспечены активными составляющими из внеклеточной области. Поэтому, важно рассмотреть не только клеточные процессы в отдельности, но и состояние внеклеточной среды, а также уровень взаимодействия между клеткой и средой. Как следует из принципа отторжения избыточно-подвижных носителей заряда из электропроводящей среды, важнейшей характеристикой ее активности является степень электрической диссоциации. Если речь идет о растворах, остаются в силе известные соотношения относительно степени диссоциации, в том числе и его зависимость от диэлектрической проницаемости растворителя. Если внеклеточный раствор, согласно принципу отторжения избыточно подвижных ионов удовлетворяет соотношению $v_- > v_+$, то из объема внеклеточного раствора будут отторгаться отрицательные избыточно-подвижные ионы. В результате к внешней оболочке клетки будет направлен поток отрицательно заряженных ионов, что приведет к такому состоянию равновесия, когда на внутренней стороне мембраны будет находиться избыток отрицательных ионов. В самом деле, унос заряда с внешней стороны мембраны путем нейтрализации части положительных ионов n_Q , описывается уравнениями:

$$\begin{cases} \dot{n}_+ = \lambda n_- - kn_+n_- - \gamma n_Q, \\ \dot{n}_- = \lambda n_+ - kn_+n_-, \end{cases}$$

где член γn_Q описывает унос n_Q единиц положительного заряда с быстротой γ . В результате на мембранном конденсаторе клетки устанавливается разбаланс носителей $n_- - n_+ = n_Q - u_0 \exp(-\lambda t)$.

Отсюда видно, что на внутренней стороне мембраны индуцируется избыточный, отрицательный заряд, поддерживающий эластичную мембрану в напряженном состоянии, называемом тургором клетки. Система уравнений при $t \gg \frac{1}{\lambda}$ сводится к уравнению Риккати. Наша цель – не математическая трактовка модели клетки, а идеологическая сторона возможных клеточных процессов. По-видимому, полученное соотношение соответствует нормальному состоянию живой клетки, когда она окружена жизнеспособным межклеточным раствором при $v_- > v_+$. В самом деле, необходимость обеспечения межклеточного раствора (крови) кислородом указывает на постоянный занос отрицательных ионов в межклеточный раствор. Поэтому процесс дыхания обеспечивает межклеточный раствор отрицательными ионами кислорода, которые, к тому же, должны быть избыточно-подвижными. Если это условие не удовлетворяется, тогда возможна гибель клеток. По-видимому, отравляющие вещества удушающего типа, введенные в организм, нарушают соотношение $v_- > v_+$ для межклеточного раствора. Чрезмерное усиление соотношения $v_- > v_+$ внешними агентами также является губительным для клетки, в этом случае часть клеток будет подвергнуто плазмолизу. Отметим важное свойство клеток в межклеточном растворе с $v_- > v_+$; эти клетки будут притягиваться к межклеточному раствору, и тем самым, притягиваться между собой. В самом деле, в любом живом организме имеется внешняя оболочка (или каркас), обеспечивающая сохранение межклеточного раствора, – это кожа у животных или кора деревьев и растений. Поэтому, в результате притяжения к межклеточному

потоку отрицательных ионов, клетки будут плести клеточную структуру, форма и размеры которой продиктованы ограничительным объемом, в котором может проникать межклеточный раствор. Итак, при нормальном уровне тургора клеток и постоянном снабжении межклеточного раствора избыточно-подвижными ионами, обеспечивающими тургор клеток и активность внутриклеточных биохимических реакций, биологическая оболочка заданного органа будет заполнена клеточной структурой. Если же условие $v_- > v_+$ для межклеточного раствора будет нарушено, произойдет полное нарушение жизнедеятельности клеток, и биологический организм вымирает. Таким образом, изменения свойств внеклеточного раствора с нарушением соотношения $v_- > v_+$ для избыточно-подвижных ионов приводит к гибели клеточного организма вообще. Интересен случай, когда нарушается не соотношение во внеклеточном, а во внутриклеточном растворе. Допустим, что внеклеточный раствор снабжается регулярно кислородом, и $v_- > v_+$ для избыточно-подвижных ионов, а во внутриклеточном растворе из-за нарушения кинетики биохимических реакций нарушено соотношение $v_+ > v_-$. Выяснение причин такого нарушения следует искать среди отрицательных ионов – продуктов внутренних реакций, а именно, какой из отрицательных ионов стал избыточно-подвижным продуктом реакций. Если это произошло, тогда та часть клеток, у которых нарушено соотношение $v_+ > v_-$, будет отталкиваться от межклеточного раствора и, тем самым, такие клетки не смогут образовать структурный каркас, они будут отталкиваться между собой и с межклеточным раствором. С другой стороны, эти клетки будут чувствовать притяжение к нормальным клеткам клеточной структуры, ведь для них заряд внешней стороны мембраны отрицательный. Поэтому большие клетки будут стремительно внедряться в клеточную ткань из нормальных клеток, разрушая структуру клеточной ткани. Медики называют этот процесс нарушения клеточного строения органов и организма вообще, – метастазом, а большие клетки – раковыми. В этой обстановке правомерен вопрос, возможно ли приостановление процесса распространения больных клеток? Во-первых, в таких клетках нарушен процесс генеза внутриклеточных реакций, поэтому для лечения самих клеток нужно восстанавливать механизм клеточных реакций. Во-вторых, в таких клетках нарушен приоритет избыточно-подвижных ионов, поэтому было бы хорошо воздействовать на эти клетки через внеклеточную среду, – локально. Например, пациенты с раковыми клетками в организме должны дышать воздушной смесью с пониженным содержанием кислорода, с целью ослабления соотношения $v_- > v_+$ во внеклеточном растворе. Другими словами, им нужно жить в горах!

Вообще говоря, возможно существование живых организмов с противоположными соотношениями избыточно-подвижных ионов внутриклеточного и межклеточного растворов. Для таких организмов основным обменным газом с внешней средой может служить другой газ, а не кислород. Повидимому, клетки растительного мира обладают именно этим свойством, поглощая углекислый газ из воздуха. Не исключена возможность существования и организмов животного мира, дышащих другими газовыми смесями, а не азотно-кислородной смесью.

VIII. Влияние магнитного поля на активность клеточных реакций

Как уже выяснено, для внешнего электрического поля биологическая клетка электрически нейтральна, поэтому лишь в полях высокого напряжения возможно воздействие на мембранный потенциал клетки. Другое, альтернативное воздействие на клеточный обмен и клеточное строение, это токовой унос заряда с внешней оболочки клетки, который является субъектом отдельного исследования. Совсем другая ситуация складывается в случае клетки во внешнем магнитном поле. Поверхностный заряд Q с внешней стороны мембраны в магнитном поле приводится во вращательное движение с угловой скоростью ω_+ в плоскостях, перпендикулярных линиям поля. В результате возникают элементарные круговые токи:

$$dI_+ = \frac{dq_+}{dt} = \sigma_+ \frac{dS}{dt} = \sigma_+ R^2 \sin \vartheta d\vartheta \omega_+,$$

где ϑ – угловая координата точки с внешней поверхности клеточной мембраны.

Учитывая, что каждый элементарный ток создает элементарное магнитное поле $dH_+ = \frac{dI_+}{2R \sin \vartheta}$, после интегрирования по углу ϑ , для магнитного поля, созданного положительным

зарядом клеточной оболочки получаем выражение: $H_+ = \pi R \sigma_+ \omega_+ = \frac{Q \omega_+}{4R}$. Отрицательный заряд, в

отличие от положительного с внешней поверхности мембраны, распределен во всем объеме внутри клетки. Примем, для упрощения расчетов, равномерное распределение заряда с объемной плотностью $\rho = \frac{3Q}{4\pi R^3}$ и вычислим поле, созданное этими зарядами во вращательном движении с угловой

скоростью ω_- . Магнитное поле, созданное этими зарядами $H_- = \frac{3Q\omega_-}{4R}$. Примем приближение

$\omega_+ = \omega_- = \omega$ и учтем, что положительные и отрицательные заряды создают магнитные поля, противоположные внешнему магнитному полю $H = \frac{Q\omega}{R}$.

Следовательно, во внешнем магнитном поле отрицательные ионы компенсации заряда на внешней стороне мембраны приводятся в движение с угловой скоростью $\omega = \frac{RH}{Q}$. Поэтому актив-

ность внутриклеточной среды возрастает и тем самым улучшается клеточный обмен. Это принципиальное свойство клеток позволяет предложить механизм воздействия непосредственно на внутриклеточную активность биохимических реакций. Заметим, что в ослабленном состоянии клетки, когда заряд Q на мембране понижен, частота ω возрастает, что позволяет реанимировать активность клеточных реакций и клеточный обмен вообще. Поэтому оправданы попытки улучшить состояние клеточного обмена путем применения различных магнитных воздействий на живой организм.

IX. Перспективы клеточного производства

Заманчива перспектива производства биологических клеточных тканей, поэтому интересен вопрос о возможностях управления клеточным обменом и выращивания клеток вне живых организмов. Конечно, заложенные в основе управления клеточными биохимическими реакциями генные молекулы являются ключевыми кирпичиками генной, клеточной инженерии. Кроме того, не известен механизм клеточного деления, но несмотря на это, на основе понятия о клеточном обмене, можно создать условия для нормального обмена и развития клеток вне живого организма. На эту мысль наводят клетки растительного мира. В растениях газовый обмен осуществляется без дыхания, посредством огромной площади обмена через листья. Поэтому достаточно обеспечить растительный саженец питательной средой, как он будет выполнять функции клеточного воспроизводства. Возможно ли, управляемое производство и выращивание клеточных тканей животного мира и человека вне живого организма является открытым вопросом, во всяком случае, для авторов.

X. Магнетизм Земли

Обратим внимание на вопрос о магнитном поле Земли. Геофизическая структура внутренних слоев ее такова, что на границе твердой земной коры плотность мантии сначала изменяется от 3 до 3,4 т/м³, на глубине 2900 км – от 5,5 до 9,5 т/м³, а на глубине 5000 км – от 11,7 до 16 т/м³. Это означает, что подвижности носителей заряда в этих слоях различные [5]. Поэтому, аналогично случаю с транспортом через клеточную мембрану, на границах этих слоев, возникает электрический заряд избыточно-подвижных ионов соответствующих слоев. Можно только предположить, что именно эти заряды во вращательном движении Земли создают ее суммарное магнитное поле. Вычисленное для вращательного движения Земли, магнитное поле этих слоев $H = \omega(R_0\sigma_0 + R_1\sigma_1 + R_2\sigma_2)$, где $\omega = \frac{2\pi}{T}$ – угловая скорость вращения Земли; T – период вращения ($T = 24$ часа); R_0, R_1, R_2 – радиусы слоев, начиная от ближнего к центру Земли ($R_0 \approx 1371, R_1 \approx 1471, R_2 \approx 6300$ км); $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ – поверхностные плотности накопленных зарядов на соответствующих слоях. Отметим, что знаки плотностей поверхностных зарядов удовлетворяют условию зарядовой нейтральности: $R_0^2\sigma_0 + R_1^2\sigma_1 + R_2^2\sigma_2 = 0$. По видимому, σ_2 положительная величина, способствующая правильному определению направления вектора магнитного поля, – к Северу при вращении Земли от Запада к Востоку.

Естественно, любые пространственные электропроводящие объемы земной коры обладают свойством отторжения избыточно-подвижных ионов на границе этих объемов, создавая различные магнитные аномалии при прохождении через их объемы потоков частиц солнечной активности. Этим, к примеру, характерны некоторые магнитные аномалии поверхности земной коры.

XI. Атмосферное электричество

Атмосфера Земли состоит из смеси двух основных газов – азота и кислорода. Плотность и температура воздуха неоднородны и уменьшаются с высотой. Атмосферное давление зависит от высоты согласно барометрической формуле, – убывает экспоненциально с высотой. Кроме того, в атмосфере происходят нестационарные процессы образования водяного пара, туманов и облаков. Эти особенности указывают на то, что избыточно-подвижные заряды электрически нейтрального воздуха атмосферы будут отторгаться из неоднородно проводящего объема, поэтому присутствует постоянный отток избыточно-подвижных ионов. Судя по составу атмосферного воздуха, основными носителями положительных зарядов являются ионы азота и кислорода, а отрицательных – подвижные электроны. Из-за преимущественного нагрева атмосферного воздуха у поверхности Земли процесс ионизации наиболее активен именно здесь. Поэтому избыточно-подвижные электроны наведут на границе между атмосферой и поверхностью Земли отрицательный заряд, оставляя в атмосфере избыток положительных ионов. В результате образуется неоднородное электрическое поле, напряженность которого спадает с высотой. В таком поле дипольные молекулы будут двигаться к поверхности Земли. Поэтому с восходом Солнца утренний туман осаждается или скапливается во впадинах поверхности Земли из-за возрастания напряженности неоднородного поля. В зависимости от температуры и нестационарных процессов парообразования, а также загрязнения воздуха, верхняя граница электрического поля Земли будет изменять свое положение по высоте. В верхних слоях атмосферы также возможно наведение ионной проводимости воздуха ионизацией космическими частицами или солнечным излучением. По-видимому, озоновый слой является одним подтверждением этого свойства атмосферы.

XIII. Выводы

В порядке обобщения результатов можно отметить, что в проводниках второго рода носителями заряда являются ионы, которые в среднем по объему образца образуют электрически нейтральную среду. Однако процессы диссоциации молекул, активности химических и биохимических реакций в микроскопических объемах среды приводят к образованию локальных электрических полей. Каждая пара противоположных по знаку заряда ионов нейтральной среды, взаимодействуя по закону Кулона, будет выполнять встречное движение зарядов, скорости которых соотносятся как корень

квадратный из обратного отношения их масс – $\frac{V_+}{V_-} = \sqrt{\frac{m_-}{m_+}}$. В результате происходит генерация локального тока смещения зарядов $j = q|V_+ - V_-|$, направление которого совпадает с направлением

скорости подвижного иона. Сущность принципа отторжения состоит в том, что избыточно-подвижные ионы нейтральной среды в собственном электрическом поле отторгаются из проводящей среды. Ток смещения отличается от тока проводимости тем, что в ток проводимости оба типа носителей вносят положительный вклад, в то время как в ток смещения – противоположный знак. Дело в том, что ток смещения проявляется в собственном поле носителей, которые, выполняя встречное движение, изменяют напряженность и конфигурацию собственного поля. Для каждой отдельной пары носителей имеет место закон сохранения импульса $m_+ \vec{V}_+ + m_- \vec{V}_- = \vec{P} = \text{const}$. Импульс каждой из пар является статистической характеристикой среды, зависящей от температуры и химической активности ионов.

Обычно среднюю плотность тока в веществе $\overline{\rho \vec{V}}$ определяют при помощи электрического поля связанных зарядов [6] соотношением: $\overline{\rho \vec{V}} = \sigma \vec{E} + \kappa \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, где σ – электропроводность среды, κ – коэффициент поляризации или диэлектрической восприимчивости вещества. Коэффициент поляризации определяется плотностью связанных зарядов вещества $\rho_{ce} = -\text{div}(\kappa \vec{E})$. Связанные заряды в общепринятой модели это менее подвижные заряды по сравнению с избыточно-подвижными зарядами. Отсутствию внешнего поля, согласно теории поляризации среды, соответствует нулевой средний ток. В рассматриваемой модели проводимости среды отсутствию среднего тока соответствует отличное от нуля поле $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{\sigma t}{\kappa}\right)$.

Сущность принципа отторжения избыточно-подвижных зарядов можно легко выяснить на простом примере: предположим, что заряд q совершает вращательное движение по круговому контуру с угловой скоростью ω . Тогда плотность заряда в контуре будет определяться выражением: $\rho = \frac{q}{l} \omega = \frac{qN}{R}$, где $l = 2\pi R$, N – число оборотов заряда по контуру. Следовательно, чем быстрее заряд вращается, тем больше его избыточная плотность по кругу.

Согласно принципу отторжения избыточный заряд появляется в результате избыточной подвижности ионов в нейтральной среде. Другими словами, в нейтральной среде избыточно-подвижные ионы создают избыточную плотность заряда, которая подчиняется релаксации Максвелла.

В статье рассматривается ряд актуальных классических задач, в основе которых стоит принцип отторжения. Анализируются вопросы из различных отраслей знаний, в частности, явление молнии при грозе и атмосферного электричества; земного магнетизма и воздействия магнитного поля на клетки живого организма; взаимодействие клеток и стабилизация мембранного потенциала. Движущей силой принципа отторжения являются температура и химическая активность среды. Для атмосферных явлений характерными факторами возникновения отторжения являются температура и электропроводность среды. В клетках биологических сред весьма принципиальным фактором является активность внутриклеточных биохимических реакций, которая зависит также от температуры и состава компонентов.

Можно с уверенностью констатировать, что на активность внутриклеточного состава непосредственно влияет внешнее магнитное поле, а на взаимодействие клеток и клеточный обмен – активность межклеточной жидкости.

Указана возможность нарушения клеточной активности внутреннего объема клетки, при котором рождаются особые, раковые клетки. Сделана попытка обосновать деление клеток перепроизводством белка и других продуктов клетки. Представленная простая математическая модель клеточного обмена, на основе которой преследовалась цель установления условия стабилизации и выявления основных особенностей обмена, позволила обосновать также принципы взаимодействия клеток. Частично затронут вопрос клеточного производства на основе биологических тканей вне среды живого организма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калашиников С.Г. Электричество. М., 1977.
2. Павлов Н.Н. Теоретические основы общей химии. М., 1978.
3. Нобел П. Физиология растительной клетки. М., 1973.
4. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М., 1979.
5. Енохович А.С. Краткий справочник по физике. М., 1976.
6. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Том I. М., 1969.

Поступила 28.07.03

Summary

On the basis of dielectric relaxation of charge in the conducting medium a principle of repulsion, which has a special significance when is applied to electrically neutral medium, is formulated. It is shown that ions of conducting medium with excessive mobility are repulsed from conducting volume, creating some nonzero charge density on its boundaries. Application of the repulsion principle allows to give an evident physical interpretation to some well-known phenomena: generation of thunderstorm lightning, formation of atmospheric electricity and mist precipitation, Earth's magnetism and clarification of the role of magnetic field in the activity of biochemical reactions in the biological cell. A special part of the repulsion principle in the vital activity of the biological cells, namely cell exchange and maintenance of electrical potential on the membrane, cells interaction and genetic peculiarities of cancer cells generation, is revealed. The question of membrane transport and principle of the work of cell ionic pump is clarified. A simple mathematical model of cell transport stabilization is proposed. Main characteristics of the cell exchange, conditions of provision of cells with oxygen, and reasons of the cells death owing to cell exchange disturbance are revealed. The possibilities of direct activation of biochemical, intracellular reactions by external magnetic influence and production of biological tissue controlled by cell exchange out of living organism are shown.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Физико-механические свойства полимеров зависят от способа взаимного пространственного расположения молекул, характера их движения, комплексообразования, определяющих структуру полимера в целом. Как показали исследования [1, 2], воздействие магнитного поля при отверждении термореактивных полимеров вызывает необратимые процессы упорядочения структуры, способствующие изменению физико-химических и механических характеристик материала.

Для изучения структурных превращений в полимерах при термомагнитной обработке использовали метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, позволяющий установить изменение количества структурных связей и степень ориентации молекул. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре СПЕКОРД-75. Для снятия ИК спектров готовили таблетки путем прессования с КВЧ по известной методике [3]. Методом ИК спектроскопии изучали эпоксидные полимеры ЭДТ-10 и УП-2217, отвержденные в постоянном магнитном поле напряженностью 9,55 кА/м по одинаковому термовременному режиму: 390/4ч, 410/1ч, 430/6ч.

Для сравнения исследовали указанные полимеры, термоотвержденные вне магнитного поля (контрольные образцы, $H = 0$).

На гистограммах (рис.1) основные полосы поглощения отнесены к типам колебаний молекул и отношение оптических плотностей основных полос поглощения к полосе бензольного кольца (1620 см^{-1}), выбранной в качестве внутреннего стандарта.

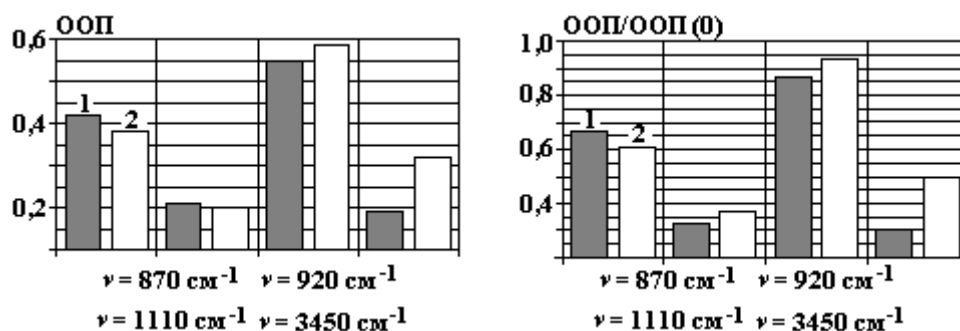


Рис. 1. Гистограммы изменения ООП и ООП(о)/ООП(о) ЭДТ-10 под влиянием термоотверждения в магнитном поле. $H = 0$ (1); 9,55 кА/м (2).

ООП – относительная оптическая плотность; ООП(о)/ООП(о) бензольного кольца

В результате исследования эпоксидных полимеров ЭДТ-10 с помощью инфракрасной спектроскопии установлено:

- изменение интенсивности полос 870, 920 см^{-1} , соответствующих эпоксидным группам, под влиянием магнитной обработки, что свидетельствует о развитии процесса сшивки через простую эфирную связь;
- рост интенсивности полосы 1100 см^{-1} (С–О–С группы) обычно происходит при снижении содержания эпоксидных групп и повышении содержания группы ОН и простого эфира, то есть имеет место процесс сшивки молекул через простую эфирную связь;
- увеличение интенсивности полосы 3450 см^{-1} и ее смещение на 30 см^{-1} в область низких волновых чисел, которое возможно при объединении вновь образованных ОН–групп через водородную связь.

Следовательно, термомагнитная обработка оказывает значительное положительное влияние на сшивку макромолекул. Она позволяет преодолеть стерические затруднения и облегчает взаимосвязь элементов структуры на всех стадиях процесса.

Полимерные цепи эпоксидных смол характеризуются наличием сильных дипольных групп, способных образовывать пространственные структуры при помощи водородных связей.

В связи с этим можно предложить следующий механизм воздействия магнитного поля на процесс синтеза полимеров. Магнитное поле вызывает увеличение дипольного момента макромолекул и, соответственно:

- увеличение поляризации диполей под действием магнитного поля;
- увеличение перемещения диполей в пространстве таким образом, чтобы их противоположные заряды сближались;
- максимально возможное сближение диполей с противоположными зарядами;
- при сближении на достаточно близкие расстояния, соизмеримые с размерами атомов, происходит сшивание макромолекул путем «коллективизации» валентных электронов водорода или, иными словами, водородное сшивание.

Поскольку взаимодействие между H^+ и H^+ при коллективизации электронов приводит к возникновению мощной ковалентной связи, эффект сшивания под действием магнитного поля достаточно сильный и необратимый.

При термомагнитной обработке действуют два конкурирующих процесса – ориентирующее воздействие магнитного поля на структуру полимера и температурный фактор, приводящий к разориентации последней.

Тепловое воздействие при термоотверждении и указанных невысоких температурах (максимальная 430 К) оказывает значительный эффект при ориентации из-за усиления теплового движения и повышения вероятности столкновения макромолекул, при котором возможно возникновение водородных связей между группами макромолекул. Воздействие магнитным полем интенсифицирует процесс и делает его ориентированным.

На рис. 2 приведена интерпретация спектров образцов УП-2217.

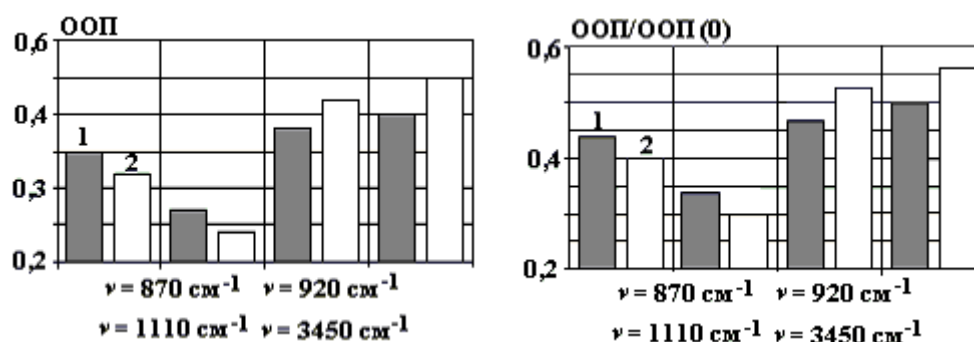


Рис. 2. Гистограммы изменения ООП и ООП/ООП (о) УП-2217 под влиянием термоотверждения в магнитном поле. $H = 0$ (1); 9,55 кА/м (2)

Анализ исследований УП-2217 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для ЭДТ-10.

Из проведенных методом ИК спектроскопии исследований структуры ЭДТ-10 и УП-2217 следует, что магнитное поле, воздействуя на процесс отверждения, способствует упорядочению внутренней структуры, происходящей за счет образования циклов с водородными связями. Явление существенного влияния магнитного поля оказалось универсальным. Отличия в тонкой структуре магнитнообработанных образцов эпоксидных полимеров существенно зависят от режимов термомагнитной обработки [4], поскольку повышение температуры отверждения полимеров снижает эффект ориентации макромолекул под воздействием магнитного поля. При выборе оптимальных режимов термомагнитной обработки эпоксидных полимеров наблюдается увеличение прочностных характеристик полимера на 20 – 25%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манько Т.А. Структура эпоксидных полимеров, отвержденных в магнитном поле // Приднепровский научный вестник. Машиностроение. 1998. № 26.
2. Манько Т.А., Кваша А.Н. Особенности структурных изменений феноло-формальдегидной смолы под действием магнитного поля // Механика композиционных материалов. 1990. № 6.

3. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., 1964.

4. Манько Т.А., Кваша А.Н. Отверждение полимеров в магнитном поле, 1994-Деп. В ОНИИТЭХИМ №410 XII-Д 94.

Поступила 21.04.03

Summary

By the method of infrared spectroscopy a noticeable change in the fine structure of absorption bands of epoxy compound EDT-10 samples hardened in magnetic field was found. A research by the method of infrared spectroscopy of samples UP-2217 also revealed an increase in intensity of cross-linking of macromolecules under thermosetting.

Д.Ф. Белоножко, А.В. Климов, А.И. Григорьев

НЕЛИНЕЙНЫЕ КАПИЛЛЯРНО-ГРАВИТАЦИОННЫЕ ВОЛНЫ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

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

Неустойчивость заряженной поверхности жидкости по отношению к поверхностному заряду является давним и актуальным для многочисленных технических приложений предметом исследования [1, 2]. Несмотря на важность проблемы режимы распространения волн по поверхности заряженной жидкости при значении поверхностной плотности заряда меньше критического, выше которого реализуется неустойчивость Тонкса-Френкеля, до сих пор остаются слабо изученными и в первую очередь сказанное относится к нелинейным волнам. Исследованию волновых движений подобного рода и посвящена настоящая работа.

1. Пусть несжимаемая идеальная, идеально проводящая жидкость с плотностью ρ в декартовой системе координат $Oxyz$ с осью Oz , направленной вертикально вверх, заполняет полупространство $z \leq 0$. По ее поверхности распространяется бегущая волна неизменной формы, профиль которой в первом приближении по амплитуде волны синусоидален. Внешняя среда – вакуум. Жидкость считается идеальным проводником, несущим поверхностный заряд, такой, что электрическое поле над искаженной поверхностью в пределе $z \rightarrow \infty$ стремится к однородному с напряженностью $E_0 \vec{e}_z$. Требуется определить профиль волны с точностью до величин второго порядка малости по ее амплитуде. Пусть горизонтальная и вертикальная компоненты поля скоростей в жидкости не зависят от координаты y , а \vec{e}_x и \vec{e}_y – орты осей x и z . Тогда отклонение свободной поверхности $\xi = \xi(x, t)$ от равновесной формы $z = 0$, потенциал поля скоростей внутри жидкости φ и электрический потенциал Φ над жидкостью удовлетворяют краевой задаче:

$$\begin{aligned} z < \xi: \quad \Delta\varphi = 0; \quad p = -\rho g z - \rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{\rho}{2} (\nabla\varphi)^2; \quad z > \xi: \quad \Delta\Phi = 0; \\ z = \xi: \quad \frac{\partial\xi}{\partial t} + \frac{\partial\varphi}{\partial x} \frac{\partial\xi}{\partial x} = \frac{\partial\varphi}{\partial z}; \quad p + \frac{(\nabla\Phi)^2}{8\pi} = -\gamma \frac{\partial^2\xi}{\partial x^2} \left(1 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial x} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}; \quad \Phi = 0; \\ z \rightarrow \infty: \quad -\nabla\Phi = E_0 z \vec{e}_z; \quad z \rightarrow -\infty: \quad -\nabla\varphi = \vec{0}. \end{aligned}$$

Начальные условия, необходимые для однозначной разрешимости этой задачи, сразу задавать не будем, а подберем их в соответствии с существующими методами анализа нелинейных волн [5–9] по ходу решения таким образом, чтобы результат решения имел как можно более простой вид.

2. Для решения задачи неизвестные величины представляются асимптотическими разложениями:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + O(\varepsilon^3); \quad \Phi = -E_0 z + \Phi_1 + \Phi_2 + O(\varepsilon^3); \quad \varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + O(\varepsilon^3);$$

$$\xi_n \sim O(\varepsilon^n); \quad \Phi_n \sim O(\varepsilon^n); \quad \varphi_n \sim O(\varepsilon^n).$$

Как это принято в методе разных масштабов, изначально неизвестные величины считаются зависящими кроме координат еще и от основного $T_0 = t$ и более медленного $T_1 = \varepsilon t$ временных масштабов:

$$\xi = \xi(T_0, T_1, x); \quad \Phi = \Phi(T_0, T_1, x, z); \quad \varphi = \varphi(T_0, T_1, x, z).$$

Значения величин, входящих в граничные условия на свободной поверхности, с необходимой степенью точности выражаются через значения этих величин и пространственные производные от них при $z = 0$.

$$z = \xi: \quad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T_0} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial T_1} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial T_0} + \xi_1 \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial z \partial t} \right)_{z=0} + O(\varepsilon^3);$$

$$(\nabla \Phi)^2 = (\nabla \Phi_1)^2 + O(\varepsilon^3), \quad \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \xi_1}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \right)_{z=0} + O(\varepsilon^3);$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial z} + \xi_1 \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial z^2} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} \right)_{z=0} + O(\varepsilon^3);$$

$$\Phi = \left(\Phi_1 + \Phi_2 - E_0 \xi_1 - E_0 \xi_2 + \xi_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} \right)_{z=0} + O(\varepsilon^3);$$

$$(\nabla \Phi)^2 = \left(E_0^2 - 2E_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} - 2E_0 \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} + \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial z} \right)^2 - 2E_0 \xi_1 \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial z^2} \right)_{z=0} + O(\varepsilon^3);$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \left(1 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial x^2} + O(\varepsilon^3).$$

3. После разделения с помощью выписанных асимптотических соотношений задачу на порядки малости и решения каждой из полученных задач стандартными методами теории возмущений несложно получить следующие выражения для ξ , φ , Φ в квадратичном приближении по амплитуде волны:

$$\xi = a \cos \theta + a^2 k \Lambda \cos 2\theta; \quad \Lambda = \frac{1}{4} \frac{(1 + a^2 k^2 - 2akW)}{0,5 - a^2 k^2}; \quad (1)$$

$$\varphi = -\frac{a\omega}{k} \sin \theta \exp(kz) - \frac{1}{4} a^2 \omega \frac{(3a^2 k^2 - 2akW \sqrt{\rho g \gamma})}{0,5 - a^2 k^2} \sin 2\theta \exp(2kz);$$

$$\Phi = aE_0 \cos \theta \exp(-kz) + \frac{1}{2} a^2 k E_0 + \frac{1}{4} a^2 k E_0 \frac{(2 - a^2 k^2 - 2akW)}{0,5 - a^2 k^2} \cos 2\theta \exp(-2kz);$$

$$\theta = \omega t - kx; \quad \omega^2 = kg(1 + a^2 k^2 - akW); \quad a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}; \quad W = \frac{E_0^2}{4\pi \sqrt{\rho g \gamma}}.$$

Безразмерный параметр W характеризует устойчивость поверхности по отношению к избытку электрического заряда на свободной поверхности и известен под названием параметра Тонкса-Френкеля [2]. На плоскости безразмерных параметров (ak, W) имеется область значений этих параметров, расположенная под кривой L на рис. 1:

$$W - ak + \frac{1}{ak} = 0,$$

в которой решением задачи в линейном приближении является бегущая волна с гармоническим профилем. Если $W \leq 2$, таким решением является волна с любым значением волнового числа $k > 0$. При $W > 2$ имеется интервал волновых чисел, которому отвечают гармонические профили волн с экспоненциально растущей во времени амплитудой. Подобные движения в настоящей работе не рассматриваются.

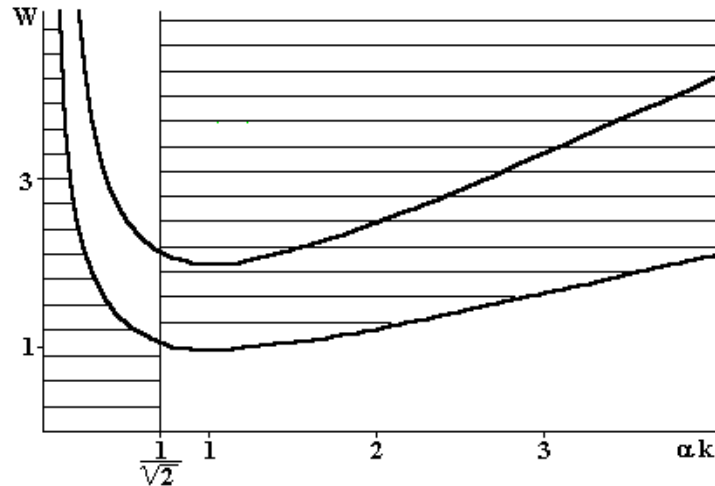


Рис.1. Области реализации различных режимов нелинейного волнового движения. Область над кривой L соответствует неустойчивым решениям. В заштрихованных областях, ограниченных кривой Γ и прямой $ak = 1/\sqrt{2}$, волны имеют заостренные вершины. В не заштрихованных областях волны имеют притупленные вершины.

Из выражения для ξ следует, что при $k = k_* = (a\sqrt{2})^{-1}$ знаменатели амплитуд величин второго порядка малости обращаются в ноль, а сами добавки ξ_2, φ_2, Φ_2 стремятся к бесконечности. Волновое число k_* называется резонансным [7]. При $k \rightarrow k_*$ амплитуда поправки второго порядка малости неограниченно возрастает. Неограниченность ее роста обусловлена несовершенством используемой модели идеальной жидкости. Если учитывать вязкость, то добавка второго порядка малости конечна при всех k [8]. В некоторых работах по моделированию движения поверхности идеальной жидкости волнам с волновыми числами k_* приписываются различные свойства, которые на самом деле не имеют физического смысла, потому что при таких значениях k модель, не учитывающая вязкость, недостоверна. Например, резонансное поведение волн, описанное в [7], и "мягкий режим неустойчивости" для волн с $ak = 1/\sqrt{2}$ из [9] – иллюзии, основанные на анализе решения в области несовершенства модели физического явления.

Анализ условий положительности и отрицательности безразмерного коэффициента Λ , определяющего амплитуду добавки второго порядка малости ξ_2 , показывает, что на плоскости безразмерных параметров (ak, W) кроме областей устойчивости и неустойчивости решений линейной задачи можно построить области, где $\Lambda > 0$ и где $\Lambda < 0$. Аналитически эти области описываются выражениями

$$\Lambda > 0 \quad \text{если} \quad \begin{cases} ak^2 < 0,5; \\ W < 0,5(ak + (ak)^{-1}); \end{cases} \quad \text{либо} \quad \begin{cases} ak^2 > 0,5; \\ W > 0,5(ak + (ak)^{-1}); \end{cases}$$

$$\Lambda < 0 \quad \text{если} \quad \begin{cases} ak^2 < 0,5; \\ W > 0,5(ak + (ak)^{-1}); \end{cases} \quad \text{либо} \quad \begin{cases} ak^2 > 0,5; \\ W < 0,5(ak + (ak)^{-1}); \end{cases}$$

На рис.1 области параметров, где $\Lambda > 0$ заштрихованы. Эти области лежат внутри криволинейных углов, образованных прямой $ak = 1/\sqrt{2}$ и линией Γ :

$$W - \frac{1}{2} \left(\alpha k + \frac{1}{\alpha k} \right) = 0.$$

Несложно убедиться в том, что при $\Lambda > 0$ профили волн имеют заостренные, а при $\Lambda < 0$ притупленные вершины.

4. Для воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $\gamma = 72 \text{ дин/см}$) с помощью соотношений, приведенных в работе [8], несложно убедиться, что влияние вязкости $\nu = 0,01 \text{ см}^2/\text{с}$ на профиль волны существенно на интервале $ak \in D = (0,65, 0,75)$. На концах этого интервала амплитуда добавки второго порядка малости, оцененная без учета вязкости воды, оказывается завышенной на несколько процентов своей величины, но при $ak \rightarrow 1/\sqrt{2}$ это завышение становится бесконечным. Вне указанного интервала модели вязкой и невязкой воды дают хорошо совпадающие результаты.

Развивая модель [8], можно показать, что в области устойчивости решений линейной задачи внешность интервала D есть множество точек, на котором моделирование волн на воде уравнениями идеальной жидкости остается хорошим приближением. Для примера, подтверждающего вывод о заостренности волновых профилей при одних значениях параметров и притупленности при других, на рис. 2 и 3 построены профили волн при $ak \notin D$ и $W < 2$.

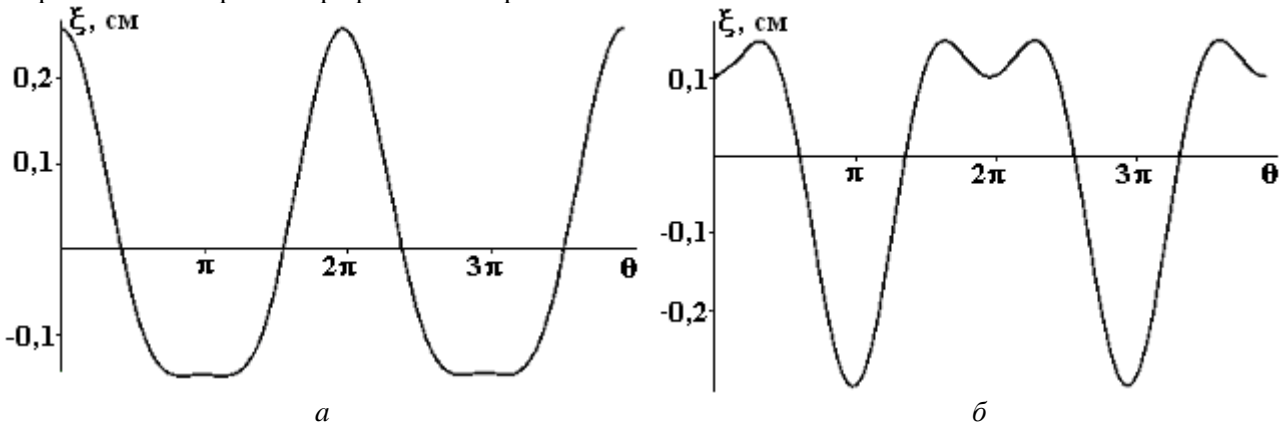


Рис.2. Профили нелинейных волн при малых значениях поверхностной плотности заряда, рассчитанные по (1) при $a = 0,2 \text{ см}$, $W = 0,5$; а) $ak = 0,5$; б) $ak = 0,9$

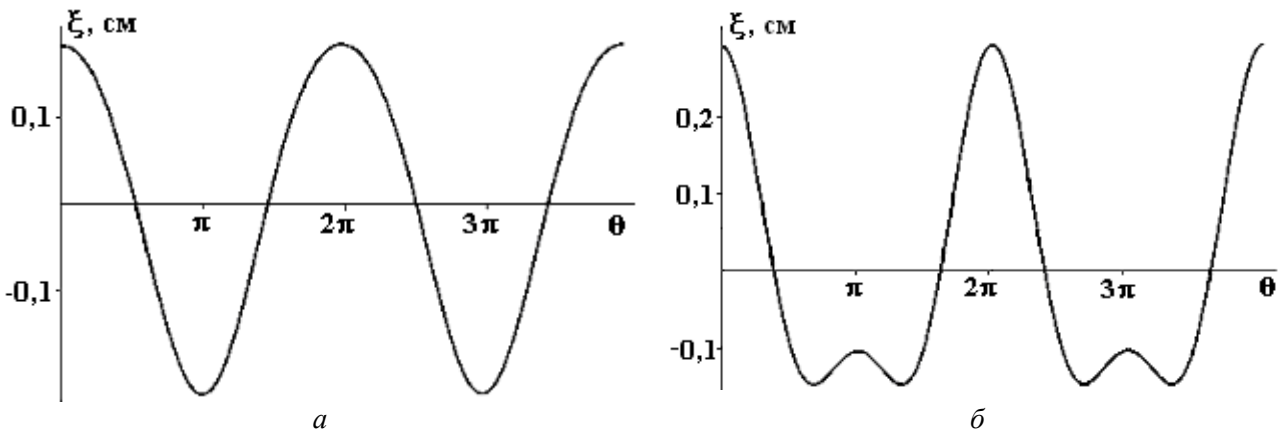


Рис.3. Профили нелинейных волн при значительных, но докритических значениях поверхностной плотности заряда, рассчитанные по (1) при $a = 0,2 \text{ см}$, $W = 1,5$; а) $ak = 0,5$; б) $ak = 0,9$

Из приведенных рисунков видно, что при значениях параметров (ak, W) из области под линией Γ длинные ($ak < 1/\sqrt{2}$) волны имеют заостренные вершины, а короткие ($ak > 1/\sqrt{2}$) – притупленные. Для значений параметров (ak, W) из области над Γ , наоборот, притуплены вершины длинных волн ($ak < 1/\sqrt{2}$), а заостряются вершины коротких ($ak > 1/\sqrt{2}$) волн.

5. На заряженной поверхности жидкости в зависимости от величины поверхностной плотности заряда выделяются два класса нелинейных периодических волновых движений. При малых значениях поверхностной плотности заряда волновое движение представляет собой гравитационно-капиллярную волну, которая имеет заостренную вершину в области длинных волн и притупленную вершину в области коротких волн. Увеличение поверхностной плотности заряда связано с появлением волн нового типа. В области длинных волн они имеют притупленную вершину, а в области коротких – заостренную.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tonks L.* Theory of liquid surface rapture by a uniform electric field // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 562–568.
2. *Фрекель Я.И.* К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме // *ЖЭТФ.* 1936. Т. 6. № 4. С. 348–350.
3. *Стокер Дж.* Волны на воде. М., 1959.
4. *Ле Меоте Б.* Введение в гидродинамику и теорию волн на воде. Л., 1974.
5. *Уизем Дж.* Линейные и нелинейные волны. М., 1977.
6. *Ламб Г.* Гидродинамика. Л., 1947.
7. *Nayfeh A.H.* Third-harmonic resonance in the interaction of capillary and gravity waves // *J. Fluid Mech.* Pt2. 1971. V. 48. P. 385–395.
8. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Асимптотическое решение задачи о нелинейных волнах в вязкой жидкости // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28. Вып. 19. С. 1–9.
9. *Жакин А.И.* Нелинейные волны на поверхности заряженной жидкости. Неустойчивость, ветвление и нелинейные равновесные формы заряженной поверхности // *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1984. № 3. С. 94–102.

Поступила 21.04.03

Summary

The profile of a nonlinear capillary-gravity wave on the charged ideal fluid surface has been billed with second approximation on wave amplitude. The conditions for the wave number and for the surface charge density have been obtained under which a short wave has a sharp crest and a long wave has a blunting one.

Ш.Б. Ибрагимов, М.К. Бахадирханов, Е.Г. Заугольникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНЫХ ВАНАДАТОВ РЗЭ

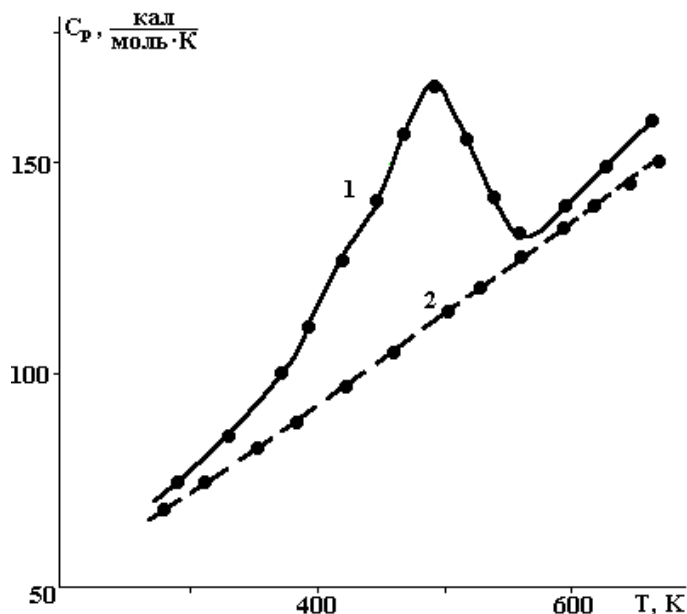
*Государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

Физико-химические свойства соединений на основе двойных ванадатов РЗЭ типа $M_3Ln(VO_4)_2$ (где М-К, Rb; Ln-РЗЭ) в значительной степени определяются термодинамической стабильностью фаз, образующихся в процессе его получения. Поэтому в работе приводятся результаты определения высокотемпературной энтальпии, энтропии и теплоемкости данных соединений.

Теплоемкость измеряли методом смещения в массивном калориметре с изотермической оболочкой ($298,0 \pm 0,01$ К). Конструкция калориметра, используемая аппаратура и методика проведения опытов подробно описаны в [1, 2].

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости в области 298 – 673 К приведена на рисунке для соединения $Rb_3H_0(VO_4)_2$. На всех политермах $C_p(T)$ имеется область скачкообраз-

ного изменения в интервале температур ~ 490 К для $K_3Ln(VO_4)_2$ и ~ 575 К для $Rb_3Ln(VO_4)_2$ (табл.1). Температуры переходов хорошо согласуются с величинами T_{max} на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ [3].



Температурная зависимость теплоемкости для $Rb_3Ho(VO_4)_2$:
1 – экспериментальная, 2 – рассчитанная по формуле (4)

Согласно термодинамическим представлениям все фазовые переходы первого рода сопровождаются выделением (поглощением) скрытой теплоты перехода ΔQ , а фазовые переходы второго рода – скачком теплоемкости C_p . Эту избыточную энергию и тем самым энтропию ΔS перехода можно вычислить из соотношения:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_p^0) dt, \quad (1)$$

Таблица 1. Температура максимума на зависимости $C_p = f(T)$ для соединений типа $M_3Ln(VO_4)_2$

| $Rb_3Ln(VO_4)_2$ | T_m^0, K | $K_3Ln(VO_4)_2$ | T_m^0, K |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| La | 573 | La | 498 |
| Pr | 553 | Pr | 498 |
| Nd | 563 | Nd | 498 |
| Sm | 598 | Sm | 493 |
| Eu | 518 | Eu | 493 |
| Gd | 618 | Gd | 523 |
| Tb | 598 | Tb | 498 |
| Dy | 548 | Dy | 493 |
| Ho | 523 | Ho | 498 |
| Er | 548 | Er | 488 |
| Tm | 548 | Tm | 493 |
| Yb | 598 | Yb | 518 |
| Lu | 598 | Lu | 518 |

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p - C_p^0}{T} dt, \quad (2)$$

здесь C_p^0 – нормальная решеточная теплоемкость кристалла, C_p – экспериментальное значение теплоемкости в окрестности T_k . Вычисленные значения энтропии ΔS для данного класса соединений в зависимости от вида РЗЭ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость энтальпии ΔH и энтропии ΔS от вида РЗЭ в соединениях типа $M_3Ln(VO_4)_2$

| $Rb_3Ln(VO_4)_2$ | $\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | $\Delta S, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ | $K_3Ln(VO_4)_2$ | $\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | $\Delta S, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ |
|------------------|---|--|-----------------|---|--|
| La | 7,55 | 11,04 | La | 15,75 | 20,60 |
| Pr | 10,75 | 26,30 | Pr | 20,04 | 28,32 |
| Nd | 11,40 | 27,75 | Nd | 32,54 | 52,15 |
| Sm | 13,35 | 31,40 | Sm | 28,45 | 66,43 |
| Eu | 14,04 | 36,44 | Eu | 22,48 | 58,45 |
| Gd | 9,05 | 12,50 | Gd | 18,75 | 22,40 |
| Tb | 7,80 | 14,30 | Tb | 32,80 | 24,35 |
| Dy | 9,05 | 22,85 | Dy | 33,65 | 28,40 |
| Ho | 10,26 | 22,50 | Ho | 32,55 | 37,55 |
| Er | 11,70 | 14,60 | Er | 30,04 | 48,40 |
| Tm | 10,65 | 12,80 | Tm | 30,45 | 49,55 |
| Yb | 8,60 | 8,70 | Yb | 27,70 | 48,64 |
| Lu | 6,40 | 6,45 | Lu | 17,30 | 23,70 |

Результаты измерений, полученных методом смещения, целесообразно обрабатывать по соотношению [4, 5]

$$C_p = \frac{H_T - H_{298}}{T - 298}. \quad (3)$$

В [5] показано, что значения C_p , измеренные с помощью используемого калия калориметра, являются равноточным при 298 – 1300 К. Данное обстоятельство значительно упрощает применение метода наименьших квадратов для обработки результатов.

В [6] описана методика обработки результатов измерений, полученных методом смещения, для случая, когда в число исходных данных включена стандартная теплоемкость вещества C_p . При этом согласно [6] исходное уравнение, выражающее функциональную связь $C_p = f(T)$, имеет вид

$$C_p = a + 2bT - cT^2, \quad (4)$$

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^3 + d, \quad (5)$$

где a, b, c и d – постоянные в рассматриваемом интервале температур. Уравнения (4) и (5) выведены из эмпирических уравнений Майера–Келли [7] для температурной зависимости истинной теплоемкости C_p и энтальпии. Наилучшие оценки параметров a, b, c уравнения (4) определены методом наименьших квадратов и имеют следующие значения для выборочного соединения $Rb_3Ho(VO_4)_2$ $a = 223, b = 0,085, c = 0,38 \cdot 10^5$. В результате при 298 – 673 К получено уравнение зависимости средней теплоемкости от температуры (рис.1):

$$C_p = 223 + 0,17T - 0,38 \cdot 10^5 T^2.$$

Вычисленные значения энтальпии ΔH приведены в табл. 2 с изменением РЗЭ иона и щелочного металла.

В работах [3, 8] показано существование ванадия в виде V^{4+} , определенного из спектров ЭПР, и также отмечено, что рентгенографические исследования при разных температурах не выявили структурного превращения. На основании этого результаты исследований можно интерпретировать на основе эффекта Яна–Теллера для иона V^{4+} в тетраэдрической координации [9, 10]. Следовательно, ванадаты РЗЭ можно рассматривать как концентрированные системы, содержащие ян–теллеровские ионы. Поскольку для незаполненных d -оболочек переходных металлов вырождение основного состояния есть правило, возможность ян–теллеровской перестройки решетки вокруг иона должна обязательно приниматься во внимание. Для группы тетраэдра, где находится V^{4+} ион, существуют тригонально-независимые смещения. Данный подход объясняет суть фазового перехода в соединениях, то есть структурного фазового перехода не наблюдается, но существует смещение кристаллической

подрешетки, для снятия состояния вырождения, что и приводит к наблюдаемой аномалии на зависимостях $C_p = f(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цигарейшвилли Д.Ш., Гвелесианки Г.Г. Энтальпия и теплоемкость окислов некоторых редкоземельных металлов // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 2. С. 319.
2. Цигарейшвилли Д.Ш., Яшвили Т.С. Энтальпия и теплоемкость полуторной окиси гадолиния при высоких температурах // Журнал физической химии. 1969. Т. 43. № 4. С. 882.
3. Ибрагимов Ш.Б., Мельников П.П., Комиссарова Л.Н., Заугольникова Е.Г. Электрофизические свойства и строение двойных ванадатов лантаноидов // Узбекский физ. журнал. 1993. № 1. С. 79–81.
4. Ландия Н.А. Обработка результатов измерений высокотемпературной энтальпии твердых веществ по величинам средней теплоемкости. Расширенный тезис докл. V Всесоюзной конф. по калориметрии. М., 1971.
5. Цигарейшвилли Д.Ш. Некоторые вопросы термохимии неорганических веществ // Термодинамические исследования неорганических материалов. Тбилиси, 1980. С. 42.
6. Нодирадзе А.А., Омадзе И.С. Исследование высокотемпературной энтальпии и теплоемкости вольфрамата самария методом смещения // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1979. Т. 5. № 1. С. 928.
7. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 7. P. 3243.
8. Ибрагимов Ш.Б. Дис. на соискание уч. степ. канд. физ.-мат. наук. ИЯФ АН УзССР, 1988. С. 57.
9. Кугель К.И., Хомский Д.И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. № 4. С. 1429–1439.
10. About-Ghantous M., Bates C.A. Jahn-Teller effects in 3d ions in Al_2O_3 // J.Phys. and Chem. Solids. 1976. V. 37. № 11. P. 1059–68.

Поступила 18.03.03

Summary

In the given work results of researches of the thermodynamic parameters received from temperature dependence of a thermal capacity are resulted. It is shown, that on polyterms of a thermal capacity the maximum showing on existence of phase transition is observed. Results of the given researches are interpreted on the basis of effect Yan–Teller for ion V^{4+} tetrahedral coordination. For group of a tetrahedron where there is V^{4+} an ion, there are trigonal-independent displacement that explains essence of phase transition in connections, i.e. structural phase transition is not observed, but there is a displacement crystal sublattice, for removal of degeneration of a condition, as results in observable anomaly on dependence $C_p = f(T)$.

В.Н. Цуркин, А.В. Мельник

ИССЛЕДОВАНИЕ АМПЛИТУДЫ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ПЕРЕДАЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ГЕНЕРАТОРА УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ

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

Введение

Для ряда технологий, основанных на электрических разрядах в жидкости, используют электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК) [1, 2]. При такой конструктивной схеме воздействие на объект обработки осуществляется через передающий подвижный элемент – упругую мембрану или плунжер. Динамика передающего элемента, кроме параметров разряда, определяется как его конфигурацией, так и конфигурацией разрядной камеры. В ЭРГУК возможно наличие воздушной полости вверху камеры, которая также может существенно влиять на закон перемещения передающего подвижного элемента. Известны работы по электроразрядной штамповке, когда деформируемая деталь устанавливается вверху разрядной камеры, и наличие воздушной полости способствует существенному изменению амплитуды деформации заготовки [3].

Вопрос о влиянии объема воздушной полости, находящейся вверху камеры, на амплитуду перемещений передающего подвижного элемента ЭРГУК, расположенного снизу, до настоящего времени остается открытым: такое схемное решение наиболее часто применяется на практике.

Решение данной задачи прежде всего позволит выявить дополнительные возможности управления величиной и характером нагрузки, передаваемой от ЭРГУК к объекту обработки, например, для таких технологий, как электрогидроимпульсная обработка жидких и кристаллизующихся металлов [1, 2].

Цель данной работы – определить степень влияния объемного содержания воздуха в верхней части разрядной камеры на величину амплитуды перемещений подвижного передающего элемента (мембраны) ЭРГУК.

Конструктивная схема

Рассмотрен ЭРГУК (рис. 1 и 2), разрядная камера которого представляет собой жесткий цилиндр с упругим нижним основанием, выполняющий роль подвижного элемента (мембраны). Камера герметична и наполнена водой. Между свободной поверхностью жидкости и верхней стенкой камеры возможно наличие воздушной полости. Электрический разряд реализуется электродной системой стержень–плоскость. Положительный токовод–стержень соосен с камерой, отрицательным электродом служит мембрана. При разряде в канале разряда выделяется электрическая энергия E_p , которую примем с определенной степенью допустимости, равной запасаемой энергии генератора импульсных токов (ГИТ) $W_0 = CU_0^2 / 2$, где C – емкость конденсаторного накопителя, U_0 – напряжение на его обкладках. Под действием давления, возникающего в воде на стадии развития парогазовой полости (ПГП) и последующей ее пульсации, упругая мембрана деформируется, что приводит к перемещению торца цилиндрического волновода ЭРГУК, жестко соединенного с мембраной. При этом силы давления приводят мембрану и жидкость в колебательное движение.

Экспериментальные результаты

Экспериментальные исследования проведены на стенде, представленном на рис.2. Их цель – определить качественное влияние наличия воздушной полости на максимальное значение амплитуды перемещений торца волновода. В реальных условиях использования ЭРГУК для обработки жидкого металла применяется прокачка воды через камеру, что способствует стабилизации разрядов, сокра-

щению времени предпробоя и поддержанию температуры рабочей жидкости не выше 30°C , так как известно, что повышение температуры воды снижает ее электропроводность. Учитывая это обстоятельство, в эксперименте использована система прокачки рабочей жидкости. Амплитуда перемещений торца волновода измерялась пластилиновым крешерным датчиком, который представляет собой круговой цилиндр диаметром 20 и высотой 20 мм. Датчик устанавливался соосно волноводу. ЭРГУК имеет следующие геометрические характеристики (см. рис.1): высота разрядной камеры $H_k = 270$ мм; внутренний диаметр разрядной камеры $d_k = 230$ мм; диаметр электрода $D_э = 70$ мм; его длина $L_э = 200$ мм; диаметр токовода $d_m = 6$ мм; длина токовода $l_m = 30$ мм; рабочая длина канала разряда $l_p = 30$ мм; диаметр подвижной части мембраны $d_m = 230$ мм; толщина мембраны $\delta_m = 16,5$ мм; диаметр волновода $d_в = 20$ мм; длина волновода $l_в = 900$ мм. Рабочее напряжение $U_0 = 50$ кВ; запасаемая энергия ГИТ $W_0 = 1,25$ кДж; частота следования разрядов – 1 Гц; время работы ЭРГУК – 30 с; объем воздушной полости $V_{ВП}$ составлял 1/6 от объема рабочей жидкости $V_{ж}$.

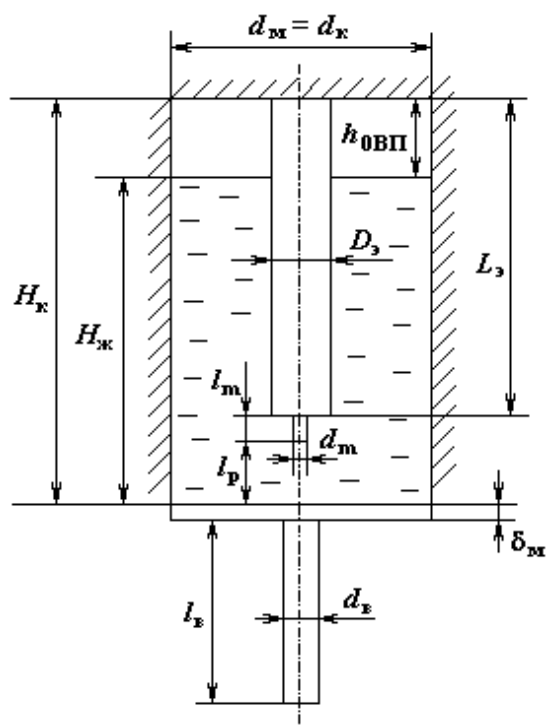


Рис.1. Общий вид ЭРГУК

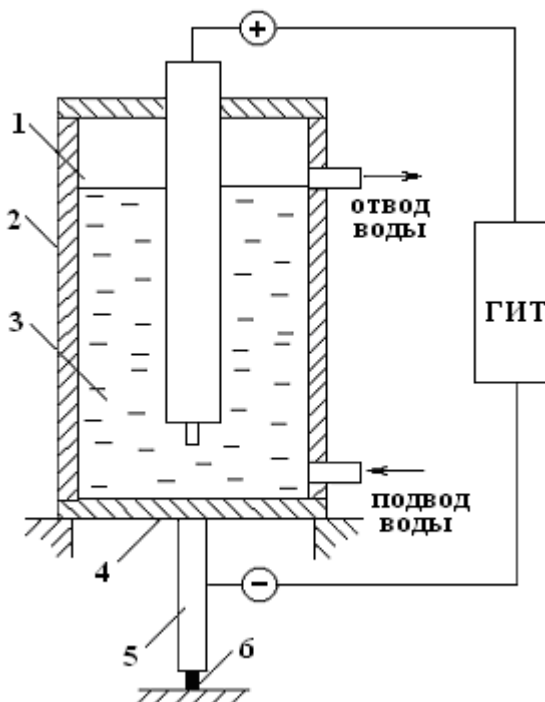


Рис.2. Схема эксперимента.

1 – воздушная полость; 2 – разрядная камера;
3 – рабочая жидкость; 4 – мембрана; 5 – волновод;
6 – крешерный датчик

В результате получено, что пластическая деформация крешерного датчика, нагружаемого вдоль его оси, составила: с воздушной полостью и с прокачкой воды $\sim 2,5$ мм; с воздушной полостью и без прокачки ~ 2 мм; без воздушной полости и с прокачкой $\sim 1,5$ мм; без воздушной полости и без прокачки ~ 1 мм.

То есть очевидно, что наличие воздушной полости и прокачки жидкости положительно влияет на увеличение амплитуды перемещений торца волновода.

Теоретическое исследование

Для численного моделирования рассматриваемого процесса введены следующие предположения и допущения физического и геометрического смысла (рис.3):

- объем рабочей жидкости в камере не меняется, а объем воздушной полости определяется высотой разрядной камеры H_k ;
- в начальный момент времени $t_0 = 0$ уже сформирована ППП сферической формы радиусом $R_{ППП} = 10$ мм [4];
- жидкость, заполняющая разрядную камеру, идеальна и несжимаема;
- сила тяжести не учитывается;
- ППП моделируется в виде цилиндрической полости с диаметром, равным внутреннему диаметру разрядной камеры d_k и высотой $h_{ППП}$;
- диаметр подвижной части мембраны d_m равен d_k ;

- ПГП и воздушная полость считаются заполненными идеальным неконденсирующимся газом;
- движение жидкости и мембраны начинается из положения статического равновесия;
- повышение давления в ПГП вследствие ввода энергии носит импульсный характер;
- процесс перераспределения давлений в полостях считается адиабатным;
- деформирование мембраны происходит упруго согласно закону Гука для изотропных сред;
- в местах крепления мембраны к поверхности камеры перемещения и первая производная по радиусу приняты равными нулю (условие жесткого защемления);
- в движении участвует 30% массы мембраны;
- учитывая относительно малую величину максимальных амплитуд колебаний волновода, изгиб круглой плоской пластины (мембраны) рассматривался как перемещение поршня, при действии на него упругих сил;
- обе полости имеют цилиндрическую форму и во время движения изменяются только их высоты $h_{\text{ПГП}}$ и $h_{\text{ВП}}$.

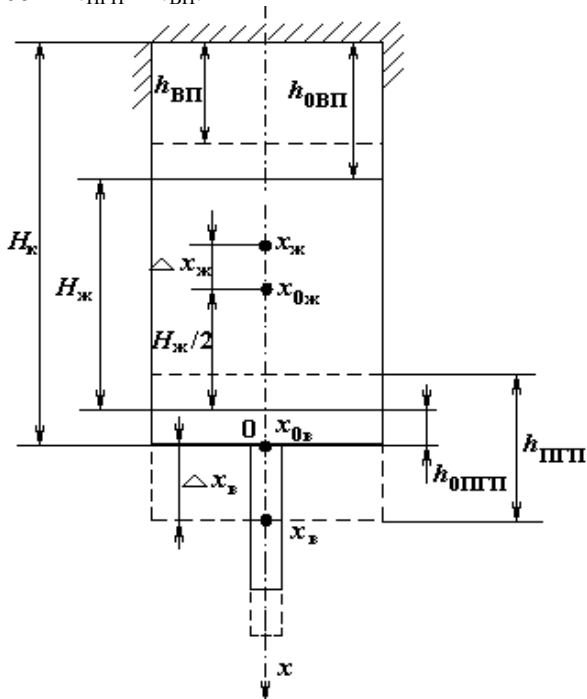


Рис.3. Расчетная схема ЭРГУК

- в начальный момент времени $t_0 = 0$ центры масс мембраны и жидкости имеют следующие координаты (см. рис.3)

$$x_{0в} = 0; \quad x_{0ж} = -(h_{0ПГП} + H_{ж}/2),$$

где $H_{ж}$ – уровень жидкости, наполняющей камеру.

Коэффициент упругой силы для мембраны определяется из закона Гука:

$$k_m = \frac{F_{\text{упр}}}{\Delta x_m}. \quad (1)$$

Сила упругости мембраны уравновешивается силой давления, возникающего в ПГП:

$$F_{\text{упр}} = P_{\text{ПГП}} \cdot S_m. \quad (2)$$

Прогиб в центре мембраны Δx_m определяется из теории сопротивления материалов [2]:

$$\Delta x_m = \frac{P}{64D} a^4, \quad (3)$$

где D – коэффициент цилиндрической жесткости; P – равномерно распределенная нагрузка; a – радиус мембраны.

Приняты следующие граничные условия:

- равенство давлений в ПГП и в жидкости на границе раздела сред;
- равенство давлений на свободной поверхности жидкости и в верхней воздушной полости;
- на границах раздела жидкости, мембраны и стенок камеры принято условие непротекания.

Процесс колебательного движения двух масс рассматривается при следующих начальных условиях:

- в положении статического равновесия давление в ПГП принимается равным гидростатическому давлению жидкости $P_{жс}$;
- начальный объем ПГП

$$V_{0ПГП} = \frac{3}{4} \pi R_{0ПГП}^3;$$

- начальная высота моделируемой ПГП

$$h_{0ПГП} = V_{0ПГП} / S_m,$$

где S_m – площадь подвижной части мембраны;

Коэффициент цилиндрической жесткости мембраны

$$D = \frac{E\delta_m^3}{12(1-\nu^2)}, \quad (4)$$

где E – модуль Юнга; δ_m – толщина мембраны; ν – коэффициент Пуассона.

Учитывая (2) – (4), запишем формулу коэффициента упругой силы для мембраны (1) в следующем виде:

$$k_m = \frac{64\pi E\delta_m^3}{3d_m^2(1-\nu^2)}.$$

Давления в ПГП и верхней полости можно оценить согласно соотношениям [3]:

$$\frac{P_{\text{ПГП}}}{P_{\text{ОПГП}}} = \left(\frac{V_{\text{ОПГП}}}{V_{\text{ПГП}}} \right)^n; \quad \frac{P_{\text{ВП}}}{P_{\text{ОВП}}} = \left(\frac{V_{\text{ОВП}}}{V_{\text{ВП}}} \right)^n,$$

где n – показатель адиабаты (для идеального газа $n = 1,4$); $P_{\text{ОПГП}}$, $P_{\text{ОВП}}$, $P_{\text{ПГП}}$, $P_{\text{ВП}}$, $V_{\text{ОПГП}}$, $V_{\text{ОВП}}$, $V_{\text{ПГП}}$, $V_{\text{ВП}}$ – соответственно начальные и конечные значения давлений и объемов ПГП и воздушной полости.

Так как поперечные площади полостей во время движения остаются постоянными, то эти соотношения можно записать следующим образом:

$$\frac{P_{\text{ПГП}}}{P_{\text{ОПГП}}} = \left(\frac{h_{\text{ОПГП}}}{h_{\text{ПГП}}} \right)^n; \quad \frac{P_{\text{ВП}}}{P_{\text{ОВП}}} = \left(\frac{h_{\text{ОВП}}}{h_{\text{ВП}}} \right)^n,$$

где $h_{\text{ОПГП}}$, $h_{\text{ОВП}}$, $h_{\text{ПГП}}$, $h_{\text{ВП}}$ – соответственно начальные и конечные высоты ПГП и верхней воздушной полости.

Считается, что в энергию ПГП переходит 30% от энергии E_p , выделившейся в искровой канал [4].

Тогда внутренняя энергия ПГП в начальный момент времени

$$W_{\text{ОПГП}} = 0,3E_p - A,$$

где A – работа против сил гидростатического давления жидкости, необходимая для образования ПГП радиусом $R_{\text{ОПГП}}$.

Эта работа определяется соотношением

$$A = V_{\text{ОПГП}} P_{\text{жс}}.$$

Внутренняя энергия идеального газа, заключенного в объем $V_{\text{ПГП}}$ [3]:

$$W_{\text{ПГП}} = \frac{P_{\text{ПГП}} V_{\text{ПГП}}}{n-1}.$$

Отсюда давление ПГП в начальный момент времени рассматриваемого процесса:

$$P_{\text{ОПГП}} = \frac{3W_{\text{ОПГП}}(n-1)}{4\pi R_{\text{ОПГП}}^3}.$$

Учитывая условие непротекания на границах раздела сред, запишем следующие геометрические соотношения для высот ПГП и воздушной полости (см. рис.3):

$$h_{\text{ПГП}} = h_{\text{ОПГП}} + \Delta x_g - \Delta x_{\text{жс}}; \quad h_{\text{ВП}} = h_{\text{ОВП}} + \Delta x_{\text{жс}},$$

где $\Delta x_g = x_g - x_{0g}$; $\Delta x_{\text{жс}} = x_{\text{жс}} - x_{0\text{жс}}$.

Тогда с учетом начальных условий

$$h_{\text{ПГП}} = x_6 - x_{\text{жс}} - H_{\text{жс}} / 2; \quad h_{\text{ВП}} = h_{0\text{ВП}} + h_{0\text{ПГП}} + H_{\text{жс}} / 2 + x_{\text{жс}}. \quad (5)$$

Уравнения движения двух масс – волновода вместе с мембраной (m_6) и жидкости ($m_{\text{жс}}$) согласно второму закону Ньютона имеют вид

$$\begin{cases} m_6 \ddot{x}_6 = F(P_{\text{ПГП}}) - k_m \cdot \Delta x_6 - F(P_{\text{атм}}); \\ m_{\text{жс}} \ddot{x}_{\text{жс}} = F(P_{\text{ВП}}) - F(P_{\text{ПГП}}), \end{cases} \quad (6)$$

где $F(P_{\text{ПГП}})$, $F(P_{\text{ВП}})$ – соответственно силы, действующие на массы со стороны ПГП и верхней воздушной полости; $F(P_{\text{атм}})$ – сила, действующая на мембрану со стороны окружающей среды.

Для нахождения решения системы уравнений (6) рассмотрим динамическую модель ЭРГУК (рис. 4). Она представляет собой систему с двумя степенями свободы, массы которой (m_6 и $m_{\text{жс}}$) соединены между собой и опорами тремя упругими элементами. Пружины с коэффициентами жесткости k_1 и k_2 соответствуют воздушной полости и ПГП, а k_3 – упругой мембране. Q – статическая нагрузка, действующая на массу m_6 со стороны окружающей среды.

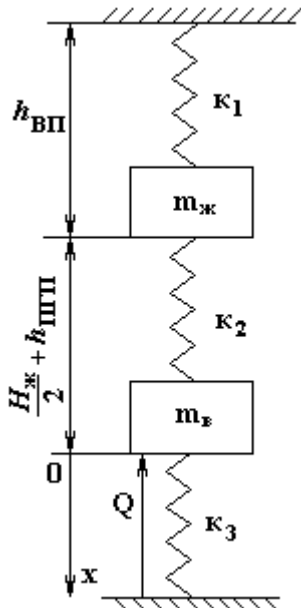


Рис.4. Динамическая модель ЭРГУК

Принимая во внимание (5) и (6), для данной динамической модели ЭРГУК запишем уравнения для системы с двумя степенями свободы в следующем виде:

$$\begin{cases} m_6 \ddot{x}_6 - k_2 \left(x_6 - x_{\text{жс}} - \frac{H_{\text{жс}}}{2} \right)^{-n} + k_3 x_6 + Q = 0; \\ m_{\text{жс}} \ddot{x}_{\text{жс}} - k_1 \left(h_{0\text{ПГП}} + h_{0\text{ВП}} + \frac{H_{\text{жс}}}{2} + x_{\text{жс}} \right)^{-n} + k_2 \left(x_6 - x_{\text{жс}} - \frac{H_{\text{жс}}}{2} \right)^{-n} = 0, \end{cases} \quad (7)$$

где

$$k_1 = P_{0\text{ВП}} S_{\text{жс}} h_{0\text{ВП}}^n; \quad k_2 = P_{0\text{ПГП}} S_m h_{0\text{ПГП}}^n; \\ S_{\text{жс}} = \frac{\pi(d_k^2 - D_3^2)}{4}; \quad k_3 = k_m; \quad Q = P_{\text{атм}} S_m.$$

Здесь $S_{\text{жс}}$ – площадь свободной поверхности жидкости. (7) – система двух дифференциальных нелинейных уравнений второго порядка.

Решение этой системы можно найти с помощью метода Рунге–Кутты четвертого порядка [5]. Задачу Коши для системы (7) при $t \in [0; 20]$ мс и начальных условиях

$$x_{06} = 0; \quad x_{0\text{жс}} = -(h_{0\text{ПГП}} + H_{\text{жс}} / 2); \quad \dot{x}_{06} = \dot{x}_{0\text{жс}} = 0,$$

преобразуем к задаче Коши для системы четырех дифференциальных уравнений первого порядка и найдем решение на сетке данного временного отрезка с шагом 2,5 мкс.

Введем следующие функции:

$$z_1 = x_6; \quad z_2 = \dot{x}_6; \quad z_3 = x_{\text{жс}}; \quad z_4 = \dot{x}_{\text{жс}},$$

тогда система уравнений (7) приобретает вид

$$\begin{cases} \dot{z}_1 = z_2; \\ \dot{z}_2 = \frac{1}{m_6} \left[-k_3 z_1 + k_2 \left(z_1 - z_3 - \frac{H_{\text{жс}}}{2} \right)^{-n} - Q \right]; \\ \dot{z}_3 = z_4; \\ \dot{z}_4 = \frac{1}{m_{\text{жс}}} \left[k_1 \left(h_{0\text{ПГП}} + h_{0\text{ВП}} + \frac{H_{\text{жс}}}{2} + z_3 \right)^{-n} - k_2 \left(z_1 - z_3 - \frac{H_{\text{жс}}}{2} \right)^{-n} \right], \end{cases} \quad (8)$$

начальные условия $z_{10} = z_{20} = z_{40} = 0; z_{30} = x_{0\text{жс}}$.

Для численного решения системы уравнений (8) разработана программа, которая реализована на ПЭВМ. При отсутствии воздушной полости ($h_{ВП} = 0$) рассматривается только первое уравнение системы (6), то есть во время пульсации ППП жидкость считается неподвижной.

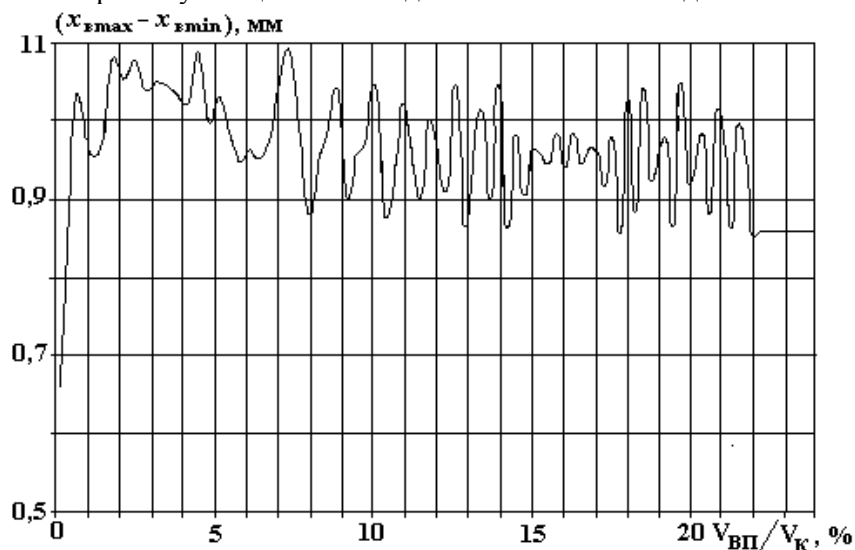


Рис.5. Влияние относительного объема воздушной полости на максимальный размах колебаний волновода

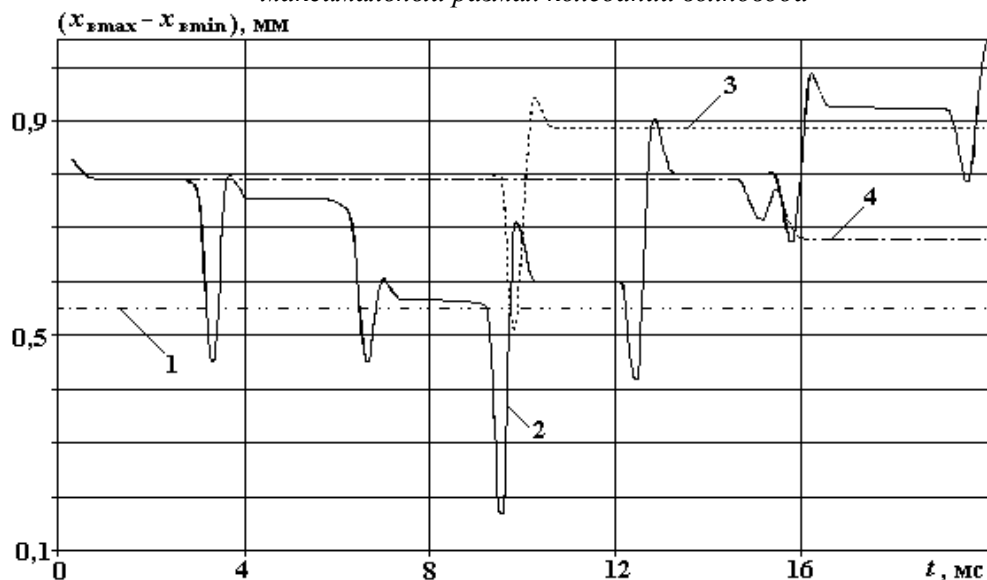


Рис.6. Зависимость размаха колебаний волновода от времени.
1 – $V_{ВП} / V_К = 0\%$; 2 – 3%; 3 – 10%; 4 – 16%

Обсуждение результатов

Полученные теоретические результаты представлены графически. На рис. 5 показаны изменения максимального размаха колебаний волновода в зависимости от начального объема воздушной полости. Видно, что эти изменения в общем имеют статистический характер. Наличие воздушной полости объемом 0,5% от объема разрядной камеры уже приводит к значительному росту размаха (почти в два раза). Наибольшие значения размаха колебаний волновода наблюдаются, когда объем воздушной полости составляет 1,5 – 5 и 7 – 7,5% от объема разрядной камеры. Увеличение объема воздушной полости более 22% не оказывает дальнейшего заметного влияния на размах колебаний волновода. Изменения размаха с течением времени при различных значениях начального объема воздушной полости представлены на рис. 6. При отсутствии полости размах колебаний волновода носит стационарный характер. Относительный объем полости 3% на начальной стадии колебаний несколько понижает их размах, затем наблюдается его значительный рост. При этом колебания происходят с характерными биениями, что будет способствовать образованию кавитационных зон в расплаве, оказывающих положительное воздействие на качество обрабатываемого металла. При 10 и 16% объемном содержании воздуха биения наблюдаются не так часто, причем в первом случае размах с течением времени увеличивается, а во втором – уменьшается.

Выводы

1. Наличие воздушной полости сверху разрядной камеры способствует повышению размаха колебаний волновода.
2. Оптимальный выбор объемного содержания воздуха позволит управлять величиной и характером нагрузки на объект обработки от воздействия передающего подвижного элемента ЭРГУК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поздеев В.А., Царенко П.И., Бутаков Б.И., Малюшевский П.П. Электроразрядные генераторы упругих колебаний. Киев, 1985.
2. Гулый Г.А. Научные основы разрядноимпульсных технологий. Киев, 1990.
3. Чачин В.Н., Богоявленский К.Н., Вагин В.А. и др. Электрогидроимпульсная обработка материалов в машиностроении. Минск, 1987.
4. Кучеренко В.В., Иванов А.В., Пономаренко В.Н. Расчет гидродинамических явлений подводной искры на послеразрядной стадии // Электрический разряд в жидкости и его применение. Киев, 1977.
5. Гуле Ж. Сопротивление материалов / Справочное пособие. М., 1985.
6. Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М., 1983.
7. Ракитин В.И., Первушин В.Е. Практическое руководство по методам вычислений с приложением программ для персональных компьютеров. М., 1998.

Поступила 08.04.03

Summary

Experimental and theoretical results of the transmitting amplitude of the reproducing element in the electrodischarge generator of elastic vibrations are presented. It is determined, that the presence of the air cavity at the top of the discharge camera assists to increasing the wave-guide amplitude. The possibility to control over the value and character of the load applying to the treated object by means of air volume containing in the cavity are shown.

Л.А. Купчик**, Н.Т. Картель**, М.П. Купчик*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СОРБЕНТОВ

**Национальный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, г. Киев, 01033, Украина*

***Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
пр. Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина*

Введение

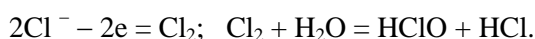
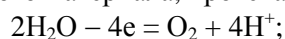
В пищевой, химической, косметической и других отраслях промышленности, в экологии, ветеринарии и медицине существует потребность в окисленных полисахаридных материалах природного происхождения, полученных на основе целлюлозы, пектина, крахмала, хитина и др. [1].

Современные технологии их получения [2] базируются на использовании широкого спектра способов химического модифицирования сильными окислителями (метапериодатом, гипохлоритом, перманганатом, минеральными кислотами), что приводит к значительным затратам дорогих химических реагентов, загрязнению готового продукта, а также образованию агрессивных отходов и промывных вод, требующих утилизации.

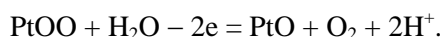
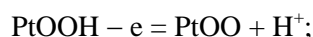
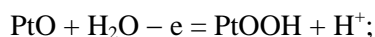
Целью настоящей работы является разработка эффективных и экологически чистых способов окисления целлюлозы и целлюлозосодержащих отходов пищевой промышленности для придания им специфических сорбционных и ионообменных свойств.

Как известно, органические соединения в случае их электрохимической обработки могут подвергаться катодному восстановлению и анодному окислению [3].

Анодные процессы, имеющие место при электролизе водных систем, содержащих примеси хлоридов и твердые частицы полимерного материала, протекают по двум механизмам:



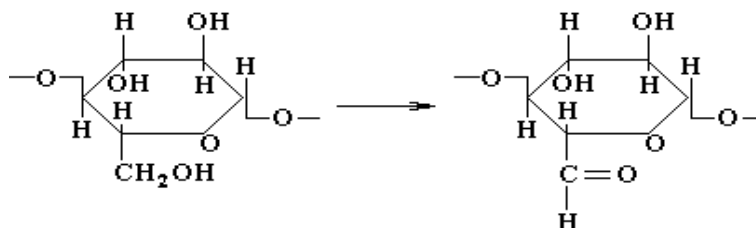
При участии поверхностных кислородсодержащих соединений платинового анода процесс окисления может протекать по схеме:



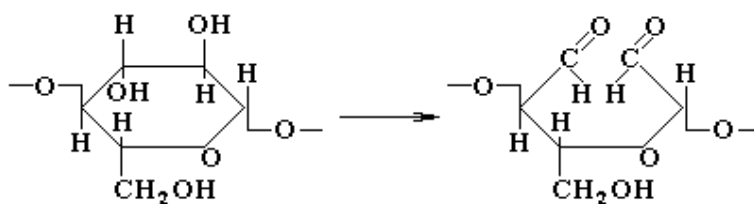
Кроме этого, на аноде имеет место образование активного хлора, который при растворении в анолите образует ряд сильных окислителей (перхлоратов и хлоратов), обладающих высокой окислительной способностью.

Основные реакции анодного окисления имеют следующий вид:

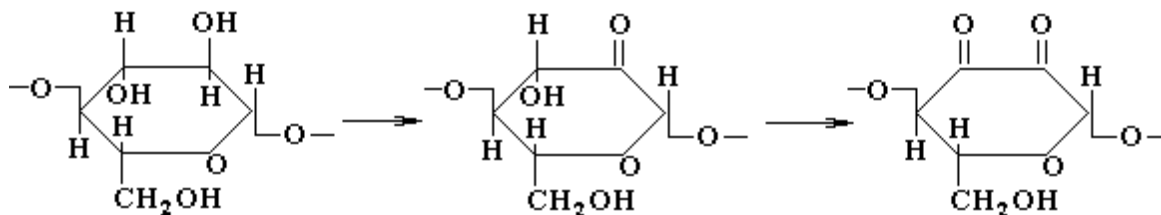
1) окисление первичного гидроксила возле шестого углеродного атома до альдегидной группы:



2) окисление вторичного гидроксила возле второго и третьего углеродных атомов с разрывом связи C2 – C3 и образованием двух альдегидных групп:



3) окисление вторичных гидроксильных групп возле второго и третьего углеродных атомов с образованием одной или двух кетонных групп (без разрыва связи C2 – C3):



Кроме этих реакций может также происходить окисление альдегидной группы возле первого и гидроксильной группы возле четвертого углеродных атомов в концевых звеньях и образование кислородосодержащих групп возле первого углеродного атома с разрывом связи C1 – C2 или раскрытием пиранозного кольца.

Реакция электрохимического окисления целлюлозы может идти по различным механизмам одновременно и сопровождаться частичной деструкцией полимерной цепи.

Экспериментальная часть

Для исследования способа электрохимического окисления природных целлюлозных материалов нами создана экспериментальная модель лабораторной установки, схема которой представлена на рис.1. Она состоит из электролизера диафрагменного типа 1, разделенного катионообменной мембраной на катодную 2 и анодную 3 камеры. Цель такого разделения – избежать катодного восстановления окисляемого материала и усиления миграции ионов под действием электрического тока в ячейке электролизера. Анодная камера размером 62×28×17 мм заполнена материалом, окисление которого исследовалось. Катодная камера подключена к замкнутой циркуляционной системе, включающей холодильник 4, емкость 5 и насос 6, через которые циркулирует раствор электролита (в нашем случае 1% NaCl). Подача тока на электроды электролизера осуществлялась от источника постоянного тока 7. Расход электроэнергии контролировали амперметром 8 и вольтметром 9.

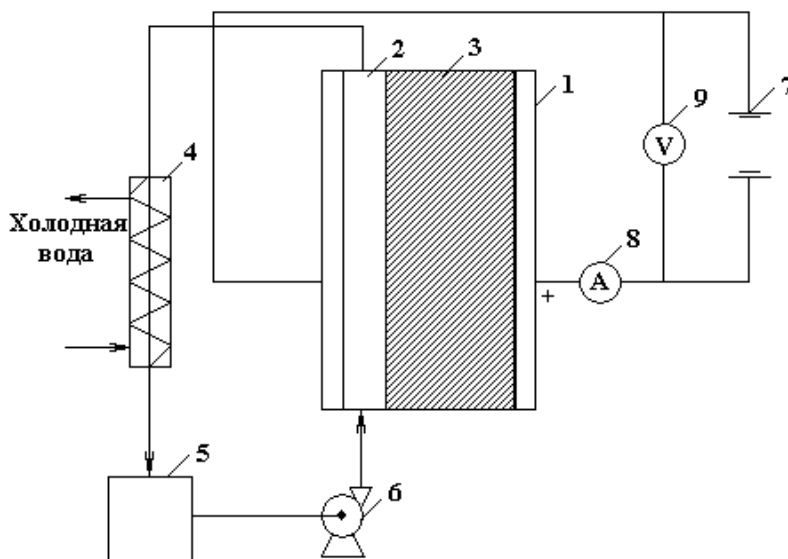


Рис.1. Схема экспериментальной установки

Учитывая низкую термостабильность катионообменной мембраны, скорость потока раствора электролита и напряженность электрического поля регулировали в пределах, обеспечивающих стабилизацию температурного режима процесса окисления.

В табл. 1 представлены основные показатели процесса электрохимического окисления исследованных материалов.

Таблица 1. Параметры проведения процесса электрохимического окисления и размеры камеры обработки

| Показатель | Величина |
|---|----------------------------|
| 1. Общая площадь электродов, м ² | 0,003472 |
| 2. Материал электродов: анод, катод | платина, нержавеющая сталь |
| 3. Рабочий объем анодной камеры, м ³ | 0,000029512 |
| 4. Расстояние между электродами, мм | 50 |
| 5. Напряженность электрического тока, В/см | 2,0 – 10 |
| 6. Плотность тока, А/м ² | 50 – 150 |
| 7. Температура, °С | 23 – 30 |

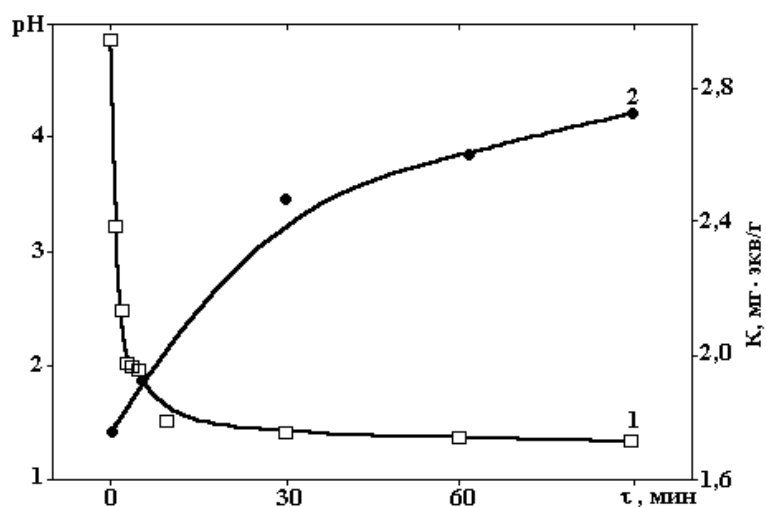


Рис. 2. Зависимость pH анолита (1) и кислотности материала (2) от длительности электрохимической обработки

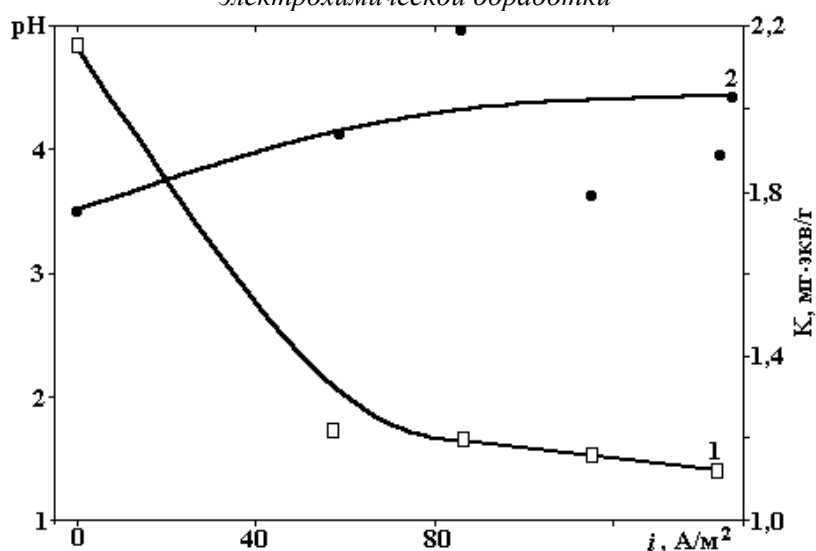


Рис. 3. Зависимость pH-анолита (1) и кислотности измельченной ореховой скорлупы (2) от плотности электрического тока

Опыты проводили следующим образом: в анодную камеру помещали навеску целлюлозного материала и заполняли объем между частицами дистиллированной водой или раствором электролита. Затем включали насос циркуляции электролита через катодную камеру и подавали напряжение на электроды. Об интенсивности окисления судили по изменению pH-анолита и суммарной ионообменной емкости полученных материалов (кислотности).

Окислению подвергали древесную целлюлозу, измельченную ореховую скорлупу и делигнифицированную ореховую скорлупу после щелочной обработки. Выбор материалов обусловлен их дешевизной, доступностью и способностью к модифицированию.

На рис.2 приведены данные изменения pH-анолита (дистиллированной воды) и кислотности К, полученной после окисления ореховой скорлупы, от длительности электрохимической обработки при величине плотности постоянного тока в аппарате 100 А/м².

Исследовали влияние плотности постоянного электрического тока на эффективность электрохимического окисления измельченной ореховой скорлупы.

Показано, что с увеличением удельной плотности тока эффект окисления анолита усиливается. Что касается кислотности получаемого материала, то эта зависимость не является столь выраженной (рис. 3).

С целью изучения влияния добавки электролита на эффект электрохимического окисления объем между гранулами целлюлозного материала заполняли 0,5 М раствором азотной кислоты. Результаты этих опытов представлены в табл. 2.

Видно, что окисление анолита особенно интенсивно происходит в первые 10–30 мин, что является следствием низкой инерционности процесса миграции ионов через мембрану при наложении напряжения на электроды. При этом наблюдается также и максимальное увеличение кислотности обработанного материала. Вероятно, первичное окисление полисахаридной цепи протекает довольно быстро, а более глубокое окисление требует больших затрат энергии и времени.

Таблица 2. Характеристики окисленных целлюлозосодержащих материалов в зависимости от режимов электрохимической обработки

| Материал и условия анодного окисления | t, мин | i, А/м ² | pH – анолита | К, мг·экв/г |
|--|--------|---------------------|--------------|-------------|
| Целлюлоза древесная в дистиллированной воде | 0 | – | 5,56 | 0,6 |
| | 15 | 100 | 1,54 | 0,9 |
| Измельченная ореховая скорлупа после щелочной обработки делигнификации | 0 | 100 | 9,58 | 0,81 |
| | 15 | – | 1,83 | 1,19 |
| Измельченная ореховая скорлупа в воде | 0 | – | 4,78 | 1,75 |
| | 5 | 100 | 1,96 | 1,91 |
| | 30 | 100 | 1,42 | 2,46 |
| | 60 | 100 | 1,38 | 2,59 |
| | 90 | 100 | 1,32 | 2,73 |
| Измельченная ореховая скорлупа в среде 0,5 М HNO ₃ | 0 | – | 0,98 | 1,75 |
| | 30 | 100 | 1,06 | 2,54 |
| | 60 | 100 | 1,28 | 2,78 |

Выводы

Таким образом, показана возможность получения окисленных препаратов целлюлозы и содержащих ее природных материалов при помощи электрохимической обработки в поле постоянного тока с использованием диафрагменного электролизера с катионообменной мембраной.

Выявлено влияние параметров проведения процесса на кислотные свойства получаемых материалов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности получения сорбционных материалов с кислотными свойствами без использования концентрированных химических окислителей и могут служить основой для разработки новых перспективных электротехнологий производства сорбентов из отходов пищевой и перерабатывающей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З.А., Гольбрайх А.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1979.
2. Портная Г.Д. Разработка методов получения модифицированных целлюлозных волокон, обладающих комплексообразующими свойствами. М., 1975.
3. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов, 1989.

Поступила 24.02.03

Summary

The possible has presented to get the oxide of cellulous preparations and natural sorbents that it had contented, as a result electrochemistry processing in field direct current from the use diaphragm. Results will able to be basis for working new perspective electro-technological production from waste food and make over industry.

ТЕХНОЛОГИЯ БИОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГРУНТОВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Solofin OY, Toolonkatu 44-48 F 90, Helsinki, 00250, Finland

Технологическая деятельность людей приводит к загрязнению воды и грунта различными органическими и неорганическими загрязнителями. Нефтепродукты – наиболее распространенный класс органических загрязнителей. Типичным источником загрязнений являются автозаправочные станции вследствие перелива емкостей при заправке, нарушении целостности баков от коррозионных процессов и т.п. После длительной эксплуатации автозаправочные станции закрываются и демонтируются. При этом загрязненный грунт, как правило, выкапывают и транспортируют на предприятия по хранению и утилизации отходов, а на его место завозится чистый грунт.

В естественных условиях процессы биодegradации протекают только в теплое время года и длятся очень долго (более 5 лет). В настоящей работе представлены результаты исследований по развитию комбинированной биоэлектрической технологии, в которой возможности биодegradации существенно расширены за счет применения специализированных установок постоянного тока. Работы проводились сотрудниками электрофизической лаборатории научно-исследовательского института постоянного тока (г. Санкт-Петербург), которые позднее работали в фирмах “Osmos Technology” и “Osmos Group” (Финляндия). В исследованиях принимали также участие специалисты по биодegradации из фирмы “Полиинформ” (г. Санкт-Петербург) и биоцентра университета г. Хельсинки. Способы очистки и устройства для их реализации приведены в патентах [1–7].

Постоянное электрическое поле может создать во влажном грунте течение жидкости, которое называется электроосмосом. Теория этого явления, а также сведения о практических применениях электроосмоса для снижения адгезии, водопонижения, осушения капиллярно-пористых сред, закрепления грунтов, увеличения дебита нефтяных скважин и т.д. приведены в монографии [8].

Грунт является капиллярно-пористой средой, состоящей из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. На границе раздела твердых частиц и воды образуется двойной электрический слой, который состоит из анионов, расположенных на поверхности частиц, и катионов, диффузно распределенных в жидкости. Под действием электрического поля катионы перемещаются, их перемещение создает поток жидкости. Загрязнители, не сцепленные прочно с поверхностью твердых частиц, также перемещаются вместе с катионами.

Применение электроосмоса для очистки грунтов от органических и неорганических загрязнений сформулировано как перспективное направление исследований в работах [9–11]. В настоящее время известно более 50 патентов, в которых представлены способы и устройства для очистки грунтов с использованием электроосмоса. Технологии различаются друг от друга стратегией применения электрического поля и устройствами, с помощью которых осуществляется процесс очистки грунтов. Данная комбинированная технология позволяет реализовать в капиллярно-пористой среде следующие явления (рис.1 – явления показаны для одного цилиндрического капилляра): электроосмотическую и гидравлическую промывку грунта; биодegradацию.

Дополнительно обеспечивается вакуумная экстракция паров летучих загрязнителей.

Эффективность указанных явлений различна в зависимости от свойств грунта и характеристик загрязненного участка.

Применение электроосмотической промывки возможно в мелкопористых грунтах (илах, суглинках и глинах). Эффективность электроосмотической промывки для мелкопористых сред обусловлена поршневой формой распределения скорости электроосмотического потока по сечению капилляра, вызванного движением катионов под действием электрического поля (рис.1, а). Гидравлическая промывка возможна только в песчаных грунтах, так как распределение скорости гидравлического потока имеет параболическую форму (рис.1, б).

Биодеградация обусловлена действием аэробных бактерий, в результате которой органические загрязнители разлагаются на углекислый газ и воду, то есть уничтожаются (рис.1, в). При традиционной схеме применения биодеградация осуществляется только в теплое время года и в тонких слоях грунта. Для активности аэробных бактерий необходима температура более 8°C, обеспечение кислородом и влажная нейтральная среда (не щелочная и не кислотная).

В комбинированной технологии биоэлектрической очистки применение постоянного электрического тока позволяет обеспечить оптимальные условия процесса биодеградации по температуре, влажности и содержанию кислорода (рис.1, г).

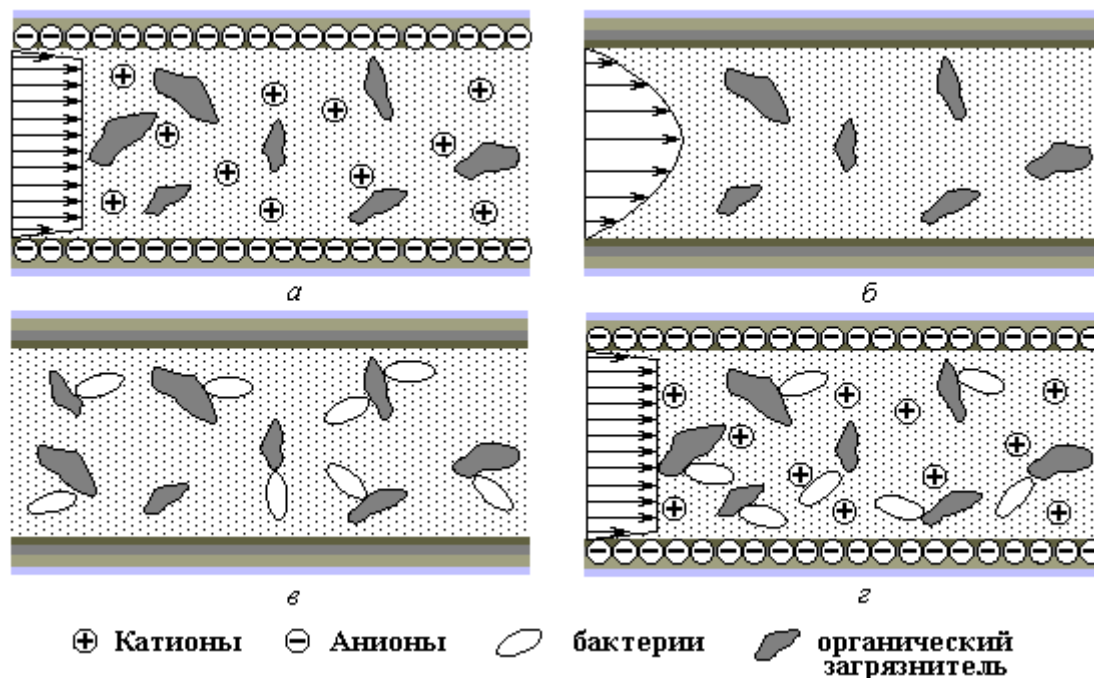


Рис. 1. Основные явления в капиллярно-пористой среде; а – электроосмотический поток; б – гидравлический поток; в – биодеградация; г – совместное действие электроосмоса и биодеградации

Для практических приложений разработаны два варианта реализации рассматриваемой технологии: в грунтах ненарушенной структуры (in-situ) и в грунтах нарушенной структуры (ex-situ).

В варианте in-situ все работы выполняются без экскавации грунта. Электрическое поле создается между системами анодных и катодных электродов, которые устанавливаются в грунт, в предварительно пробуренные скважины либо посредством виброударных установок. Основные преимущества варианта in-situ: отсутствие затрат на экскавацию и транспортировку загрязненного грунта, а также возможность эксплуатации загрязненных объектов в период очистки (например, автозаправочных станций). Практическая реализация варианта in-situ затруднена, если грунт сильно неоднородный и уровень грунтовых вод находится ниже границы зоны очистки.

Вариант ex-situ реализуется после экскавации загрязненного грунта, непосредственно на территории загрязненного объекта либо после транспортировки загрязненного грунта на специализированную площадку. Реализация варианта ex-situ затруднена при больших глубинах расположения загрязненного грунта (более 7 м).

В обоих вариантах в загрязненный грунт устанавливаются электроды, а в зону очистки подаются вода и раствор микроорганизмов. Между анодными и катодными электродами пропускается постоянный электрический ток для создания электроосмотического движения жидкости в зоне очистки и обеспечения оптимальной температуры процесса биодеградации. Водный раствор, накапливающийся у катодов, собирают, отделяют загрязняющие примеси, изменяют его параметры введением добавок и вновь подают в зону очистки. Температура грунта поддерживается в пределах не менее 10 – 15°C и не более 42°C. Температура подаваемого раствора – 25–30°C. Концентрация нефтеокисляющих микроорганизмов в растворе – 0,5–10 г/л с титром 10^8 – 10^{12} кл/мл. Если концентрация загрязнителей очень велика (>10 г/л), или в зоне очистки содержатся загрязнители, угнетающие жизнедеятельность нефтеокисляющих микроорганизмов (например, тяжелые металлы), то раствор мик-

роорганизмов первоначально не вводится, а в зоне очистки создается электрическое поле повышенной интенсивности с напряженностью $>3 - 5$ В/см. При данной напряженности электрического поля осуществляется интенсивная электроосмотическая промывка грунта до замещения объема воды, соизмеримого с объемом порового пространства грунта. При этом температура грунта может достигать $50-80^{\circ}\text{C}$. После снижения концентрации нефтепродуктов и загрязнителей, угнетающих микроорганизмы, температура грунта понижается и поддерживается в пределах $30-40^{\circ}\text{C}$, а в зону очистки вводится раствор нефтеокисляющих микроорганизмов.

Для жизнедеятельности микроорганизмов наиболее благоприятна нейтральная среда со значениями $\text{pH} = 5,5-8,5$. При протекании электрического тока значение pH вблизи анода понижается до $1,5-2,0$. В прикатодной зоне pH увеличивается до 11. Регулировка значения pH осуществляется периодическим введением в зону очистки буферных растворов: с повышенным содержанием pH – в прианодную зону и с пониженным значением pH – в прикатодную зону.

В качестве буферных растворов могут использоваться: в анодной зоне – раствор K_2HPO_4 ($\text{pH} = 9$), в анодной зоне – раствор NaH_2PO_4 ($\text{pH} = 3$). Для питания бактерий может применяться раствор KNO_3 .

В зону очистки могут периодически вводиться растворы веществ, выделяющих в процессе их разложения кислород (например, слабый раствор перекиси водорода). Зона очистки обогащается кислородом также аэрацией путем подачи воздуха под давлением $1 - 2$ атм. При наличии в зоне очистки летучих загрязнителей помимо аэрации осуществляется также вакуумная экстракция под давлением $0,3 - 0,5$ атм с последующим улавливанием паров летучих загрязнителей в угольном фильтре.

Если явление биодegradации является основным в процессе очистки, то электрическое поле используется для создания оптимального температурного режима. При этом электрический ток периодически включают и выключают, поддерживая температуру вблизи электродов в интервале $T_{\min} < T < T_{\max}$ (рис.2, кривая 1, интервалы времени I и II соответствуют периодам включения и выключения источника постоянного тока). При выключении тока температура грунта внутри зоны очистки выравнивается (рис.2, кривая 2). Вследствие диффузии становится более равномерным распределение pH .

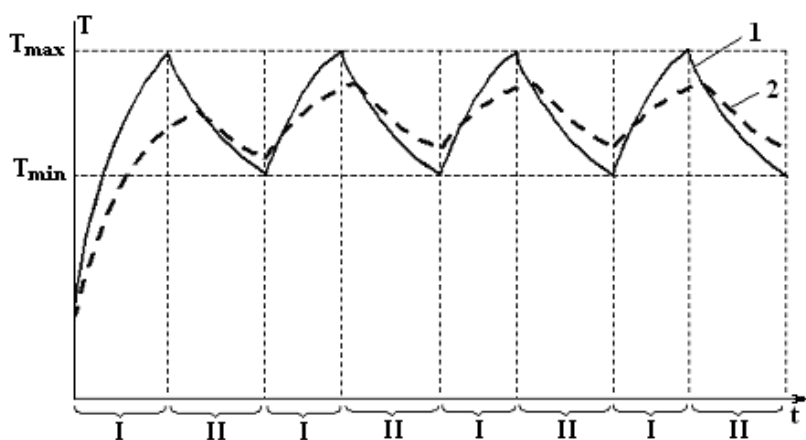


Рис. 2. Температурная зависимость во время включения (I) и выключения (II) источника постоянного тока, где 1 – температура вблизи анодов, 2 – температура между анодными и катодными электродами

Для регулирования температуры вблизи анодного электрода устанавливают датчик температуры, сигналы с которого подаются в блок включения-выключения источника постоянного тока.

В варианте in-situ стержневые или трубчатые электроды устанавливаются в грунте по кустовой (рис.3, а) или порядной схеме (рис.3, б). Кустовая схема с одним катодом, вокруг которого расположены 4 – 6 анодов, применяется при локальных загрязнениях. При этом расстояние между катодом и анодами не превышает $1-2$ м. Порядная схема, в которой число анодов и катодов примерно одинаково, применяется на участке однородного загрязнения, а расстояния между электродами удовлетворяют неравенствам

$$l \geq b \geq a, \quad (1)$$

где l – длина электрода, a – расстояние между соседними электродами в ряду, b – расстояние между анодами и катодами.

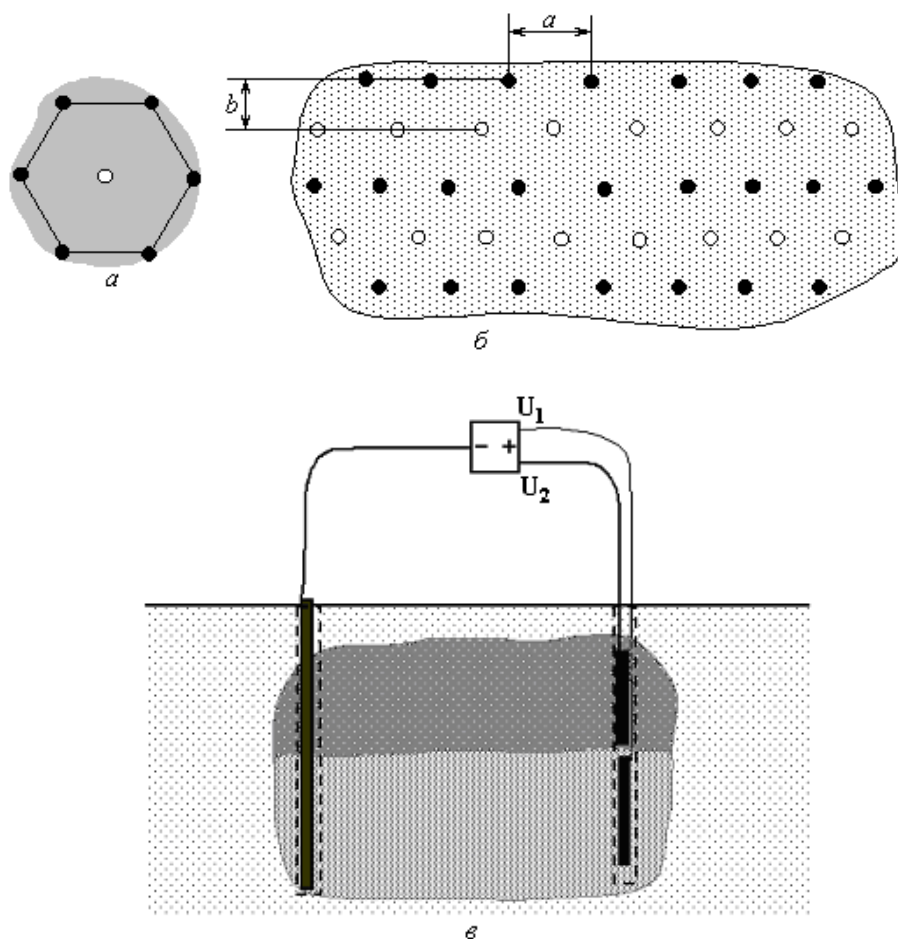


Рис. 3. Схема размещения электродов в грунте: а – кустовая схема; б – порядная схема; в – секционированные анодные электроды

Источник питания представляет собой регулируемый трехфазный выпрямитель постоянного тока с напряжением $U = 50 - 300$ В.

Минимальная напряженность электрического поля имеет место в средней части зоны очистки и должна превышать $0,05$ В/см. В зоне обслуживания, для обеспечения условий электробезопасности, контролируется шаговое напряжение, которое должно удовлетворять условию

$$U < 5 + 0,003\rho, \text{ [В]} \quad (2)$$

где ρ – минимальное удельное электрическое сопротивление грунта на поверхности зоны очистки, [Ом·м].

При очистке тонкопористых грунтов (глины, супеси) из опытных данных задается значение коэффициента α , равное количеству поровых объемов влаги, которые должны быть удалены из зоны очистки. Затем определяется удельный электрический заряд q , необходимый для очистки единицы объема грунта

$$q = \frac{\alpha \cdot n}{K}, \quad (3)$$

где n – пористость грунта, K – удельный электроосмотический перенос (количество влаги, переносимой зарядом 1 А·с).

В водонасыщенных глинах $K \approx 0,3$ см³/А·с, коэффициент α составляет $0,5 \leq \alpha \leq 10$, а удельный заряд – $200 \leq q \leq 2000$ А·ч/м³.

Зона очистки содержит, как правило, два и более слоев разнородного грунта (например, песок и глина). В слоях могут существенно различаться пористость, водонасыщенность, удельное электрическое сопротивление, концентрация загрязнителей и удельный электроосмотический перенос. Даже при наличии одного типа грунта уровень грунтовых вод разделяет зону очистки на две области.

Электрический заряд, который должен пройти через различные области для обеспечения необходимого уровня очистки, может отличаться в несколько раз. Для обеспечения необходимых режимов в разных областях очистки источник постоянного тока выполняется многоканальным, а электроды – аноды секционируются (рис. 3, в). К электродам подаются различные напряжения (U_1, U_2 на рис. 3, в). При этом значения токов в процессе очистки контролируются, а значения зарядов, проходящих через различные слои за время t_0 , вычисляются по формуле

$$Q = \int_0^{t_0} I(t) dt . \quad (4)$$

Подача воды, растворов биопрепарата и аэрация грунта осуществляются через перфорированные пластиковые иньекторы, которые устанавливаются в отдельные скважины либо вместе с анодными электродами. Откачка грязной жидкости осуществляется из перфорированных трубчатых катодных электродов. Анодные электроды в процессе очистки подвергаются электрокоррозии. Массы анодных электродов, устанавливаемых в разных слоях, должны удовлетворять условиям

$$M \geq 2Q\gamma, \quad (5)$$

где γ – электрохимический эквивалент материала, из которого изготовлен электрод; Q – полный заряд, прошедший через слой грунта за время очистки.

Электрохимический эквивалент стали равен 9 кг/(А·год), поэтому при плотности тока единицы А/м² время жизни стальных трубчатых анодов составляет несколько недель. При более продолжительных временах обработки следует применять ферросилициевые электроды, электрохимический эквивалент которых примерно в 50 раз меньше, чем у стали.

В варианте ex-situ загрязненный грунт формируется в штабель. При этом в процессе экскавации и сепарации концентрация загрязнителей и свойства грунта выравниваются. Схема очистки в штабеле показана на рис.4. Технологическое оборудование состоит из системы электропитания 1, водоснабжения 2 и аэрации или вакуумированного удаления паров летучих загрязнителей 3.

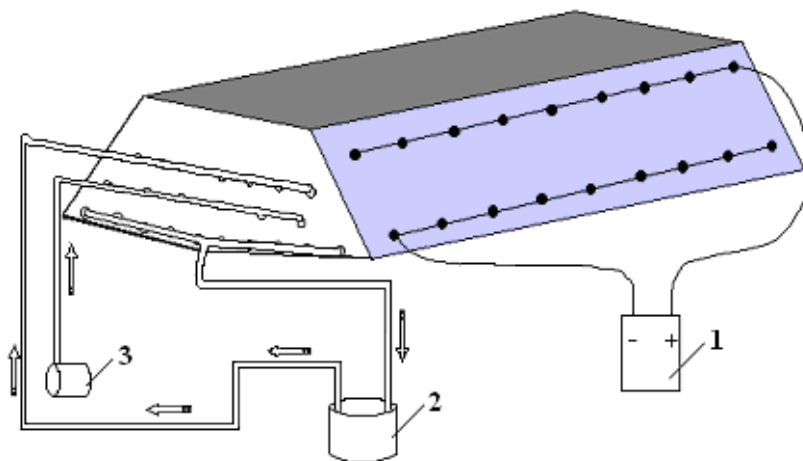


Рис. 4. Схема очистки в штабеле: 1 – система электропитания; 2 – система водоснабжения; 3 – система аэрации и удаления паров летучих загрязнителей

Загрязненный грунт после экскавации и предварительной сепарации может быть размещен в котловане, дно которого предварительно гидроизолируется. Схема проведения обработки представлена на рис.5 (обозначения оборудования те же, что на рис. 4). После завершения очистки электроды и иньекторы извлекаются из грунта без повторной экскавации. При такой схеме уменьшаются затраты электроэнергии, необходимой для создания оптимального температурного режима для биодegradации, что наиболее важно в зимний период.

Технология биоэлектрической очистки может быть проиллюстрирована на примере работ, выполненных с 1996 по 2001 г.

В 1996 г. выполнен натурный эксперимент по очистке грунта от мазута (г. Волхов). Основные характеристики работы: грунт: смесь песка и торфа; начальная концентрация – 70 г/кг; объем грунта – 30 м³, высота штабеля – 0,7 м.

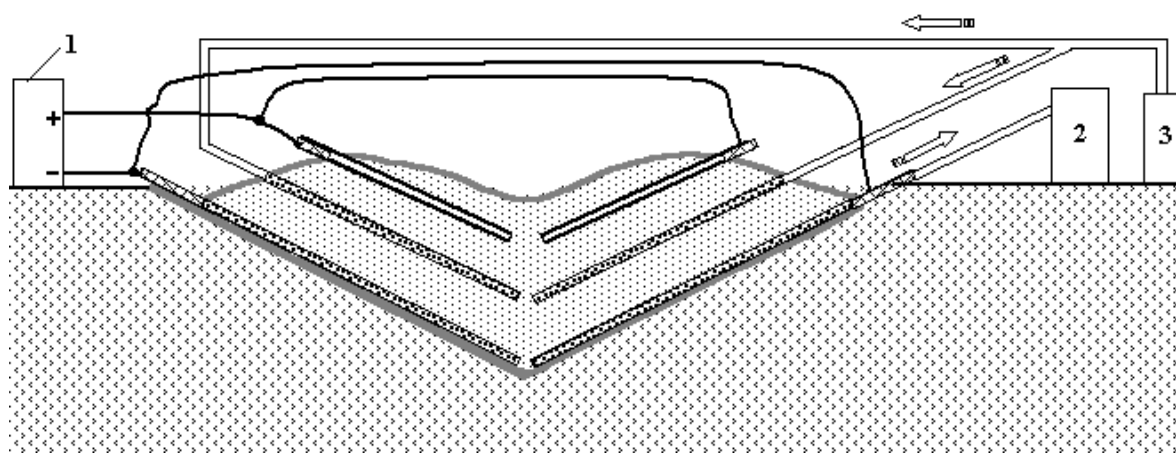


Рис. 5. Схема очистки в котловане: 1 – система электропитания; 2 – система водоснабжения; 3 – система аэрации и удаления паров летучих загрязнителей

Очистка проводилась в две стадии. Сначала осуществлялась электроосмотическая промывка грунта при средней температуре 55°C, при этом обеспечивалось истечение мазута и воды из катодных электродов (биопрепарат не вводился). После снижения концентрации мазута температура уменьшена до 35°C и был внесен биопрепарат. За 2,5 месяца очистки концентрация загрязнителей снижена в 3,5 раза.

В 1997 г. проведена в варианте in-situ очистка грунта на территории действующей автозаправочной станции (г. Оривеси, Финляндия).

Основные параметры обработки: нефтепродукты: бензин, дизель, ВТЕХ (максимальная концентрация на глубине 4 м); объем загрязненного грунта 250 м³; время обработки – 2 месяца; энергозатраты – 100 кВт·час/м³.

Схема расположения электродов – порядная, анодные и катодные электроды – стержневые ферросилициевые, инжекторы располагались в отдельных скважинах. Для биодegradации использовались местные бактерии, для которых подавались питательные растворы, вода, воздух. Посредством электрического тока в зоне очистки поддерживалась температура 30–40°C. Результаты лабораторных анализов в 7 контрольных точках представлены в табл. 1 (данные контролирующей организации SGS Inspection Services OY, Финляндия; в скобках – концентрация загрязнителей после проведения очистки).

Таблица 1. Концентрация загрязнителей до и после очистки

| Номера контрольных точек | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------------------|------------|--------------|------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| Содержание нефтепродуктов, мг/кг | 45 (25) | 2950 (40) | 30 (20) | 35 (< 20) | 25 (< 20) | 250 (< 20) | 60 (< 20) |
| Бензол, мг/кг | – | 8 (< 1) | – | – | – | – | – |
| Толуол, мг/кг | – | 120 (5) | – | – | – | – | – |
| Этилбензол, мг/кг | – | 240 (3) | – | – | – | – | – |
| Ксилол, мг/кг | – | 615 (14) | – | – | – | – | – |

Данные табл. 1 подтверждают эффективность проведенной очистки.

В 1997 г. была выполнена в варианте in-situ очистка грунта на территории действующей автозаправочной станции (г. Ойтти, Финляндия).

Основные параметры: загрязнитель–дизель, начальная концентрация до 8 г/кг; объем загрязненного грунта – 150 м³, глубина загрязнения 0,5–2 м; время очистки 3 месяца; энергозатраты – 200 кВт·ч/м³.

Секционированные анодные электроды выполнялись из двух ферросилициевых стержней, катодные электроды – из стальных перфорированных труб (из которых откачивалась грязная вода). Инжекторы из перфорированных пластиковых труб размещались вблизи анодных электродов (в тех же скважинах). Биопрепараты и питательные растворы вводились в грунт до подачи напряжения на

электродную систему. Очистка грунта выполнялась без остановки работы бензозаправочной станции. В результате очистки концентрация дизеля была снижена до значений < 1 г/кг.

В 2000–2001 гг. были выполнены работы по очистке загрязненного грунта непосредственно на территории бывшей заправочной станции (г. Хювинка, Финляндия) методом *ex-situ*. Работа выполнялась в два этапа: этап 1 – зимний период с 15.11.2000 по 12.04.2001; этап 2 – летний период с 08.08.2001 по 01.10.2001.

Исходное загрязнение грунта, по данным лабораторных анализов пять проб из контрольных скважин составляло: по дизелю – до 10 г/кг; по бензину – до 9 г/кг. Основным процессом во время первого этапа работ являлись электроосмотическая и гидравлическая промывка загрязненного грунта. В табл. 2 представлены обобщенные данные о затратах электроэнергии, воды и биопрепаратов во время первого этапа работ.

Таблица 2. Параметры обработки в зимний период

| Наименование | Время, дни | Полные затраты на 600 м ³ | Удельные затраты на 1 м ³ |
|--|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Источник постоянного тока | 142 | 41300 кВт·ч | 65 кВт·ч/м ³ |
| Вакуумный насос / компрессор | 142 | 10200 кВт·ч | 16 кВт·ч/м ³ |
| Вода | 113 | 280 м ³ | 465 л/м ³ |
| Биопрепараты и питание для микроорганизмов | 102 | 300 кг | 0,48 кг/м ³ |

За время первого этапа весь грунт был полностью очищен от дизеля и его содержание снижено примерно в 20 раз. Из сепаратора удалено примерно 1000 кг маслянистых фракций нефтепродуктов. Однако в половине проб содержание загрязнителя – бензина превышало норму в 5–8 раз (при норме по бензину < 0,5 г/кг).

После завершения первого этапа очищенная часть грунта (примерно 300 м³) перемещена обратно в котлован, а из оставшейся части (примерно 300 м³) вновь сформирован штабель.

Во время второго этапа работ основное внимание уделялось обеспечению оптимальных условий для биодеградации с интенсивной экстракцией паров летучих загрязнителей.

В табл. 3 представлены обобщенные данные о затратах электроэнергии, воды и биопрепаратов во время второго этапа работ.

Таблица 3. Параметры обработки в летний период

| Наименование | Время, дни | Полные затраты на 300 м ³ | Удельные затраты на 1 м ³ |
|--|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Источник постоянного тока | 58 | 6280 кВт·ч | 21 кВт·ч/м ³ |
| Вакуумный насос / компрессор | 43 | 3100 кВт·ч | 10,3 кВт·ч/м ³ |
| Вода | 50 | 30 м ³ | 100 л/м ³ |
| Биопрепараты и питание для микроорганизмов | 40 | 275 кг | 0,9 кг/м ³ |

Выводы

1. Разработана и испытана в полномасштабных проектах новая биоэлектрическая технология очистки грунтов от нефтепродуктов.

2. Технология может применяться: в любое время года (включая зимний период); для любых типов грунтов (включая плотные глины); в вариантах *in-situ* и *ex-situ*.

3. В основе технологии лежит применение электроустановок постоянного тока для обеспечения следующих явлений в загрязненном грунте:

- обеспечение оптимальной температуры для биodeградации органических загрязнителей (время биodeградации загрязнителей сокращается до нескольких месяцев);
 - электроосмотическая отмывка загрязненных мелкопористых грунтов путем электроосмотического переноса воды и загрязнителей;
4. Электроустановки применяются совместно с вакуумной экстракцией паров летучих органических загрязнителей, а также с гидравлической промывкой крупнопористых грунтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2122904 РФ. МКИ⁴ В09 С1/10, С02 F3/34, С12 Q1/02, E02 В15/04. Способ очистки капиллярно-пористой среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Саксон В.М., Алексеев П.В., Казаров Г.С., Кузнецов С.А., Липатов В.В. Оpubл. 10.12.98. Бюл. № 34.
2. Патент 2100485 РФ. МКИ⁴ С25 С1/22. Устройства для очистки капиллярно-пористой среды / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Саксон В.М., Казаров Г.С., Кузнецов С.А., Липатов В.В. Оpubл. 27.12.97. Бюл. № 36.
3. Патент 2125121 РФ. МКИ⁴ С25 С1/22, В09 С1/00. Способ очистки грунта от органических загрязнений / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Казаров Г.С., Липатов В.В., Носков К.А. Оpubл. 20.01.99. Бюл. № 2.
4. Патент 2125122 РФ. МКИ⁴ С25 С1/22, В09 С1/00. Устройства для очистки грунта от органических загрязнений / Исаков Д.А., Иоссель Ю.Я., Казаров Г.С., Липатов В.В., Носков К.А. Оpubл. 20.01.99. Бюл. № 2.
5. Патент 21267720 РФ. МКИ⁴ В03 В9/02, В09 С1/00. Способ очистки области загрязненного неоднородного грунта/ Липатов В.В., Ивлиев Е.А. Оpubл. 27.05.01. Бюл. № 15.
6. Патент 2177379 РФ. МКИ⁴ В09 С1/00, 1/10. Способ биоэлектрической очистки грунта от органических загрязнений/ Липатов В.В., Ивлиев Е.А., Векстен Б., Иммонен Я., Кранк А. Оpubл. 27.12.01. Бюл. № 36.
7. Патент 2177380 РФ. МКИ⁴ В09 С1/00, 1/10. Устройство для биоэлектрической очистки грунта от органических загрязнений/ Липатов В.В., Ивлиев Е.А., Векстен Б., Иммонен Я., Кранк А. Оpubл. 27.12.01. Бюл. № 36.
8. *Тихомолова В.П.* Электроосмос. М., 1989.
9. Patent 5074986 US. Int. Cl⁵ C25 C1/22. Electroosmosis techniques for removing materials from soil/ Probst R.F., Renaud P.C., Shapiro A.P., Filed dates 06.06.89.
10. Patent 5137608 US. Int. Cl⁵ C25 C1/22. Electrochemical decontamination of soils or slurries / Acar Y.B., Gale R.J., Filed dates 30.11.89.
11. *Lageman R., Pool W., Seffinga G.A.* Theory and practice of electro-reclamation / Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies, June 19–21, 1989.

Поступила 16.04.03

Summary

The article summarizes results from research, development, and applications of an integrated technology for bioelectrical remediation of petroleum-hydrocarbon-based contaminants (gasoline, BTEX, diesel, heavy oil). The remediation occurs as a result of electro-osmotic transfer of the contaminated liquids, hydraulic-based filtration, biodegradation of the petroleum-hydrocarbon contaminants, and gas-vaporization of the light fractions. The efficiency of the phenomena's is in correlation with the parameters of the soil and the concentration of the contaminants; it can be controlled in the process of remediation. The technology is described in two different forms of applications: in-situ treatment and ex-situ treatment. The technology is tested in one pilot demonstration project and three full-scale projects for soil remediation of gas stations. The results of the research and development confirm the applicability of the integrated bioelectrical technology in different seasons and for all possible soils.

STUDIES ABOUT AlCu2Mg1,5Ni BEHAVIOR AT HEAT TREATMENT

Iasi Technical University "Gh. Asachi"

* Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova

Introduction

This paper presents a wrought aluminum alloy, AlCu2Mg1,5Ni that is used for aeronautical parts. This alloy is heat treated in order to establish the optimum mechanical properties, and we are referring especially at stress, tensile strength and elasticity. So, we took 10 parts, of identical dimensions made of this alloy and have applied the final heat treatment. At the end we were studying the mechanical properties, in order to establish the optimum technology.

We have made experiments in the same conditions of furnace preheating, and used the same equipment for the stress measurement.

Experimental results

In order to obtain a mathematical model for the final heat treatment for AlCu2Mg1,5Ni alloy, we will present the experimental results in table 1. This table is the base for obtaining the tridimensional diagrams for stress variation. These diagrams help to establish the regression equations that will describe the process of final heat treatment.

Comparing test results for treated and untreated parts, it can be observed the opportunity to apply these heat treatments (table 1). Also, it can be observed the increasing of the stress for the heated parts.

In these cases, the regression is a polinom with m degree and the variable is stress (y_1).

With the results, using 3^k factorial experiment model and with a specific computer program we obtained the regression equation that describes the process:

$$y_1 = 286,88 + 71,927x_1 + 96,02x_2 + 6,71x_1x_2 - 10,693x_1^2 - 31,276x_2^2$$

Table 1. Experimental results for AlCu2Mg1,5Ni alloy

| Experiment | Code | Quenching temperature | Aging temperature | Stress |
|------------|------|-----------------------|-------------------|---------|
| | | Test part | | 260,065 |
| 1 | 211 | 525 | 190 | 123,945 |
| 2 | 212D | 525 | 200 | 114,201 |
| 3 | 222 | 525 | 210 | 312,081 |
| 4 | 311 | 530 | 190 | 163,685 |
| 5 | 221 | 530 | 200 | 297,706 |
| 6 | 222D | 530 | 210 | 336,696 |
| 7 | 312 | 535 | 190 | 169,734 |
| 8 | 321 | 535 | 200 | 427,347 |
| 9 | 322 | 535 | 210 | 384,709 |

The changing parameters x_1 and x_2 are given in table 2.

On the basis of these experiments and the regression obtained we made a theoretical study regarding the establishing heating parameters for quenching and aging in order to obtain a certain stress, needed in service for this alloy.

Theoretical contributions regarding variation of stress with the heat treatment for AlCu2Mg1,5Ni alloy.

Table 2. The experimental matrix for $k = 2$

| Experiment | Quenching temperature, $T_c, ^\circ\text{C}$ | Variation, x_1 | Aging temperature, $T, ^\circ\text{C}$ | Variation, x_2 |
|------------|--|------------------|--|------------------|
| 1 | 525 | -1 | 190 | -1 |
| 2 | 525 | -1 | 200 | 0 |
| 3 | 525 | -1 | 210 | +1 |
| 4 | 530 | 0 | 190 | -1 |
| 5 | 530 | 0 | 200 | 0 |
| 6 | 530 | 0 | 210 | +1 |
| 7 | 535 | +1 | 190 | -1 |
| 8 | 535 | +1 | 200 | 0 |
| 9 | 535 | +1 | 210 | +1 |

So, we have chosen the equation, referring to the stress that is a major characteristic for an aluminum alloy.

Replacing the variation parameters with the temperature from table 2, we obtain:

$$R_m = -127689,8 + 440,928T_c + 63,58T + 0,134T_cT - 0,0427T_c^2 - 0,312T^2$$

For this theoretical study we consider two cases:

- stress and quenching temperature are fixed and we determine aging temperature;
- stress and aging temperature are fixed and we determine quenching temperature.

Case I: quenching temperature T_c is known and we obtain the variation of the aging temperature T with the stress R_m ,

3. $x_1 = -1, T_c = 525^\circ\text{C}$

$$T = 214,27 - \sqrt{856,8 - 3,1R_m} .$$

This equation has a limiting condition: $R_m < 276,404$ MPa.

2. $x_1 = 0, T_c = 530^\circ\text{C}$

$$T = 215,35 - \sqrt{1152,8 - 3,1R_m} .$$

This equation has a limiting condition: $R_m < 371,88$ MPa.

3. $x_1 = 1, T_c = 535^\circ\text{C}$

$$T = 216,42 - \sqrt{1382,7 - 3,1R_m} .$$

This equation has a limiting condition: $R_m < 446,038$ MPa.

The relations are shown in figure 1 and represent the variation of the aging temperature of Al-Cu2Mg1,5Ni alloy with stress.

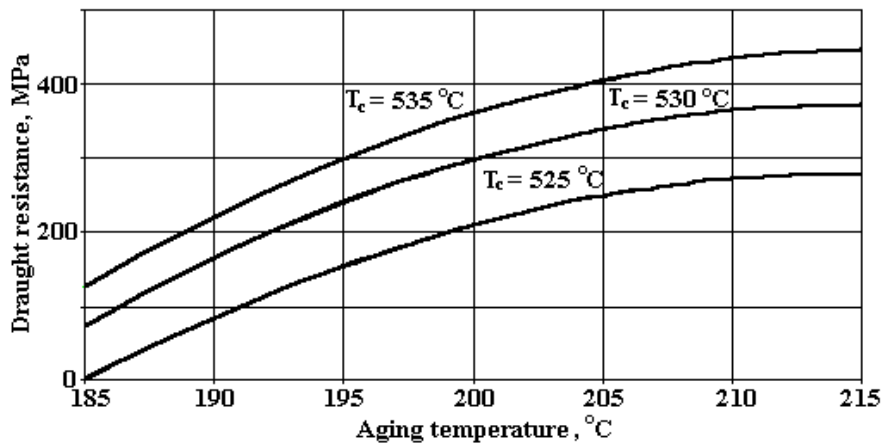


Figure 1. Graphical determination for the aging temperature for AlCu2Mg1,5Ni alloy

Case II: aging temperature T_t is known and we obtain the variation of the quenching temperature T_c with the stress R_m ,

4. $x_2 = -1, T = 190^\circ\text{C}$

$$T_c = 545,225 - \sqrt{604,9 - 2,325R_m} .$$

This equation has a limiting condition: $R_m < 260,17$ MPa.

5. $x_2 = 0$, $T = 200^\circ\text{C}$

$$T_c = 546,815 - \sqrt{953,475 - 2,325R_m} .$$

This equation has a limiting condition: $R_m < 410,103$ MPa.

6. $x_2 = 1$, $T = 210^\circ\text{C}$

$$T_c = 548,385 - \sqrt{1160,075 - 2,325R_m} .$$

This equation has a limiting condition: $R_m < 498,963$ MPa.

The relations are shown in figure 2 and represents the variation of the quenching temperature of Al-Cu2Mg1,5Ni alloy with stress.

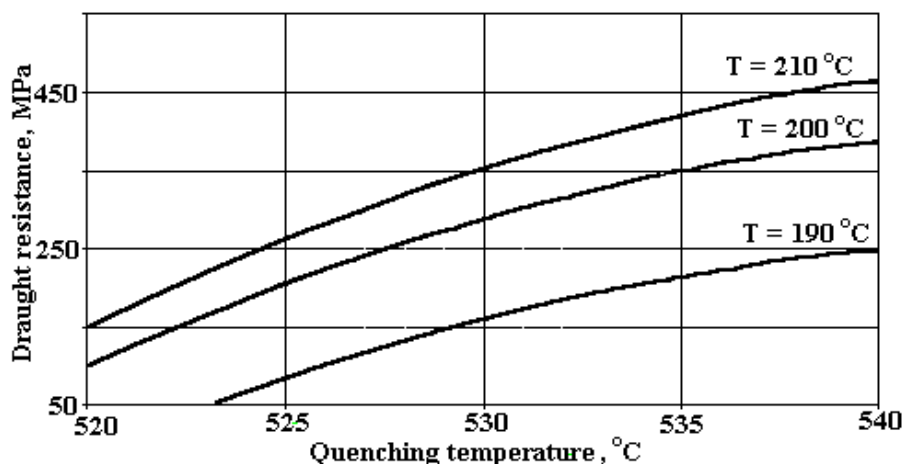


Figure 2. Graphical determination for the quenching temperature for AlCu2Mg1,5Ni alloy

Conclusions

With the results, using 3^k factorial experiment model and with a specific computer program we obtained the regression equation that describes the process. These equations help to determine certain mechanical characteristics that are needed in the service of the parts and also to determine accurately the optimum temperatures for the final heat treatment.

Also, we have to mention that the determined temperatures should be in the limits that are recommended in the material standards.

Also, studying these diagrams it can be observed a maximum limit of 460 MPa for AlCu2Mg1,5Ni stress.

As a conclusion, the paper presents the algorithm for applying the optimum heat treatment in order to obtain the necessary properties for the working parts.

REFERENCES

1. Golubev, A.I. Role of intermetallic compounds. I. D. T. București, 1966 (In Romanian).
2. Mocanu, D.R. *Încercarea materialelor*, vol.1, E.T. București, 1982. Materials testing.
3. Gîdea, S. Non-ferrose alloys, E. T. București, 1965 (In Romanian).

Received 03.06.03

Summary

This paper presents a study of a wrought AlCu₂Mg_{1,5}Ni aluminum alloy, that is used for aeronautical parts. This alloy is heat treated in order to establish the optimal mechanical properties, and we are referring especially at microhardness, tensile strength and elasticity. So, we took 13 parts of identical dimensions made of this alloy and applied the final heat treatment. At the end we were studying the microhardness and mechanical properties in order to establish the optimal technology. This paper contains a study regarding the improvement of heating furnaces, which determine a better heat treatment technology for aluminum alloys and low energy consumption. We have made experiments in the same conditions of preheating for the furnace and used the same equipment for the stress and microhardness determinations. With the results, using 3^k factorial experiment model and with a specific computer program we obtained the regression equation, that describes the process. As a conclusion, the paper presents the algorithm for applying the optimum heat treatment in order to obtain the necessary properties for the working parts.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ И СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

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

Принцип действия приборов с зарядовой связью (ПЗС) и интегральных схем (ИС) основан на физическом процессе, происходящем в структуре металл – окисел – полупроводник (МОП). Привычным и основным этапом получения ПЗС и ИС является образование Si – SiO₂ системы.

Известно, что система Si – SiO₂ образуется, в основном, путем термического окисления кремния; МОП структура получается путем металлизации образца со стороны SiO₂. Качество этих приборов определяется в первую очередь электрофизическим состоянием Si – SiO₂ системы [1 – 4].

В работе [5] показан способ получения тонких пленок оксида кремния. Предлагается трех-этапное окисление кремния в сухом кислороде. При таком технологическом режиме окисления плотность поверхностных состояний на границе Si – SiO₂ систем оказывается более стабильной. Устойчивость плотности поверхностных состояний Si – SiO₂ систем зависит в основном от начальной стадии образования оксида кремния.

В [6] нами разработан новый способ получения МОП – структуры на основе кремния. Благодаря специальному режиму окисления и последующей металлизации, полученная МОП – структура обладает стабильной вольтфарадной характеристикой. Стабильность вольтфарадных характеристик обусловлена, в свою очередь, стабильностью поверхностных состояний. Приборы полученные вышеуказанным методом имеют то преимущество, что их параметры можно регулировать во время изготовления, то есть этим методом можно изготавливать приборы с заданными параметрами, необходимыми для тех или иных целей.

В работе [7] специальным режимом внедрения ионов получен субмикронный *p – n* переход. Одной из особенностей таких приборов является скачкообразный (резкий) переходный слой, сверхтонкая толщина *p – n* перехода. *P – n* переход, полученный другим способом не обладает такими качествами. Кроме того, этот способ позволяет создать на одной операции несколько сот подобных структур при помощи специального приспособления.

Анализ литературных данных показывает, что управление свойствами Si – SiO₂ структуры позволяет стабилизировать электрофизические свойства и управлять параметрами ПЗС и ИС.

В связи с этим возникает целый ряд задач, разрешение которых требует проведения исследований атомно–молекулярной природы зарядов в Si – SiO₂ системах. Величина и стабильность поверхностного потенциала окисленного кремния сильно зависит от параметров самого окисляемого кремния (от типа проводимости образца, концентрации примесей, плотности дислокации и т.д.), а также от условий окисления. Поэтому важно научиться получать нужный потенциал поверхности кремния именно в процессе формирования окисной пленки.

В работах [6 – 7] доказано, что поверхностный потенциал окисленного кремния обусловлен точечными дефектами различного типа. Заряды на границе Si – SiO₂ и в объеме SiO₂ обусловлены именно этими дефектами. Образование избыточных точечных дефектов при элементарном акте взаимодействия поверхности твердого тела с кислородом объясняется теорией одного из авторов статьи [5]. Изучение поведения точечных дефектов, образующихся в процессе термического окисления, их релаксации и возможного управления концентрацией является одним из проблемных вопросов на современном этапе изготовления ПЗС и ИС.

В данной работе мы попытались описать зависимость концентрации точечных дефектов (*n*) и кинетику их релаксации от условий окисления.

В работах [4, 5] рассмотрена природа точечных дефектов в элементарных и бинарных соединениях. Дефекты по Шоттки и по Френкелю могут генерироваться и отжигаться в каждой из подрешеток. С учетом генерации и отжига точечных дефектов для скорости изменения последних, было предложено выражение:

$$\frac{dn}{dt} = NK_r - nK_{OT}, \quad (1)$$

где N и n – концентрация в подрешетке атомов и точечных дефектов соответственно; K_r и K_{OT} – постоянные скорости генерации и отжига соответственно, при $t \rightarrow \tau_\infty, n \rightarrow n_\infty$; τ_∞ – время окисления, по истечении которого рост окисления подчиняется параболическому закону:

$$n_\infty = N \frac{K_r}{K_{OT}} = Ne^{-\varepsilon/kT} \quad (2)$$

$$K_r = K_{or} e^{-\varepsilon/kT} \quad (3)$$

$$K_{OT} = K_{OOT} e^{-U/kT} \quad (4)$$

$$K_{or} = \frac{1}{\tau_{or}} \quad (5)$$

$$K_{OOT} = \frac{1}{\tau_{OOT}} \quad (6)$$

$$T = T_0 e^{-t/\tau_y}, \quad (7)$$

где K_r и K_{OT} – константа скорости генерации и отжига точечных дефектов, соответственно; ε и U – энергии образования и перемещения точечных дефектов, соответственно; τ_y – постоянная охлаждения; t – время окисления; T_0 – комнатная температура; T – температура окисления; k – постоянная Больцмана.

С учетом (2), (3), (5) и (6) уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dn}{dt} = NK_{or} \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT_0}} e^{\frac{t}{\tau_y}} \right) - n \frac{1}{\tau_{OOT}} \left(e^{\frac{U}{kT_0}} e^{\frac{t}{\tau_y}} \right) \quad (8)$$

Это уравнение можно решать как аналитически, так и численно на ЭВМ. Решение этого уравнения даст нам ответ на вопрос по какому закону изменяется концентрация дефектов на границе Si и SiO₂, а также в объеме SiO₂. Ниже приведем аналитическое решение уравнения (8).

Для удобства введем следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} dn &= dy; & dt &= dx; & \tau_y &= a \\ n &= y; & t &= x; & NK_{or} &= A \\ B &= -\frac{\varepsilon}{kT_0}; & C &= -\frac{U}{kT_0}; & \tau_{OOT} &= b \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

С учетом (9) уравнение (8) приобретает вид:

$$\frac{dy}{dx} = A(e^B)^{e^{x/a}} - y \cdot \frac{1}{b}(e^C)^{e^{x/a}} \quad (10)$$

Теперь уравнение (10) напишем в виде:

$$y' + g(x)y = f(x) \quad (11)$$

$$g(x) = \frac{1}{b}(e^C)^{e^{x/a}} \quad (12)$$

$$f(x) = A(e^B)^{e^{x/a}} \quad (13)$$

Решение уравнения (10) ищем в виде

$$y = d + kx + Mx^2 \quad (14)$$

Дифференцируя (14), получим

$$\frac{dy}{dx} = k + 2Mx \quad (15)$$

После подстановки (15) в (10) получается выражение в виде:

$$k + 2Mx = A(e^B)^{e^{x/a}} - \frac{d + kx + Mx^2}{b}(e^C)^{e^{x/a}} \quad (16)$$

Дальнейшее решение уравнения (16) путем применения математического преобразования, позволяет прийти к окончательному виду уравнений (8) или (10):

$$\begin{aligned} y &= k \left(\frac{2b}{1+c} - a - \frac{a}{C} \right) + \frac{ABb}{C} + \frac{AbC}{C} + \frac{AbC - ABb}{3Cb - 2aC - aC^2 - a} x - \frac{kC}{a(1+C)} x^2 = \\ &= \frac{AbC - ABb}{3Cb - 2aC - aC^2 - a} \left(\frac{2b}{1+C} - a - \frac{a}{C} \right) + \frac{ABb}{C} + \frac{AbC - ABb}{3Cb - 2aC - aC^2 - a} x - \\ &- \frac{AbC - ABb}{3Cb - 2aC - aC^2 - a} \cdot \frac{C}{a(1+C)} x^2 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} n &= \frac{-NK_{or} \tau_{0OT} \frac{U}{kT_0} + NK_{or} \tau_{0OT} \frac{\varepsilon}{kT_0}}{-3 \frac{U}{kT_0} \tau_{0OT} + 2\tau_y \frac{U}{kT_0} - \tau_y \frac{U^2}{(kT_0)^2} - \tau_y} \left(\frac{2\tau_{0OT}}{1 - \frac{U}{kT_0}} - \tau_y + \frac{\tau_y}{\frac{U}{kT_0}} \right) + \\ &+ NK_{or} \frac{\varepsilon}{kT} \tau_{0OT} \frac{1}{\frac{U}{kT_0}} + \frac{-NK_{or} \tau_{0OT} \frac{U}{kT_0} + NK_{or} \tau_{0OT} \frac{\varepsilon}{kT_0}}{-3 \frac{U}{kT_0} \tau_{0OT} + 2\tau_y \frac{U}{kT_0} - \tau_y \frac{U^2}{(kT_0)^2} - \tau_y} x - \\ &- \frac{-NK_{or} \tau_{0OT} \frac{U}{kT_0} + NK_{or} \tau_{0OT} \frac{\varepsilon}{kT_0}}{-3 \frac{U}{kT_0} \tau_{0OT} + 2\tau_y \frac{U}{kT_0} - \tau_y \frac{U^2}{(kT_0)^2} - \tau_y} \cdot \frac{-\frac{U}{kT_0}}{\tau_y \left(1 - \frac{U}{kT_0} \right)} x^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Таким образом, при помощи уравнения (18) можно определить концентрацию точечных дефектов (n). В зависимости от условий окисления n изменяется в широких пределах. Из анализа экспериментальных данных [7] t следует взять в интервале $0 \leq t \leq \tau_y$. τ_y – постоянная охлаждения, по порядку величины, равная τ_∞ . Можно решить обратную задачу, то есть задавая n можно найти τ_y . Это означает, что при помощи уравнения (18) можно прогнозировать концентрацию n , то есть составить целенаправленный программированный режим окисления, что весьма важно для создания качественного ПЗС и ИС и других аналогичных микроэлектронных приборов.

Следует отметить, что уравнение (8) можно решать также методом Рунге – Кутты и построить график зависимости n от времени t . Решая уравнение (3) аналитически, получим уравнение вида (18). На основе этого уравнения также можно получить номограмму зависимости n от t .

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафаров А.С. Новые проблемы при образовании оксида кремния // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. Вып. 1. С. 73–75.
2. Сафаров А.С. Свойства и состав сверхтонких пленок диоксида кремния, полученных термическим окислением // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42. Вып. 3. С. 371–373.
3. Safarov A.S. Anodic oxidation of Ion – Oloped Silicon and Properties of Si/SiO₂ Structures // Inorganic Materials. 1997. Vol. 33. № 12. P. 1210–1212.
4. Арсламбеков В.А. Влияние точечных дефектов на кинетику и механизм роста окисных пленок // В сб.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников / Под. ред. Ржанов А.В., Новосибирск, 1978. С. 107–154.
5. Сафаров А.С. Расчет некоторых параметров приборов с зарядовой связью на основе Si – SiO₂ систем // Проблемы микроэлектроники Т., 1986, С. 54–59.
6. Сафаров А.С. А.С. СССР № 1702822, Способ получения тонких пленок оксида кремния, 1991.
7. Сафаров А.С.и др. А.С. СССР № 1797404, Способ получения полупроводниковых структур, 1992.

Поступила 24.12.02

Summary

In the work mentioned, that density of surface charges can be increased with difference of contact potentials (DCP). Proved, that starting from depth of about 0,4 micrometers increase in anode oxidation speed is observed. Possibility determination of distribution profile of monolegerrated mixtures through the semiconductors depth is proved.
