

В.Г. Звонкий*, О.О. Редкозубова**, А.И. Дикусар***

МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ АНОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МАРКИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОКЛЕЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАСОК В КАЧЕСТВЕ ТРАФАРЕТА

**Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

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

В [1] представлены результаты исследования локализации анодного травления алюминиевых сплавов в условиях электрохимического маркирования при использовании самоклеющихся полимерных масок в качестве трафарета. Такие маски значительно упрощают технологию маркирования, а использование в качестве электролита простого раствора поваренной соли (150 г/л NaCl) вместо обычно применяемых при химическом травлении концентрированных растворов кислот или FeCl₃ позволяет существенно снизить нагрузку на окружающую среду. Кроме того, состав образующихся покрывающих поверхностных слоев, формирующих информацию на поверхности металла, зависит от условий электрохимического травления [1, 2], что позволяет с помощью данной технологии защищать изделия при нанесении на них информации.

В [1–4] показано, что локализация травления зависит не только от вида обработки (постоянный или импульсный ток, анодно-катодная обработка), величин средних плотностей тока, но и от гидродинамических условий, поскольку последние определяют достижение критических условий ионного массопереноса в полости травления. Это подтверждается также результатами, полученными ранее для другого типа масок (тонкие фоторезистивные) и других материалов (сталь, сплавы Fe – Ni) [5, 6]. Именно условия ионного массопереноса в полости травления определяют достижение максимальной локализации при достижении анодных предельных токов растворения металла [5, 6]. Однако результаты, представленные в [1–4], получены на изолированных (одиночных) полостях травления, и их непосредственный перенос на большие макроскопически неоднородные поверхности, создаваемые маской и полостями травления, вряд ли возможен. Это потребовало постановки описываемого ниже экспериментального исследования, преследующего цель определения закономерностей макрораспределения скорости электрохимического травления макроскопически неоднородной поверхности, создаваемой из алюминиевого сплава (Al–Cu–Mn–Mg) в хлоридном растворе. Существенной особенностью данного исследования в сравнении, например, с [5–7] является использование толстых полимерных масок. Кажется очевидным, что толщина маски должна влиять не только на микро- и макрораспределение скорости травления, но и на условия ионного массопереноса в полости.

Методика эксперимента

Макрораспределение скоростей травления определялось методом макроскопически неоднородного вращающегося дискового электрода (ВДЭ) из алюминиевого сплава Д1 (3,8–4,8% Cu, 0,4–0,8% Mn, 0,4–0,8% Mg, остальное – Al). Схема раскроя маски представлена на рис. 1. Используются ВДЭ (в варианте «утопленного» ВДЭ, см. рис. 2) различных размеров. В первом случае ($R = 12$ мм) исследуемая поверхность состояла из 52 дисковых микроэлектродов ($d \sim 2$ мм), а во втором ($R = 25$ мм) – из 148 микроэлектродов тех же размеров. Остальная часть поверхности изолирована самоклеющейся маской толщиной ~ 90 мкм. Расстояния между центрами микроэлектродов составили $k = n = 2$ мм (см. рис. 1).

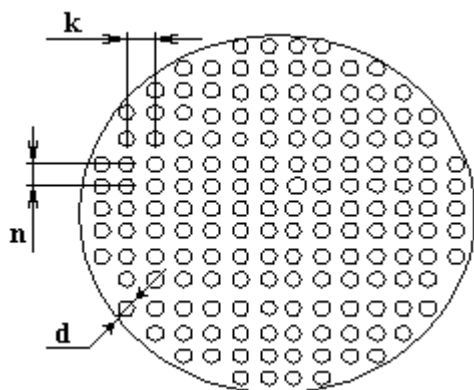


Рис. 1. Раскрой маски ВДЭ

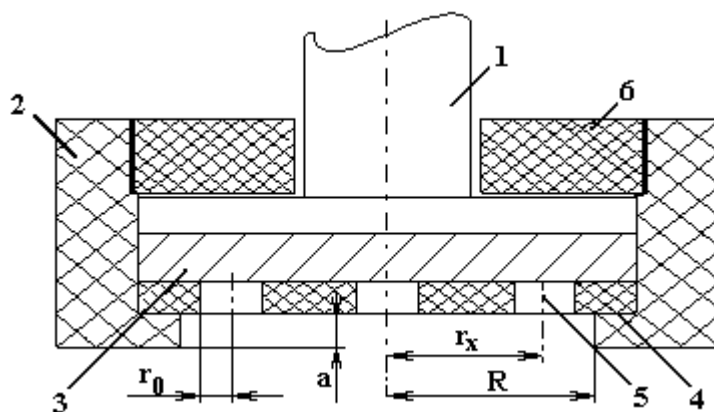


Рис. 2. Схема электродного узла: 1 – токоподвод; 2 – тефлоновая накидная гайка; 3 – дисковый электрод из сплава Д1; 4 – поливинилхлоридная маска; 5 – отверстия активной поверхности; 6 – тефлоновая втулка

Поскольку электродная система имела (по техническим соображениям крепления обрабатываемой поверхности в электродном узле) изолирующий буртик высотой a (см. рис. 2), ее можно рассматривать как «утопленный» ВДЭ [8, 9]. Высота буртика a составляла 1,3 мм для системы с 52 электродами и 1,7 мм для системы с 148 электродами. Как известно [7–9], первичное распределение тока на ВДЭ зависит от безразмерного симплекса a/R . Эта величина $a/R = 0,07$ для 148-электродной системы и $a/R = 0,10$ для 52-электродной. Значение l/r_0 (отношение толщины маски к начальному радиусу полости травления) равнялось 0,09 для обоих типов электродов. В экспериментах использована постоянная скорость вращения ВДЭ (500 мин^{-1} , $\omega = 52 \text{ с}^{-1}$, ω – угловая частота вращения диска).

Использованы три вида обработки: постоянным током ($i_{\text{cp}} = 0,21\text{--}3,9 \text{ А/см}^2$, i_{cp} – средняя плотность тока на общую площадь обрабатываемой поверхности), импульсным униполярным (рис. 3,а) со средними плотностями токов (рассчитываемыми на общую площадь обрабатываемой поверхности – $0,21\text{--}3,9 \text{ А/см}^2$) и анодно-катодным ($i_{\text{cp}} = 0,6 \text{ А/см}^2$) (см. рис. 3,б). Импульсную униполярную и анодно-катодную обработки осуществляли при $\tau_p = \tau_n = \tau_p^c = 0,1 \text{ с}$. Следовательно, скважность прохождения импульсов q постоянна и равна двум в двух исследованных импульсных режимах. Средняя анодная плотность тока при импульсной униполярной обработке рассчитывалась как $i_{\text{cp}} = i_p/q$, где i_p – плотность тока в импульсе, а при импульсной биполярной обработке как $i_{\text{cp}} = (i_p^a \tau_p^a - i_p^c \tau_p^c) / (\tau_p^a + \tau_p^c)$, где $i_p^a, i_p^c, \tau_p^a, \tau_p^c$ – плотность анодного и катодного тока, длительности анодного и катодного импульсов соответственно. Соотношение зарядов в анодном и катодном импульсах при анодно-катодной обработке равно десяти. Травление проводилось в растворе NaCl (150 г/л) при постоянной плотности пропущенного заряда (средней плотности заряда), равной 400 Кл/см^2 .

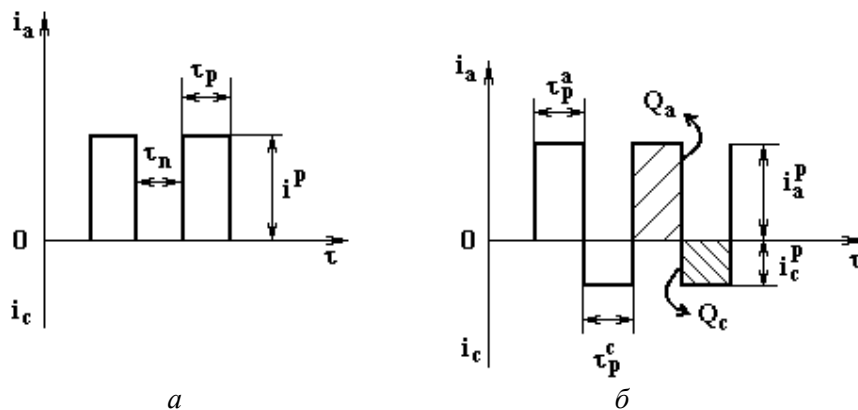


Рис. 3. Виды импульсного тока, использованного в работе

Макрораспределение скоростей обработки исследовалось в двух направлениях: травление в нормальном направлении h и подтравливание под изоляцию Δ (см. рис. 4). При определении макро-

распределения важными являются средние величины. В настоящем исследовании (так же, как и в [6, 7]) в качестве средней глубины травления $h_{\text{ср}}$ использовали глубину травления, достигаемую при $r_x/R \sim 0,8$, так как именно в этой точке достигается средняя плотность тока в условиях его первичного распределения [7–9]. Величина $h_{\text{ср}}$ представляла собой среднюю величину глубины травления при $r_x/R = 0,8$, полученную при серии измерений в различных точках поверхности диска. Аналогичным образом определялась величина $\Delta_{\text{ср}}$ (средняя величина подтравливания под изоляцией). Значения локальных величин также представляли собой средние значения измеренных величин в различных точках поверхности при конкретном значении r_x и обозначались как \bar{h} и $\bar{\Delta}$ соответственно.

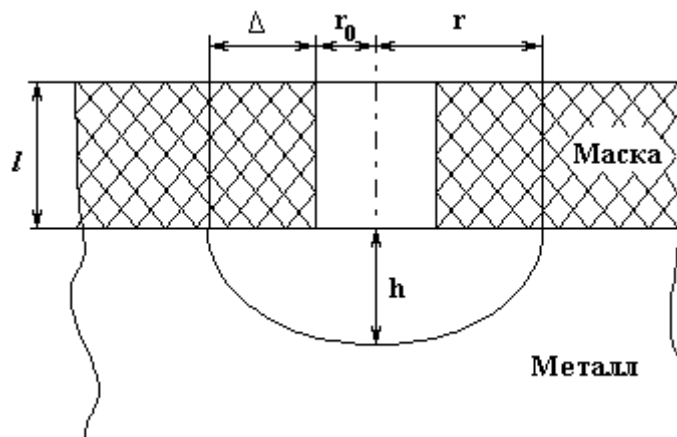


Рис. 4. Схема формирования полости травления и условные обозначения

Показателем локализации служил фактор травления EF – отношение глубины травления к подтравливанию под изоляцией Δ (см. рис. 4).

Результаты и их осуждение

Влияние плотности тока на среднюю глубину и подтравливание под изоляцией. При заданной скорости вращения диска (500 мин^{-1}) и постоянной величине плотности пропущенного заряда (400 Кл/см^2) глубина травления и подтравливание под изоляцией существенно зависят от плотности тока (см. рис. 5, 6). В определенной области плотности тока наблюдается резкий рост этих величин. Существенным является тот факт, что скачок скорости травления имеет место не только для травления в нормальном направлении, но и для подтравливания. Это отличает данные настоящей работы от полученных в случае других электрохимических систем [6], но качественно согласуется с результатами, полученными в [4] для системы алюминиевый сплав–раствор NaCl при наличии изолирующей маски исследуемого типа.

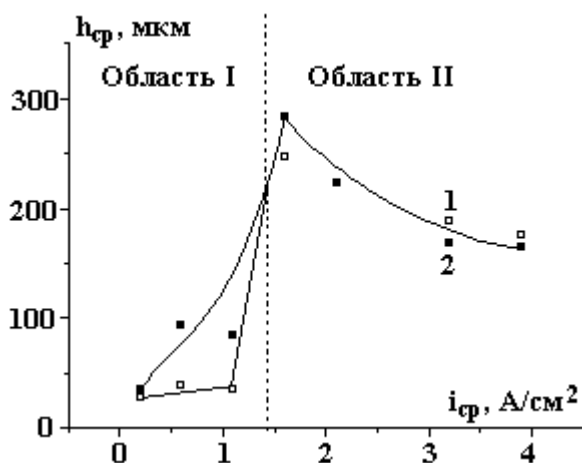


Рис. 5. Зависимость средней глубины травления от средней плотности тока при $Q = 400 \text{ Кл/см}^2$: 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

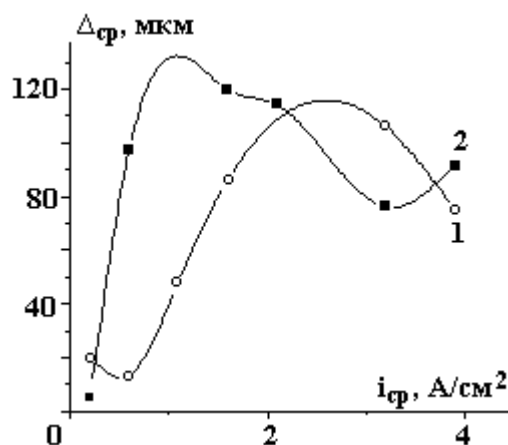


Рис. 6. Зависимость средней величины подтравливания под изоляцию от средней плотности тока: 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

Необходимо отметить, что вид обработки (постоянный ток, импульсные режимы) при $Q = \text{const}$ существенно влияет на скорость растворения и те критические значения плотностей тока,

при которых наблюдается описанный скачок скорости растворения. Так, для скорости травления в нормальном направлении наблюдается увеличение глубины травления в области низких плотностей тока при переходе от постоянного тока к импульсным режимам (см. табл. 1 и рис. 5), но подобное влияние отсутствует в области высоких плотностей тока (см. рис. 5). Скачок скорости подтравливания происходит при более низких плотностях тока в импульсных условиях (рис. 6).

В [4] показано, что резкий скачок скорости растворения определяется условиями ионного массопереноса травления в полости, а именно наличием анодных предельных диффузионных токов, при которых достигается концентрация насыщения продуктов растворения на границе металл–электролит. Однако сравнение критических значений плотностей тока перехода к контролю электрохимического процесса скоростью ионного транспорта показало, что они ниже рассчитанных для гладкого ВДЭ [4] (в варианте, использованном в [4] для гладкого ВДЭ с эксцентриситетом).

Таблица 1. Зависимость средней глубины травления от вида обработки при $Q = 400 \text{ Кл/см}^2$ и средней плотности тока $0,6 \text{ А/см}^2$

№ п/п	Вид обработки	$h_{\text{ср}}$, мкм
1	Постоянный ток	39
2	Импульсный униполярный ток	93
3	Анодно–катодная обработка	158

Обсуждение результатов настоящего эксперимента целесообразно проводить, обозначив области использованных плотностей тока как I и II: при $i < i_{\text{кр}}$ ($i_{\text{кр}}$ – критическая плотность тока резкого увеличения скорости растворения в нормальном направлении, далее будем обозначать ее как область I) и при $i > i_{\text{кр}}$ (область II) (см. рис. 5). Ниже приводится количественная оценка наблюдаемых значений $i_{\text{кр}}$ в зависимости от гидродинамических условий и толщины маски.

Влияние условий ионного массопереноса на критическую плотность тока изменения скорости растворения в нормальном направлении. Согласно [10], предельный диффузионный ток достижения концентрации насыщения при анодном растворении Al и его сплавов на гладком ВДЭ в хлоридных растворах должен наблюдаться при плотности тока 3 А/см^2 , при использованной в работе скорости вращения ВДЭ (500 мин^{-1}) и концентрации NaCl (150 г/л). Критическая плотность тока $i_{\text{кр}}$ перехода из области травления I в область II имеет место при $i = 1,6 \text{ А/см}^2$ (см. рис. 5), что существенно ниже. Одной из причин подобного снижения может быть тот факт, что толщина пленки l существенно превышает толщину диффузионного пограничного слоя для гладкого ВДЭ.

Согласно [11], толщина гидродинамического пограничного слоя δ_0 для ВДЭ определяется следующим выражением:

$$\delta_0 = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}, \quad (1)$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, а толщина диффузионного пограничного слоя δ_d может быть оценена по уравнению

$$\delta_d / \delta_0 \approx 0,45 (D/\nu)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

D – коэффициент диффузии продукта растворения.

Используя стандартные значения для ν ($10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$) и D ($10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), получаем оценки для величин δ_d в настоящем эксперименте и в [4] (для ВДЭ с эксцентриситетом, соотношение соответствующих значений толщины диффузионных слоев определяется выражением [12] $\delta_d = 1,42 \delta_d^{\text{эксц}}$, где $\delta_d^{\text{эксц}}$ – толщина диффузионного слоя для ВДЭ с эксцентриситетом, использованного в [4]). Рассчитанные значения δ_d и толщины использованных масок приведены в табл. 2. Там же даны значения δ_d для ВДЭ в экспериментах с более тонкими масками ($\sim 5 \text{ мкм}$), в которых не наблюдалось снижения критической плотности тока перехода к контролю скорости процесса скоростью ионного массопереноса по сравнению с рассчитанной для гладкого ВДЭ [5].

Как следует из полученных данных, в условиях эксперимента и [4] наблюдается существенное превышение толщины маски в сравнении с δ_d (см. табл. 2) в отличие от результатов [5], при которых маска «утоплена» внутри диффузионного пограничного слоя. Зависимость $i_{\text{кр}}/i_{\text{пр}}^0$ от l/δ_d ($i_{\text{пр}}^0$ – плотность предельного диффузионного тока анодного растворения Al для «гладкого» дискового электрода) представлена на рис. 7. Видно, что скорость ионного транспорта существенно снижается с

увеличением l/δ_d , а следовательно, можно считать установленным, что наблюдаемые переходы из области I в область II определяются скоростью ионного транспорта, который уменьшается в той степени, в которой толщина изолирующей пленки превышает толщину диффузионного пограничного слоя, рассчитанную для «гладкого» дискового электрода.

Таблица 2. Влияние толщины пленки на скорость ионного массопереноса на ВДЭ

№ п/п	n , мин ⁻¹	δ_0 , мкм	δ_d , мкм	l/δ_0	l/δ_d	$i_{кр}/i_{пр}^0$
1	ВДЭ $l = 5$ мкм [5]					
	1000	360	16	0,014	0,3	1,0
2	ВДЭ с эксцентриситетом $l = 50$ мкм [4]					
	500	500	23	0,10	2,2	0,76
	1000	360	16	0,14	3,1	0,70
	1500	290	13	0,17	3,8	0,66
3	ВДЭ $l = 90$ мкм					
	500	500	23	0,18	3,9	0,53

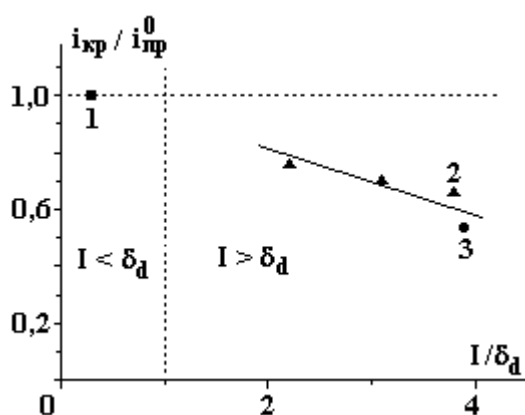


Рис. 7. Влияние толщины маски на скорость ионного массопереноса, определяющего переход из области I в область II. $i_{кр}/i_{пр}^0$ – отношение критической плотности тока перехода (максимальной скорости травления при $Q = const$) к предельному диффузионному току анодного растворения в NaCl: для Fe и тонкой маски [5] (1), Al сплава и маски толщиной 50 мкм для ВДЭ с эксцентриситетом [4](2), Al сплава и маски толщиной 90 мкм для ВДЭ (3)

Макрораспределение скоростей травления. Макрораспределение скоростей травления сравнивали с рассчитанным первичным распределением тока для дискового электрода. Первичное распределение тока для «гладкого» ВДЭ примет вид [13]:

$$i/i_{cp} = 0,5 \left[1 - (r_x/R)^2 \right]^{-0,5} \quad (3)$$

В случае «утопленного» ВДЭ, то есть при наличии конечной величины a/R , оно отличается от рассчитанного по (3). На рис. 8, 9 и 12 приведены расчетные распределения как для гладкого ВДЭ, так и «утопленного» (кривые 2 и 1 соответственно) для значений a/R , использованных в работе.

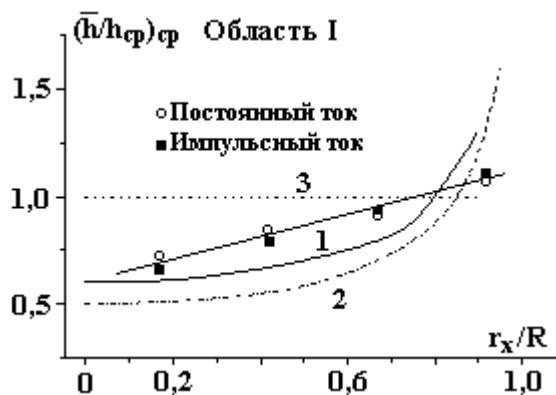


Рис. 8. Распределение средних глубин травления для области I ($i_{cp} = 0,21-1,1$ А/см²). 1, 2 – первичное распределение тока для гладкого «утопленного» ВДЭ при $a/R = 0,10$ (1) и гладкого «копланарного» ВДЭ (2); 3 – однородное распределение

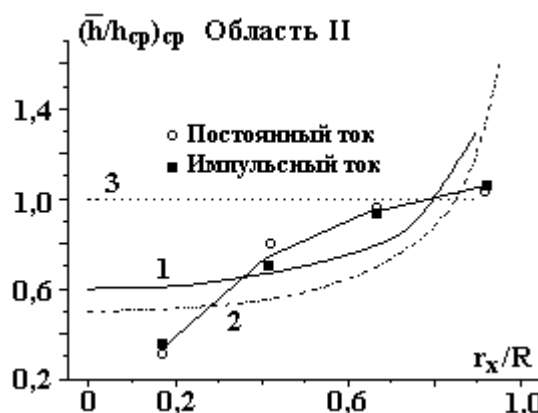


Рис. 9. Распределение средних глубин травления для области II ($i_{cp} = 1,6-3,9$ А/см²). 1, 2 – первичное распределение тока для гладкого «утопленного» ВДЭ при $a/R = 0,10$ (1) и гладкого «копланарного» ВДЭ (2); 3 – однородное распределение

Отмечено (см. рис. 8), что для области I наблюдаемое распределение существенно более однородно, чем рассчитанное для условий первичного тока. Причем использование импульсного униполярного тока практически не влияет на распределение по сравнению с постоянным током. (Данные, приведенные на рис. 8–11, представлены в виде зависимостей $(\bar{h}/h_{cp})_{cp}$ и $(\bar{\Delta}/\Delta_{cp})_{cp}$ от r_x/R , что соответствует усреднению полученных величин по различным плотностям тока). В [7] получены аналогичные зависимости для анодного травления стали в хлоридных растворах для тонких масок, которые показали точное соответствие распределения скоростей травления в нормальном направлении первичному распределению независимо от условий растворения в микрополости (контроль растворения скоростью ионного массопереноса или отсутствие такового). Более однородное распределение в условиях настоящего эксперимента свидетельствует о том, что толстая маска выравнивает распределение тока.

В отличие от этого растворение в области II приводит к существенной неоднородности, значительно превышающей неоднородность, наблюдаемую в условиях первичного распределения тока (см. рис. 9).

Распределение подтравливания под изоляцией для области I является практически однородным по всей поверхности диска (см. рис. 10), что в сочетании с данными, приведенными на рис. 8, является крайне важным для соблюдения однородности условий электрохимического травления на больших поверхностях.

Однако растворение в области II приводит не только к неоднородности травления в нормальном направлении (см. рис. 9), но и неоднородности скоростей подтравливания, причем в этом случае наблюдаемая неоднородность зависит от плотности тока (см. рис. 11).

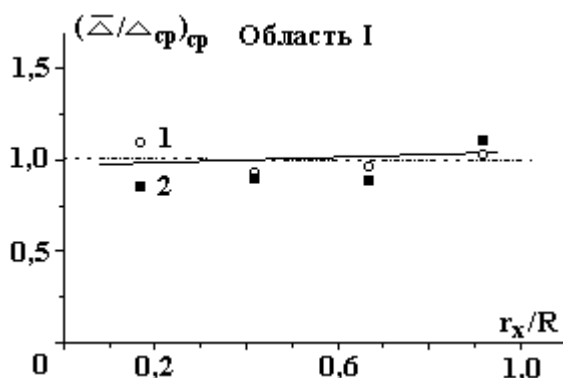


Рис. 10. Распределение подтравливания под изоляцией для области I ($i_{cp} = 0,21-1,1 \text{ A/cm}^2$): 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

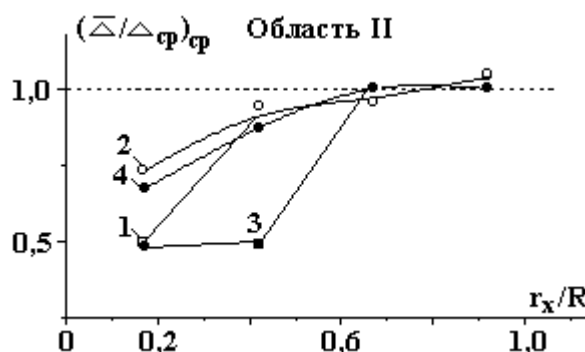


Рис. 11. Распределение подтравливания под изоляцией для области II ($i_{cp} = 1,6-3,9 \text{ A/cm}^2$). Постоянный ток, A/cm^2 : 1 – 1,6; 2 – 2,1–3,9; импульсный ток, A/cm^2 : 3 – 1,6; 4 – 2,1–3,9

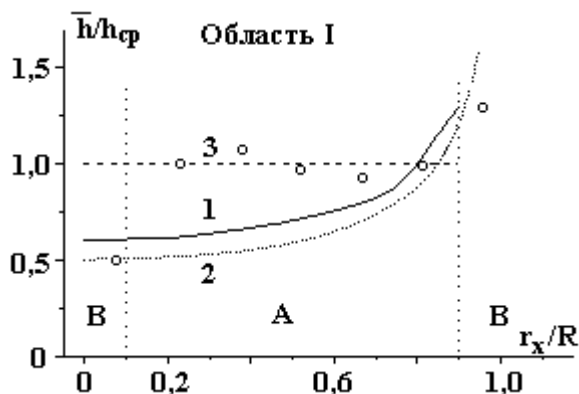


Рис. 12. Распределение средних глубин травления при анодно-катодной обработке (область I – $0,6 \text{ A/cm}^2$): 1, 2 – первичное распределение тока для гладкого «утопленного» ВДЭ при $a/R = 0,10$ (1) и гладкого «копланарного» ВДЭ (2); 3 – однородное распределение

Особый случай макрораспределения наблюдается в условиях импульсной анодно-катодной обработки при соотношении величин пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах, равном 10 (см. рис. 12). В этом случае не только увеличивается скорость травления в нормальном направлении при одинаковых средних плотностях тока и величинах пропущенного заряда, но и практически на всей обрабатываемой поверхности наблюдается с погрешностью, не превышающей 8% от средней величины, абсолютно равномерное распределение скоростей травления в нормальном направлении (см. рис. 12, область А). Исключение составляет область «краевых эффектов» (область В, наблюдает-

ся при очень высоких и низких токах первичного распределения). Оценка площади поверхности, соответствующей области В, показывает, что последняя не превышает ~ 18% общей площади поверхности. Таким образом, использование импульсной анодно-катодной обработки при средних плотностях тока, соответствующих области I, то есть при $i_{cp} < i_{кр}$, позволяет на значительной части поверхности получить абсолютно равномерное распределение скоростей травления.

Локализация травления. Средние значения фактора травления EF, характеризующие локализацию обработки маской, представлены на рис. 13 и 14, а также в табл. 3.

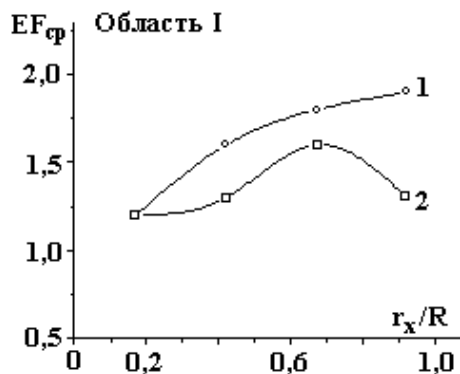


Рис. 13. Распределение средних значений EF для области I ($i_{cp} = 0,21-1,1 \text{ A/cm}^2$): 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

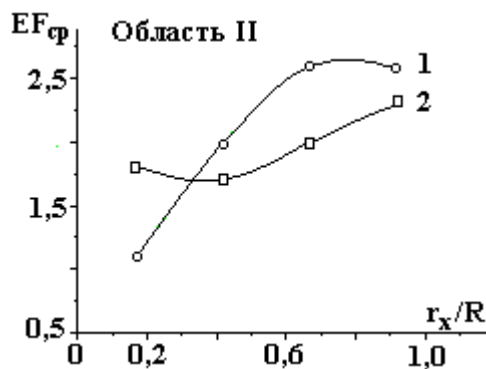


Рис. 14. Распределение средних значений EF для области II ($i_{cp} = 1,6-3,9 \text{ A/cm}^2$): 1 – постоянный; 2 – импульсный ток

Таблица 3. Зависимость средних значений EF при $Q = 400 \text{ Кл/см}^2$ от вида обработки

№ п/п	Вид обработки	Область обработки	EF
1	Постоянный ток	I	1,2 – 1,9
		II	1,1 – 2,6
2	Импульсный униполярный ток	I	1,2 – 1,6
		II	1,7 – 2,3
3	Анодно-катодная обработка	I	$3,8 \pm 0,5$

Следует отметить ряд особенностей полученных зависимостей.

1. При обработке постоянным током и в областях I и II имеет место рост локализации в направлении увеличения плотности тока (то есть при увеличении значений r_x/R , от центра к периферии диска), что кажется вполне закономерным, поскольку скорость травления в этом направлении для области I растет (см. рис. 8), а скорость подтравливания практически не изменяется (см. рис. 10). Что касается области II, то повышение локализации наблюдается и в этом случае, но существенная неоднородность макрораспределения не позволяет рассматривать соответствующие режимы в качестве приемлемых в реальном технологическом процессе.

2. Наблюдаемые значения EF несколько выше, чем для аналогичных гидродинамических условий при использовании тонких фоторезистивных масок [7] и существенно ниже, чем полученные в [1] для других гидродинамических условий. В связи с этим следует обратить внимание на результаты работы [4], в которой показано, что в одних и тех же гидродинамических условиях EF снижается при увеличении скорости перемешивания.

3. Локализация существенно возрастает при переходе к импульсной анодно-катодной обработке, что согласуется с выводами, полученными в [1, 3].

Из приведенного анализа следует, что толстые маски обеспечивают повышение локализации травления в сравнении с тонкими, а максимальная локализация наблюдается для условий импульсной анодно-катодной обработки, что подтверждает не только ранее полученные данные для рассматриваемой электрохимической системы (Al сплав-толстые маски), но и для других условий обработки (сталь, сплав инвар – тонкие маски) [6, 14].

Заключение

Представленные в работе результаты экспериментального моделирования макрораспределения скоростей электрохимической обработки в контролируемых гидродинамических условиях (макроскопически неоднородный вращающийся дисковый электрод из алюминиевого сплава Д1, частично изолированный толстой (~ 90 мкм) маской, аноднорастворяющийся в растворе NaCl (150 г/л))

показали, что переход при достаточно высоких плотностях тока, зависящих от гидродинамических режимов обработки (при $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}} = f(\omega)$), к контролю скорости электрохимического процесса скоростью ионного транспорта кардинально меняет тип макрораспределения скоростей травления. Если при $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$ толстая маска выравнивает распределение скоростей травления в сравнении с первичным распределением тока, то при $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}}$ возникает макронеоднородность, существенно превышающая неоднородность при первичном распределении тока. Показано, что в тех случаях, когда толщина маски l превышает толщину диффузионного пограничного слоя δ_d , наблюдается уменьшение скорости ионного массопереноса в полости растворения, увеличивающееся с ростом отношения l/δ_d , что изменяет условия ионного транспорта по сравнению с гладкой поверхностью вращающегося диска, а следовательно, сдвигает область $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$ в сторону меньших плотностей тока по сравнению с рассчитанным для растворения без маски.

Наблюдаемые особенности анодного растворения при наличии толстой маски существенно отличаются от описанных в работах [5–7] для макроскопически неоднородного ВДЭ с тонкой фоторезистивной маской при растворении стали и сплава инвар (Fe–Ni) в хлоридных растворах, в которых показано, что переход к контролю микрорастворения ионным транспортом практически не сказывался на макрораспределении скоростей травления, а макрораспределение в точности соответствовало условиям первичного распределения тока независимо от типа микрорастворения в полости травления. Кажется очевидным, что наблюдаемые различия обусловлены не только толщиной маски, но и особенностями анодного растворения при высоких плотностях тока (при $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}}$).

Если при анодном растворении Fe и Ni в хлоридах достижение условий солевой пассивности (анодных предельных токов диффузионной природы) приводит к снижению выхода по току растворения вследствие образования поверхностных покрывающих слоев из оксидов высшей степени окисления [15], то в случае растворения алюминиевых сплавов происходит его увеличение, поскольку в процессе растворения наблюдаются разрушение покрывающих сплав оксидных слоев и характерное для алюминия и его сплавов аномальное анодное растворение с эффективной валентностью ($n_{\text{эф}}$), меньшей трех [16]. Именно по этой причине средняя скорость травления в нормальном направлении увеличивается на порядок при переходе к $i_{\text{кр}}$ в отличие от растворения стали (см. рис. б). В пользу этой гипотезы свидетельствует и тот факт, что использование импульсной анодно-катодной обработки, то есть периодическое восстановление оксидных слоев при $i < i_{\text{кр}}$, в несколько раз увеличивает скорость травления в нормальном направлении при одной и той же средней плотности тока и равных величинах пропущенного заряда по сравнению с постоянным током (см. табл. 1).

Для различных систем металл–электролит показано [17], что достижение анодных предельных токов растворения приводит к возникновению термокинетической неустойчивости (“теплого взрыва”) [18], что в свою очередь может создавать условия не только разрушения покрывающих оксидных слоев и применительно к растворению алюминиевых сплавов обеспечивать растворение с $n_{\text{эф}} < 3$, но и приводить к мощной локализации анодного процесса [17]. Кажется очевидным, что именно такие условия создаются в описанных экспериментах при $i_{\text{ср}} > i_{\text{кр}}$.

Что касается технических приложений наблюдаемых эффектов, то из представленных результатов следует необходимость использования для обеспечения равномерности макрораспределения скоростей обработки режимов при $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$. Это при заданном составе электролита, его концентрации определяет и гидродинамические условия, и соответствующие значения задаваемой плотности тока. Использование импульсной анодно-катодной обработки (при $i_{\text{ср}} < i_{\text{кр}}$) обеспечивает не только наивысшую локализацию процесса при существенно более высокой (в несколько раз) скорости травления по сравнению с использованием постоянного тока той же плотности, но и максимальную однородность микрорастворения на значительной части обрабатываемой поверхности.

Авторы выражают признательность студенту V курса ПГУ им. Т.Г. Шевченко А.С. Рошкова-ну за помощь при выполнении экспериментальной части исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володина Г.Ф., Звонкий В.Г., Зувев А.А., Магурян И.И., Редкозубова О.О., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Локализация анодного травления толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевых сплавов // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 4–10.
2. *Cerere de brevet de invenție*. MD. Nr. dep. a 2003 0290. Data depozit 2003 – 12–16. Cl. Int.7 1325H7/00H05K3/18. Metode de identificarea a produselor din aliaje de aluminiu // Dicusar A., Volodina G., Redcozubova O., Dudin T., Yahova E., Zvonkii V., Zuev A.

3. Звонкий В.Г., Дикусар А.И. Электрохимическое маркирование деталей из алюминиевых сплавов с использованием поливинилхлоридных масок в качестве трафарета // *Металлообработка*. 2005. № 1. С. 12–16.
4. Яковец И.В., Звонкий В.Г., Редкозубова О.О., Дикусар А.И. Определение степени локализации электрохимического процесса при анодном травлении частично изолированной поверхности в контролируемых гидродинамических условиях // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 3. С. 4–10.
5. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д. Роль гидродинамических условий в распределении скоростей анодного растворения на участках травления полости при электрохимической микрообработке частично изолированной поверхности // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. № 10. С. 1201.
6. Редкозубова О.О. Импульсное анодное растворение макроскопически неоднородной поверхности с искусственной изоляцией: Автореф. дисс. докт. хим. наук. Кишинев, 2004.
7. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.П., Криксунов Л.Б., Харрис Д. Макрораспределение скорости анодного растворения на вращающемся дисковом электроде с частично изолированной поверхностью // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. № 10. С. 1269.
8. West A.C., Newman J. Current Distributions on Recessed Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. Nr. 6. P. 1620.
9. Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. Nr. 10. P. 2947.
10. Нечаев А.В., Левин А.И. Анодное поведение алюминия в процессе электрохимической размерной обработки // *Электрохимическая размерная обработка металлов*. Кишинев, 1974.
11. Плесков Ю.В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод М.-Л., 1972.
12. Mohr C.M. Jr., Newman J. Mass Transfer to an Eccentric Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1975. Vol. 122. Nr. 7. P. 928.
13. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
14. Dikusar A.I., Yuschenko S.P., Redcozubova O.O., Kriksunov L.B., Harris D. Pulse Anodic Dissolution of Macroscopically Non-uniform Surface in Presence of Photoresist Mask // 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) "Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions". Düsseldorf. September 15–20, 2002. Book of Abstracts. P. 213.
15. Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н. Формообразование при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев, 1990.
16. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Аномальные явления при растворении металлов // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. 7. М., 1971. С. 5–64.
17. Дикусар А.П., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных анодных процессах. Кишинев, 1989.
18. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 207. Nr. 1. P. 1–23.

Поступила 22.06.05

Summary

The experimental modelling of macro-distribution of etching rates (in normal direction and in the area of undercutting) has been conducted by using anodic dissolution of macroscopically non-uniform rotating disk electrode from aluminium alloy D1 (Ag – Cu – Mn) partially insulated by thick self-sticky polyvinylchloride mask in NaCl solution (150 g/L) under direct current, pulse unipolar and bipolar (anodic-cathodic machining) current as an example. We demonstrate that under conditions, when ion-transfer rate controls dissolution rate (at high current densities $i_{\text{avg}} > i_{\text{cr}}$), macro-distribution cardinally changes. In this case we observe significant non-uniformity of macro-dissolution, which exceeds non-uniformity of primary current distribution on a uniform disk electrode. On the contrary, under $i_{\text{avg}} < i_{\text{cr}}$ conditions a thick mask provides more uniform macro-distribution (in comparison with primary distribution). We demonstrate that under conditions of $i_{\text{avg}} < i_{\text{cr}}$ and using pulse anodic-cathodic machining ($\tau_a = \tau_c = 0.1$ s, $Q_a/Q_c = 10$, where τ_a , τ_c , Q_a , Q_c – duration of anodic and cathodic pulses, and charge densities in anodic and cathodic pulses, correspondingly) maximum localization of anodic etching in micro-cavity ($EF = 3.8 \pm 0.5$; EF – etch factor: a ratio of etch depth to undercutting) is observed at maximum machining rate (which is several times higher than etching rate under direct current at the same average current density and the same value of passed charge) and maximum uniformity of macro-distribution of machining rates on considerable area ($\sim 82\%$) of machining surface.

Ф.Х. Бурумкулов*, В.И. Иванов**, С.А.Величко***, П.А.Ионов***, С.П. Сульдин***

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ГИДРОНАСОСОВ ТИПА НШ-У ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПАР ТРЕНИЯ

**ГосНИТИ,*

1-й Институтский пр., 1, г. Москва, 109248, Россия

***НПФ «Техноинвест»,*

бул. Траян, 21/3, офис 121, MD-2060, г. Кишинев, Республика Молдова

****Институт механики и энергетики МГУ им. Н.П. Огарева,*

ул. Российская, 5, п. Ялга, г. Саранск, 430000, Республика Мордовия, Россия

Введение

В гидросистемах тракторов и сельскохозяйственных машин используются овалынные шестеренные гидронасосы типа НШ-У (НШ-10У, НШ-32У, НШ-46У, НШ-50У и т.д.) с объемной подачей жидкости от 6 до 100 см³/об, при номинальном давлении 10–14 МПа (рис. 1).

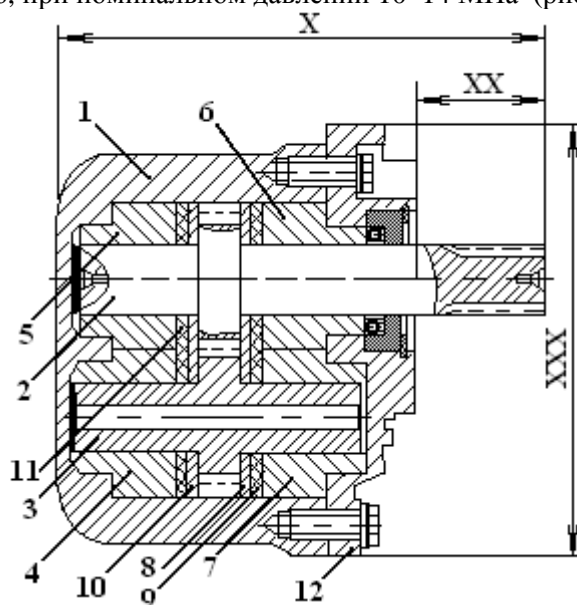


Рис. 1. Устройство насоса НШ-У: 1 – корпус; 2 – ведущий вал - шестерня; 3 – ведомый вал - шестерня; 4, 5, 6, 7 – втулки; 8, 10 – компенсаторы; 9, 11 – уплотнения компенсаторов; 12 – крышка

Гидронасосы являются слабым звеном гидросистемы машин и их вероятность отказа на 20–40% больше, чем у других гидроагрегатов [1].

При работе насоса торцевые поверхности шестерен интенсивно трутся о компенсаторы в масляно-абразивной среде, что приводит к появлению кольцеобразных рисок на торцах шестерен и поверхностях компенсаторов.

Под действием высокого давления и износа соединений валы–втулки шестерни прижимаются к корпусу со стороны заборной полости, и гидроабразивное изнашивание сопровождается трением вершин зубьев шестерен о внутренние поверхности колодцев. В результате происходит зонное изна-

шивание колодцев корпуса и вершин зубьев шестерен.

Основными сопряжениями, лимитирующими ресурс насоса, являются цепочка шестерни–втулки–компенсаторы, образующая торцевой зазор; головка зубьев шестерен и корпус, образующие радиальный зазор. Кроме этого, на утечку жидкости, следовательно, на ресурс насоса существенное влияние оказывает зазор в сопряжении цапфа–втулка.

Цель работы – иллюстрация возможности электроискрового легирования металлических поверхностей как инструмента, обеспечивающего повышение ресурса изделия.

Методика эксперимента

Оценка состояния насосов после рядовой эксплуатации проводилась стендовым испытанием 60 насосов по стандартной программе. Испытания показали, что у 90% насосов объемный КПД меньше допустимого предела, равного 0,65.

Испытанные насосы разбирались, а затем проводились дефектация и измерения износов деталей. Результаты микрометражных исследований позволили выявить слабые сопряжения, к которым относятся цапфа шестерни–подшипник и торец шестерни–компенсатор.

Установлено также, что рост зазора в соединении корпус–шестерня является следствием увеличения зазора в соединении цапфа шестерни–подшипник. Поэтому для повышения ресурса насосов необходимо, в первую очередь, снизить коэффициент трения и интенсивность изнашивания в этом соединении.

В основу технологии повышения надежности отремонтированных гидронасосов положены восстановление и упрочнение параметров изношенных поверхностей деталей электроискровым легированием по схеме: 1 – нанесение на корпус; 2 – нанесение на торцы шестерен насосов; 3 – нанесение на цапфы вала–шестерни; 4 – нанесение на вершины зубьев шестерен; 5 – упрочнение компенсаторов торцевого уплотнения.

Электроискровое нанесение и легирование осуществляли в воздухе на модернизированных установках «Элитрон-22БМ» и «Элитрон-21БМ», изготовленных на опытном заводе ИПФ АН Республики Молдова и модернизированных во ВНИИТУВИД РАСХН [2].

В качестве электродов (катода) для наплавки использовались стали У10, 85 и Св08, бронза БрАЖ 3-1-1, алюминиевый сплав Ал 11, никель. Для упрочнения – баббит Б-16.

Методика исследований заключалась в определении зависимостей толщины нанесенного слоя h , сплошности $C_{пл}$ и микротвердости покрытия H_{μ} от энергии единичного искрового разряда W , продольной подачи электрода $S_{эл}$, частоты вращения образца (детали) n_d , диаметра электрода $d_{эл}$. Качество поверхностного слоя оценивалось с помощью микроскопа МИМ-7, микротвердость образцов измерялась на приборе ПМТ-3.

Кинетику процесса эрозии электрода оценивали гравиметрическим способом, а формирование упрочненного слоя – гравиметрическим способом и профилографированием [3].

Триботехнические испытания сопряжений с легированными рабочими поверхностями проводили на установках 20СМТ-1 и ХОБАТ-1/2 [2] по ГОСТ 23.224-86.

Измерение микротвердости легированной поверхности осуществляли на специальной установке, оснащенной прибором ПМТ-3, используя нагрузку 50 г и время нагружения 3 с. Выполняли не менее восьми замеров равномерно по всей площади покрытия.

Теоретические и экспериментальные работы

Поиск рациональных технологических режимов механизированного электроискрового легирования (ЭИЛ) изношенной цапфы шестерен связан с требованием обеспечить необходимую толщину нанесенного слоя h и его микротвердость H_{μ} . Функции h и H_{μ} зависят от многих переменных, которые носят как качественный, так и количественный характер:

$$h; H_{\mu} = f(S_{эл}, m, d_{эл}, n_d, n_{эл}, M_d, M_{эл}, W, q \dots), \quad (1)$$

где $S_{эл}$ – подача электрода; m – число проходов электрода; $d_{эл}$ – диаметр электрода; n_d ; $n_{эл}$ – число оборотов в минуту детали (образца) и электрода соответственно; M_d , $M_{эл}$ – материал детали и электрода соответственно; W – энергия единичного искрового разряда; q – удельное давление электрода на катод.

Параметры $S_{эл}$, $d_{эл}$, n_d , $n_{эл}$, W , q имеют размерный характер, а остальные – качественный и безразмерный.

Для конкретных фиксированных значений параметров m , M_d , $M_{эл}$, $n_{эл}$, q функция (1) может быть записана в виде

$$h; H_{\mu} = f(S_{эл}, d_{эл}, n_d, W). \quad (2)$$

Как следует из формулы (2), определяющими факторами толщины и микротвердости нанесенного слоя для конкретных сочетаний материалов электрода и детали являются подача и диаметр электрода, частота вращения детали, а также энергия единичного искрового разряда.

Для определения степени влияния каждого фактора на толщину и качество нанесенного покрытия использованы методы статистического моделирования, математической моделью которых является преобразованное уравнение (2) в виде

$$\begin{aligned} Ln h &= b_0 Ln + b_1 Ln S_{эл} + b_2 Ln d_{эл} + b_3 Ln n_d + b_4 Ln W; \\ Ln H_{\mu} &= b_0 Ln + b_1 Ln S_{эл} + b_2 Ln d_{эл} + b_3 Ln n_d + b_4 Ln W. \end{aligned} \quad (3)$$

Для определения коэффициентов уравнения (3) использовался полный факторный эксперимент типа 2^4 .

Оптимизация полученных математических моделей позволяет выбрать область технологических режимов электроискрового легирования цапф шестерен, при которой одновременно выполняются следующие условия:

- толщина нанесенного слоя $h \geq h_n$;
- микротвердость слоя $H_{\mu} \rightarrow \max$,

где h_n – необходимая нормативная толщина слоя металлопокрытия.

Окончательный выбор режимов из технологически приемлемых осуществляется по результатам триботехнических испытаний.

Результаты микрометражных исследований позволили установить диапазоны толщин слоя покрытия h_n , которое нужно нанести, чтобы восстановить параметры изношенных поверхностей. С учетом припуска на механическую обработку диапазон толщин покрытия для восстановления цапф шестерен составляет 31–184 мкм, а для колодцев корпуса – 61–330 мкм. По данным ранее проведенных исследований, нижний предел сплошности электроискрового покрытия $C_{пл}^*$ должен составлять 70%.

Установлено также, что рост зазора в соединении корпус–шестерня является следствием увеличения зазора в соединении цапфа шестерни–подшипник. Поэтому для повышения ресурса отремонтированных насосов необходимо снизить интенсивность изнашивания в восстанавливаемом соединении цапфа шестерни–подшипник.

Так, например, многофакторным корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом установлено, что математическая модель связи толщины слоя покрытия, нанесенного на изношенные поверхности цапф шестерен, с выбранными технологическими режимами электроискровой обработки имеет следующий вид:

$$h = \frac{119 \cdot W^{(0,254-0,073 \ln n_d - 0,042 d_{эл})} \cdot S_{эл}^{(0,086 \ln d_{эл} - 0,0128)}}{n_d^{(0,09 \ln d_{эл} - 0,077)} \cdot d_{эл}^{(0,66 - 0,019 \ln S_{эл} \cdot n_d \cdot d_{эл})}} \quad (5)$$

Анализ выражения (5) показывает, что на толщину покрытия существенно влияют энергия единичного искрового разряда W , продольная подача электрода $S_{эл}$, частота вращения детали n_d , диаметр электрода $d_{эл}$, парные взаимодействия W и $S_{эл}$, W и $d_{эл}$, $S_{эл}$ и $d_{эл}$, а также $W n_d S_{эл} d_{эл}$. Таким образом, члены модели (5) по значимости эффектов располагаются следующим образом: $d_{эл}$, $S_{эл} d_{эл}$, $W d_{эл}$, $n_d d_{эл}$, W , $W n_d S_{эл} d_{эл}$, $W d_{эл}$, n_d , $S_{эл}$.

Модель влияния факторов с двойной связью на микротвердость слоя имеет следующий вид:

$$H_{\mu} = \frac{5415 \cdot W^{(0,044-0,017 \ln d_{эл})} \cdot n_d^{(0,011 \ln d_{эл} - 0,011)}}{S_{эл}^{(0,012+0,01 \ln d_{эл})} \cdot d_{эл}^{(0,011+0,01 \ln S_{эл} + 0,147 \ln d_{эл} \cdot S_{эл} \cdot n_d)}} \quad (6)$$

Оценка коэффициентов значимости показала, что наибольшее влияние на микротвердость покрытия оказывают энергия единичного искрового разряда W , продольная подача электрода $S_{эл}$, частота вращения детали n_d , диаметр электрода $d_{эл}$ и сочетание факторов $W d_{эл}$; $S_{эл} d_{эл}$; $n_d d_{эл}$ и $W S_{эл} n_d d_{эл}$.

Корреляционный анализ показывает, что дисперсия параметров оптимизации на 95,73% для толщины и на 92,18% для микротвердости определяет факторы, включенные в исследования.

Для выбора электродов и оптимизации технологических режимов ЭИЛ восстановления и упрочнения корпуса насоса по критериям (4)–(6), изготовленного из сплава АЛ-11, в качестве материала катодов (образец детали) использовали АЛ-11, а анода – АЛ-11. Катод изготовлен в виде пла-

стины с площадью поверхности 30 см^2 . Аноды, обрабатываемые электроды, имели цилиндрическую форму с площадью торцевой поверхности 15 мм^2 . Результаты целевых экспериментов по оценке кинетики изменения толщины, микротвердости и сплошности покрытия в зависимости от времени обработки показаны на рис. 2.

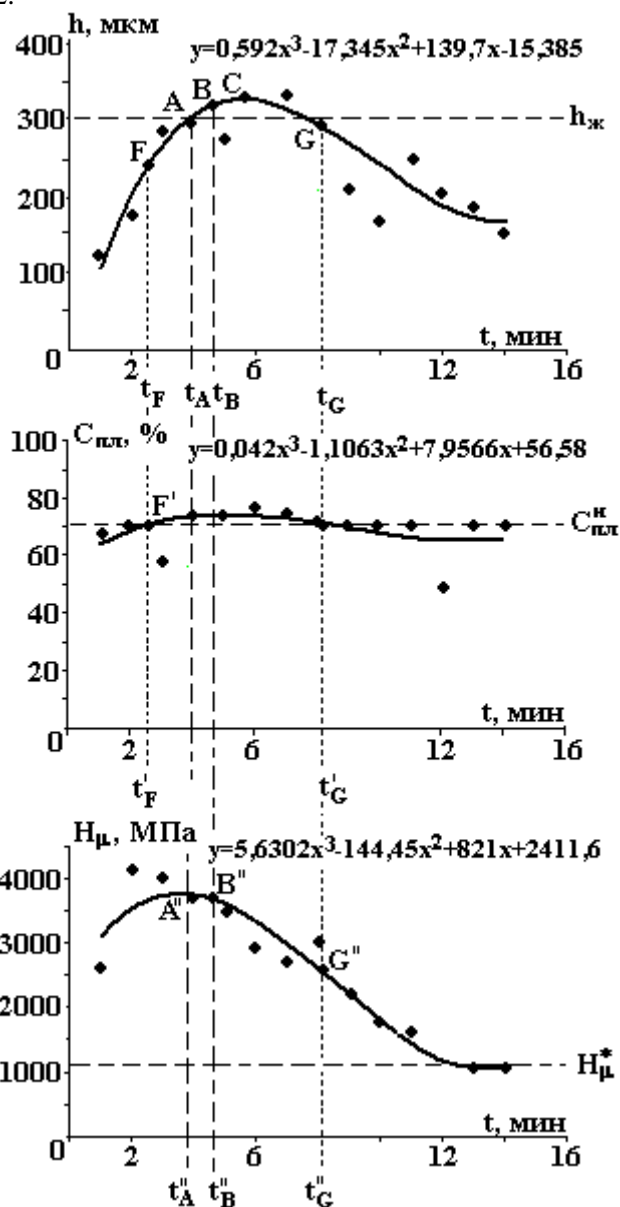


Рис. 2. Влияние энергетических режимов и материала электрода на толщину h , сплошность $C_{пл}$ и микротвердость H_{μ} сформированного слоя (электрод – АЛ-11, образец – сплав АЛ-11), $P = 5$, $\omega_s = 250 \text{ Гц}$)

Обсуждение результатов экспериментов

Условия критерия (5) выполняются в интервале А-В. Заштрихованной области соответствуют рациональные технологические режимы ЭИЛ установки «Элитрон-22БМ»: режим – 5 ($I = 3,8 \text{ А}$, $W = 1,66 \text{ Дж}$); частота вибрации электрода $f = 250 \text{ Гц}$; время обработки $1 \text{ см}^2 t_{ог} = 8 \text{ мин}$.

Выбор электродов и режимов электроискрового легирования проводился путем построения экспериментальных графиков изменения параметров покрытия в зависимости от времени обработки [2].

Для восстановления не менее 75% корпусов необходимо нанести однослойное покрытие электродом АЛ-11 толщиной не менее 300 $\mu\text{м}$.

Толщина слоя выше $h \geq h^H = 300 \text{ мкм}$ находится на отрезке А-Г с абсциссами t_A , t_G . Необходимая сплошность покрытия $C_{пл} > C_{пл}^H = 70\%$ достигается на участке F'-G'. Максимальной микро-

твердости H_{μ} покрытия отвечает отрезок А"–В". Следовательно, трем критериям отвечает длительность обработки t_A , район точки А, который и принимается за оптимальный режим обработки.

Микротвердость покрытия в рабочей зоне на колодце корпуса, нанесенного электродом АЛ-11, $H_{\mu}^{p.3.} = 2237$ МПа, а из никеля $H_{\mu}^{p.3.} = 3589$ МПа (исходная $H_{\mu} = 1401$ МПа). Установлено, что по глубине зоны соединения микротвердость полученных покрытий снижается.

Для восстановления не менее 90% корпусов наносится двухслойное покрытие: первый слой электродом из никеля на четвертом режиме установки «Элитрон-22БМ» с частотой импульса 250 Гц, а второй слой электродом из АЛ-11 на пятом режиме с частотой импульса 250 Гц.

Прочность сцепления покрытия с основой на сдвиг для покрытия из сплава АЛ-11 $\tau = 40,85$ МПа, что близко к прочности на сдвиг исходного материала.

Наплавка на вершины зубьев проводилась на установке «Элитрон-22БМ» на третьем или четвертом режиме электродами из сталей 85 и 65 Г с частотой импульса 200–220 Гц. Время обработки зависит от необходимой толщины и сплошности покрытия.

Стендовые и эксплуатационные испытания насосов с восстановленными и упрочненными корпусами и восстановленными головками шестерен показали, что их гидроабразивная стойкость выше, чем у новых пар трения.

Оптимизация математических моделей (5) и (6) с целью выполнения условия (4) позволила определить рациональные технологические режимы ЭИО цапф шестерен (сталь 18ХГТ):

– наибольшая толщина наплавленного слоя металлопокрытия ($h = 192$ мкм) достигается на следующих режимах: электрод – сталь 85, энергетический режим генератора «Элитрон-22Б» – Р–5 (рабочий ток $I = 3,8$ А, энергия разряда $W = 1,66$ Дж), $S_{эл} = 1,31$ мм/мин, $n_d = 11,5$ мин⁻¹, $d_{эл} = 3,5$ мм.

– наибольшая микротвердость нанесенного слоя ($H_{\mu}^{p.3.} = 5844$ МПа) покрытия достигается на следующих режимах: электрод – сталь 85, режим – 5 ($I = 3,8$ А, $W = 1,66$ Дж), $S_{эл} = 1,11$ мм/мин, $n_d = 11,9$ мин⁻¹, $d_{эл} = 3,46$ мм.

При восстановлении поверхности цапф шестерен (сталь 18ХГТ) электродом из стали 85 наибольшая толщина нанесенного слоя достигается на следующих режимах: рабочий ток $I = 3,8$ А, энергия разряда $W = 1,66$ Дж, продольная подача электрода $S = 1,31$ мм/мин, частота вращения обрабатываемой детали $n = 11,5$ мин⁻¹, диаметр электрода – 3,5 мм.

После электроискрового нанесения поверхность подверглась поверхностной пластической деформации шариком $\phi 4$ мм усилием 150 Н при частоте вращения детали $n_d = 11,2$ об/мин, продольной подачи электрода $S_{эл} = 0,19$ мм/об, числе проходов электрода по поверхности детали $m = 1$.

Микротвердость в рабочей зоне $H_{\mu}^{p.3.} = 5586$ МПа (исходная $H_{\mu} = 4497$ МПа). Наибольшая микротвердость $H_{\mu}^{p.3.} = 5844$ МПа достигается на режимах: рабочий ток $I = 3,8$ А, энергия разряда $W = 1,66$ Дж, продольная подача электрода – 1,11 мм/мин, частота вращения обрабатываемой детали – 11,9 мин⁻¹, диаметр электрода – 3,46 мм.

Экспериментальные исследования показали, что лучшим электродом для упрочнения отверстия подшипника (алюминиевый сплав АО3-1) является электрод Б16 (Sp – 15–17%, Cu – 1,5–2,0%, Sn – 15–17%, остальное – Pb). Оптимальным режимом упрочнения является: $I = 0,4$ А, $W = 0,13$ Дж, $f = 200$ Гц, длительность упрочнения $t_{смк} = 3$ мин.

Исследование упрочненных подшипников, изготовленных из алюминиевого сплава АО-3, электродом из баббита Б16 показало, что на поверхности формируется слой глубиной около 30 мкм со средней микротвердостью $H_{\mu}^{6с} = 2500$ МПа (исходная $H_{\mu} = 1044$ МПа).

Согласно металлографическим исследованиям для всех покрытий первый слой в основном состоит из окислов и частично из металла обрабатывающего электрода; второй слой – из нетравящегося белого слоя и термодиффузионной зоны – подслоя.

В результате экспериментальных исследований по выбору электродов и рациональных технологических режимов для получения антифрикционного слоя на торцах шестерен насосов выяснилось, что наилучшие триботехнические характеристики пар трения получаются при следующих условиях: электрод – медь М1, режимы обработки: напряжение – 100 В, емкость накопительных конденсаторов – 30 мкФ, частота вибрации $\omega_3 = 400$ Гц, время обработки $t_{об} = 3$ мин. Сплошность нанесенного слоя составляет 80–90%.

В качестве последующей механической обработки восстановленных поверхностей деталей применяется притирка с использованием эльборовых пасты ЛП зернистостью М3-М2 ГОСТ 9206-80.

Результаты триботехнических исследований пар трения сталь 18ХГТ – алюминиевый сплав АО3-1 и 18ХГТ + сталь 85 – АО3-1 + баббит Б16 показаны на рис. 3.

Наглядно видно, что коэффициент трения у восстановленной пары в 1,13–1,19 раза меньше, нагрузка до заедания в 1,17 раза выше, а интенсивность изнашивания в 5,7–7,3 раза ниже, чем у новой пары трения.

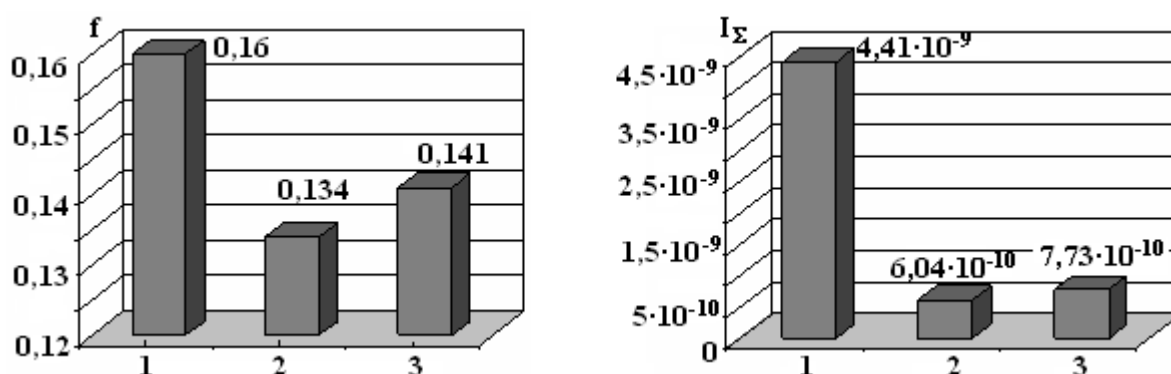


Рис. 3. Коэффициент трения f и суммарная интенсивность изнашивания I_{Σ} исследуемых пар трения. 1 – 18ХГТ – АО3-1 (эталонный образец); 2 – 18ХГТ + сталь 85 – АО3-1 + баббит Б16 при максимальной толщине слоя; 3 – 18ХГТ + сталь 85 – АО3-1 + баббит Б16 при максимальной микротвердости слоя

Эксплуатационные испытания отремонтированных с использованием электроискровых технологий гидронасосов показали, что за период работы с 2001 г. по настоящее время брака агрегатов не зафиксировано.

Нижняя доверительная граница прогнозируемого среднего ресурса составляет 5600 часов, что превышает нормативный средний ресурс серийных агрегатов.

Заключение

1. Электроискровое легирование является эффективным инструментом для нанесения покрытий до 350 мкм и упрочнения рабочих поверхностей деталей, обеспечивающих повышение надежности агрегатов.

2. Разработан и внедрен в производство новый энергоресурсосберегающий технологический процесс для ремонта овального шестеренного гидронасоса класса НШ-У, обеспечивающий не менее 140% ресурс после ремонта, в результате чего удалось сократить долю выбраковываемых агрегатов не менее чем на 30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нилов Н.И. Методические рекомендации по технологии ремонта гидравлической аппаратуры. М., 1988.
2. Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов. Саранск, 2003.
3. ГОСТ 23.224-86. Методы оценки износостойкости восстановленных деталей.

Поступила 27.04.05

Summary

Results of research on increase of reliability of units, by improvement of physicomechanical properties of working surfaces of interfaces by electrospark processing in the gas environment, a compact electrode are submitted. Properties of coverings of the details formed on surfaces from aluminium, copper and alloyed steels are investigated. It is shown, that optimization of process of electrospark processing creates steams of friction pairs friction with high weared out the properties essentially raising reliability of the unit.

ОЦЕНКА ВКЛАДА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В УПРОЧНЕНИЕ НАПРЯЖЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ

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

Электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО) является весьма эффективным способом снижения остаточных напряжений в сварных соединениях [1]. Физическая сущность ЭГИО заключается в импульсном высоковольтном электрическом разряде в жидкости. При этом в канале разряда, представляющем собой плотную низкотемпературную плазму, возникают высокие температуры и давления [2]. В практике при электрогидроимпульсной обработке сварных конструкций с целью снижения остаточных напряжений традиционно используется схема обработки разрядом на изделие. При этом обычно изделие погружают в рабочий бак с жидкостью, где оно находится чаще всего в неподвижном состоянии на заземленной опоре, а положительный электрод движется вдоль его поверхности, осуществляя обработку равномерно распределенными по длине шва электрическими разрядами. В этом случае при ЭГИО импульсный нагрев и силовое воздействие на напряженный металл сварного соединения продолжаются в течение 10^{-5} – 10^{-4} с, давление в канале достигает более 10^2 – 10^3 МПа, температура – $2 \cdot 10^4$ К [3].

ЭГИО наряду с эффективным снижением остаточных напряжений благоприятно влияет на дислокационную структуру металла соединений, способствует ее стабилизации с одновременным уменьшением плотности дислокаций [4]. Под электрогидроимпульсным воздействием крайне неравновесная в исходном состоянии дислокационная структура сварных соединений эволюционирует в направлении образования более стабильных структур – вплоть до ячеистой структуры, причем достаточно существенная стабилизация дислокационной структуры обеспечивается в относительно большом объеме металла [5].

Отмеченные изменения в дислокационной структуре, согласно [6], должны влиять на механические свойства металла обрабатываемых сварных соединений, в связи с чем представляло интерес определить влияние структурных изменений на механические свойства металла.

Проведенные ранее экспериментальные исследования механических свойств сварных соединений, прошедших ЭГИО с целью снижения остаточных напряжений, свидетельствуют о повышении прочностных характеристик металла [7–9]. Как следует из данных, приведенных в работе [7], ЭГИО вызывает неравномерное по толщине локальное деформирование материала в зоне обработки, а именно: зафиксировано увеличение твердости на глубине 2–3 мм со стороны импульсного воздействия. При этом на поверхности ее увеличение составило 15%. В работе [8] отмечается тенденция к повышению твердости образцов из стали марки Ст3 после ЭГИО, однако увеличение твердости незначительное (не более 2,7%). Сравнение механических свойств металла сварного соединения из стали 09Г2С до и после ЭГИО также свидетельствует о повышении предела текучести материала после обработки [9].

Цель работы – оценка вклада структурных изменений в упрочнение металла сварных соединений при ЭГИО.

Изменения прочностных свойств напряженного металла в связи с совершенствованием дислокационной структуры исследовались на различном удалении от зоны разрядов на тех же режимах и участках, где изучалось поведение дислокационной структуры [5]. Образцами служили сварные пластины из низколегированной стали 09Г2С размером 600×200×40 мм. Их электрогидроимпульсная обработка производилась сосредоточенной нагрузкой, в частности разряды осуществлялись на сварной шов у одного из краев образцов при энергии единичного разряда 7,5 кДж. При этом максимальное давление в канале разряда, согласно расчетам [10], составляло 230 МПа, а длительность – 25 мкс.

Прочностные испытания образцов проводились с помощью разрывной машины УМЭ-10ТМ в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-73. Результаты определения механических свойств металла сварных соединений соответственно до и после ЭГИО представлены в табл. 1.

Таблица 1. Механические характеристики металла сварного соединения до и после ЭГИО

Состояние образцов	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение δ , %	Сужение ψ , %
После сварки	320	472	24,9	57,0
После ЭГИО в месте разрядов	342	470	23,0	57,6
После ЭГИО на расстоянии 200 мм от места разрядов	326	478	25,0	57,5
То же на расстоянии 400 мм от места разрядов	319	477	24,5	58,7

Анализ полученных результатов показывает, что ЭГИО не оказывает существенного влияния на механические свойства сварного соединения из стали 09Г2С, поскольку они относительно слабо отреагировали на обработку. Наиболее заметные изменения произошли с пределом текучести. Так, в месте ЭГИО его значение повысилось до 342 МПа по сравнению с 320 МПа в исходном состоянии ($\Delta\sigma_T = 22$ МПа), а на расстоянии 200 мм составило 326 МПа, то есть $\Delta\sigma_T = 6$ МПа. На расстоянии же 400 мм упрочнения не зафиксировано.

Предполагая, что достигаемое при ЭГИО увеличение предела текучести (упрочнение) напряженного металла является следствием изменений дислокационной структуры, для четкого представления о взаимосвязи между механическими свойствами металла сварного соединения и состоянием его структуры произведена оценка вклада различных факторов, ответственных за упрочнение. Этими факторами являются: размер зерен и субзерен, плотность дислокаций [11]. Исследования проводились только для зоны вблизи разрядов (в пределах круга радиусом 25–30 мм), где ранее зафиксировано образование субзеренной структуры (образование внутренних границ зерен) [5].

Увеличение предела текучести стали можно рассматривать как сумму следующих компонентов [11]:

- сопротивление трения решетки железа σ_0 ($\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-4} G$), где G – модуль сдвига;
- упрочнение твердого раствора – феррита $\sigma_{ТВ,Р}$;
- упрочнение за счет формирования перлита $\sigma_{П}$;
- упрочнение за счет изменения величины зерна $\Delta\sigma_3$ ($\Delta\sigma_3 = k_3 \cdot D^{-1/2}$), где k_3 – коэффициент, учитывающий барьерный эффект границ зерен; D – величина зерна;
- упрочнение за счет образования внутренних границ зерен $\Delta\sigma_C$ ($\Delta\sigma_C = k_C \cdot \lambda^{-1}$), где λ – величина субзерна; k_C – коэффициент, учитывающий барьерный эффект субграниц;
- дислокационного упрочнения $\Delta\sigma_D$ ($\Delta\sigma_D = \alpha \cdot b \cdot G \cdot \rho^{1/2}$),

где α – коэффициент дислокационного упрочнения для стали, равный 0,5 [11]; b – вектор Бюргера, для стали равен $2,5 \cdot 10^{-8}$ см [12]; ρ – плотность дислокаций.

Значит, увеличение предела текучести стали $\Delta\sigma_T$ в результате обработки можно записать выражением

$$\Delta\sigma_T = \sigma_0 + \sigma_{ТВ,Р} + \sigma_{П} + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_C + \Delta\sigma_D.$$

Проведенный анализ структурных параметров приведенного выражения показывает, что сумма первых трех слагаемых, то есть $\sigma_M = \sigma_0 + \sigma_{ТВ,Р} + \sigma_{П}$, обуславливает прочность матрицы, которая не подвергается изменению в результате ЭГИО, поэтому ее можно принять постоянной.

Кроме того, при ЭГИО также не зафиксировано изменение размеров зерен, соответственно упрочнение за счет зерен не имеет места, тогда $\Delta\sigma_3 = 0$. С учетом отмеченного можно записать, что изменение предела текучести при ЭГИО в случае образования субзеренной структуры связано с изменением плотности дислокаций и образованием субструктуры $\Delta\sigma_T = \Delta\sigma_C + \Delta\sigma_D$.

Результаты расчета изменения предела текучести по изложенной зависимости представлены в табл. 2.

Таблица 2. Вклад структурных изменений в упрочнение металла после ЭГИО

За счет изменения плотности дислокаций				За счет образования субзерен		Упрочнение		
после сварки		после ЭГИО		$\Delta\sigma_{\text{д}} = \sigma_{\text{д2}} - \sigma_{\text{д1}}$, МПа	величина субзерен λ , мкм	$\Delta\sigma_{\text{с}}$, МПа	$\Delta\sigma_{\text{д+д}}$	$\Delta\sigma_{\text{т}}$
ρ_1 , см ⁻²	$\sigma_{\text{д1}}$, МПа	ρ_2 , см ⁻²	$\sigma_{\text{д2}}$, МПа				расч. МПа	эксп. МПа
$(5,8-6,2) \cdot 10^{10}$	246	$(4,0-6,0) \cdot 10^9$	71	-175	0,7-0,8	200	25	22

Как видно из таблицы 2, ЭГИО приводит как к разупрочнению за счет снижения плотности дислокаций на -175 МПа, так и упрочнению на 200 МПа за счет образования субзерен. Алгебраическое суммирование обоих слагаемых дает результирующее расчетное изменение предела текучести ($\Delta\sigma_{\text{т}}^{\text{расч}} = 25$ МПа), которое близко к экспериментально полученному упрочнению стали ($\Delta\sigma_{\text{т}}^{\text{эксп}} = 22$ МПа).

Видно, что для случая развитой субструктуры при ЭГИО сварных образцов необходимо учитывать вклад в упрочнение, связанный с образованием субзерен. Хорошее совпадение расчетного и экспериментального приращений предела текучести подтверждает правильность в оценке отдельных факторов, ответственных за упрочнение низколегированной стали 09Г2С.

Выводы

На примере низколегированной стали 09Г2С произведена оценка вклада структурных изменений в упрочнение металла сварных соединений при ЭГИО. Показано, что при формировании совершенной субструктуры необходимо учитывать вклад в упрочнение, связанный с образованием субзерен. Получена хорошая корреляция между экспериментальным и расчетным значениями увеличения предела текучести.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крыжановский А.С., Бокланченко Л.И., Опара В.С. и др. Снижение остаточных напряжений в сварных конструкциях кузнечно-прессового оборудования электрогидроимпульсной обработкой // Кузнечно-штамповочное производство. 1986. № 1. С. 26–27.
2. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
3. Гулый Г.А. Научные основы разрядноимпульсных технологий. Киев, 1990.
4. Петушков В.Г., Опара В.С., Юрченко Е.С. Влияние электрогидроимпульсной обработки на дислокационную структуру сварных соединений // Сварочное производство. 1984. № 10. С. 10–11.
5. Маркашова Л.И., Опара В.С., Онацкая Н.А. и др. Изменения дислокационной структуры в сварных соединениях в результате электрогидроимпульсного воздействия // Автоматическая сварка. 1995. № 11. С. 16–18.
6. Гордиенко Л.К. Субструктурное упрочнение металлов. М., 1973.
7. Петушков В.Г., Кудинов В.М., Опара В.С. и др. Снижение остаточных напряжений в сварных соединениях электрогидроимпульсной обработкой // Автоматическая сварка. 1979. № 1. С. 21–22.
8. Мершин Б.В. Электрогидравлическая обработка машиностроительных изделий. Ленинград, 1985.
9. Опара В.С., Онацкая Н.А., Демиденко Л.Ю. Некоторые примеры неоднозначного влияния электрогидроимпульсной обработки на механические свойства металлов // Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. Николаев, 2002. Вып.4. С.123–125.
10. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев, 1979.
11. Гольдштейн М.Н., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М., 1986.
12. Иванова В.С., Гордиенко Л.К., Геминев В.Н. Роль дислокаций в упрочнении металлов. М., 1965.

Поступила 18.04.05

Summary

The estimation of the contribution of structural alteration to the strengthening of the metal of weld under ЭГИО was made by the example of low-alloy steel 09G2S. It was shown that it is necessary to take the contribution to the strengthening, connected with the formation of subgrains into account at the formation of perfect substructure. Good correlation between experimental and calculated values of yield point increase was found.

Ф.П. Гросу*, М.К. Болога**

К ВОПРОСУ ОБЪЕМНОЙ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ СЛАБОПРОВОДЯЩИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

**Государственный аграрный университет Молдовы,
ул. Мирчеица, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова*

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

1. Вводные замечания. Электризация слабопроводящих диэлектрических сред является одной из наиболее давних проблем учения об электричестве. Особенно актуальной она становится в связи со стремительным развитием новых электротехнологий, связанных с полупроводниковой техникой, электронно-ионной технологией, электрогидродинамикой (ЭГД), техникой высоких напряжений, электрическими пробоями и т.д.

Несмотря на существование множества механизмов и теорий, посвященных вопросам электризации, все же во многих случаях нет полной ясности в процессах, происходящих сначала на поверхности контакта среды с электрически заряженным электродом, затем распространяющихся в глубь диэлектрической среды.

В настоящее время исследования в области электризации проводятся в основном применительно к электрогидродинамике [1] – подобласти электрофизики жидких диэлектриков, в которой принимается во внимание гидродинамическое состояние жидкости, обусловленное потерей ею электронеутральности, затем – электрогидростатической устойчивости и возникновением вследствие этого электроконвективного движения жидкости, или более адекватно – ЭГД-течения. Так как процессы, связанные с электризацией среды, первичны, а сами ЭГД-явления вторичны, то электризация в ЭГД является фундаментальной или ключевой проблемой, решение которой служит предпосылкой решения последующих задач, таких, как устойчивость механического равновесия и возникновение ЭГД-течений, устойчивость этих течений и переход их в турбулентный режим и, наконец, электрический пробой жидкости. Сами ЭГД-течения коренным образом влияют на процессы переноса массы, тепла и, что особенно важно для электроэнергетики, количества электричества посредством электроконвективного тока $\vec{j}_e = \rho \vec{v}$, где ρ – плотность объемных зарядов, \vec{v} – их электроконвективная скорость. Проблема электризации корректно ставится в рамках электрогидростатики ($\vec{v} \equiv 0$), хотя возможны исключения, когда движение, то есть $\vec{v} \neq 0$, является необходимым условием электризации (см. ниже).

Авторами предложен [2] ряд механизмов, объясняющих некоторые наблюдаемые на практике случаи электризации, вернее, распределение электрического потенциала $\varphi(x)$ в поперечном направлении (Ox) плоскопараллельного слоя диэлектрика между обкладками конденсатора. Более сложные теории по этим вопросам [3–6] также не в состоянии охватить экспериментально наблюдаемые кривые $\varphi(x)$, однозначно определяющие, согласно уравнению $\rho = -\varepsilon \varphi''(x)$, объемную электризацию.

Ниже предлагается механизм объемной электризации диэлектрика, который, надеемся, с пользой дополнит арсенал уже имеющихся. Предполагается, что диэлектрик обладает бинарной ионной проводимостью

$$\sigma = \kappa^+ \rho^+ + \kappa^- \rho^-, \quad (1)$$

где κ^{\pm}, ρ^{\pm} – подвижности и плотности положительных и отрицательных объемных зарядов соответственно. Плотность же нескомпенсированного искомого заряда определяется формулой

$$\rho = \rho^+ - \rho^-, \quad (2)$$

из которой следует, что причина потери диэлектрической средой электронейтральности – это появление избытка зарядов одного типа по сравнению с другими. Следовательно, причиной такого перекоса заряда должна быть асимметрия в электрических свойствах носителей зарядов, например в подвижностях или скоростях электрохимических реакций [2] (способности электронейтрализации) и др. В более глубоких теоретических изысканиях учет этих аспектов приводит к весьма громоздким расчетам, содержащим множество неизвестных кинетических параметров типа интегралов столкновений, труднообозримых в физическом плане и сложно приспособляемых для практических целей.

Вместе с тем цель может быть достигнута на основе самых общих классических уравнений электродинамики, апробированных многочисленными опытами.

Действительно, три простейших уравнения

$$\rho = \nabla(\varepsilon \vec{E}), \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad \nabla \vec{j} = 0 \quad (3)$$

приводят к изящной формуле для плотности зарядов:

$$\rho = \vec{j} \cdot \nabla \tau, \quad (4)$$

где \vec{j} – плотность тока, $\tau = \varepsilon / \sigma$ – время электрической релаксации (ε – абсолютная диэлектрическая проницаемость) и прозрачного с физической точки зрения механизма зарядки – это результат пронизывания электрическим током неоднородной по электрофизическим параметрам (ε и/или σ) диэлектрической (слабопроводящей) среды.

Формула (4) хорошо объясняет возникновение поверхностного заряда на границе раздела сред с различными τ , а также электризацию термически неоднородной среды ввиду $\varepsilon = \varepsilon(T)$, $\sigma = \sigma(T) \Rightarrow \tau = \tau(T) \Rightarrow \nabla \tau \sim \nabla T$. Однако опыт показывает, что совершенно однородный по составу диэлектрик, заключенный между плоскопараллельными пластинами конденсатора, подключенного к постоянному напряжению, заряжается; распределение потенциала $\varphi(x)$ вместо линейного оказывается криволинейным, что свидетельствует о $\rho(x) \neq 0$.

2. Гипотеза о зависимости удельной электропроводности от напряженности электрического поля $\sigma = \sigma(E)$ и ее несостоятельность. Для преодоления указанной трудности предположим, что источником неоднородности σ может служить само поле ввиду зависимости $\sigma(E)$, например, по формуле [4–6]:

$$\sigma = \sigma_* e^{\alpha(E-E_*)} \cong \sigma_* [1 + \alpha(E - E_*)], \quad (5)$$

где представлено и первое приближение (линейное) ряда Тейлора, а E_* – критическая напряженность, при которой вступает в силу зависимость (5). Эта формула действительно спасает положение, но если только речь идет о “геометрически” неоднородных полях, например, цилиндрического конденсатора. Нас же принципиально интересует зарядка плоскопараллельного слоя диэлектрика, ибо если бы нашлось объяснение этому случаю, то оно, очевидно, с не меньшим успехом пригодились бы и для любого (неоднородного) поля. Но, к сожалению, гипотеза о зависимости $\sigma(E)$ как о причине зарядки диэлектрика в плоскопараллельном конденсаторе оказывается несостоятельной. Действительно, дифференциальный закон Ома для плоского случая можно записать как

$$\sigma(E) \cdot E = j = \text{const} \quad (6)$$

ввиду $\text{div } \vec{j} = 0$. Но уравнение (6) есть конечное (алгебраическое или трансцендентное), его решение есть тоже величина постоянная $E = \text{const}$, и, следовательно,

$$\rho = j \frac{d\tau}{dE} \cdot \frac{dE}{dx} = 0,$$

из-за $dE/dx = 0$, например, при линейном варианте зависимости $\sigma(E)$ в (5), уравнение (6) дало бы два постоянных корня для E . Если же поле неоднородно, то в (6) $j = j(\vec{r}) \neq \text{const}$, тогда $E = E(\vec{r}) \Rightarrow \rho \neq 0$, и в неоднородных полях зависимость $\sigma(E)$ может объяснить зарядку, однако, подчеркиваем, этот механизм представляется несостоятельным, так как не объясняет зарядку в случае однородного поля.

3. Выделение “заряженной” составляющей в удельной электропроводности. В предыдущем пункте показано, что предположение $\sigma = \sigma(E)$ не приводит к цели, так как уравнение (6) – конечное с решением $E = \text{const}$. Однако для жидкой среды, введя плотность тока конвекции ($\vec{v} = \vec{i} \nu$), получим

$$j = \sigma \cdot E + \rho \nu = \sigma E + \varepsilon E' \cdot \nu = \text{const},$$

а это – уже уравнение дифференциальное и решение будет функцией координат, следовательно, как отмечалось выше, допущение о движении, в принципе, может быть привлечено для объяснения явлений электризации, однако, говоря о жидкостях, принципиально ищем решение в рамках электрогидростатических условий, движение – уже вторичный эффект.

Возвращаемся к уравнению (6), но несколько с других позиций. А именно, если σ зависит от E , но не есть функция, то остается допустить, что она есть функционал, то есть зависит от E через оператор, скорее всего дифференциальный. Тогда $\sigma = \sigma(E') = \sigma(\rho)$ и в линейном приближении

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha E' = \sigma_0 + \kappa \rho, \quad \kappa \equiv \alpha/\varepsilon. \quad (7)$$

Пришли к простому результату (7), к которому можно прийти и из простых физических соображений, так как из любой системы неравновесных зарядов (в смысле $\rho^+ \neq \rho^-$) можно выделить “заряженную” составляющую электропроводности $\sigma_e \equiv \kappa \rho$. Для этого достаточно из (1) с помощью (2) исключить одну из парциальных плотностей, например ρ^+ , и получим выражение типа (7):

$$\sigma = (\kappa^+ + \kappa^-) \rho^- + \kappa^+ \rho,$$

из которого выясняется, что κ есть подвижность избыточных зарядов.

4. Решение задач. Подчеркиваем, что наличие ρ в (7) носит принципиальный характер, ибо в этом случае удается учесть сам процесс зарядки.

В дальнейшем опустим индекс при σ_0 , подразумевая $\sigma_0 \rightarrow \sigma = \text{const}$. С учетом этого вместо уравнения (6) будем иметь уже дифференциальное уравнение

$$\sigma E + \kappa \varepsilon E' E = j = \text{const}. \quad (8)$$

Кстати, в этом уравнении в более сложных теоретических моделях σ может рассматриваться и как функция от E , например типа (5); здесь ограничимся случаем $\sigma = \text{const}$. Кроме того, заметим, что в нестационарной постановке уравнение типа (8) встречается и в других работах [7] при $j = 0$.

Уравнение (8) решено [8] и имеет вид

$$\frac{j}{\sigma} \ln \left| \frac{j - \sigma E}{j - \sigma E_0} \right| = - \frac{x - x_0}{\kappa \tau} - (E - E_0),$$

однако из этого равенства нельзя найти плотность зарядов ρ . Поэтому составим уравнение именно для ρ . Имея в виду случай произвольных полей, применим операцию div к уравнению

$$\vec{E} = \frac{\vec{j}}{\sigma + \kappa\rho} \Rightarrow \varepsilon\kappa\vec{j}\nabla\rho = -\rho(\sigma_0 + \kappa\rho)^2, \quad (9)$$

что полностью согласуется с формулами (4) и (7).

Для плоскопараллельного конденсатора получим уравнение

$$\rho' = -\frac{\rho(\sigma + \kappa\rho)^2}{\varepsilon\kappa j} \quad (10)$$

с неявным решением

$$\ln \frac{\rho(1 + \alpha\rho_0)}{\rho_0(1 + \alpha\rho)} + \frac{1}{1 + \alpha\rho} = \frac{1}{1 + \alpha\rho_0} - \frac{x - x_0}{\delta}, \quad (11)$$

где обозначено

$$\alpha \equiv \frac{\kappa}{\sigma}; \quad \delta \equiv \frac{\tau\kappa j}{\sigma}. \quad (12)$$

Рассмотрим два предельных случая исходя непосредственно из уравнения (10), так как анализ (11) оказывается сложнее.

Случай слабой наэлектризованности $\kappa\rho \ll \sigma$.

Из (10) получим

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{-\frac{x-x_0}{\delta}}. \quad (13)$$

Плотность зарядов экспоненциально падает от электрода ($x = x_0$) в глубь слоя по мере приближения к противоэлектроду. Кстати, этот случай показывает, что зарядка среды проявляется и при малой “заряженной” составляющей проводимости $\kappa\rho$.

Случай сильной наэлектризованности $\kappa\rho \gg \sigma$.

Из того же уравнения

$$\rho = \frac{\rho_0}{\sqrt{1 + 2\kappa\rho_0^2(x - x_0)/\varepsilon j}}. \quad (14)$$

Плотность также падает с ростом x .

Убывание заряда по мере удаления от электрода очевидно из уравнения (10), показывающее, что $\rho' < 0$. Если $\rho > 0$ (как предполагаем до сих пор), то более активными (подвижными и склонными к обменным реакциям) являются отрицательные носители, которые быстрее электронеутрализуются на положительном электроде. В противном случае ($\rho < 0$) меняются ролями электроды и носители зарядов.

Заметим, что автоматически выполняется условие возникновения электроконвекции [2] $\vec{E} \cdot \nabla\rho < 0$. Об эволюции ρ со временем см. работу [7].

5. Экспериментальная проверка полученных результатов. Распределение $\rho(x)$ можно определить и сопоставить с теоретическими зависимостями на образцах твердого диэлектрика различных длин. В соответствии с формулой (4) ($E = \text{const}$)

$$\rho_i = \frac{\varepsilon I_i}{S} \cdot \frac{\Delta\chi_i}{\Delta x_i}, \quad (15)$$

где $\chi \equiv \sigma^{-1}$ – удельное сопротивление,

$$\Delta\chi_i = \chi_{i+1} - \chi_i; \quad \Delta x_i = x_{i+1} - x_i \quad (16)$$

$i = 0, 1, 2, \dots$ – номер измерения (образца).

Из закона Ома

$$\chi = \frac{U \cdot S}{I \cdot x} \Rightarrow \chi_i = \frac{US}{I_i x_i} = \xi_i \cdot US; \quad \xi_i = (I_i x_i)^{-1}. \quad (17)$$

Из (15) и (17)

$$\rho_i = \varepsilon U I_i \cdot \frac{\Delta \xi_i}{\Delta x_i}, \quad (18)$$

где x_i – длина i -го слоя (образца).

Заметим, что при $\rho = 0$ было бы $Ix = \text{const}$. Несоблюдение этого равенства (закона Ома) и будет характеризовать величину заряда. Кроме того, методика не предусматривает введения зондов в межэлектродное пространство, чем выгодно отличается от общепринятых. Все сводится к измерению токов в зависимости от длин при данном напряжении U . Аналогично можно находить и другие распределения (φ , E).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
2. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
3. *Голосов В.В., Полянский В.А., Семенова И.П., Якубенко А.Е.* // ПММ. 1969. 33. № 2. С. 232.
4. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
5. *Апфельбаум М.С., Полянский В.А.* Об образовании объемного заряда в слабопроводящих средах // Магнитная гидродинамика. 1982. № 1.
6. *Zhakin A.I.* Elettrohydrodynamics. Kursk University Press. 1996. P. 133.
7. *Цырлин Л.А.* О нестационарных полях и токах с малой собственной проводимостью // Вопросы математической физики. Л., 1976.
8. *Гросу Ф.П.* Стационарное распределение электрического поля в одномерном ЭГД-течении заряженной диэлектрической жидкости // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 21–25.

Поступила 23.08.05

Summary

The assumption that a specific electric conductivity depends evidently on space charge density is substantiated. The equation of charge density, which was obtained by separating of charged component of the electric conductivity, is solved. The limiting cases are considered. It is shown that the distribution of electric conductivity ρ is unstable. The technique of the experimental investigation of the space charge density distribution in the plane-parallel layer of dielectric is given.

ВЛИЯНИЕ ВЛАГОПЕРЕНОСА НА ТЕПЛОПЕРЕНОС ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕОДНОРОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КАПИЛЛЯРНЫХ ТРУБКАХ

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

**Европейский университет финансов, информационных систем,
менеджмента и бизнеса,
ул. Киевская, 64Б, г. Ровно, 33028, Украина*

Из всех процессов переноса в капиллярно–пористых телах (КПТ) наиболее часто реализуются явления переноса влаги и тепла под действием ∇W и ∇T . При их совместном действии происходит взаимосвязанный массо- и теплоперенос. Значительное влияние на изменение всех теплофизических параметров КПТ, включая и $\lambda_{эф}$, оказывает W [1, 2]. Физически это объясняется тем, что при увлажнении КПТ из их пор удаляется воздух, плохо проводящий тепло. Он заменяется влагой, значительно лучше проводящей тепло. При изменении W различной пористости КПТ от абсолютно сухого состояния до полной влагоемкости величина $\lambda_{эф}$ изменяется в 5 и даже 10 раз.

Взаимодействие пористых материалов с влагой происходит преимущественно под влиянием постоянных и переменных электрических полей (ЭП) природного и промышленного происхождения [3]. Неоднородные электрические поля (НЭП) влияют на динамику массообмена в КПТ за счет силового воздействия как на отдельные дипольные молекулы воды в адсорбированном состоянии и в фазе пара, так и на ее конденсированные образования в капиллярах, а также на поверхностные и объемные заряды гидратированных ионов в жидкой фазе. Они воздействуют и на пористый скелет твердой фазы, вызывая его неоднородную поляризацию и электрострикцию [3–5]. Существуют и другие факторы, вызывающие ускоренное движение воды в КПТ. Поэтому теплоперенос во влажных КПТ, которые находятся в разнообразных ЭП, должен рассматриваться в неразрывной связи с влагопереносом. Следовательно, задача определения потока тепла при взаимосвязанном массо- и теплопереносе во влажных КПТ в условиях действия внешних ЭП имеет актуальное значение, поскольку научно-технический прогресс в различных областях техники и технологий неразрывно связан с использованием ЭП высоких E .

Влажные КПТ во внешнем НЭП – это поляризованные системы, в которых приложенные напряженности электрических полей релаксируются. Следовательно, такие системы являются релаксационно–поляризованными. Поэтому в доразрядных НЭП поток влаги в КПТ определяется соотношением [2]:

$$J = -a_m \rho_0 \nabla W - a_m^T \rho_0 \nabla T - a_m^3 \pi_3 \nabla E, \quad (1)$$

где первый член обозначает величину диффузии влаги, второй – термодиффузию влаги, третий соответствует переносу влаги под действием НЭП. Последний вид переноса является электродиффузией влаги. Он отличается от электроосмотического массопереноса и его существование подтверждено в работах [3, 4]. Эти исследования проведены в изотермических условиях или близких к ним.

Для отдельного цилиндрического капилляра как простейшей модели КПТ по аналогии с (1) можно записать

$$j = -\Phi_w \nabla w - \Phi_T \nabla T - \Phi_3 \nabla E, \quad (2)$$

где Φ_w , Φ_T , Φ_3 – сложные функции текущего радиуса капилляра, вязкости жидкости, влагосодержания, температуры, а также напряженности ЭП. Представить их в явном виде без знания механизмов потоков, существующих в капилляре, при этих условиях невозможно.

Во влажном КПТ вместе с переносом энергии по твердой фазе в виде тепла происходит перенос внутренней энергии за счет влагопереноса, на который влияет НЭП [2–5]. Поля высоких E вызывают в дисперсных системах ряд эффектов, представляющих практический и теоретический интерес. В частности, наблюдаются потоки жидких полярных диэлектриков в ЭП с напряженностью 10^5 – 10^7 В/м. Их существование обусловлено возникновением объемных и поверхностных сил вследствие неоднородной поляризации фаз, объемного заряда в приэлектродных областях жидкости, наличием границы раздела фаз, где реализуются скачок диэлектрической проницаемости, а также двойной электрический слой или нескомпенсированный заряд. Эти явления следует учитывать при интерпретации электрофизических процессов в дисперсных системах. Они, как правило, представляют собой гетерогенные и многокомпонентные системы. В присутствии ряда неоднородных силовых полей, вызывающих совокупность прямых, перекрестных и компенсирующих потоков, выделить роль воздействия НЭП сложно. Необходимо ввести ряд упрощений, фактически сводящих данную многофазную и многокомпонентную систему к модельной. К тому же при наличии разрядных полей капиллярные процессы существенно неравновесные. Следующее рассмотрение ориентировано на выяснение возможной роли в них электрогидродинамических эффектов, и поэтому воспользуемся упрощенной квазиравновесной моделью в виде цилиндрического макрокапилляра, впитывающего воду.

Цель данной работы – изучение влияния электро- и термогидродинамических процессов на теплоперенос в простейшей модели элемента порового пространства в виде цилиндрического макрокапилляра [5] с градиентом температуры по его длине, расположенного между электродами игла–плоскость, в котором происходит перенос тепла при движении жидкости, например при впитывании нагретой воды в условиях воздействия доразрядных и разрядных ЭП.

Известно, что средняя линейная скорость переноса прямо пропорциональна квадрату радиуса капилляра и обратно пропорциональна длине столбика жидкости в капилляре [1]. В микрокапиллярах ($1 \cdot 10^{-7} > r_0 > 1 \cdot 10^{-9}$ м) скорость движения жидкости на несколько порядков меньше, чем в макрокапиллярах. Однако при положении под углом к горизонту перемещение воды в макрокапиллярах лимитируется противодействием силы тяжести. Такие макрокапилляры являются капиллярными трубками, или широкими капиллярами.

Возможный механизм влияния НЭП на высоту поднятия воды в широких макрокапиллярах (статика процесса впитывания), когда необходимо учитывать влияние силы тяжести, то есть выполняется условие $2\sigma\cos\theta/r_k \leq \rho_b g h$, рассмотрен в [6]. До этого влияние НЭП на капиллярное движение жидкости рассматривалось для сравнительно узких капилляров, от нескольких до десятков микрон, где влиянием гравитационного потенциала можно пренебречь по сравнению с капиллярным потенциалом [7]. Такие макрокапилляры считают тонкими. Согласно [6], объемные и поверхностные электрические силы способны изменить высоту подъема жидкости в капиллярной трубке. Эти же силы будут влиять и на кинетику перемещения жидкости в широком капилляре, изменяя скорость ее движения.

В [2] поток тепла во влажном КПТ определяется соотношением

$$J_T = -\lambda_{тс} \nabla T + \sum_i I_i j_i. \quad (3)$$

Для отдельного капилляра уравнение (3) при впитывании воды переписывается в виде

$$J_T = -\lambda_T \nabla T + I_j j_b. \quad (4)$$

Поток воды в капилляре с текущим радиусом r определяется формулой

$$j_b = \rho_b v(r). \quad (5)$$

В [8] на основе неравновесной термодинамики проведен вывод уравнений для потоков массы и заряда в цилиндрическом микрокапилляре, стенки которого оказывают влияние на термодинамические свойства основной массы жидкой фазы. Но они пригодны лишь для микрокапилляров, где физические параметры капиллярной жидкости, в особенности в пределах двойного электрического слоя, заметно отличаются от свойств объемной жидкости, с которой с двух концов контактирует рассматриваемая капиллярная система. К тому же вклад электроосмотического массопереноса в общий поток жидкости в макрокапилляре при обычных потенциалах ЭП крайне мал. Усредненный поток массы по сечению капилляра можно найти из выражения

$$\bar{j}_b = \rho_b \bar{v}. \quad (6)$$

Для вычисления \bar{v} , а затем и \bar{j}_b в широком макрокапилляре целесообразно использовать решение дифференциального уравнения А.П. Порхаева [9]:

$$\frac{d^2l}{dt^2} + \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dt} \right)^2 + \frac{8\eta}{r_k^2 \rho_b} \frac{dl}{dt} - \frac{2\sigma \cos \theta}{r_k \rho_b l} + g \sin \alpha = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) получено для случая, когда один конец капилляра погружен в жидкость, и предположительно, что вдали от мениска имеет место параболический закон распределения скоростей. В обычных условиях опытов (квазистационарный режим впитывания) первым и вторым членами уравнения (7) можно пренебречь. Тогда это уравнение можно написать так [1]:

$$\bar{v} = \frac{dl}{dt} = \frac{r_k^2 \rho_b}{8\eta} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{r_k \rho_b l} - g \sin \alpha \right). \quad (8)$$

Из (8) следует, что \bar{v} зависит от угла α . Даже небольшое его увеличение способно существенно изменить скорость движения жидкости в широком капилляре за счет возрастания составляющей гравитационного ускорения $g \sin \alpha$ [10].

С целью более детального изучения влияния массопереноса на теплоперенос в НЭП отвлечемся от воздействия гравитационного поля на массо- и теплоперенос. Если широкий капилляр расположен горизонтально, то есть $g \sin \alpha = 0$, получим

$$\bar{v} = \frac{dl}{dt} = \frac{r_k^2 \rho_b}{8\eta} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{r_k \rho_b l} \right). \quad (9)$$

После начального периода релаксации скорость впитывания стремительно падает и становится незначительно отличной от нуля для длинных капилляров. Поскольку выражение в скобках (9) имеет физический смысл ускорения, то увеличить \bar{v} можно за счет ускорений, приобретаемых незаряженной и заряженной жидкостями в доразрядных и разрядных НЭП. Тогда (9) принимает вид

$$\bar{v} = \frac{r_k^2 \rho_b}{8\eta} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{r_k \rho_b} \cdot \frac{1}{l} + \frac{f}{\rho_b} \right), \quad (10)$$

где

$$f = \sigma_p^e \nabla E \cos \psi - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \nabla \varepsilon + 0,5 \varepsilon_0 \nabla [E^2 (\partial \varepsilon / \partial \rho_b)_{T, \rho_b}] + \rho_e E + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon z}{\Phi_0 h_e} \int \left(\frac{l}{\gamma} \right)^2 \left(\frac{ldr}{\gamma} \right) -$$

$$- \frac{\Delta p}{\delta} + \frac{\sigma_e^2}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 h_s} + \frac{q^2 \cos^4 \theta}{16 \pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 r_k^4 h_s} +$$

$$+ \frac{0,5 \varepsilon_0 \varepsilon_1}{\delta^3} \cdot \frac{U^2}{\left(r_k - \chi - \frac{\chi}{a} \right) \ln \left(r_k / \left(r_k - \chi - \frac{\chi}{a} \right) \right)^2} - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\rho_b} \nabla T -$$

$$(11)$$

плотность пондеромоторных сил НЭП, действующих на объемную жидкость и переходной слой, включая мениск [2–7, 11–14].

Первый член в (11) определяет силу втягивания столбика воды как макродиполя в область максимальной напряженности поля. Второе слагаемое представляет силу, действующую на единицу объема незаряженной жидкости в изотермических условиях при взаимодействии НЭП с поляризованными зарядами. За счет изменения ε на границе раздела фаз жидкость–паровоздушная среда изменяется и величина E , что обуславливает втягивание диэлектрической жидкости в зону большей напряженности поля, то есть в область меньших значений ε (газ). На границе жидкость–паровоздушная среда механические силы ЭП действуют в направлении, противоположном силам поверхностного натяжения жидкости, что при определенных условиях приводит к разрушению границы раздела, дроблению жидкости и перестройке структуры течения как жидкости, так и пара в капилляре. Направление этих сил совпадает с направлением действия лапласового давления.

Третий член отражает ситуацию, когда в жидкости действуют факторы, вызывающие изменение плотности вдоль столбика жидкости. Это неоднородное распределение абсорбированных или растворенных компонентов, механических примесей, пузырьков воздуха или капель других жидкостей. Здесь учитывается изменение плотности жидкости вблизи ее поверхности при изменении E , поскольку под воздействием мениска она находится в растянутом состоянии. Как следствие, возникает дополнительная движущая объемная сила, которую часто называют стрикционной. В жидких и твердых диэлектриках стрикционные силы и натяжения – величины одного порядка с максвелловыми

силами и натяжениями (ибо $\rho_v(\partial\epsilon/\partial\rho_v)_T$ одного порядка с ϵ). Если тело окружено вакуумом, то стрикционные силы и натяжения влияют только на распределение сил по объему тела, но не влияют ни на величину равнодействующей всех сил, ни на их момент. Когда тело погружено в диэлектрик, то стрикционные силы влияют на равнодействующую. Если жидкость не находится в равновесии, то неучет электрострикции приведет к значительной ошибке [11]. Система натяжений в ЭП сводится к тяге $0,5(\epsilon + (\partial\epsilon/\partial\rho_v)_T \rho_v)E^2$ в область большей плотности энергии поля.

Для заряженной жидкости объемная пондеромоторная сила поля определяется четвертым слагаемым. Вода, даже бидистиллированная, является электролитом. При включении ЭП происходит электролитическая поляризация, то есть катионы преобладают над анионами возле катода, и наоборот. Это происходит за счет электропроводности. Если жидкость контактирует только с положительным электродом, то она приобретает объемный положительный заряд вследствие нейтрализации анионов.

В [15] показано, что в водном электролите, помещенном между двумя электродами, при прохождении постоянного электрического тока возникает отклонение от электронейтральности и, как следствие, происходит специфическое неоднородное распределение γ и E . Причинами токовой неустойчивости являются разные неоднородности (газовые пузырьки, пылинки, абсорбированные компоненты), различие скоростей компонентов, изменение температуры. Попутно в жидкости возникают объемные заряд и сила, определяемая пятым слагаемым.

Шестое слагаемое в (11) определяет изменение ускорения жидкости за счет давления на поверхность мениска ветра коронного разряда (КР) или низкотемпературной плазмы искрового разряда (ИР) в паровоздушной среде при расстоянии $\delta = h_e - l$ между мениском и коронирующим электродом. Знак минус указывает на то, что плазма разрядов обоих видов уменьшает скорость движения жидкости в капилляре, хотя одновременно их сильные поля за счет предыдущих составляющих (11) существенно ускоряют движение жидкости.

Седьмое слагаемое отражает тот факт, что при насыщении поверхностного слоя, включая мениск, ионами одного знака, например при КР, они, взаимно отталкиваясь, оказывают давление в направлении устья капилляра. Оно противоположно силам межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое жидкости и поэтому стремится разорвать ее столбик. Это аналогично тому, когда сильно вытянутая заряженная проводящая капля испытывает деформацию вплоть до разрыва на две или более частей (капелек), находясь в сильном внешнем ЭП [16]. Разрыв столбика капиллярной жидкости в тонком кварцевом капилляре под действием сильного ЭП наблюдался в [17].

Восьмой член свидетельствует о том, что если растущий столбик жидкости в канале диэлектрической капиллярной трубки уподобить струе, то под воздействием сильного ЭП, направленного вдоль ее при определенном критическом значении $E_{кр}$, происходит изменение условий разрушения на капли. В [18] струя жидкости между двумя горизонтальными плоскими электродами (первичное ЭП – однородно) рассматривалась как проводящий выступ с зарядом $q_{кр}$ в форме половины вытянутого эллипсоида вращения, соединенного с одним из электродов. Размер большой полуоси эллипсоида – l ; малая полуось в рассматриваемом случае равна r_k . Расстояние между электродами велико по сравнению с размерами проводящего выступа l , то есть $h_e \gg l$, что, в принципе, соответствует предлагаемой модели исследования. Напряженность ЭП, при которой происходит разрушение струи в [18], представлена в виде

$$E_{кр} \geq \frac{2q_{кр}}{l^2} \left(\ln \frac{2l}{r_k} - 1 \right). \quad (12)$$

Критический заряд $q_{кр} = (16 \pi \sigma r_k^3)^{0,5}$ сосредоточен на вершине струи перед ее распадом.

В газовом разряде жидкость и внутренняя поверхность широкого капилляра насыщаются ионами знака коронирующего электрода. Поэтому они являют собой одноименно заряженные тела. Адсорбированные на диэлектрической поверхности канала, а также имплантированные в приповерхностные слои ионы создают в капилляре ЭП напряженность, а следовательно, и ∇E которого могут на порядок и больше превосходить параметры первичного поля [19]. Это аналогично явлению высоковольтной поляризации влажной дисперсной системы. Взаимодействие между одноименно заряженными твердой стенкой капилляра и жидкостью вызывает механические силы сжатия, направленные к оси цилиндра [20]. Это приводит к выдавливанию воды из капиллярной трубки, что также изменяет скорость течения жидкости. При чем последняя стремится оторваться от стенки, что эквивалентно уменьшению толщины граничного слоя и его повышенной вязкости по сравнению с объемной жидкостью. Она проскальзывает по поверхности, как и в случае гидрофобных поверхностей, по-

сколькx силы отталкивания направлены противоположно силам притяжения между молекулами воды и адсорбционными центрами твердой фазы. Объемная механическая сила сжатия в (11) представлена предпоследним слагаемым.

Изменение в T полярных жидкостях очень влияет на ϵ , что существенно изменяет величину второго члена. На величину пондеромоторной силы влияет и последний член, отражающий тот факт, что даже в однородной по составу среде, но с ∇T вдоль нее возникает электротермогидродинамическая сила, направленная противоположно градиенту температуры [14]. Следовательно, она будет ускорять движение жидкости к холодному концу капилляра.

С изменением T изменяются величины ρ_v , σ , η и $\cos\theta$. В [21] рассмотрено влияние T на процесс течения электролита в тонких цилиндрических капиллярах при наличии диффузного электрического слоя, обусловленного специфической адсорбцией ионов на твердой поверхности и вызывающего торможение пристенных слоев при течении жидкости (электровязкость). Течение рассчитано для лиофобных поверхностей с целью выявления аномальности, связанной только с эффектом электровязкости. Влияние дополнительного насыщения ионами диффузного слоя и твердой поверхности не учитывалось.

Насыщение воды ионами одного знака, так же как и температура, разрушает первичную структуру объемной жидкости и граничного слоя за счет гидратации ионов, что изменяет ее вязкость [21, 22], а также подавляет двойной электрический слой. Возможен вариант, когда плоскость скольжения сливается с поверхностью твердой фазы. Это указывает на уменьшение толщины как граничного слоя, так и двойного электрического слоя. Следовательно, уменьшается тормозящее действие обоих слоев на движение объемной жидкости с увеличением как концентрации ионов, так и ее T . При этом на внутренней поверхности капилляра межфазная адгезия уменьшается, а следовательно, уменьшится межфазное поверхностное натяжение; изменится и краевой угол смачивания [23].

Следовательно, зарядение жидкости и твердой фазы ионами одного знака приводит к уменьшению и структурной вязкости, и электровязкости граничных слоев жидкости. Это ведет к изменению режима течения жидкости в капилляре. Так как граничные слои лежат в пределах двойного электрического слоя, их наличие или отсутствие в капиллярах и дисперсных системах должно сказываться не только на гидродинамике течения, но и на электрокинетике. По мнению авторов [23], фактор влияния зарядов поверхности и жидкости необходимо учитывать при всех исследованиях граничных взаимодействий в системе диэлектрик–жидкая среда.

Несмотря на кажущуюся простоту явления капиллярного впитывания, многие экспериментальные результаты пока не удается объяснить в рамках единой теории, учитывающей как гидродинамические, так и физико-химические эффекты. Действительно, при изучении поведения краевых углов и формы менисков нужно учитывать влияние таких факторов, как их существенные зависимости от скорости движения мениска [24]. Заметное влияние оказывает также состояние поверхности капилляра: толщина адсорбционной пленки, шероховатость, гетерогенность поверхности, химический состав поверхностей раздела и изменение его в процессе контакта фаз, а также воздействия на них доразрядных и разрядных ЭП и многих других факторов, в частности наиболее мощного из них – T .

В [1, 2, 21] указывается, что одним из основных факторов, позволяющих оказывать значительное воздействие на интенсивность влагопереноса в КПП, является его температура, причем скорость процесса пропорциональна T^m . Значение m зависит от вида КПП, его структуры и влагосодержания и колеблется в диапазоне 6–20. При этом с ростом температуры от 293 до 373 К поверхностное натяжение воды почти линейно уменьшается, а краевой угол смачивания для системы вода–кварц слабо зависит от температуры [25]. Однако, как отмечается в [26], в этих опытах измерения наступающего краевого угла по поднятию мениска в щели и отступающего по его опусканию велись на поверхности кварца, уже смоченной водой, так как углы находились как средние из ряда повторных измерений. Это означало, что углы определялись не в равновесии с α -пленкой, образованной в результате адсорбции пара перед наступающим мениском, а при контакте мениска с остатками более толстой метастабильной β -пленки, образующейся за отступающим мениском. В [27] показано, что краевые углы воды на стекле, измеренные методом сидячей капли, существенным образом зависят от T . Так, при повышении T от 293 до 353 К краевые углы линейно возрастали от 20 до 40°. При этом положительный прирост краевого угла с T был тем выше, чем больше гидрофильная поверхность стекла. Такой эффект можно связать с большей температурной чувствительностью толстых α -пленок. Это обусловлено тем, что тепловое разрушение особой структуры воды α -пленок затрагивает прежде всего наиболее отдаленные от поверхности слои, где силы структурного дальнего действия ослаблены. Доказательства сильной температурной чувствительности краевых углов, образуемых объемной во-

дой с тонкими равновесными α -пленками в тонких кварцевых капиллярах, получены в [28]. При повышении температуры 293 до 343 К наступающие на α -пленку углы возрастали от $(10-15)^\circ$ до $(55-60)^\circ$. Этот рост объясняется падением толщины α -пленок до монослоя при указанном повышении температуры, что подтверждается независимыми эллипсометрическими измерениями [26].

В [29, 30] получены формулы, описывающие зависимость σ как от величины, так и от направления доразрядных ЭП; уже в таких сравнительно слабых полях изменяются условия равновесия фаз. При изменении в ЭП межфазных поверхностных натяжений будет изменяться и $\cos\theta$, но характер этой зависимости пока неизвестен. Видимо, можно предполагать, что эти изменения приобретают характер катастроф при воздействии разрядных ЭП, когда реализуются сильнонеравновесные процессы и гетерогенная система оказывается в крайне неравновесном состоянии [6]. Дальнейшее протекание процессов носит бифуркационный характер. Но, как показывает практика таких экспериментов, нестационарные процессы вскрывают новые, ранее неизвестные явления и выявляют особые стороны стационарного массопереноса.

Действительно, в случае течения жидкости в капилляре достаточно малого радиуса, согласно [31], инерционными членами в уравнении Навье–Стокса можно пренебречь. Однако для случая нестационарных процессов подобное допущение будет справедливо лишь при выполнении условий [32]: $r_k \ll h_t$, $\nu < 10^5-10^6 \text{ c}^{-1}$. При этом

$$h_t = 2 \left(\frac{\pi \eta \lambda}{\rho c} \right)^{-0.5}. \quad (13)$$

Это обусловлено тем, что при действии сил любой природы, в том числе магнитогидродинамических и электрогидродинамических, на водные растворы электролитов необходимо учитывать, что текучесть жидкости может проявляться при воздействии сил или давлений в течение времени не менее $10^{-5}-10^{-6} \text{ c}$, а при действии гармонических сил – при частотах 10^5-10^6 c^{-1} . Как правило, $r_k \gg h_t$, а частота колебаний объемных зарядов при КР или ИР ниже указанных значений. Нужно также учесть физико-химические процессы, которые сопровождают движение жидкости в капилляре, как, например, электрокинетические эффекты, а также изменение химических и физических свойств воды и твердой фазы в разрядных полях [6]. В результате выравнивается профиль скоростей, и ламинарное течение в капиллярной трубке может перейти в турбулентное, что увеличивает теплообмен между жидкой и твердой фазами.

Силовое воздействие, в том числе ЭП, на поверхность жидкости и струи приводит к их неустойчивости [33, 34], обусловленной возникновением на той или иной поверхности капиллярных волн. Эти колебания приводят к деформации поверхности струи, в том числе мениска жидкости, что вызывает колебания столбика, а при определенной частоте ведут к значительному росту амплитуды колебаний. Последнее вызывает распад конца струи на капли и другие образования. Этому способствуют также звуковые явления, которые сопровождают КР или ИР. Звук, особенно ультразвук, существенно влияет на динамику и кинетику капиллярных явлений [6, 33, 34]. Аэродинамическое воздействие электрического ветра (ЭВ) на мениск, кроме уменьшения скорости его движения, способствует колебаниям столбика и его дроблению на капли [6, 17, 18].

НЭП также воздействует на парогазовую фазу над мениском. Это вызывает объемные силы, создающие дополнительный поток паровоздушной среды в область больших значений E [3]:

$$j_{\text{пр}} = \frac{Dp_0 C \nabla E}{kT} + \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_{\text{пр}} - 1) \nabla E^2}{kT} \cdot \frac{\rho_{\text{пр}} r_k^2}{8\eta_{\text{пр}}} + \rho_{\text{ги}} E + \rho_{\text{пр}} \overline{V_{\text{ЭВ}}}. \quad (14)$$

В (14) первый член представляет собой электродиффузионный поток дипольных молекул и атомов парогазовой среды, второй – электроконвективный, третий – поток газовых ионов под действием ЭП, четвертый – отраженный поток ЭВ вдоль стенок трубки. Основной поток ЭВ внедряется в капиллярную трубку вдоль центральной силовой линии ЭП, продавливая мениск в центральной части и увеличивая его кривизну [6]. Средняя скорость ЭВ для системы электродов игла–плоскость пропорциональна напряжению и квадратному корню из тока КР [35]. Поток (14) создает отсасывающий эффект, содействуя дополнительному увеличению скорости движения воды к устью трубки.

При неравномерном нагревании КПТ, содержащего влагу, движение жидкости происходит по направлению потока тепла. Это движение вызывается изменением капиллярного потенциала с T , ибо σ увеличивается с уменьшением T . При этом перепад капиллярного потенциала прямо пропорционален перепаду T , а скорость движения жидкости равна [1, 2]:

$$\overline{v}_{\text{mk}} = -\frac{r_k \cos \theta}{8\eta} \frac{d\sigma}{dT} \nabla T, \quad (15)$$

то есть прямо пропорциональна ∇T и r_k . Поэтому уравнение (10) для капиллярной трубки можно представить в виде

$$\overline{v} = \frac{r_k^2 \rho_B}{8\eta_B} \left(\frac{2\sigma \cos \theta}{r_k \rho_B} \cdot \frac{1}{l} + \frac{f}{\rho_B} \right) + \overline{v}_{\text{mk}}. \quad (16)$$

Отсюда следует, что возрастание T и ∇T , E и ∇E ЭП, а также внедрение ионов [36] существенно изменяют физические свойства жидкости и твердой фазы, впрочем, как и парогазовой фазы, поскольку в разрядном поле она становится ионизированной со значительным содержанием озона, который является сильным окислителем. Это в значительной мере влияет на большинство параметров (16). Следовательно, не только ∇T , но и увеличение T должно сказываться на скорости перемещения воды в капиллярной трубке.

Таким образом, совместное действие доразрядных, и особенно разрядных НЭП, T и ∇T , несомненно, должно влиять на характер поведения зависимости $\overline{v}(l)$, то есть на впитываемый поток жидкости в макрокапилляр и конвективный перенос в нем тепла.

Калибровка и условия подготовки капилляров к опытам, как и проведение самих опытов, практически не отличались от [37]. Для придания трубке по всей длине необходимой постоянной T (выше комнатной) до начала опыта ее помещали в цилиндрическую печь (трубку с внутренним диаметром 10 мм с кварцевого стекла) с равномерной намоткой из нихромовой проволоки. Для создания по длине капиллярной трубки равномерного ∇T использовалась аналогичная печь с плотностью намотки, определенным образом спадающей в направлении к устью капилляра. При этом более нагретый конец приобретал T впитываемой жидкости, а противоположный имел комнатную или заданную температуру. В ходе опытов T контролировали тонкими медь-константовыми термодарами, равномерно расположенными по длине капиллярной трубки на внешней поверхности.

На рис. 1 представлены зависимости величины потока жидкости от длины столбика воды в капиллярной трубке при разных постоянных напряжениях на электродах и фиксированных температурах трубки и жидкости. Расположение графиков показывает, что НЭП существенно увеличивает поток жидкости при обеих температурах, за исключением впитывания при очень большой скорости (первый период нестационарного впитывания – период релаксации ко второй стадии, квазистационарному этапу процесса). К тому же в начале капиллярной трубки E , E^2 и ∇E^2 имеют небольшие значения. С увеличением длины столбика происходит нарастание этих величин, а следовательно, и величины электрогидродинамического потока.

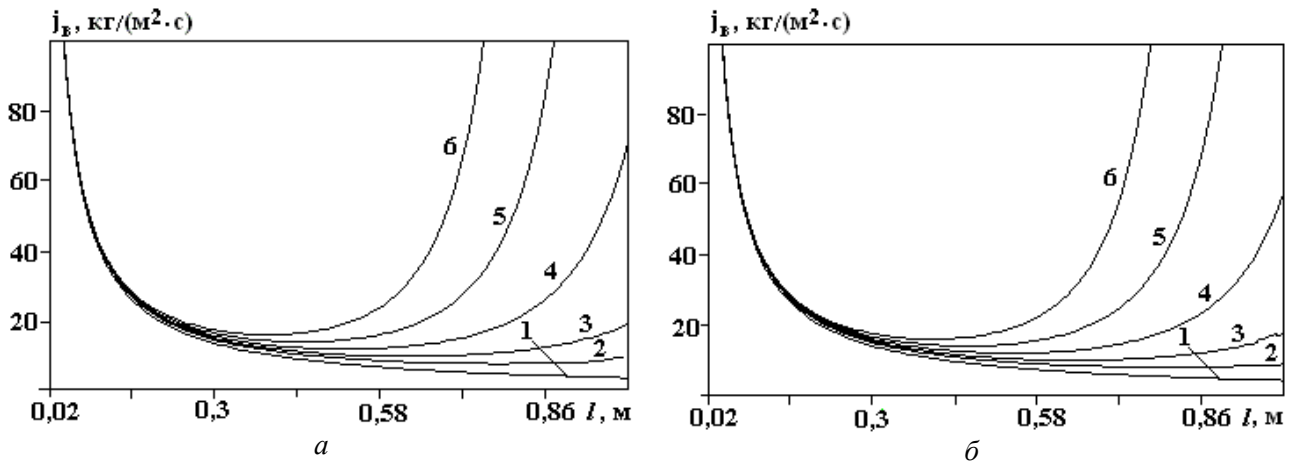


Рис. 1. Зависимость плотности потока воды j_B от длины столбика l в кварцевой капиллярной трубке радиусом $0,35 \cdot 10^{-3}$ м при 293 К (а) и 353 К (б) в неоднородном электрическом поле при разности потенциалов на электродах, кВ: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 35; 6 – 40

С увеличением T влияние поля на величину потока снижается за счет причин, указанных выше, а также вследствие уменьшения различных видов поляризации фаз, интенсификации хаотического движения как отдельных молекул воды, так и их ассоциатов, а также гидратированных ионов. Это уменьшает величину объемных и поверхностных пондеромоторных сил в выражении (11), а значит, и

направленное движение макрообъемов воды, а точнее, водного электролита. Поэтому средняя скорость движения жидкости под влиянием НЭП, определяемая уравнением (10), с ростом T уменьшается, а с ней уменьшается и величина плотности потока. Относительно небольшое уменьшение потока жидкости обусловлено тем, что в выражении (11) с ростом T величины ϵ и $\nabla\epsilon$ уменьшаются, но зато происходит увеличение значений E , E^2 и ∇E^2 в жидкости. В зависимости от соотношения этих изменений влияние ЭП с ростом T должно изменяться, но слабо. Без наложения ЭП величина потока (6) при 353 К изменяется незначительно. Хотя, согласно соотношению Френкеля–Эйринга, происходит экспоненциальное уменьшение вязкости в знаменателе (9), но, видимо, оно компенсируется линейно уменьшающимися величинами σ и ρ , а также $\cos\theta$.

Интенсификация впитывания в НЭП особенно значительна на заключительной, третьей стадии, когда естественный процесс впитывания протекает очень медленно, поскольку градиент капиллярного давления в уравнении Пуазейля стремится к нулю. При этом относительная величина потока под воздействием НЭП возрастает на несколько порядков.

Как видно из рис. 1, для третьего периода кривые $j_b(l)$ в НЭП устремляются вверх. Это происходит тем стремительно и раньше, чем более высокое напряжение приложено к электродам. Следовательно, при подходе воды к игольчатому электроду кривые потоков впитывания $j_b(l)$ загибаются вверх на тем меньшей длине капиллярной трубки, чем более высокий потенциал имеет этот электрод. Это обусловлено непостоянством силы f , которая стремительно нарастает по мере приближения жидкости к острию игольчатого электрода, поскольку быстро возрастают все члены в (11) за счет роста действующих величин E , ∇E , ∇E^2 , ρ_e , γ , ι при уменьшении δ . Возрастание этих величин приводит также к изменению значения $\nabla\epsilon$, то есть к усилению роли в массопереносе второго члена в (11).

Увеличение скорости впитывания под действием поля тем сильнее, чем больше l , то есть чем ближе мениск жидкости подходит к электроду – игле. На близких расстояниях от игольчатого электрода величины E , E^2 и ∇E^2 возрастают настолько, что возникают сначала КР, а затем и ИР между острием и приближающимся мениском жидкости. Этому сопутствует появление налагающихся на предыдущие новых конкурирующих специфических эффектов, обусловленных действием на поверхность мениска давления КВ и плазмы ИР [6]. В этих условиях электрогидродинамическое взаимодействие между приближающимся столбиком водного электролита и игольчатым электродом следует рассматривать в системе электродов острие–криволинейная поверхность жидкого электролита, когда по сравнению с первоначальной системой электродов игла–плоскость значительно резче нарастают вышеуказанные электрические параметры. Здесь употреблен термин “криволинейная поверхность” (вместо сферической поверхности), поскольку благодаря внешним силовым воздействиям форма мениска испытывает деформации, а столбик жидкости при своем продвижении осуществляет нерегулярные пульсации с нарастающими к устью амплитудами и частотами [37, 38].

Величину такого значительного взаимодействия можно подтвердить тем, что даже в широких сосудах с плоской горизонтальной поверхностью водного электролита и металлическим электродом над ним, несмотря на противодействие молекулярных сил и силы тяжести, с ростом напряжения происходит сначала прогиб, а затем подъем конусообразного столбика жидкости в вертикальном направлении [39, 40]. Следовательно, на близких расстояниях от игольчатого электрода развиваются настолько большие пондеромоторные силы, что жидкость в горизонтальной капиллярной трубке набирает значительное ускорение и с приобретенной скоростью выбрасывается из ее устья.

Таким образом, НЭП могут существенно влиять на массоперенос в пористой среде при неполном насыщении жидкостью. Полученные результаты можно использовать при разработке методики и режимов увлажнения, осушивания, капиллярного вытеснения жидкостей и растворов с пористого материала, экстракции веществ из полидисперсных пористых систем. В [41] указывается на практическое использование электроосмотического массопереноса для ускорения как сушки, так и пропитки жидкими диэлектриками микропористой электрической изоляции.

Неоднородность T по длине впитываемого столбика жидкости за счет теплообмена со стенками капилляра приводит, согласно уравнениям (2) и (16), к возрастанию скорости впитывания, а следовательно, и к увеличению плотности потока воды. Из рис. 2 видно, что поток увеличивается при возрастании ∇T . Это увеличение не столь значительно вследствие малости наложенных ∇T . Но замечательно то, что в соответствии с последним членом в выражении (11) возрастает величина потока жидкости в НЭП, и тем больше, чем больше величины ∇T и U . Наличие ∇T вдоль канала капилляра, согласно (4), стимулирует перенос тепла не только за счет кондуктивного переноса по твердой фазе, но и вследствие конвективной составляющей впитываемого потока жидкости. Теплопроводностью жидкой фазы пренебрегаем, поскольку коэффициент теплопроводности воды, хотя и возрастает с

температурой от 0,585 Вт/(м·К) при 293 К до 0,660 Вт/(м·К) при 353 К, но все же остается почти в два раза меньшим в сравнении с коэффициентом теплопроводности плавленого кварца.

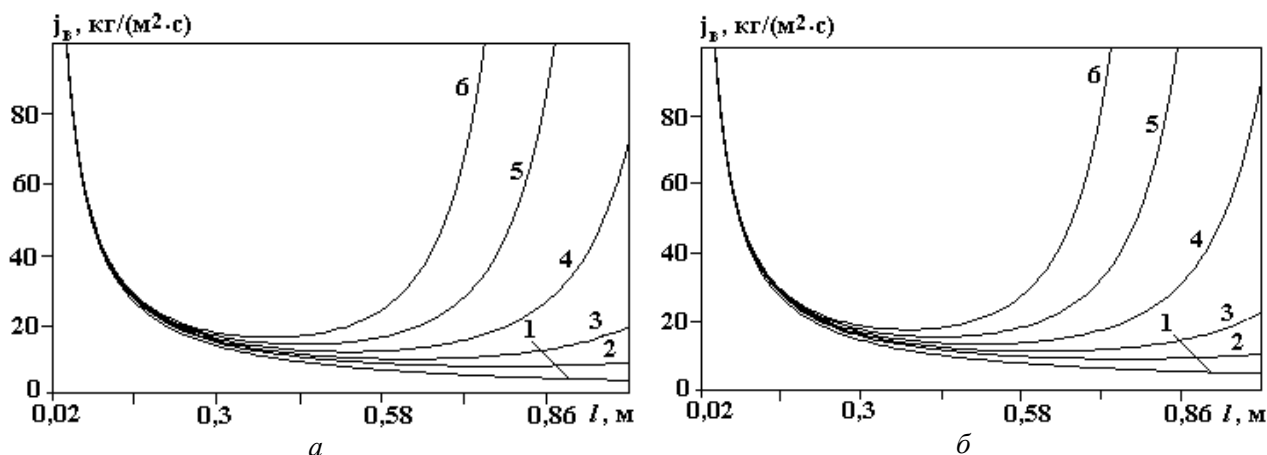


Рис. 2. Зависимость плотности потока воды j_w от длины столбика l в кварцевой капиллярной трубке радиусом $0,35 \cdot 10^{-3}$ м при впитывании воды с $T = 353$ К и градиентах температуры ∇T 30 (а) и 60 К/м (б) вдоль трубки в неоднородном электрическом поле при разности потенциалов на электродах, кВ: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 35; 6 – 40

Для оценки вклада обоих видов переноса тепла при движении жидкости в широком горизонтальном капилляре производились расчеты зависимости отношения $J_T / \lambda_T \nabla T$ от длины столбика жидкости, впитываемой в капилляр. Это дает возможность сравнить тепловой поток, обусловленный истинной теплопроводностью в твердом теле из плавленого кварца и переносом тепла за счет влагопереноса в цилиндрическом капилляре без поля и при воздействии НЭП. Величины J_w и λ_T заимствованы из справочной литературы.

Как видно из рис. 3 на начальной высокоскоростной стадии впитывания тепловой поток, переносимый движущейся жидкостью, на много порядков превышает теплоток в твердой фазе. Это обусловлено тем, что градиент лапласового давления очень большой. Он вызывает при входе в широкий капилляр интенсивный поток горячей воды, а с ним и конвективный перенос большого количества тепла. На этой стадии впитывания влияние НЭП не проявляется, поскольку ускорение, приобретенное столбиком жидкости очень малой длины за счет возникшего лапласового давления, намного больше ускорения, сообщаемого еще слабыми пондеромоторными силами НЭП. С увеличением длины столбика стремительно уменьшается градиент лапласового давления и все в большей мере проявляется интенсифицирующее влияние последних членов в (11) и (16).

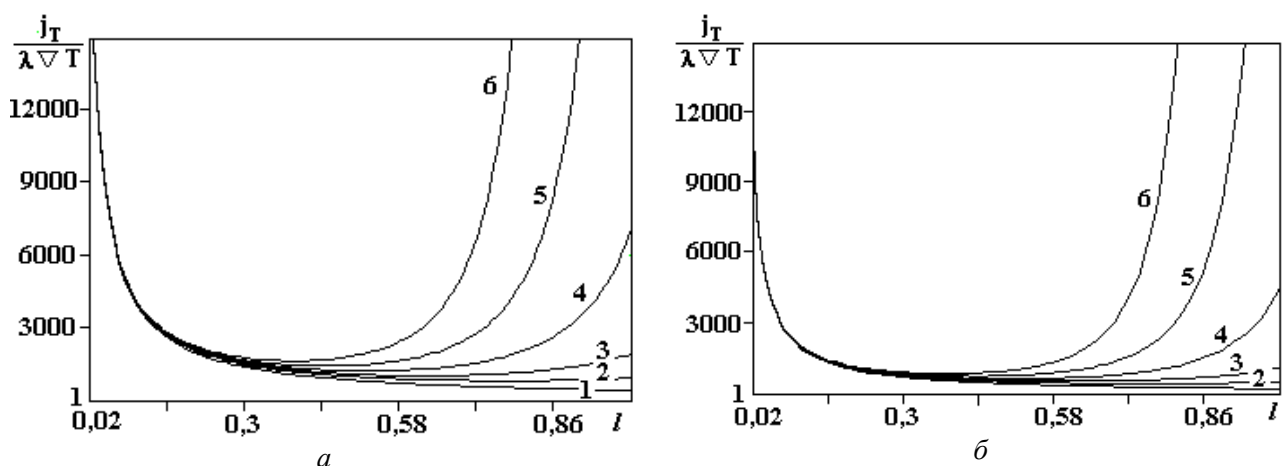


Рис. 3. Зависимость отношения плотности конвективного потока тепла j_T , к кондуктивному потоку $\lambda \nabla T$ в кварце от длины столбика l при впитывании воды, температура которой равна 353 К, в неравномерно нагретую кварцевую капиллярную трубку радиусом $0,35 \cdot 10^{-3}$ м при градиентах температуры ∇T 30 (а) и 60 К/м (б) в неоднородном электрическом поле при разности потенциалов на электродах, кВ: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 35; 6 – 40 кВ

С повышением напряжения на электродах, при фиксированном ∇T , перенос тепла потоком жидкости возрастает, поскольку увеличивается скорость ее движения. Чем больше напряжение, тем при меньшей длине столбика начинается отход кривой зависимости $J_T/\lambda_T \nabla T(l)$ в НЭП от аналогичной кривой без поля. Наибольшее возрастание электроконвективного потока тепла под воздействием НЭП наблюдается на заключительном этапе впитывания, когда тепловой поток достигает и даже превышает начальную величину. С увеличением ∇T влияние поля при том же напряжении на электродах и при той же T жидкости несколько уменьшается. Это, видимо, обусловлено тем, что с ростом ∇T кондуктивный поток тепла возрастает быстрее, чем конвективный. Относительно влияния НЭП на теплоперенос в твердой фазе, где отсутствуют подвижные макрообъемы, можно утверждать, что доразрядные НЭП с их относительно невысокими значениями E , E^2 , ∇E и ∇E^2 не способны изменить механизм атомной (молекулярной) теплопроводности. Но разрядные ЭП, которые вследствие электронно-ионной бомбардировки существенно модифицируют химическую природу и физическую структуру поверхности канала капиллярной трубки, могут заметно изменить коэффициент теплопроводности слоев, прилегающих к этой поверхности. Но эти изменения все же будут многократно меньшими по сравнению с электроконвективным теплопереносом.

Таким образом, впитывание нагретой жидкости капиллярной трубкой с неоднородным распределением T по ее длине, присутствие ЭП той или иной напряженности и степени неоднородности существенно интенсифицируют конвективный теплоперенос за счет возникновения разных видов потоков под воздействием различных электрогидродинамических сил. Они значительно ускоряют влагоперенос в широких макрокапиллярах, расположенных в пористом теле горизонтально или под малыми углами к горизонту. Это предоставляет значительные возможности для целенаправленного управления массо- и теплопереносом в реальных дисперсных системах при фильтрации, пропитке, увлажнении, сушке, а также при пористом охлаждении или нагревании разных объектов.

Обозначения

a – постоянная, зависящая от свойств жидкости и поверхности капилляра; a_m – коэффициент диффузии массы (влаги), $\text{м}^2/\text{с}$; a_m^3 – коэффициент электродиффузии влаги, $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$; a_m^T – термоградиентный коэффициент, $\text{кг}_\text{в}/(\text{кг}_{\text{с.т}}\cdot\text{К})$; C – концентрация дипольных молекул парогазовой среды, $\text{кг}/\text{м}^3$; c – скорость распространения звука в неограниченной жидкости, $\text{м}/\text{с}$; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; E – напряженность поля, $\text{В}/\text{м}$; e – заряд электрона, Кл; ∇E – градиент НЭП, $\text{В}/\text{м}^2$; f – плотность пондеромоторных сил НЭП, $\text{Н}/\text{м}^3$; g – ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{с}^2$; h – высота поднятия воды в широком капилляре, м; h_e – расстояние между электродами, м; h_s – толщина приповерхностного слоя жидкости, насыщенного ионами коронного разряда, м; h_t – расстояние, на которое распространяется тормозящее действие поверхности стенок капилляра, м; I_i – удельное теплосодержание данного потока в КПП, $\text{Дж}/\text{кг}_\text{в}$; I_b – удельное теплосодержание потока воды в капилляре, $\text{Дж}/\text{кг}_\text{в}$; J – плотность потока влаги в КПП, $\text{кг}_\text{в}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; j – плотность потока воды в отдельном капилляре, $\text{кг}_\text{в}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; j_i – поток массы в КПП в виде столбика жидкости, пленок, пара, $\text{кг}_\text{в}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; J_T – плотность теплового потока в КПП, $\text{Вт}/\text{м}^2$; j_b – плотность потока воды в отдельном капилляре, $\text{кг}_\text{в}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; $j_{\text{пр}}$ – плотность парогазового потока, $\text{кг}_{\text{пр}}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; j_t – плотность теплового потока в отдельном капилляре, $\text{Вт}/\text{м}^2$; k – постоянная Больцмана, $\text{Дж}/\text{К}$; l – длина столбика жидкости в капиллярной трубке, м; p_s – электрический момент молекул, Кл·м; Δp – давление ветра коронного разряда или плазмы искрового разряда в капилляре, Па; q – величина заряда, Кл; r_0 – радиус микрокапилляра, м; r_k – радиус капиллярной трубки, м; t – время, с; T – температура, К; U – разность потенциалов между электродами, В; v – средняя скорость движения жидкости в широком капилляре, м/с; $\mathfrak{V}(r)$ – скорость движения воды, зависящая от текущего радиуса капилляра, м/с; $\overline{V_{ЭВ}}$ – средняя скорость электрического ветра, м/с; W – влагосодержание, $\text{кг}_\text{в}/\text{кг}_{\text{ст}}$; z – валентность ионов; α – угол наклона трубки к горизонту, градус; γ – удельная электропроводность электролита, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$; δ – расстояние между коронирующим электродом и мениском, м; ε_0 – электрическая постоянная, ф/м; ε_1 – диэлектрическая проницаемость жидкости; ε_2 – диэлектрическая проницаемость влажного воздуха; $\nabla \varepsilon$ – градиент диэлектрической проницаемости на границе вода–воздух, м^{-1} ; $\varepsilon_{\text{пр}}$ – диэлектрическая проницаемость парогазовой среды; η – вязкость воды, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; $\eta_{\text{пр}}$ – вязкость парогазовой среды, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; θ – краевой угол смачивания, градус; ι – вектор плотности электрического тока, $\text{А}/\text{м}^2$; λ – длина звуковой волны в жидкости, м; λ_T – коэффициент теплопроводности материала стенок капилляра, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; $\lambda_{\text{тс}}$ – коэффициент теплопроводности ске-

лета твердой фазы КПТ, Вт/(м·К); $\lambda_{эф}$ – эффективный коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); ν – частота действия внешних сил, с⁻¹; $\pi_э$ – удельная электрическая поляризация, кг_в/м²; ρ_0 – плотность скелета абсолютно сухого пористого тела, кг_{с.т}/м³; $\rho_в$ – плотность воды, кг_в/м³; $\rho_е$ – плотность объемного заряда жидкости, Кл/м³; $\rho_{пг}$ – плотность парогазовой среды, кг_{пг}/м³; $\rho_{ги}$ – объемная плотность заряда газовых ионов, Кл/м³; σ – поверхностное натяжение воды, Н/м; σ_p^e – плотность связанных зарядов мениска, Кл/м²; $\varphi_0 = \kappa T/e$ – специфический потенциал опыта, В; Φ_t – термокапиллярная влагопроводимость, кг_в/(м·с·К); $\Phi_э$ – электрокапиллярная влагопроводимость, кг_в/(м·с·В); Φ_w – капиллярная влагопроводимость, кг_{с.т}/(м·с); χ – толщина двойного электрического слоя, м; ψ – угол между нормалью к поверхности и вектором градиента поля, градус. Индексы: 0 – фиксированное значение величины; в – влага, вода; ги – газовый ион; пг – парогазовый; тс – твердый скелет; ст – сухое тело; т – тормозящий; э – электрический; е – электроды; i – вид потока; m – масса; s – слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лыков А.В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., 1954.
2. *Лыков А.В.* Теория сушки. М., 1968.
3. *Панасюк А.Л., Панченко М.С., Старов В.М., Чураев Н.В.* Влияние неоднородного электрического и магнитного полей на внутренний массоперенос в капиллярно-пористых телах // ИФЖ. 1978. Т. 35. № 1. С. 93–100.
4. *Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С.* Течение смачивающих пленок полярных жидкостей в неоднородном электрическом поле // Коллоидный журнал. 1984. Т. 46. № 1. С. 114–117.
5. *Лыков А.В.* Тепломассообмен. Справочник. М., 1971.
6. *Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Карпович И.М.* Эффекты воздействия и последствий электрических полей на поднятие воды в макрокапиллярах // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 54–67.
7. *Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С., Панасюк А.Л.* Ускорение капиллярной пропитки внешним неоднородным электрическим полем // Коллоидный журнал. 1982. Т. 44. № 6. С. 1044–1050.
8. *Могилевский Б.М., Глобус А.М.* Перенос массы и заряда через капилляр при воздействии твердой фазы на жидкость (II. Потоки и проводимости) // Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 10. С. 425–429.
9. *Порхаев А.П.* Кинетика впитывания жидкостей элементарными капиллярами // Коллоидный журнал. 1949. Т. 11. № 5. С. 346–353.
10. *Рабинович А.И., Анциферов В.Н.* Влияние пространственной ориентации на кинетику капиллярно-го впитывания в пористые материалы // ИФЖ. 1993. Т. 64. № 1. С. 5–11.
11. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М., 1976.
12. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
13. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
15. *Остроумов Г.А.* Распределение механических сил в неподвижном электролите при произвольной конфигурации электродов // Электронная обработка материалов. 1975. № 2. С. 37–40.
16. *Григорьев А.И., Григорьева И.Д., Мухина Е.И., Ширяева С.О.* Закономерности электрогидродинамического распада шаровой молнии и данные натурных наблюдений // Электронная обработка материалов. 1991. № 6. С. 31–41.
17. *Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С.* Влияние поля коронного разряда на испарение жидкостей из капилляров // ИФЖ. 1981. Т. 41. № 6. С. 1049–1056.
18. *Коекин В.К.* Воздействие электрического поля на струю жидкости // Электронная обработка материалов. 1990. № 4. С. 43–45.
19. *Денисов А.А., Нагорный В.С.* Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики. Л., 1979.
20. *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Егорова Е.В.* О некоторых особенностях нелинейного резонансного взаимодействия мод заряженной струи // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 42–49.
21. *Гречаный О.А., Шелиманов В.А.* Влияние электровязкости на температурную зависимость интенсивности переноса жидкости в цилиндрических капиллярах // Теплофизика и теплотехника. 1972. № 22. С. 78–81.
22. *Хисаси Уэдаира.* Микровязкость воды в водных растворах электролитов // Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 10. С. 2550–2552.

23. 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.
24. Старов В.М., Чураев Н.В., Хворостянов А.Г. О форме движущегося мениска в плоском капилляре // Коллоидный журнал. 1977. Т. 39. № 5. С. 1001–1004.
25. Воляк Л.Д., Степанов В.Г., Тарлаков Ю.В. Исследование смачивания кварца водой в зависимости от температуры // Журнал физической химии. 1972. Т. 46. № 6. С. 1620–1625; Т. 49. № 11. С. 2931–2933.
26. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М., 1984.
27. Whalen J.W., Kuo – Yann L. Adhesive wettability of modified surfacts of sodalime glass // J. Colloid and Interface Sci. 1977. Vol. 59. N. 3. P. 483–490.
28. Березкин В.В., Ершов А.П., Есипова Н.Е. и др. Исследование пропитки гидрофобных капилляров растворами ПАВ под действием внешнего давления // Коллоидный журнал. 1979. Т. 41. № 5. С. 849–855.
29. Йоффе И.В. О влиянии внешних полей на термодинамические свойства растворов и поверхностное натяжение // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1969. Т. 57. Вып. 2. С. 529–533.
30. Бродская Е.Н., Русанов А.И. О влиянии произвольно направленного электрического поля на поверхностное натяжение жидкостей // Коллоидный журнал. 1983. Т. 45. № 4. С. 636–642.
31. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З., Комаров Г.П. Кинетические явления в электролитах в капиллярно – пористых системах под действием магнитогидродинамического давления // Журнал технической физики. 1972. Т.42. Вып. 2. С. 442–446.
32. Лэмб Г. Динамическая теория звука. М., 1960.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964.
34. Майер В.В. Простые опыты со струями и звуком. М., 1985.
35. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М.М. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М., 1974.
36. Шевкунов С.В. Влияние внедренных протонов на структуру микрокристаллов льда // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 2. С. 274–283.
37. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С. Влияние электрических полей на перемещение воды в капиллярных трубках // Электронная обработка материалов. 2003. № 3. С. 27–36.
38. Ершов А.П., Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Капиллярное течение растворов катионного полиэлектролита // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 4. С. 474–479.
39. Дураджи В.Н. Об электрическом импульсном разряде между металлическим и электролитным электродами // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 22 – 26.
40. Морозов В.В., Ширяева С.О., Григорьев А.И. О роли неустойчивости поверхности жидкости по отношению к собственному заряду в формировании электрического тока при электролитном нагреве электрода // Электронная обработка материалов. 2003. № 3. С. 15 – 19.
41. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М., 1982.

Поступила 30.05.05

Summary

Research of influence of non-uniform electric field on heat-transfer is lead at absorption hot water at the presence of a gradient of temperature along a horizontal cylindrical tube. It is shown, in a case of opposite directed gradients of temperature and intensity of electric field (EF) essentially increases electrical-convection a stream of heat in a tube. The intensification of transport by water of heat occurs as a result of occurrence of additional electrohydrodynamical streams of water under action ponderomotive forces electric field.

УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ (ОБЗОР)

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

Гальванические покрытия различного назначения широко применяются в промышленности. Необходимая производительность процесса и свойства покрытий в основном достигаются выбором электрических условий осаждения и состава электролита, то есть в конечном итоге выбором системы источник питания – ванна. Поэтому при изучении электрохимического процесса необходимо принимать во внимание как явления, протекающие в электролизере, так и их влияние на характер тока в питающей ванну электрической цепи.

Современная теория объясняет механизм осаждения на основе представлений о дискретности зарядов в двойном слое и положений квантовой электрохимической кинетики [1]. Было показано, что вероятность перехода и скорость электрохимического процесса зависят от состояния реагентов и их внутримолекулярной ядерной конфигурации, изменения поляризации растворителя вблизи реагентов и влияния последних на структуру растворителя вблизи них; сближения реагентов друг с другом и выхода продуктов из зоны реакции; изменения конфигурации ионной атмосферы вокруг реагирующих частиц, а также от влияния свойств электрода и электрического поля.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что во время электрохимического осаждения имеют место нестационарные явления в прикатодном слое, которые приводят к образованию пульсации тока величиной до 10% от основного [2–6]. Кроме того, напряженность и частота электрического поля могут влиять на электропроводность электролита, изменяя его структуру и силу связи иона с ионной атмосферой [7].

В.А.Тягаем установлено, что в электрической цепи источник питания – ванна возникают флуктуации тока (потенциала). Они могут быть разделены на микрофлуктуации, энергия которых близка к энергии теплового движения и макрофлуктуации, обладающие большей энергией [8].

Микрофлуктуации, вызванные тепловым движением реагентов в электрохимических системах, подчиняются некоторым общим термодинамическим и статистическим закономерностям, а динамика флуктуаций этого типа описана линейными фенологическими уравнениями. На основе теоретических и экспериментальных исследований В.А. Тягай показал, что источником этих шумов могут быть замедленный разряд, флуктуации реагентов в прикатодном пространстве, скорость химической реакции, фотовозбуждение, интенсивное выделение газов (водорода, кислорода) на электродах, неоднородность поверхности электродов, сопротивление проводов и др. Поэтому по характеру изменения переменных составляющих в цепи можно судить о кинетике электрохимического процесса [8].

Макрофлуктуации относятся к неустойчивым состояниям электрохимических систем и их теоретическое описание затруднено из-за нелинейного характера взаимодействия элементарных флуктуаций, а причина их появления малоизучена [8].

Наличие нескольких генераторов переменных составляющих (шумов) предполагает возможность применения дополнительных устройств в электрической цепи для оказания воздействия на динамическое состояние системы источник питания – ванна.

О возможности такого воздействия на процесс осаждения свидетельствуют исследования, выполненные под руководством Ю.М. Полукарова [9]. Последовательное включение в цепи электролиза подобранной индуктивности, рассчитанной из условия резонанса для данного значения дифференциальной емкости и частоты наложенного переменного тока, способствовало получению осадков с более однородной и мелкокристаллической структурой. Аналогичный эффект имел место и при отсутствии индуктивности, если повышалась частота наложения переменного тока.

В подобных электрических цепях (сварочных, при зарядке аккумуляторов и др.) применяются

схемы, содержащие индуктивно-емкостные преобразователи с целью стабилизации электрического тока [10–12].

Для изучения возможности управления электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами была разработана специальная установка [13, 14], в которой сглаживание выпрямленного тока осуществлялось подключением параллельно и последовательно к ванне двух групп аккумуляторов, а также специального „резонансного” объекта. Конструкция „резонансного” объекта предусматривала возможность изменения значений индуктивности и емкости в широких пределах [14].

Исследования показали, что, сохраняя постоянными условия электролиза, изменением параметров „резонансного” объекта (L , C) можно оказывать существенное влияние на структуру и физико-механические свойства покрытий [15, 16].

При оптимальных условиях осаждения ($L_{\text{он}}$, $C_{\text{он}}$) железоникелевые покрытия ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 550 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л, i_k – 50 А/дм², t – 40⁰С) обладали структурой, ранее не установленной [18]: на поперечном шлифе выявлена «блочная» структура с идентичными размерами «блоков» округленной формы и равномерным их распределением по толщине (рис. 1,а). Формирование такой структуры возможно только при отсутствии каких-либо ограничений в процессе электролиза. В случае отключения «резонансного» объекта были получены осадки, обладающие «колончатой» структурой с периодическим изменением направлений роста «колон», что приводит к образованию полос при их полировании. Искривление «колон», видимо, возникло из-за блокирования их роста в первоначальном направлении (рис. 1,б).

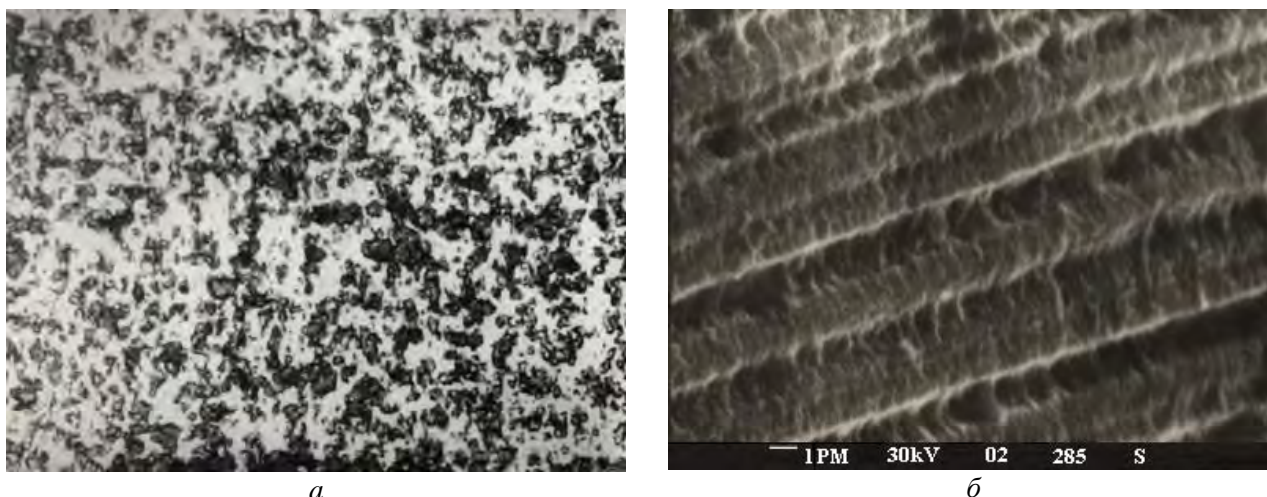


Рис. 1. Структура железоникелевых покрытий [17]; а – при осаждении с подключением устройства ($\times 1200$); б – без подключения ($\times 20000$)

Благодаря более совершенной структуре, у железоникелевых покрытий возросли такие показатели, как, например, микротвердость H_n и твердость H_v , измеренная с учетом глубины погружения индентора [19], что способствовало повышению их износостойкости в 1,5 раза. Аналогичное влияние параметры „резонансного” объекта (L , C) оказали и на свойства электролитического железа.

Из-за сложности технологического процесса изготовления «резонансного» объекта, больших размеров установки и неудобства в ее обслуживании было предложено устройство, которое может быть встроенным или подключенным к серийно выпускаемым выпрямителям [20]. Индуктивно-емкостный контур состоит из электромагнитных дросселей, параллельно которым подключен блок полярных электролитических конденсаторов. Электромагнитные дроссели выполнены в виде отдельных катушек с наружным магнитоподводом, электрически соединенных между собой параллельно, либо последовательно, либо смешанно. Блок полярных конденсаторов выполнен из ячеек, соединенных параллельно.

Свойства рассмотренных покрытий (железоникелевых, железных) с применением данного индуктивно-емкостного устройства не отличались от предыдущих.

Влияние параметров контура (L , C) на кинетику электрохимического процесса и физико-механические свойства покрытий оценивалось при осаждении хрома из универсального электролита [21–24].

В этих исследованиях было установлено, что, изменяя значения L , C , можно сдвигать поляризационные кривые как в более положительную область, так и в более отрицательную [23].

Измерение значений переменных составляющих для тех же параметров контура (L , C) при помощи анализатора СК4-56 показало, что при сдвиге поляризационной кривой в положительную область они увеличиваются, как и диапазон частот в спектре. Эти данные коррелируют и с выходом по току, который может изменяться в пределах 10–20% при одинаковых условиях электролиза.

Так, при нанесении покрытий без подключения контура скорость осаждения составляла 30–32 мкм/ч и переменные составляющие наблюдались до 2700 Гц. При сдвиге поляризационной кривой в более отрицательную область скорость осаждения уменьшалась до 25 мкм/ч, а переменные составляющие были замечены до 1300 Гц. В случае сдвига поляризационной кривой в более положительную область скорость осаждения увеличивалась до 46–52 мкм/ч и частота переменных составляющих достигала до 5000 Гц и более, а их величина (ток, напряжение) возрастала в два и более раза по сравнению со значениями измеренных для случая осаждения без контура.

Увеличение амплитуды переменных составляющих и диапазона частот свидетельствует о более благоприятных условиях осаждения хрома для установленных параметров контура (L_{on} , C_{on}) [8]. При этих условиях электролиза производительность процесса возрастала в 1,5 раза и покрытия обладали более равномерной толщиной. Такое же влияние параметров L , C на выход по току и диапазон изменения частот переменных составляющих при осаждении хрома зарегистрировано и в случае использования в качестве источника питания аккумуляторов [24]. Однако в этих опытах величина шумов уменьшалась значительно.

Исследования физико-механических свойств также свидетельствуют о существенном влиянии параметров контура на процесс хромирования [24]. В отличие от осаждения при традиционных условиях электролиза блестящие хромовые покрытия были получены при изменении плотности тока от 55 до 120 А/дм². Структура покрытий, как и в случае осаждения железоникелевых покрытий, была более совершенной (рис. 2). В лабораторных и производственных испытаниях установлено, что наибольшей износостойкостью обладали покрытия, полученные при 85–100 А/дм², а при этих условиях осаждения производительность процесса хромирования возрастала в два раза [24].



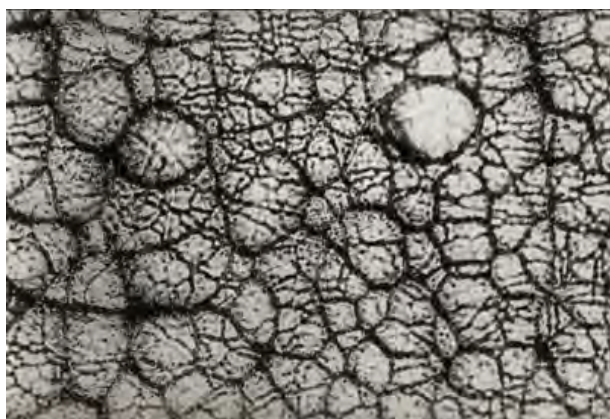
a



б



в



г

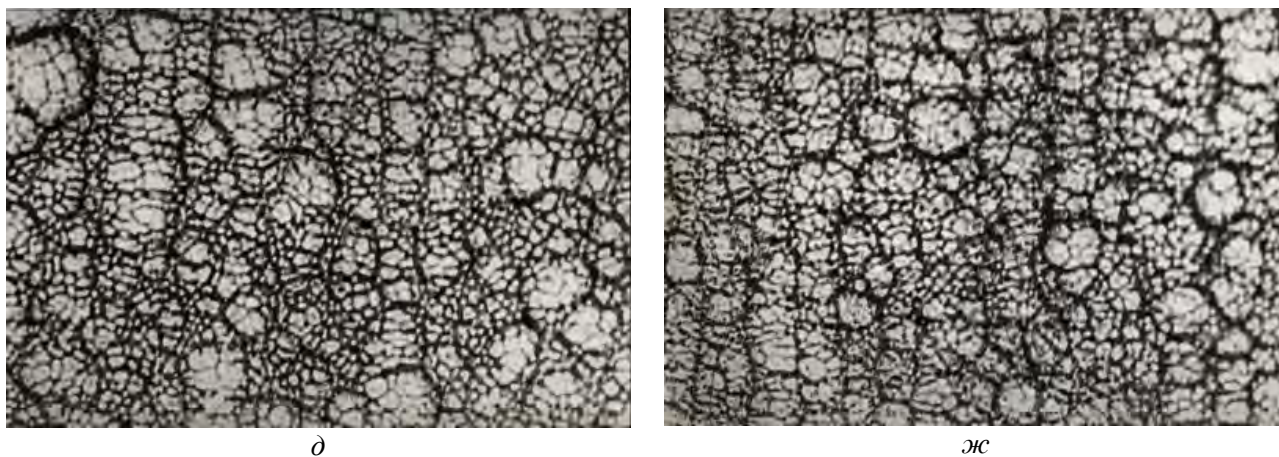


Рис. 2. Структура (а, б, в) и морфология (г, д, жс) хромовых покрытий [24]: а – (х500), г – (х400) – при осаждении без подключения устройства; б – (х500), д – (х400) – с подключением устройства при $D_k = 55 \text{ A/дм}^2$; в – (х500), жс – (х400) – с подключением устройства при $D_k = 85 \text{ A/дм}^2$

В процессе осаждения покрытий с подключением индуктивно-емкостного устройства происходит определенное воздействие и на раствор в ванне, так как выход по току при осаждении хрома в течение одного часа после отключения контура был более высоким по сравнению с его значениями при традиционных условиях осаждения.

Положительное влияние оказали рассматриваемые устройства и при анодной подготовке поверхности образцов перед осаждением покрытий: они обеспечивали равномерное травление сложных поверхностей (при $C_{\text{он}}$, $L_{\text{он}}$), необходимое для надежного сцепления покрытия с основой, что обеспечило их успешное применение в автоматической линии для восстановления железоникелевыми покрытиями гильз двигателя автомобилей КАМАЗ производительностью 30 тыс. шт. в год [17, 25].

Вышеизложенное свидетельствует о том, что подключение индуктивно-емкостного устройства оказывает существенное влияние на динамическое состояние системы источник питания – ванна. Изменяя его параметры, можно оказывать значительное воздействие на механизм осаждения покрытий.

При оптимальных значениях L , C контура улучшаются физико-механические свойства осадков и повышается производительность технологического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А.Б., Андреев В.Н., Богуславский и др. Двойной слой и электродная кинетика. М., 1981.
2. Budevski E.B. Some Fundamental Aspects of Electrocrystalization // Progress in surface and membrane science. 1976. V. 11. P. 71–116.
3. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск, 1991.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1964.
5. Гнусин И.П., Коварский Н.Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. Новосибирск, 1970.
6. Коварский Н.Я., Гнусин И.П. Поляризуемость и шероховатость осадков меди из серноокислых растворов // ЖПХ. 1966. Т. 39. Вып. 13. С. 2630–2632.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1969.
8. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 1. С. 3–24.
9. Антонян С.Б. Влияние совместного действия переменного и постоянного токов на морфологию, субструктуру и физико-механические свойства никеля и меди: Автореф. дис. канд. техн. наук. Вильнюс, 1979.
10. Эсибян Э.М., Волков И.В. Устройство для питания сварочной дуги стабилизированным током с применением индуктивно-емкостного резонансного контура // Автомат. сварка, 1962. № 3. С. 25–27.
11. Пинтегов И.В. Основы теории и расчета зарядных цепей емкостных накопителей энергии: Автореф. дис. докт. техн. наук. Киев, 1974.

12. Волков И.В., Губаревич В.Н., Исаков В.Н., Кабан В.П. Принципы построения и оптимизации схем индуктивно-емкостных преобразователей. Киев, 1981.
13. А.с. 819232 (СССР). Устройство для питания гальванических ванн / Антосяк В.Г., Гологан В.Ф., Маковейчук Г.Е., Свирчевский А.Н., Стойчев П.Н. Оpubл. в Б.И., 1981, № 13.
14. А.с. 275264 (СССР). Объемный резонатор / Свирчевский А.М., Маковейчук Г.Е., Коростелев А.П. Оpubл. в Б.И., 1971, № 22.
15. Стойчев П.Н. Восстановление автотракторных деталей гальваническими покрытиями с использованием резонансных явлений: Автореф. дис. канд. техн. наук. Кишинев, 1989.
16. Гологан В.Ф., Жавгуряну В.Н., Стойчев П.Н. Влияние условий электролиза на физико-механические свойства износостойких покрытий / Восстановление деталей машин электрохимическим способом. Кишинев, 1988.
17. Гологан В.Ф. Технологическое обеспечение оптимальных эксплуатационных характеристик восстановленных автотракторных деталей электролитическим железом: Автореф. дис. докт. техн. наук. Кишинев, 1990.
18. Поветкин В.В., Кавенский И.М. Структура электролитических покрытий. М., 1989.
19. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.Н. Повышение долговечности деталей машин металлическими покрытиями. Кишинев, 1979.
20. А.с. 1621559 (СССР). Устройство для электрохимических процессов / Гологан В.Ф., Унгурияну В.М., 1990.
21. Gologan V., Ungureanu V., Bobanova J. Conceptiile teoretice de utilizare a fenomenilor de rezonanța în procesele electrochimice. Conferința tehnico-științifică jubiliară (UTM 1964-1994). Chișinău, 1994. P. 51–52.
22. Гологан В.Ф., Иваику С.Х. Влияние резонансных условий на процесс осаждения хрома. Simpozionul de comunicari științifice cu participarea internaționala în domeniul reparațiilor de mașini. Univ. Agrara de Stat din Moldova. Chișinău, 1996. P.60.
23. Ivașcu C. Particularitățile cinetice a procesului de cromare cu utilizarea obiectului de rezonanță. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chișinău, 1999. P. 302–304.
24. Ivașcu C. Contribuția obiectului de rezonanță asupra variației unor parametri fizico-mecanice al depunerilor de crom. Tehnologii moderne. Calitate. Restructurare. V.2. UTM. Tehnico-info. Chișinău, 1999. P.305–307.
25. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Гораиш И.К., Мордарь В.А., Унгурияну В.М. Восстановление гильз цилиндров двигателей / Восстановление и упрочнение деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев, 1995. С. 72–80.

Поступила 14.07.05

Summary

In paper the experimental dates received at various parameters of the inductance-capacitor device, showing an opportunity conduction of electrochemical process are resulted. Varying inductance L and capacity C , under other identical conditions of electrolysis, it is possible to change kinetics electrochemical process and physicommechanical properties of coating.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРА НА ТОКИ ПОГАСАНИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

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

Введение

Газоразрядная активация химических превращений в растворах представляет несомненный интерес с точки зрения возможных технологических и экологических применений [1]. В то же время практическое использование плазменно-растворных систем в значительной мере сдерживается недостаточной изученностью их физических свойств и инициируемых ими физико-химических процессов. Важнейшее значение при этом имеют процессы на границе раздела фаз плазма–раствор. Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц через эту границу формируют каналы связи плазменных и растворных процессов. Бомбардировка раствора положительными ионами, инжестируемыми из зоны плазмы, вызывает химическую активацию раствора и изменение его физико-химических свойств. В то же время другое следствие ионной бомбардировки – перенос компонентов раствора в зону плазмы определяет формирование химического состава плазмы, что должно влиять на ее свойства [2]. Если изменения физико-химического состояния растворов под действием газовых разрядов изучаются достаточно интенсивно, то обратная связь в плазменно-растворных системах исследована мало. Цель работы – экспериментальное исследование влияния свойств раствора на элементарно контролируемую характеристику тлеющего разряда с электролитным катодом – током погасания. Такое влияние можно ожидать, если физико-химические свойства раствора существенно изменяют его эмиссионные характеристики (изменения катодного падения потенциала) и химический состав зоны плазмы (напряженность поля в положительном столбе).

Методика эксперимента

Тлеющий разряд в воздухе при атмосферном давлении зажигался в открытой ячейке, схема которой приведена в [3] (рис. 1,а). Расстояние между графитовым анодом и поверхностью электролита составляло 1–2 мм и измерялось с точностью 10^{-2} мм. Катод выполнен из нержавеющей стали. Катодное и анодное пространства не разделялись. В качестве электролитного катода использовались водные растворы хлоридов натрия, калия, рубидия и цезия, а также сульфата, карбоната и нитрата натрия. Концентрация солей изменялась в широких пределах (10^{-5} –3 моль/л), рабочий объем раствора составлял 250 мл, температура комнатная. Измерения токов погасания производились вручную при медленном уменьшении ЭДС источника. Варьируемыми параметрами были состав и концентрация раствора, расстояние между анодом и поверхностью раствора и величина балластного сопротивления.

Результаты измерений и их обсуждение

Изменение тока погасания с величиной балластного сопротивления в общем отвечает ожидаемому уменьшению с ростом R_6 . Однако в области больших значений R_6 наблюдается скачкообразное уменьшение тока погасания, превышающее порядок величины. В свою очередь изменение межэлектродного расстояния сравнительно мало влияет на ток погасания, но при малых расстояниях наблюдаются переходы в форму разряда, отвечающую очень низким токам погасания (рис. 1, 2).

Влияние химической природы электролита и его концентрации проиллюстрировано данными, приведенными на рис 3. В случае растворов хлоридов щелочных металлов наблюдается зависимость тока погасания от концентрации электролита, имеющая во всех случаях однотипный S-образный характер. В области низких концентраций все зависимости стремятся к пределу, по-видимому, отвечающему концентрации чистой воды. При больших концентрациях электролита наблюдаются некоторые различия данных для солей разных щелочных металлов. В то же время в этой области наблю-

дается переход в слаботочную форму разряда. Влияние на токи погасания природы аниона следует из данных, приведенных на рис. 4. В этих экспериментах в качестве фиксируемого параметра использовалась не концентрация электролита, а его электропроводность. Результаты экспериментов, проведенных с растворами, имеющими электропроводность в пределах 365–380 мкСм/см, убедительно иллюстрируют изменение тока погасания разряда при изменении природы аниона в растворе электролита.

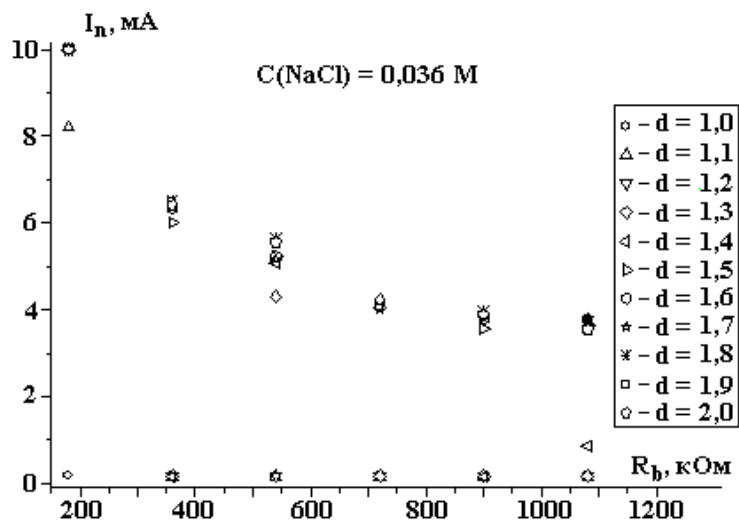


Рис. 1. Зависимость тока погасания от величины балластного сопротивления для различных межэлектродных расстояний: $d = 1,0 - 2,0$ мм

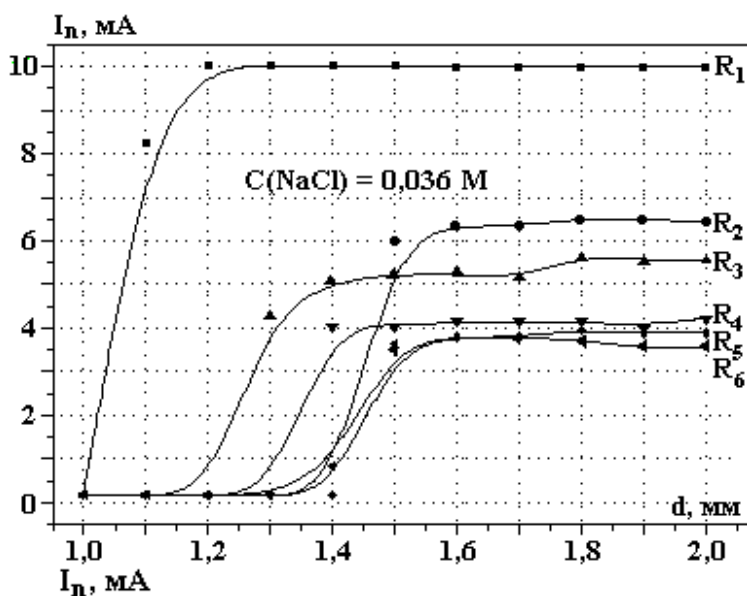


Рис. 2. Зависимость тока погасания от межэлектродного расстояния для различных балластных сопротивлений (кОм): $R_1 = 180$; $R_2 = 360$; $R_3 = 540$; $R_4 = 720$; $R_5 = 900$; $R_6 = 1080$

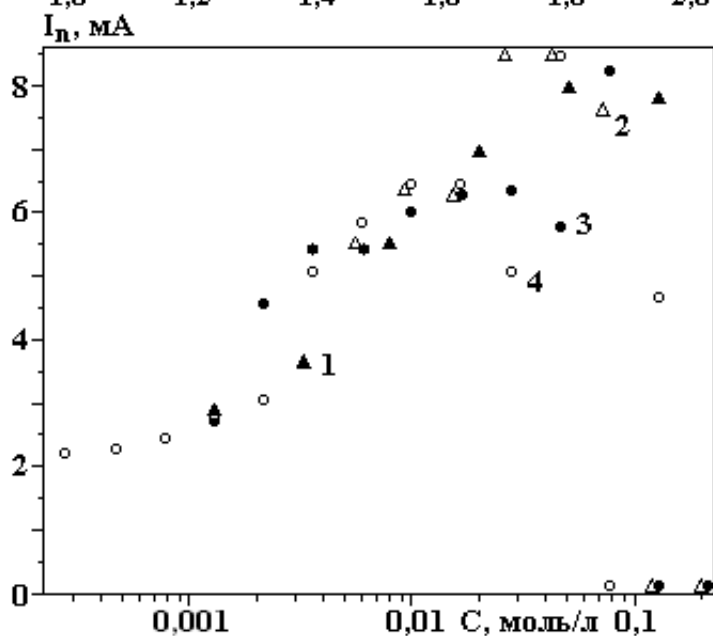


Рис. 3. Зависимость тока погасания I_n от концентрации соли C : 1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – RbCl; 4 – CsCl

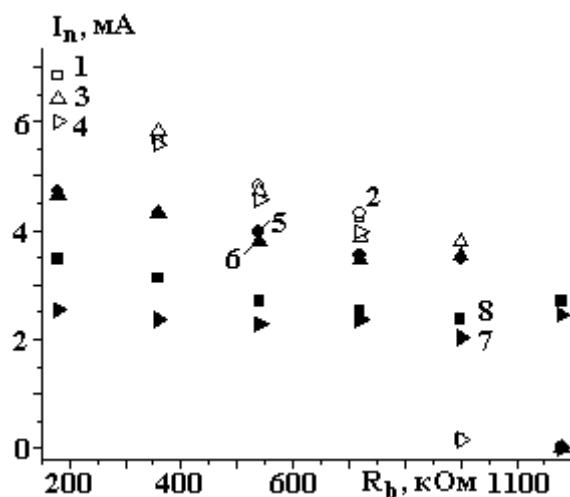


Рис. 4. Зависимость тока погасания от величины балластного сопротивления для солей натрия, электропроводность растворов: 710–720 (1 – 4) и 365–380 мкСм/см (5 – 8). 1, 5 – Na_2SO_4 ; 2, 6 – NaCl ; 3, 7 – Na_2CO_3 ; 4, 8 – NaNO_3

Выводы

Свойства раствора, выражаемые природой и концентрацией растворенного вещества, оказывают несомненное влияние на ток погасания тлеющего разряда, причем с ростом концентрации он возрастает. Варьирование свойств раствора, межэлектродного расстояния и балластного сопротивления показало наличие двух форм тлеющего разряда с электролитным катодом. Форма, характеризующаяся очень низким током погасания (сотни мкА), устойчива в определенных диапазонах концентраций электролита, при больших балластных сопротивлениях, малых межэлектродных расстояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М., 2004.
2. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Гл. ред. В.Е. Фортов. М., 2000. Т. 2. С. 18–78.
3. Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 34–39.

Поступила 23.05.05

Summary

A stable glow discharge was produced in atmospheric air using water solutions as a cathode. It was found the quenching current of the discharge depends on the solution nature. We found out the dependence between the quenching current and ballast resistance, geometry of the discharge gap. The quenching current depends strongly on the concentration of the solution. It was found the existence of two forms of the discharge. In our opinion the difference of the quenching currents in the same conditions is the consequence of the deformation of the current-voltage characteristic.

С.А. Хайнацкий, А.А. Зубенко, Л.А. Петриченко, А.А. Смалько, В.А. Крещенко*,
Н.Э. Пономаренко*, Т.В.Тюрина*

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ В РЕАКТОРАХ С ГРАНУЛИРОВАННОЙ МЕТАЛЛОЗАГРУЗКОЙ. ЧАСТЬ 1. МОДЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*
**ГП Научно-производственный комплекс газотурбостроения (НПКГ)
"Зоря-Машпроект",
пр. Октябрьский, 42-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Введение. Основным объемом сточных вод гальванических производств машиностроительных предприятий составляют промывные воды. При этом хромосодержащие гальваностокки, образующиеся после операций хромирования, пассивации и др., содержат от 80 до 120 мг/л хроматов (в пересчете на Cr^{6+}) при pH 2–6. Концентрация ионов Cu, Ni, Zn и Fe может составлять от единиц до десятков миллиграмм на литр. Наиболее распространенным методом очистки таких стоков в настоящее время является реагентный (химический), основанный на реакциях нейтрализации и окисления-восстановления [1]. К его достоинствам можно отнести большую производительность линий очистки и малое энергопотребление, к недостаткам – невысокую эффективность (в растворе остается более 10% солей тяжелых металлов) и невозможность использовать полученную воду в обороте из-за повышенного общего соледержания.

Некоторое распространение в последнее время получила очистка гальваностокков от ионов CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в электрокоагуляторах [1–3]. Однако при этом способе чрезвычайно велик расход электроэнергии. Перспективным безреагентным методом очистки сточных вод до предельно допустимых концентраций считается также гальванокоагуляция [4]. Но, несмотря на перспективность и экономичность данного метода, процессы, происходящие при гальваноконтакте железа с углеродом, и сопутствующие явления изучены недостаточно, что приводит к тому, что очистка промышленных стоков происходит спонтанно, не найдена возможность управлять процессом.

На стадии экспериментов в последнее время находится еще один перспективный метод очистки воды от ионов тяжелых металлов – электроразрядный. Его суть заключается в следующем. Межэлектродное пространство в разрядной камере из диэлектрического материала заполняется гранулами токопроводящего материала, а в качестве рабочей жидкости используется очищаемый раствор. Параметры разрядного контура, промежутка и гранул подбираются так, чтобы при подаче импульса напряжения на электроды в контактах между гранулами возникал низковольтный пробой с последующим образованием канала сквозной проводимости. В известных работах [5, 6] напряжение, подаваемое на промежуток, относительно небольшое – 300–600 В, соответственно линейные размеры камеры не могут превышать 10 см. В процессе разряда, кроме анодного растворения металлов с последующим образованием их гидроксидов, как это происходит в электрокоагуляторах, в области микроплазменных промежутков активно диспергируется металл гранул. Этот металл обладает высокой удельной поверхностью, не покрытой оксидными пленками, поэтому он легко вступает в реакцию с очищаемой жидкостью. Все это, а также окислительно-восстановительные реакции в зоне микроплазменных каналов должно существенно ускорять процесс очистки. Результаты работ [5, 6] подтверждают это. Однако концентрации очищаемых растворов невелики и составляют от

20 до 100 мг/л вредных примесей. В то же время высококонцентрированные сточные воды, образующиеся в результате аварий на трубопроводах, протечках и пр. в объемах от 10 м^3 в месяц, содержат до 200 г/л хроматов. Их очистка на существующих технологических линиях за счет усреднения гальваносток проблематична и требует значительных дополнительных затрат воды и реактивов.

Цель работы – исследование возможности комплексной очистки воды от ионов тяжелых металлов при высоковольтных (3–15 кВ) электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой. Одним из основных вопросов, которые решались в рамках работы, было определение максимальной концентрации ионов различных тяжелых металлов в растворах C_{max} , при которой очистка раствора данным методом целесообразна.

Методика эксперимента. В качестве металлозагрузки использовались гранулы алюминия и железа цилиндрической формы, размеры которых (высота и диаметр совпадали) составляли 4 мм.

В состав экспериментального стенда входили электрическая система, состоящая из силовой и измерительной цепи, и разрядная камера. Силовая цепь включала в себя автотрансформатор, трансформатор-выпрямитель, зарядное сопротивление, емкостный накопитель энергии, коммутатор (воздушный разрядник). Измерительный комплекс включал осциллограф универсальный запоминающий С 8-17, прибор счетный одноканальный ПС 02-08, генератор импульсов Г 5-56, киловольтметр С196. В качестве электрических датчиков применялись емкостный делитель напряжения и малоиндуктивный коаксиальный шунт.

Разрядная камера из оргстекла имела прямоугольную форму, (длиной $5,0 \cdot 10^{-1}$ м, шириной $1,5 \cdot 10^{-2}$ м, высотой $2 \cdot 10^{-1}$ м), плоские электроды устанавливались в торцах в более узкой части по всей ширине.

Индуктивность разрядного контура $L = 1,2 \cdot 10^{-6}$ Гн и емкость конденсаторной батареи $C_0 = 0,25 \cdot 10^{-6}$ Ф в этих опытах – постоянные. Диапазон изменения параметров контура и загрузки выбирался на основании результатов предыдущих исследований таким, чтобы обеспечить оптимальные значения с точки зрения количества эродировавшего металла и удельных энергозатрат. Экспериментально исследовалась степень очистки раствора от ионов тяжелых металлов в зависимости от суммарно введенной энергии.

Для проведения исследований взяли четыре основных металла, массово используемых для нанесения гальванических покрытий, – хром, никель, медь и цинк. При этом исходили из того, что основными компонентами при никелировании, меднении и цинковании являются сульфаты этих металлов, а при хромировании – хромовый ангидрид и другие соединения хрома. Поэтому готовились растворы сернистого никеля и меди, уксуснокислого и сернистого цинка, а также бихромата калия. Концентрация ионов тяжелых металлов в модельных растворах составляла 100, 300, 1000, 3000 и 10000 мг/дм^3 .

Количественная и качественная оценки содержания ионов тяжелых металлов в растворах до и после обработки проводились разными методами, а также спектрометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR компании ThermoElectron (Англия).

Хром. Очистка производилась в алюминиевой и железной металлозагрузке как отдельно, так и в сочетаниях (последовательно) алюминий + железо и железо + алюминий. Варьировалось количество импульсов, при этом в ряде опытов суммарная энергия $W_{\text{сумм}}$, выделившаяся в промежутке, поддерживалась постоянной (при разных напряжениях).

Наибольшее количество опытов проводилось при исходной концентрации ионов хрома в растворе 100 мг/дм^3 . При обработке раствора хрома с алюминиевой металлозагрузкой (АМЗ) наблюдалась близкая к линейной зависимость степени очистки от суммарно введенной энергии. При одинаковой введенной энергии раствор эффективней очищался при меньшем напряжении, то есть при большем количестве импульсов. Его цвет в процессе обработки менялся от желтого к зеленому, что свидетельствовало о восстановлении в процессе разряда Cr^{6+} , переходящего в гораздо менее токсичный Cr^{3+} . Однако очистить модельный раствор хрома такой концентрации до предельно допустимых концентраций (ПДК) при обработке разрядом в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой не удалось. После введения энергии $W_{\text{уд}} \approx 100 \text{ МДж/м}^3$ количество гидроксида алюминия и алюминиевого порошка становится настолько большим, что объем жидкости снижается до 30%, при этом концентрация хрома в растворе остается еще довольно заметной. Дальнейшее увеличение удельной энергии приводит к полному переводу раствора в гель.

Обработка раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ только в реакторе с железной металлозагрузкой (ЖМЗ) дала следующие результаты (см. табл. 1). При постоянном напряжении степень очистки линейно зависит от

введенной энергии. При постоянно введенной энергии, но при различных напряжениях результаты почти совпадают. Время обработки раствора до полной очистки в пределах избранных режимов обратно пропорционально квадрату напряжения (запасенной энергии W_0).

Таблица 1. Результаты обработки раствора $K_2Cr_2O_7$ в реакторе с железной металлозагрузкой

№ п/п	W_0 , Дж	$W_{сумм}$, 10^3 Дж	$W_{уд}$, МДж/м ³	Остаточная концентрация, %
1	4,96	4,96	9,92	40
2	15,13	15,13	30,25	38
3	- // -	22,69	45,38	28
4	- // -	30,25	60,50	19
5	- // -	37,81	75,63	9
6	- // -	45,38	90,75	0
7	9,25	27,74	55,47	20
8	- // -	45,30	90,6	0

Последовательная обработка раствора $K_2Cr_2O_7$ сначала в реакторе с алюминиевой, а затем железной металлозагрузкой проводилась следующим образом. При обработке АМЗ количество выделившейся энергии в растворе сохранялось постоянным (≈ 20 МДж/м³). Промежуточный контроль степени очистки после обработки АМЗ дал результаты, совпадающие с вышеизложенными. Дальнейшая обработка ЖМЗ проводилась при постоянном напряжении, варьировалась суммарно введенная энергия. Контроль качества очистки проводился с шагом в 10 МДж/м³. Полученная зависимость степени очистки от введенной энергии – строго линейная, полная очистка достигалась при введении 80 МДж/м³. Суммарное время обработки 0,5 дм³ раствора при этом составило 80 с. Таким образом, второй способ более эффективен с точки зрения энергозатрат.

Обработка растворов более высокой концентрации показала непропорциональный рост энергозатрат с ростом концентрации. Так, для раствора концентрацией 300 мг/дм³ в реакторе с железной металлозагрузкой полная очистка достигается при введении 370 МДж/м³ энергии, что в четыре с лишним раза больше, чем для очистки раствора концентрацией 100 мг/дм³.

Проводилась также очистка последовательно сначала ЖМЗ, а затем АМЗ. Как и в предыдущем случае, при обработке АМЗ энергия постоянна. Эффективность такой обработки оказалась невысокой.

Никель. Обработка растворов различной концентрации производилась в реакторе с алюминиевой и железной металлозагрузкой по отдельности.

Таблица 2. Результаты обработки раствора $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой

№ п/п	Исходная концентрация, мг/дм ³	Удельная энергия, МДж/м ³	Конечная концентрация, мг/дм ³	Метод определения
1	300	110,5	40,3 >2,5	Спектрометр. Химический
2	300	220,9	1,7 <2,5	Спектрометр. Химический
3	1000	101,1	>>2,5	Химический
4	1000	332,1	<<2,5 ($\approx 0,05$)	- // -
5	3000	453,6	>2,5 (≈ 4)	- // -
6	3000	649,8	<<2,5 ($\approx 0,1$)	- // -

Обработка раствора $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в реакторе с АМЗ дала следующие результаты (см. табл. 2). При постоянном напряжении степень очистки практически линейно зависит от введенной энергии. Зависимость времени обработки раствора до полной очистки в зависимости от концентрации также близка к линейной, несмотря на то что обработка велась при разных напряжениях.

Обработка растворов более высокой, чем 3000 мг/дм^3 , концентрации не проводилась, так как уже при такой концентрации объем твердых осадков (гидроксида алюминия и, по-видимому, гидроксида никеля) примерно в три раза превосходил свободный объем жидкости. Поэтому концентрацию 3000 мг/дм^3 считаем предельной для данной технологии при обработке раствора в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой.

Обработка раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в реакторе с ЖМЗ показала (см. табл. 3), что с точки зрения энергозатрат для концентраций 300 мг/дм^3 она более эффективна, чем с АМЗ.

Таблица 3. Результаты обработки раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в реакторе с железной металлозагрузкой

№ п/п	Исходная концентрация, мг/дм^3	Удельная энергия, МДж/м^3	Конечная концентрация, мг/дм^3	Метод определения
1	300	54,5	6,9 >2,5	Спектрометр. Химический
2	300	108,9	Не обнаружен	Спектрометр.
3	1000	110,6	>>2,5	Химический
4	1000	369,5	<2,5	- // -
5	3000	571,3	>2,5 (≈ 10)	- // -
6	3000	1061,3	<2,5 (≈ 1)	- // -
7	10000	2733,8	<2,5 (≈ 1)	- // -

По сравнению с реактором с АМЗ энергозатраты на очистку растворов концентрацией 1–3 г/л выше в реакторах с ЖМЗ. Зависимости энергии, необходимой для очистки растворов, от их концентрации и времени обработки близки к линейной.

Предельной для данной технологии концентрацией при обработке раствора соли N: в реакторе с ЖМЗ является $C_{\text{max}} = 10000 \text{ мг/дм}^3$.

Медь. Исследование возможности удаления ионов меди Cu^{2+} проводилось в модельном растворе сернокислой меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, приготовленном из расчета 300 и 1000 миллиграмм ионов меди на 1 дм^3 воды. При концентрациях более 1 грамма на дм^3 очищать медные гальваностои не целесообразно – эти растворы могут быть применены для нанесения медных покрытий. Режимы разряда подбирались по аналогии с теми, которые обеспечивали очистку растворов от никеля.

При обработке модельного раствора концентрацией 300 мг ионов Cu^{2+} на 1 дм^3 в реакторе с АМЗ количество импульсов в каждом опыте варьировалось с шагом 5000. Анализ пробы при выделении $138,24 \text{ МДж/м}^3$ дал концентрацию меди $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Учитывая, что проба была упарена в 5 раз, реальная концентрация составляла $\approx 0,01 \text{ мг/дм}^3$. Проверка остаточной концентрации меди химическим методом дала значение $\approx 0,02 \text{ мг/дм}^3$ для упаренной пробы, то есть реальное значение – около $0,004 \text{ мг/дм}^3$. Зависимость величин остаточной концентрации меди от удельной энергии практически линейная.

Очистка раствора концентрацией 1000 мг/дм^3 от ионов меди достигнута при выделении энергии в $336,2 \text{ МДж/м}^3$. Анализ пробы после обработки дал значение остаточной концентрации меди $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

К особенностям очистки модельного раствора от ионов Cu^{2+} в реакторе с АМЗ можно отнести следующее. При отстаивании образуется осадок белого цвета, не имеющий видимой структуры хлопьев, как в других случаях. Осаждение осадка идет очень медленно, при этом в процессе отстаивания полностью отсутствует газовыделение. Все это может свидетельствовать о том, что в присутствии меди частицы гидроксида не образуют крупных агрегатов, при этом в процессе разряда в гидроксид переходит весь эродировавший металл.

Обработке модельного раствора сернокислой меди концентрацией 300 и 1000 мг/дм^3 в реакторе с ЖМЗ проводилась так же, как и с алюминиевой. Удовлетворительный результат для раствора концентрацией 300 мг/дм^3 был достигнут при энергии $116,16 \text{ МДж/м}^3$. Остаточная концентрация меди составила $0,61 \text{ мг/дм}^3$. Учитывая, что проба упарена в 3 раза, реальная концентрация была около $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Для раствора концентрацией 1000 мг/дм^3 почти полная очистка от ионов меди достигнута при энергии $348,48 \text{ МДж/м}^3$, содержание меди – менее $0,02 \text{ мг/дм}^3$.

Очистка модельных растворов меди концентрацией 300 и 1000 мг/дм^3 до концентраций, близких к ПДК для водоемов санитарно-бытового использования, при обработке разрядом в реакторе с железной и алюминиевой металлозагрузкой достигается примерно при одинаковых энергозатратах – около 130 и 340 МДж/м^3 соответственно, то есть одинаково эффективно с точки зрения энергозатрат.

Цинк. Исследование возможности удаления цинка проводилось в модельных растворах с концентрациями 300 , 1000 и 3000 миллиграмм ионов цинка на 1 дм^3 воды.

При обработке раствора уксуснокислого цинка концентрацией 300 мг/дм^3 в реакторе с АМЗ удельная энергия изменялась от 144 до 212 МДж/м^3 при энергии в одиночном импульсе от $7,2$ до $8,4 \text{ Дж}$. Химический анализ проб показал, что необходимая степень очистки ($\approx 0,5 \text{ мг/дм}^3$) достигается при введенной энергии около 200 МДж/м^3 . ПДК цинка для водоемов санитарно-бытового использования равна 1 мг/дм^3 ; концентрация, допустимая в питьевой воде – 5 мг/дм^3 [7].

В процессе обработки раствора концентрацией 1000 мг/дм^3 уже при выделении в растворе энергии в 300 МДж/м^3 концентрация гидроксида алюминия и эродировавшего металла настолько высока, а происходящие в нем процессы настолько активны, что в течение последующих 30 минут отстаивания весь объем превращается в густую гелеобразную массу. Предельной концентрацией раствора уксуснокислого цинка, при которой очистку разрядом с АМЗ можно считать целесообразной, является, по-видимому, 300 мг/дм^3 .

К особенностям очистки уксуснокислого раствора от ионов Zn^{2+} в реакторе с АМЗ можно отнести интенсивное выделение CO_2 и в этой связи очень активное образование гидроксида алюминия. Полученный после обработки раствор приобретает белый цвет, который не изменяется после фильтрации и дегазации.

При обработке раствора сернокислого цинка концентрацией 300 мг/дм^3 в реакторе с АМЗ удельная энергия изменялась от 150 до 230 МДж/м^3 . Полная очистка (значение остаточной концентрации $0,06 \text{ мг/дм}^3$) достигается при введении $228,15 \text{ МДж/м}^3$. Характер зависимости степени очистки от введенной энергии – линейный. Для раствора концентрацией 1000 мг/дм^3 приемлемая степень очистки достигнута при введении около 540 МДж/м^3 . Исследования при более высоких концентрациях не проводились, поскольку уже в этом случае твердые осадки занимали до $2/3$ объема всей жидкости.

При обработке раствора уксуснокислого цинка концентрацией 300 мг/дм^3 в реакторе с ЖМЗ активного газовыделения и изменения прозрачности раствора не наблюдалось, как это было в случае с АМЗ. В растворе, обработанном при $W_{\text{уд}} = 140,48 \text{ МДж/м}^3$, следов цинка не обнаружено.

При обработке раствора сернокислого цинка концентрацией 300 мг/дм^3 и энергией $161,17 \text{ МДж/м}^3$ остаточная концентрации ионов цинка составила $0,34 \text{ мг/дм}^3$. При обработке раствора концентрацией 1000 мг/дм^3 после введения $435,6 \text{ МДж/м}^3$ остаточная концентрация равнялась $0,46 \text{ мг/дм}^3$, для раствора концентрацией 3000 мг/дм^3 эти значения составили $1306,8 \text{ МДж/м}^3$ и $0,82 \text{ мг/дм}^3$ соответственно. Во всех случаях остаточная концентрация ионов цинка в обработанных растворах оказалась ниже ПДК для водоемов санитарно-бытового использования и значительно ниже концентрации, допустимой в питьевой воде.

Физическим пределом концентрации раствора сернокислого цинка, который еще можно очищать в реакторах с ЖМЗ, следует считать 3000 мг/дм^3 .

К особенностям очистки модельных растворов от ионов цинка в реакторах с ЖМЗ следует отнести более полную и при меньших удельных энергозатратах очистку раствора уксуснокислого цинка концентрацией 300 мг/дм^3 по сравнению с раствором сернокислого цинка. Это может быть связано с тем, что выделяющийся в процессе обработки раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ углекислый газ способствует более интенсивному образованию гидроксида железа. Такое явление замечено при барботаже CO_2 через разрядный промежуток для алюминиевой загрузки. Для железа такой факт ранее не зафиксирован.

Таким образом, результаты исследований очистки модельных растворов от ионов тяжелых металлов при высоковольтных электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой показали, что при определенных условиях возможно доведение очищаемой воды до норм ПДК для питьевой воды и водоемов санитарно-бытового использования. Обсуждение эффективности метода и вопросы очистки реальных гальваностокков будут рассмотрены во второй части статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 5. С. 407–421.
2. Дмитриев В.Д., Максимов Ю.И. Об использовании электрокоагуляции в водооборотном цикле производства гальванопокрытий // Электронная обработка материалов. 1981. № 1. С. 63–67.
3. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
4. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимическая обработка воды: теория процесса, оборудование и практика использования для удаления примесей // Электронная обработка материалов. 2004. № 2. С. 67–81.
5. Левченко В.Ф. Электроимпульсный метод комплексной переработки материалов // Проблемы машиностроения. 1992. Вып. 38. С. 78–86.
6. Шидловский А.К., Щерба А.А., Захарченко С.Н., Жуйков В.Я., Сосюрко Ю.Н. Метод комплексной обработки воды объемным электроискровым диспергированием в ней коагулянтобразующих металлов // Технічна електродинаміка. Тематичний випуск. Проблеми сучасної електротехніки. 2000. Ч. 2. С. 68–71.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.

Поступила 12.04.05

Summary

Researches results of integrated water treatment from heavy metals ions under high voltage electric discharges in reactors with granulated metallocharging are represented in the work. The first part of the work is devoted to the problems of refinement of specially prepared model solutions from chrome, copper, nickel and zinc ions. Conditions and parameters, on which the refinement of such solutions of different concentration to MPC norms is possible, and also peak concentrations of various heavy metals ions, at which the solutions refinement is expedient by a given method are shown.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ В РЕАКТОРАХ С ГРАНУЛИРОВАННОЙ МЕТАЛЛОЗАГРУЗКОЙ. ЧАСТЬ 2. РЕАЛЬНЫЕ ГАЛЬВАНОСТОКИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина
*ГП Научно-производственный комплекс газотурбостроения (НПКГ)
"Зоря-Машпроект".
пр. Октябрьский, 42-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Введение. Первая часть работы содержит постановку задачи, методику экспериментов и результаты исследований очистки модельных растворов хрома, никеля, меди и цинка при высоковольтных электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой. В работе определены условия, при которых возможно доведение очищаемых растворов до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) для питьевой воды и водоемов санитарно-бытового использования. Вторая часть статьи посвящена вопросам комплексной очистки реальных гальваносток, содержащих ионы этих и других тяжелых металлов в различных пропорциях, а также обсуждению эффективности метода. Методика экспериментов не изменялась, усложнялся только химический анализ проб до и после воздействия разрядом, который проводился по известным схемам (см., например, [1]). Исследования проводились на реальных сточных водах, которые брались из очистных сооружений ГП НПКГ "Зоря-Машпроект". Основным компонент – шестивалентный хром, в высоких концентрациях сточные воды содержали также цинк, никель, медь и железо.

Химический анализ содержания ионов тяжелых металлов в растворах до и после обработки реальных гальваносток производился в лаборатории очистных сооружений ГП НПКГ "Зоря-Машпроект".

Результаты эксперимента. Исходный состав двух обрабатывавшихся образцов сточных вод, взятых из разных ванн, следующий. Проба № 1 содержала ионы тяжелых металлов в следующих концентрациях (езде – мг/дм³):

Cr общий – 9050 (при этом Cr(VI) – 9050, Cr(III) – 0); Ni – 66,8; Cu – 11,2; Zn – 2,8; Fe – 11,6. pH исходного раствора равен 3.

Концентрации ионов тяжелых металлов в пробе № 2 следующие:

Cr общий – 84560 (при этом Cr(VI) – 84560, Cr(III) – 0); Ni – 175,5; Cu – 33,4; Zn – 20,4; Fe – 1,2 при pH = 3.

Параметры растворов (исходный состав, pH) до и после обработки высоковольтным электрическим разрядом в реакторе с гранулированной металлозагрузкой приведены в табл. 1.

Исходя из состава проб, а также результатов предварительных исследований в качестве металлозагрузки использовали смесь алюминиевых и железных гранул в весовом соотношении 3:7. Для проверки исходных данных эксперимента подготовлен пробный модельный раствор, соответствующий примерно десятикратному разбавлению пробы № 1 по хрому и содержащий никель, медь и цинк в тех же концентрациях, что и реальный раствор (табл. 1, опыт 1).

Обработка пробного модельного раствора дала удовлетворительные результаты при $W_{уд} = 937,5$ МДж/м³. Это почти в три раза больше, чем энергия, затраченная на очистку модель-

ного раствора, содержавшего Cr^{6+} концентрацией 300 мг/дм^3 , в реакторе с железной металлозагрузкой (см. часть 1 работы). Поэтому следующим шагом стала обработка реального раствора – пробы № 1 при 10-кратном разбавлении. При этом концентрация ионов Cr^{6+} примерно соответствовала исследованной в первом опыте, концентрация же ионов других тяжелых металлов намного ниже. Во втором опыте высокая степень очистки достигнута при удельной выделившейся энергии $W_{\text{уд}} = 561,8 \text{ МДж/м}^3$ – что почти вдвое в 1,67 меньшей, чем в опыте 1. Однако при этом энергия на очистку 1 м^3 исходного раствора составила $W_{1\text{уд}} = 5618 \text{ МДж/м}^3$ – слишком много, на наш взгляд, для того чтобы считать режим эффективным. Дальнейшие опыты проводились с пробой № 1 при более высоких концентрациях ионов тяжелых металлов – разбавлении 1:3. В опыте № 3 удовлетворительная очистка раствора была достигнута при $W_{\text{уд}} = 361,3 \text{ МДж/м}^3$ и соответственно $W_{1\text{уд}} = 1083,9 \text{ МДж/м}^3$. При этом $W_{2\text{уд}}$ – энергия, которую необходимо затратить на извлечение 1 кг хрома из исходного раствора, и количество израсходованного металла в этом опыте менее чем в два раза больше, чем теоретический предел (см. ниже). При дальнейшем уменьшении введенной энергии довести исходный раствор до концентраций, близких к ПДК, не удалось.

Таблица 1. Концентрация ионов тяжелых металлов в растворе до и после обработки высоковольтным электрическим разрядом в реакторе с гранулированной металлозагрузкой

№ п/п	№ пробы	Разбавление	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³							pH
			Cr общ.	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Ni	Cu	Zn	Fe	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Пробный		1000	1000	0	66,8	11,2	2,8	0	6
результат обработки			0,22	0	0,22	0,36	0	0	0	8
2	1	1/10	905	905	0	6,68	1,12	0,28	1,16	4
результат обработки			0,18	0	0,18	0,77	0,76	0	0	8,4
3	1	1/3	3017	3017	0	22,3	3,7	0,93	3,8	3
результат обработки			0	0	0	1,92	1,27	0,05	0,07	7,3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	2	1/10	8456	8456	0	17,55	3,34	2,04	0	3,5
результат обработки			0	0	0	0	2,01	0,11	0,1	8,2
5	2	1/30	2819	2819	0	5,85	1,11	0,68	0	4
результат обработки			0,13	0,07	0,06	0,83	0,2	0,8	0,05	7,7

Комплексная обработка еще более концентрированного раствора – пробы № 2 (при разбавлении 1:10) показала, что можно работать и с высокими концентрациями, близкими к физическим пределам технологии. При этом энергия, затраченная на очистку раствора от ионов тяжелых металлов, примерно в три раза меньше, чем пришлось бы затратить на полное испарение соответствующего объема воды (в этом случае без учета возможных тепловых потерь).

30-кратное разбавление пробы № 2 и обработка при параметрах, совпадающих с применявшимися в опыте 3, дали ожидаемые результаты (опыт 5, табл. 1) – степень очистки гальваностокков от ионов хрома удовлетворяет ПДК. Несколько неожиданно выглядят результаты при конечной концентрации ионов никеля. С одной стороны, как указывается в [2], при электрокоагуляционной обработке совместное присутствие ионов Ca(II) , Zn(II) , Ni(II) незначительно влияет на степень удаления каждого из компонентов, а вот присутствие Cr(VI) увеличивает эффективность их удаления. Того же следовало ожидать и при электроразрядной обработке. С другой стороны, количество введенной в промежуток энергии вполне достаточно, судя по предыдущим результатам, для полной очистки раствора от ионов никеля. Поэтому этот факт еще нуждается в проверке.

Обращает на себя внимание очень низкое содержание железа во всех пробах, хотя в процессе обработки гальваностокков растворяется очень много железной металлозагрузки. По-видимому, за

время отстаивания пробы практически все железо осаждается без какой-нибудь дополнительной обработки.

К особенностям обработки образцов реальных гальваностокков следует отнести увеличение pH раствора в несколько раз. Это означает, что процесс восстановления шестивалентного Cr⁶⁺ с образованием гидроокиси хрома и железа идет не только без потребления дополнительной щелочи, но и с образованием щелочи как конечного продукта, что повышает эффект очистки от катионов тяжелых металлов. Этот факт имеет большое значение для технологии очистки гальваностокков от указанных ионов, поскольку в таком случае раствор в процессе обработки разрядом последовательно находится во всем диапазоне pH начала осаждения гидроксидов всех упоминавшихся металлов. Следует также отметить, что пробы для анализов отбирались без фильтрования раствора – то есть необходимая степень очистки гальваностокков от ионов тяжелых металлов достигается непосредственно при высоковольтном разряде в реакторах с металлозагрузкой, поскольку влияние фильтрования исключалось. Еще одной особенностью этих опытов является то, что при неполной очистке раствора практически не происходит осаждения взвеси, хотя количество образовавшихся гидроксидов и непрореагировавшего металла очень велико. Когда же степень очистки раствора становится достаточно высокой, осаждение идет относительно быстро.

Обсуждение. Сравнение метода очистки гальваностокков высоковольтными электрическими разрядами в слое гранулированной металлозагрузки с применяемыми в промышленности способами очистки в электрокоагуляторах можно произвести по материалам работы [2], в которой приведены результаты экспериментальных исследований на лабораторном, непрерывно действующем электрокоагуляторе колонного типа. Опыты проводились на предварительно приготовленных модельных стоках, содержащих ионы тяжелых металлов (CrO₄²⁻, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) концентрацией 200 и 300 мг/л. Перед подачей в рабочую камеру электрокоагулятора pH данной модельной жидкости с помощью растворов NaOH, Na₂CO₃ доводили до значения, превышающего на единицу pH осаждения гидроксидов Cr(OH)₃, Ni(OH)₂, Cd(OH)₂, Zn(OH)₂. Результаты применения метода очистки гальваностокков в колонном электрокоагуляторе приведены в табл. 2. Удельные затраты энергии на очистку растворов в электрокоагуляторе, приведенные в последнем столбце, рассчитаны по имеющимся в [2] данным.

Таблица 2. Результаты обработки растворов ионов тяжелых металлов в колонном электрокоагуляторе [2]

Ионы тяжелых металлов	Концентрация, мг/л	Продолжительность обработки, с	Плотность тока на электродах, А/см ²	Остаточное содержание тяжелых металлов, мг/л	Удельные затраты энергии, 10 ⁶ Дж/м ³
CrO ₄ ²⁻	300	180	0,015	30	101
		300		1,2	169
		600		Следы	338
Ni ²⁺	300	180	0,030	21,5	356
		300		0,55	594
		600		Следы	1188
Cd ²⁺	200	180	0,015	44	98
		300		2,2	163
		600		0,2	325
Zn ²⁺	200	180	0,030	36	381
		300		1,7	635
		600		Следы	1270

Следует отметить, что значения удельных энергозатрат на очистку модельных растворов в колонном электрокоагуляторе достаточно велики. При этом в работе показано, что некоторые физико-химические явления, происходящие на электродах и в рабочем промежутке, могут существенно снижать основные технико-экономические показатели установок: удельные энергозатраты, степень очистки, выход металла по току и т.п., например, пассивация электродов продуктами гидратации металлов. Для поддержания установленной производительности и качества очистки воды в этих условиях необходимо значительно увеличить расход электроэнергии, чтобы получить заданное количество электрогенерированного коагулянта.

Кроме того, не вполне ясно, насколько эффективно может очищаться весь объем раствора гальваностокков за счет флотации агрегатов частиц газом, который выделяется на электродах, на

поверхность жидкости без применения других флотоагентов. Размеры образующихся агрегатов очень разнятся в зависимости от внешних условий, плотность гидроксидов металлов колеблется от 2,42 (Al(OH)₃) до 4,1·10³ кг/м³ (Ni(OH)₂), то есть намного больше, чем плотность воды, и, кроме того, распределение газа по объему аппарата должно быть весьма неравномерным. Все эти факторы затрудняют флотацию примесей на поверхность. И, наконец, метод очистки гальваносток в электрокоагуляторах не избавляет нас от необходимости предварительной химической обработки раствора.

Многих недостатков лишен метод удаления ионов тяжелых металлов из растворов при высоковольтных электрических разрядах в гальваностоках в слое гранулированной металлозагрузки. Для сравнения энергозатрат обоих методов приведем сводную таблицу результатов очистки модельных растворов предлагаемым методом (см. табл. 3) по материалам 1-й части статьи. В первой колонке указаны ионы тяжелых металлов, содержащиеся в исходном растворе, во второй – их концентрация, в остальных – параметры обработки. Эти колонки разбиты на две группы, где указаны параметры обработки в реакторе с алюминиевой и железной металлозагрузками. В качестве параметров приведены энергия в единичном импульсе W_0 , удельная энергия, необходимая для очистки 1 м³ раствора $W_{уд}$, и время обработки t до полной очистки. Обработка раствора Cr⁶⁺ концентрацией 100 мг/л в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой оказалась неэффективной, поэтому в этой строке приведены результаты последовательной обработки в реакторе сначала с алюминиевой, а затем – железной металлозагрузкой и соответствующие параметры.

Таблица 3. Результаты обработки модельных растворов ионов тяжелых металлов до полной очистки высоковольтными электрическими разрядами в реакторах с гранулированной металлозагрузкой

Ионы тяжелых металлов	Концентрация, мг/дм ³	Металлозагрузка					
		Al			Fe		
		W_0 , Дж	$W_{уд}$, 10 ⁶ Дж/м ³	t , с	W_0 , Дж	$W_{уд}$, 10 ⁶ Дж/м ³	t , с
Cr ⁶⁺	100	5	20	–	–	–	–
		15	60	–	–	–	–
		–	80	133	15	91	100
	300	–	–	–	23	370	267
Ni ²⁺	300	110	221	333	22	109	63
	1000	7	332	767	23	369	267
	3000	7	650	1500	22	1061	600
	10000	–	–	–	23	2734	2000
Cu ²⁺	300	6	138,2	1067	22	116	133
	1000	8	336,2	1000	22	348	4000
Zn ²⁺	300	8	200	600	23	140	123
Zn ²⁺	300	8	228	500	22	161	123
	1000	7	540	1167	22	436	333
	3000	–	–	–	22	1307	1000

Сравнение данных, приведенных в таблицах 2 и 3, показывает, что по очистке раствора от ионов хрома результаты почти идентичны – не совпадает только время обработки, которое в нашем случае в два раза меньше. Зато при очистке раствора от ионов никеля и цинка энергозатраты и время обработки в электрокоагуляторе на порядок больше. Кроме того, получены результаты по комплексной очистке раствора реальных гальваносток (см. табл. 1), в которых содержание ионов хрома в десять раз больше (более 3000 мг/дм³), а энергозатраты на очистку – те же.

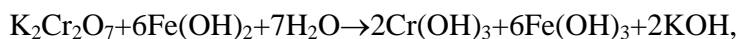
Таким образом, приведенные результаты показывают, что с точки зрения затрат энергии и времени обработки метод очистки растворов гальваносток от Ni, Cu и Zn с помощью высоковольтного электрического разряда в реакторах с гранулированной металлозагрузкой значительно эффективнее, чем в электрокоагуляторах.

Что касается пассивации электродов, то для рассматриваемого метода эти проблемы полностью отсутствуют. В процессе разряда гранулы металла подвергаются сильным локальным

динамическим воздействиям, в результате которых они все время меняют свое положение. Эрозия металла в разрядной зоне также депассивирует поверхность металла.

Сравнение затрат энергии и металла с электроимпульсным методом очистки на сравнительно невысоких (до 800 В) напряжениях можно провести по материалам работы [3]. В соответствии с ними при очистке гальваностокков удельный расход сырья и электроэнергии определяется концентрацией загрязнений и составляет 0,03–0,15 кг/м³ и 0,3–5,0 (кВт·ч)/м³ соответственно. При этом максимальная концентрация примеси Cr⁶⁺ равнялась 30,8 мг/л. Учитывая, что установленная зависимость удельных затрат энергии на полную очистку раствора от концентрации ионов тяжелых металлов во всех случаях практически линейная, для сравнения с данными при концентрации $C = 300$ мг/л можно принять расход металла 1,5 кг/м³, а электроэнергии – 50 (кВт·ч)/м³. В наших опытах энергозатраты на очистку растворов, содержащих более 3000 мг/л вредных примесей, составили 361,3 МДж/м³, то есть около 100 кВт·ч/м³. Соответственно для концентрации 300 мг/л это значение равнялось бы 10 (кВт·ч)/м³. В то же время расход металла (Al+Fe) на очистку гальваностокков концентрацией 3000 мг/л (по хрому) составил около 6 кг/м³. Энергозатраты на диспергирование металла в опытах сравнимы с результатами работы [4], где при получении окиси алюминия электроэрозионным способом для режимов, близких к полученным, энергозатраты на диспергирование алюминия в реакторе составляли 3–4 (кВт·ч)/кг.

Для оценки теоретического предела расхода металла загрузки при удалении ионов хрома как основного компонента очищаемых растворов можно воспользоваться одной из известных схем восстановления шестивалентного хрома [5]:



в соответствии с которой для удаления одной весовой единицы хрома требуется 3,23 весовых единицы железа. В опыте 3 (см. табл. 1) расход железа на извлечение из раствора 1 кг хрома составил 5,3 кг – в 1,65 раза больше теоретического. В работе [3] это соотношение примерно такое же.

Таким образом, сравнение показывает, что энергозатраты в процессе очистки гальваностокков при высоковольтных (3–15 кВ) электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой значительно ниже затрат в электрокоагуляторах или при низковольтном разряде.

Выводы. Экспериментальные исследования процессов превращения в труднорастворимые соединения ионов хрома, никеля, меди и цинка при высоковольтных электрических разрядах в модельных растворах в слое гранулированной металлозагрузки показали, что возможна очистка модельных растворов концентрацией 100–10000 мг/дм³ до ПДК при обработке разрядом в реакторах как с алюминиевой, так и с железной металлозагрузкой, и позволили определить режимы, при которых такая очистка наиболее эффективна с точки зрения энергозатрат и длительности обработки.

В результате исследования процессов превращения в труднорастворимые соединения ионов тяжелых металлов при высоковольтных электрических разрядах в растворах реальных гальваностокков в слое гранулированной металлозагрузки найдены режимы полной очистки высококонцентрированных хромсодержащих стоков, значительно превосходящие по эффективности аналогичные для модельных растворов. Определено, что необходимая степень очистки гальваностокков от ионов тяжелых металлов достигается без фильтрования обработанного разрядом раствора.

Показано, что с точки зрения затрат энергии и времени обработки метод очистки растворов гальваностокков от ионов Cr (VI), Ni, Cu и Zn с помощью высоковольтного электрического разряда в реакторах с гранулированной металлозагрузкой значительно эффективнее, чем очистка их в электрокоагуляторах или при низковольтном разряде.

В работе впервые определены максимальные концентрации ионов тяжелых металлов в растворах гальваностокков, определяющие физический предел возможной технологии их очистки. С помощью проведенных исследований отмечено, что одним из основных преимуществ предлагаемого метода очистки гальваностокков может явиться экспериментально подтвержден-

ная возможность комплексного извлечения ионов тяжелых металлов из высококонцентрированных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.
2. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
3. Левченко В.Ф. Электроимпульсный метод комплексной переработки материалов // Проблемы машиностроения. 1992. Вып. 38. С. 78–86.
4. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 46–49.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1969.

Поступила 16.05.05

Summary

The results of experimental investigations of integrated refinement of actual galvanodrains containing ions of various heavy metals in different proportions at high-voltage electric discharges in reactors with granular metallocharging are represented in the work. The parameters of energy lead-in, under which the reduction of cleanable solutions to the maximum permissible concentration standards is possible are determined. The comparison of results with the known reagentless refinement methods is made. Availability and effectiveness of the method is shown.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

**Ровенский государственный гуманитарный университет,
лаборатория радиационной физикохимии макромолекул,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина*

*** Национальный университет им. Тараса Шевченко,
пр. Академика Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина*

****Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 03660, Украина*

Введение

Установлено, что энергия, обуславливающая протекание многих радиационно-химических реакций, обычно меньше или примерно равна количеству β^- -излучения, поглощенному непосредственно реагирующими веществами [1]. Однако бывают случаи, когда поглощенная энергия β^- -излучения мигрирует к атомам, их группировкам или молекулам, участвующим в процессе [2, 3]. Правда, часто экспериментально довольно сложно провести дифференциацию возможных видов передачи энергии. Особенно это касается полимерных систем, где термин «передача энергии» применим к процессу передачи заряда или возбуждения [4]. При этом электронную проводимость объясняют диффузией электронов, которые не локализованы на отдельных молекулах и обладают свойством резонансной передачи заряда. Экспериментально установлено [5], что при исследовании электропроводности ряда полимеров, подвергнутых воздействию β^- -лучей, первоначально появляется «быстрая» компонента, отражающая весьма быстрый перенос значительного количества зарядов на сравнительно короткое расстояние ($\approx 10^{-8}$ м), который заканчивается захватом зарядов в ловушках. Природа ловушек в полимерах до конца не ясна [6], хотя механизм выхода свободных зарядов, образующихся под действием β^- -излучения, изучен [7]. При этом во многих случаях носители субстанции имеют возможность диффундировать от одного места локализации к другому. При таких условиях скорость движения реагирующих частиц друг к другу определяется их малой диффузией с учетом неоднородного характера энергетических потерь пучка β^- -частиц.

Необходимо также учитывать еще один аспект поведения β^- -частиц: связанные с ними дальнедействующие силы могут обусловить эффективную константу скорости рекомбинации [8]. В конечном итоге это приводит к неравномерному распределению промежуточных продуктов, образующихся в результате действия β^- -излучения. При этом считают, что прямые электронные процессы ионизации, возбуждения и захвата электрона, а также его локализации определяются морфологической структурой полимера [9]. К сожалению, достаточно определенные эксперименты в этой области отсутствуют [10]. Поэтому совершенно необходимо продолжить исследования передачи заряда и энергии в радиационной физикохимии макромолекул, хотя сам факт радиационно-стимулированной диффузии не вызывает дискуссий [11].

Установлено, что облучение полимерных систем β^- -частицами высоких энергий приводит к образованию носителей заряда в объеме [12], хотя сведений о переносе заряда еще немного [13]. Однако показано, что поглощенная энергия не только мигрирует от центров поглощения к центрам ионизации, но и приводит к ионизации самых центров поглощения [10].

Кроме этого, имеет место не только возникновение, но и поглощение носителей заряда [13]. В данной работе рассмотрен процесс диссипативного взаимодействия β^- -излучения с полимерной системой, находящейся во внешнем постоянном электрическом поле и осуществляющей электрическую релаксацию за счет диффузионной и дрейфовой компоненты тока.

Физико-математическое моделирование

Принимая во внимание наличие рассмотренных выше явлений взаимодействия β^- -излучения с полимерной системой, закон движения свободных зарядов и уравнение состояния тела, находящегося под действием внешнего электрического поля, с учетом диффузионных, дрейфовых компонентов тока и диссипации носителей энергии, можно представить в виде следующей сингулярно возмущенной задачи:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} - v(\varphi) \frac{\partial C}{\partial \varphi} - \gamma(C - C_*) = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad -\varphi_0 < \varphi < -\Phi_0, \quad 0 < t < \infty; \quad (1)$$

$$C \Big|_{\varphi=-\varphi_0} = \tilde{C}_1(t), \quad C \Big|_{\varphi=-\Phi_0} = \tilde{C}_2(t), \quad 0 \leq t < \infty; \quad (2)$$

$$C \Big|_{t=0} = \tilde{C}_0(\varphi), \quad -\varphi_0 < \varphi < -\Phi_0, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии носителей заряда (малый параметр); $C(\varphi, t)$ – концентрация заряда в точке φ в момент времени t ; C_* – концентрация предельного насыщения; γ – константа, характеризующая реакцию захвата свободного заряда ловушками; $\tilde{C}_1(t)$, $\tilde{C}_2(t)$, $\tilde{C}_0(\varphi)$ – ограниченные достаточно гладкие функции, удовлетворяющие в точках $(-\varphi_0, 0)$ и $(-\Phi_0, 0)$ условиям согласования [14]; $C(\varphi, t)$ – концентрация носителей заряда в точке φ в момент времени t ; $v(\varphi)$ – скорость изменения эффективного процесса взаимодействия носителей заряда с веществом,

$$0 < -\varphi_0 \leq \varphi \leq -\Phi_0, \quad v_* \leq v(\varphi) \leq v^* \leq \infty.$$

Решение задачи (1)–(3) находим в виде асимптотического ряда [15]:

$$C(\varphi, t) = \sum_{i=0}^N C_i(\varphi, t) D^i + \sum_{i=0}^{N+1} \Pi_i D^i + R_N(\varphi, \xi, t, D). \quad (4)$$

В результате подстановки (4) в уравнение (1), условия (2), (3) и уравнивания коэффициентов при одинаковых степенях D получаем задачи для определения членов главной части асимптотики C_i и поправки Π_i :

$$\begin{cases} v(\varphi) \frac{\partial C_0}{\partial \varphi} + \frac{\partial C_0}{\partial t} + \gamma(C_0 - C_*) = 0, \\ C \Big|_{\varphi=-\varphi_0} = \tilde{C}_1(t); \quad C_0 \Big|_{t=0} = \tilde{C}_0(\varphi); \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} v(\varphi) \frac{\partial C_i}{\partial \varphi} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \gamma C_i = g_i(\varphi, t), \\ C_i(\varphi, t) \Big|_{\varphi=-\varphi_0} = 0; \quad C_i(\varphi, t) \Big|_{t=0} = 0; \quad i = \overline{1, N}; \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Pi_0}{\partial \xi^2} + v(-\Phi_0) \frac{\partial \Pi_0}{\partial \xi} = 0, \quad \Pi_0 \rightarrow 0 \text{ при } \xi \rightarrow \infty, \\ \Pi_0(0, t) = C_2(t) - C_0(-\Phi_0, t); \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Pi_i}{\partial \xi^2} + v(-\Phi_0) \frac{\partial \Pi_i}{\partial \xi} = K_i^*(\xi, t), \quad i = \overline{1, N+1}, \\ \Pi_i(0, t) = -C_i(-\Phi_0, t), \quad i = \overline{1, N}, \quad \Pi_{N+1}(0, t) = 0, \\ \Pi_i \rightarrow 0 \text{ при } \xi \rightarrow \infty, \quad i = \overline{1, N+1}, \end{cases} \quad (8)$$

где $g_i(\varphi, t) = \frac{\partial^2 C_{i-1}}{\partial \varphi^2}$, $i = \overline{1, N}$, $K_1^*(\xi, t) = K_1(\xi, t) + \gamma \Pi_0(\xi, t)$, $K_2^*(\xi, t) = K_2(\xi, t) + \gamma \Pi_1$,

$$K_1(\xi, t) = \frac{v'(-\Phi_0)}{1!} \cdot \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial \xi} + \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial t},$$

$$K_2(\xi, t) = \frac{v''(-\Phi_0)}{1!} \cdot \frac{\partial \Pi_1(\xi, t)}{\partial \xi} \xi - \frac{v'(-\Phi_0)}{2!} \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial \xi} \xi^2 + \frac{\partial \Pi_1(\xi, t)}{\partial \xi},$$

$\xi = \frac{-\Phi_0 - \varphi}{D}$ – растянутая переменная в окрестности $\varphi = -\Phi_0$.

Решая задачи (5) и (6) [16], получаем соответственно:

$$C_0(\varphi, t) = \begin{cases} c_* + \left(\tilde{C}_0(f^{-1}(f(\varphi) - t)) - c_* \right) e^{-\gamma t}, & t \leq f(\varphi), \\ c_* + \left(\tilde{C}_1(t - f(\varphi)) - c_* \right) e^{-\gamma f(\varphi)}, & t > f(\varphi), \end{cases} \quad (9)$$

где $f(\varphi) = \int_{-\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{v(\tilde{\varphi})}$, f^{-1} – функция, обратная к функции f ,

$$C_i(\varphi, t) = \begin{cases} C_* + e^{-\int_0^t \alpha(f^{-1}(f(\varphi) - t + \tilde{t})) d\tilde{t}} \left(\int_0^t \int_0^{\tilde{t}} \alpha(f^{-1}(f(\varphi) - t + s)) ds \cdot g_i(f^{-1}(\tilde{t} + f(\varphi) - t), \tilde{t}) d\tilde{t} - C_* \right), & t \leq f(\varphi), \\ C_* + e^{-\gamma f(\varphi)} \left(\int_{\varphi_*}^{\varphi} e^{\gamma f(\tilde{\varphi})} \cdot \frac{g_i(\tilde{\varphi}, t - f(\varphi) + f(\tilde{\varphi}))}{v(\tilde{\varphi})} d\tilde{\varphi} - C_* \right), & t > f(\varphi). \end{cases} \quad (10)$$

Решение задач (7), (8) получено в виде

$$P_0(\xi, t) = \left(\tilde{C}_2(t) - C_0(-\Phi_0, t) \exp(-\alpha(-\Phi_0)\xi) \right). \quad (11)$$

$$P_1(\xi, t) = \left(v'(-\Phi_0) \left(\tilde{C}_2(t) - C_0(-\Phi_0, t) \right) \xi^2 + (2v'(-\Phi_0) \left(\tilde{C}_2(t) - C_0(-\Phi_0, t) - \tilde{C}'_2(t) \right) \xi - C_1(\Phi_0, t)) \cdot \exp(-v(-\Phi_0)\xi) \right). \quad (12)$$

Легко видеть, что

$$P_k(\xi, t) = \sum_{j=0}^{k+1} \alpha_{kj}(t) \xi^j \exp(-\alpha(-\Phi_0)\xi), \quad k = \overline{1, N+1}, \quad (13)$$

где все α_{kj} определяются через α_{ij} ($i < k$) и граничные условия. На основании принципа максимума [16] для параболических уравнений [17] при соответствующих условиях гладкости коэффициентов уравнения (1) и функций (2), (3) убеждаемся в том, что в области $\{(\varphi, t): -\varphi_0 \leq \varphi < -\Phi_0; 0 \leq t \leq T < \infty\}$ имеет место оценка остаточного члена в (4): $|R_N| = O(D^{N+1})$.

Эксперимент, результаты и их обсуждение

Объектом исследования выбрали поливинилхлорид (ПВХ) суспензионной полимеризации марки С-65, очищенный переосаждением из раствора [17]. Масса макромолекулы ПВХ – $1,4 \cdot 10^5$. Наполнителем служили порошки высокодисперсного вольфрама ($\varnothing 12$ мкм), которые предварительно обезжировали CCl_4 , высушивали при $T = 393$ К и вводили в полимер прямым смешиванием. Образцы для исследования готовили методом горячего прессования в T - p режиме при $T = 403$ К и $p = 10,0$ МПа. В качестве источника β^- -излучения использовали ^{234}Pa , верхняя граница непрерывного энергетического спектра которого имела значение $3,71 \cdot 10^{-12}$ Н·м (80%), а также $E = 2,40 \cdot 10^{-12}$ (13%) и $0,96 \cdot 10^{-12}$ Н·м (7%) [18]. Электрическую релаксацию композиций проводили в соответствии с ГОСТ 25209-82 и ГОСТ 6433.2-71.

Проиллюстрируем результаты расчета процесса образования и переноса носителей заряда, выполненные согласно соотношениям (1), (2) и (3) при $\tilde{C}_0(\varphi) = 0,2 + \text{arcctg}((\varphi + 1) \cdot 10) / 2\pi$, $\tilde{C}_1(t) = 0,2 + \text{arcctg}(-10t) / 2\pi$, $C_* = 0,3$, $\gamma = 0,1$, $\varphi_0 = 1$, $\Phi_0 = -1$, $v(\varphi) = 0,7$ в точках $\varphi_i = -\varphi_0 + ((\Phi_0 - \varphi_0) \cdot i) / 40$, $i = \overline{0, 40}$. На рис. 1 изображено изменение концентрации в точках $\varphi_1 = -0,85$, $\varphi_2 = -0,5$, $\varphi_3 = 0$ (кривые 1–3 соответственно) со временем. Зависимость искомой кон-

центрации от концентрации предельного насыщения в момент времени $t = 2,1428$ (условных единиц) при граничном условии $C'_x(1,t) = 0$ изображена на рис.2.

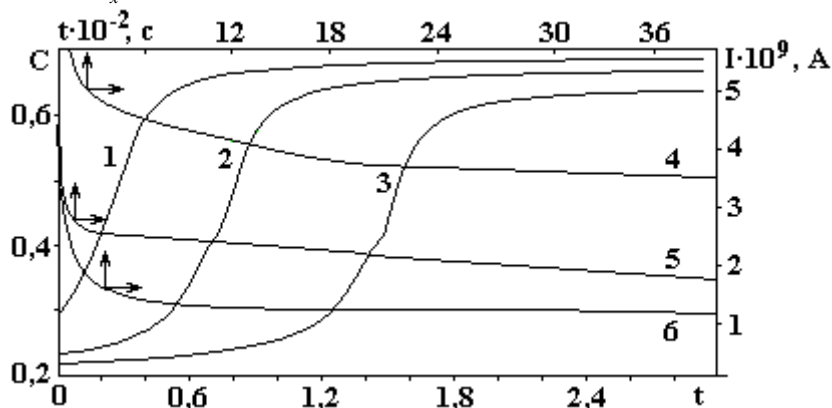


Рис. 1. Изменение временной зависимости концентрации носителя заряда в точках $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и силы тока в системе ПВХ+3%W при энергии облучения, Н·м: 4 – $3,71 \cdot 10^{-12}$; 5 – $0,96 \cdot 10^{-12}$; 6 – 0

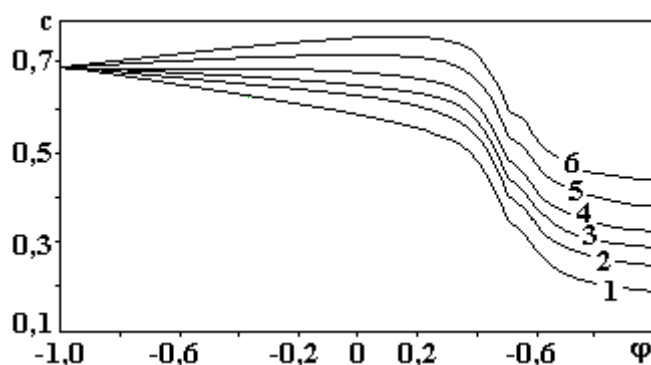


Рис. 2. Распределение концентрации заряда при $C^* = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$ (кривые 1–6 соответственно) вдоль образца

При этом предполагаем, что число носителей заряда c в ПВХ-композиции мало по сравнению с количеством электронов N в теле, то есть $c \ll N$. Массой электрона пренебрегаем по сравнению с массой атома полимерной матрицы и наполнителя. Будем считать, что $N = \text{const}$ вдоль перемещения φ носителей заряда, число которых изменяется в направлении движения ($\partial C / \partial \varphi$). При условии, что $C \ll N$ взаимодействие между носителями заряда не рассматриваем. В то же время учитываем взаимодействие носителей заряда с атомами системы при условии, что скорость их движения v больше по сравнению со скоростью колебательного движения атомов, которые можно считать неподвижными. В результате взаимодействия β^- -частиц с атомами композиции происходит изменение направления их движения, траекторию которого считаем ломаной линией. При этом рассмотрение процесса диффузии [4] позволяет интерпретировать его как результат большого числа миграционных скачков носителей заряда: тогда, исходя из соотношений (1), (9) и (10), среднеквадратическое расстояние $\bar{\varphi}$, пройденное зарядом в процессе миграции под действием внешнего силового поля \vec{E} , будет [9]:

$$\bar{\varphi} = \sqrt{\langle \varphi \rangle^2} = (2Dt)^{1/2}, \quad (14)$$

где $D = \frac{1}{3} \left(\frac{v}{N\sigma} \right)$; $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ – поперечное сечение процесса в предположении, что носитель заряда и атом вещества представляют собой сферы соответственно радиусов r_1 и r_2 .

С учетом величины ММ ПВХ находим [6], что для системы ПВХ+5%W $D = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В соответствии с (14) величина $\bar{\varphi}$ равна (при $t = 1 \text{ с}$) $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, что эквивалентно $n_1 = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ перескоков носителей заряда. При этом вероятность нахождения носителя заряда на расстоянии $\bar{\varphi}$ после n_1 скачков равна $3,0 \cdot 10^3$. На рис. 1 представлены результаты эксперимента временной зависимости

величины электронной составляющей тока I в системе, которая находится во внешнем электрическом поле напряженностью $2,5 \cdot 10^6$ В/м и различной энергии облучения ПВХ-композиции в течение 1 часа.

Характерно, что общие потери энергии β^- -излучения на длине свободного пробега по Н – Н, С – С, Н – С1 связям ПВХ для быстрых β^- -частиц составляют соответственно ($4 \cdot 10^{-13}$; 10^{-11} ; $6 \cdot 10^{-11}$) Н·м, а для медленных – ($5 \cdot 10^{-12}$; $2 \cdot 10^{-11}$; $6 \cdot 10^{-11}$) Н·м. С учетом, что на ионизацию атома Н, С, С1 требуется порядка $2 \cdot 10^{-18}$ Н·м энергии, это может вызвать ионизацию $4 \cdot 10^7$ атомов ПВХ с радиусом кластера $5 \cdot 10^{-8}$ м при полном числе смещений в нем $4 \cdot 10^4$ [3].

Выводы

Установлено, что в результате взаимодействия β^- -излучения с металлонаполненной системой на основе гибкоцепного полимера происходит перераспределение носителей заряда. Это позволяет с использованием метода возмущений указать пути направленного регулирования величины тока в композите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klein S. Suppression of bremsstrahlung and pair production due to environmental factors. Preprint. № 41350 (Berkeley, Calif.: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1998).
2. Тер-Микоелян М.Л. Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. М., 2003.
3. Гольданский В.И., Ениколопан Н.С. Радиационная химия полимеров. М., 2002.
4. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула. М., 1978.
5. Позднеев С.А. Резонансы в рассеянии электронов молекулами // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. Вып. 5 (11). С. 1051–1072.
6. Бор Н. Прохождение атомных частиц через вещество. М., 1950.
7. Ахиезер И.А., Гинзбург А.Э. К теории каскадов столкновений, инициируемых быстрыми заряженными частицами // УФН. 1977. Т. 22. С. 47–51.
8. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972.
9. Кинчин Г.М., Пиз Р.С. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения // УФН. 1986. Т. 89. № 4. С. 590–615.
10. Коптелов А.А., Зеленев Ю.В., Зеленев М.Ю. Изменения теплофизических свойств полимерных материалов под действием излучения // Пластические массы. 2004. № 11. С. 24–27.
11. Коптелов А.А. Калометрический метод исследования радиационно-химических процессов в конденсированных средах // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157–160.
12. Бломберген Н. Электрический пробой в твердых телах под действием радиационного излучения // Квантовая электроника. 1984. Т. 3. № 7. С. 786–805.
13. Колупаев В.С., Бордюк Н.А., Волошин О.М., Липатов Ю. С. J. The Frequency Spectrum of the Structure Elements of Filled Poly(vinylchloride) // Polymer Materials. 1995. № 12. P. 143–149.
14. Бомба А.Я. Про аксиоматичный метод розв'язання однієї задачі масопереносу при фільтрації в пористому сфердовій // Укр. матем. журнал. 1982. Т. 4. № 4. С. 493–496.
15. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. М., 1980.
16. Курант Р. Уравнения с частными производными. М., 1964.
17. Колупаев В.С., Липатов Ю.С., Никитчук В.И., Бордюк Н.А., Волошин О.М. Исследование композиционных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // ИФЖ. 1996. Т. 69. № 5. С. 726–733.
18. Роголя А.М., Колупаев В.Б., Шилов В.В. Дослідження поглинання бета-випромінювання гетерогенними системами на основі гнучколанцюгових полімерів // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. № 10. 2004. С. 98–101.

Поступила 11.07.05

Summary

With the help of the perturbation method the model which describes interplay β^- - radiation with filled polyvinylchloride is built and analyzed. As filling materials of PVC the metal dusts of disperse tungsten are selected. It is shown that the cathode rays as β^- -fragments with energy $E = (0.96\text{--}3.71) \cdot 10^{-12}$ N·m stimulate the diffusion of charged carriers of system located in an external electrostatic field.

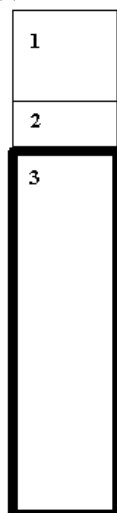
А.П. Малюшевская, П.П. Малюшевский

РАСЧЕТ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ГЕНЕРАТОРА УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ В СИСТЕМЕ ПОГРУЖЕНИЯ СВАЙ

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

Разрядно-импульсные технологии (РИТ) широко применяются в ряде областей геотехнического строительства: буронабивные и буроинъекционные сваи [1], постоянные и временные грунто-вые анкеры, нагельное крепление откосов, цементация стен и фундаментов зданий и сооружений, цементация грунтов, глубинное уплотнение песчаных грунтов [1], то есть они достаточно хорошо освоены в современной строительной индустрии. При реконструкции уникальных зданий, архитектурных и исторических памятников, при стабилизации незатухающих деформаций сооружений РИТ зачастую оказывается единственно возможным способом строительства. Преимущество электроразрядной технологии подтвердил многолетний опыт ее использования в слабых водонасыщенных грунтах и в условиях плотной застройки. Но именно в последнем случае, например при возведении из свай конструкций, подобных "стена в грунте", с минимальной элевацией грунта в процессе ее изготовления; при устройстве грунтовых анкеров (временных и постоянных) длиной до 30 м с несущей способностью до 150 т; при устройстве ограждений котлованов (в том числе с возможностью восприятия ими не только горизонтальных, но и вертикальных нагрузок), возникает необходимость погружения свай методом вдавливания.

Постановка задачи. Один из вариантов нагружения сваи для ее вдавливания заключается в том, что она "охватывается" подвижной платформой, балластным грузом. Этот груз (суммарным весом до 300 т) по частям укладывается на платформе в стесненных условиях плотной застройки. Затем с помощью, например, гидравлической оснастки он "навешивается" на сваю, статически вдавливая ее в заданном месте стройплощадки. После постановки сваи платформу хотя бы частично разгружают, перемещают на следующую позицию, и цикл догрузки балласта с последующим "навешиванием" и вдавливанием повторяется для следующей сваи. Очевидно, что здесь вспомогательное время загрузки–разгрузки платформы очень велико. Его можно изменить за счет уменьшения на порядок величины веса балласта и перевода статического режима вдавливания в динамический, используя электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК) [2], работающий с высокой частотой посылок импульсов (до 50 Гц). В таком случае необходимо оценить, достаточно ли мощности ЭРГУК при энергии в импульсе менее 500 Дж, чтобы «раскачать» сваю с пригрузом до 30 т и перевести режим вдавливания в динамический.



*Расчетная схема нагружения стержня (сваи):
1 – пригруз; 2 – электроразрядный генератор
упругих колебаний; 3 – свая*

На рисунке представлена расчетная схема вышеназванной системы вдавливания сваи, которая рассматривается как стержень, нагружаемый со стороны свободного конца импульсной нагрузкой, образующейся за счет груза и электрического разряда в ЭРГУК, заполненном жидкостью.

Как известно из теории упругости, деформация в упругом стержне (теле) распространяется двумя характерными скоростями – скоростью распространения объемной деформации C_v и сдвига C_γ . Волны обоих типов возникают при динамическом воздействии на стержень.

В процессе распространения эти волны многократно отражаются от боковых поверхностей стержня и интерферируют. В результате на некотором расстоянии от источника возмущения формируются новые волны [3].

Рассмотрим случай распространения волн продольных деформаций в стержне конечной длины, расчетная схема которого представлена на рисунке. При рассмотрении продольных колебаний стержня постоянного сечения, пренебрегая поперечными движениями частиц стержня, будем основываться на гипотезе плоских сечений Бернулли. В этом случае положение каждого поперечного сечения в процессе движения характеризуется его продольным смещением x , а нормальная сила в сечении N оказывается связанной с продольной деформацией $\varepsilon = \partial x / \partial z$ законом Гука

$$N = E \cdot F \cdot \frac{\partial x}{\partial z}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, F – площадь сечения стержня.

Уравнение движения элемента dz стержня имеет вид

$$m_0 dz \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = \frac{\partial N}{\partial z} dz$$

или, учитывая уравнение (1), получим

$$\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{1}{a^2} \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0, \quad (2)$$

где $a = (EF/m_0)^{1/2}$.

Для однородного стержня $m_0 = \rho \cdot F$ (здесь ρ – плотность материала), тогда $a = (E/\rho)^{1/2}$.

Общее решение уравнения (2) имеет вид

$$x = f(at - z) + \varphi(at + z). \quad (3)$$

Если стержень конечной длины, то волны отражаются от второго его конца и в общем решении уравнения (3) функции f и φ будут отличны от нуля. Пусть после соударения ударяющее тело (пригруз) и стержень (свая) представляют одно целое до тех пор, пока усилие их взаимодействия остается сжимающим. Помещая начало координат в точку удара, получаем для закрепленного конца стержня ($z = L$, где L – длина стержня) граничные условия $x_{z=L} = 0$. Тогда подставляя в уравнение (3), получаем:

$$f(at - L) + \varphi(at + L) = 0. \quad (4)$$

Если произвести соответствующую замену в выражении (2), то

$$x(z, t) = f(at - z) - f(at + z - 2L). \quad (5)$$

Считая, что пригруз движется вместе с концом стержня ($z = 0$), находим его силу инерции $m(\partial^2 x / \partial t^2)_{z=0}$, которая уравновешивается силой на конце стержня $EF(\partial x / \partial z)_{z=0}$.

Тогда уравнение движения груза имеет вид

$$\left(-m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + E \cdot F \cdot \frac{\partial x}{\partial z} \right)_{z=0} = 0.$$

Учитывая, что $E = a^2\rho$, получаем

$$\left(\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \frac{\rho FL}{m} \cdot \frac{a^2}{L} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} \right)_{z=0} = 0. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (6) значение x из (5) и заменив отношение массы стержня к массе груза через $k = \rho FL/m$, выведем

$$f''(at) - f''(at - 2L) + (k/L)[f'(at) + f'(at - 2L)] = 0,$$

где штрихи означают дифференцирование по аргументу. Отсюда

$$f''(at) + (k/L) \cdot f'(at) = f''(at - 2L) - (k/L) \cdot f'(at - 2L). \quad (7)$$

Последнее уравнение связывает значение $f(at)$ со значением аргумента меньшего на $2L$. Используя выражение (7) и начальные условия, можно последовательно построить $f(at)$. До соприкосновения пригруза со сваей $t < 0$ для всех точек стержня смещение равно нулю, то есть при $at < 0$, $f(at) = 0$, поэтому для интервала $0 < at < 2L$

$$f''(at) + (k/L)f(at) = 0.$$

Интегрируя это выражение, находим, что при $0 < at < 2L$

$$f'(at) = C \cdot e^{-(k/L) \cdot (at/L)}.$$

Постоянная C находится из условия, что при $t = 0$ скорость конца стержня ($z = 0$) равна скорости ударяющего груза v_0 :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{z=0, t=0} = v_0.$$

Подставляя (5), получаем: $a[f'(0) - f'(-2L)] = v_0$.

Учитывая, что $f'(-2L) = 0$, $C = f'(0) = v_0/a$. Таким образом, при $0 < at < 2L$

$$f(at) = \frac{v_0}{a} e^{-\frac{k}{L} \frac{at}{L}}. \quad (8)$$

Зная $f(at)$ для $at < 2L$, можно исследовать изменение усилий и скоростей в любом сечении стержня вплоть до момента, когда до данного сечения не дойдет отраженная от опоры волна деформации, то есть когда $at < (2L - z)$. В этом случае $f(at + z - 2L) = 0$ и уравнение (5) примет вид $x = f(at - z)$.

Скорость и деформация в любом сечении:

$$v = \frac{\partial x}{\partial t} = af'(at - z),$$

$$\varepsilon = \frac{\partial x}{\partial z} = -f'(at - z).$$

Подставляя значение f в уравнение (8), находим, что при $t < at < (2L - z)$

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{k}{L}(at-z)},$$

$$\varepsilon = \frac{v_0}{a} \cdot e^{-\frac{k}{L}(at-z)}. \quad (9)$$

Если волна деформации еще не дошла до опоры, то скорость и деформация в любом сечении связаны простым соотношением $v = -\varepsilon \cdot a$.

Следовательно, деформация сжатия, возникающая в момент удара, не зависит от массы ударяющего груза, а только от скорости удара и связанного с ней давления на стержень.

Расчет параметров волны сжатия. Поскольку источником возбуждения колебаний при электровзрывном нагружении сваи является ударная волна в жидкости ЭРГУК, а деформация стержня, как указывалось выше, зависит от давления, необходимо определить амплитуду давления в прошедшей ударной волне.

С учетом ограничений по массе и габаритам реальный генератор импульсных токов может генерировать импульсы тока при следующих параметрах разрядного контура: напряжение $U_0 = 40-45$ кВ; емкость конденсаторной батареи $C = 0,4$ мкФ; индуктивность $L = 3,6$ мкГ; длина разрядного промежутка $l_p = 4$ мм.

Доля энергии накопителя, выделившаяся в течение первого полупериода тока разряда [4]:

$$\eta = \left(\frac{0,9 \cdot 10^5 \cdot l_p^2}{U_0^2 \cdot \sqrt{L \cdot C}} \right)^{1/3} = 0,1.$$

Максимальная мощность

$$N_{\max} = 1,1 U_0^2 \cdot \left(\frac{C}{L} \right)^{1/2} \cdot \eta^2 (1 - 0,8\eta) = 60 \cdot 10^5 \text{ Вт.}$$

Давление на фронте волны давления

$$p_{\max} = \frac{5,4}{\sqrt{r}} \left[\frac{N_{\max}^5}{l_p^5 (\eta + 1) \pi \sqrt{L \cdot C}} \right]^{1/8} = 27,1 \text{ МПа.}$$

Здесь $r = 0,25 \nu$ – расстояние от канала разряда до торца стержня, где можно измерить давление. Амплитуда давления прошедшей волны давления $p_{\text{пр}}$ связана с давлением на фронте p_{\max} соотношением $p_{\text{пр}}/p_{\max} = 0,175$ [4], тогда $p_{\text{пр}} = 0,175 p_{\max} = 4,71$ МПа.

Однако выбранная по конструктивным соображениям длина разрядного промежутка $l_p = 4$ мм явно занижена по отношению к требованию для обеспечения согласованного режима разряда в разрядном контуре. Расчеты, приведенные ниже, показывают, что применение расчетных параметров (оптимизированных) повысит долю энергии, выделяющейся в течение первого полупериода тока разряда, а следовательно, и эффективность установки:

$$l_{\text{опт}} = 1,14 U_0 \cdot \sqrt[4]{L \cdot C} \cdot 10^{-3} = 53 \text{ мм.}$$

Коэффициент 1,14, согласно данным экспериментальных исследований [5], применим при удельном сопротивлении рабочей среды (воды) до $5 \cdot 10^5$ Ом·м. Тогда с учетом учитывая $l_{\text{опт}}$ доля энергии, выделившейся в течение первого полупериода тока разряда,

$$\eta = \left(\frac{0,9 \cdot 10^5 \cdot l_p^2}{U_0^2 \sqrt{L \cdot C}} \right)^{1/3} = 0,49.$$

Максимальная мощность

$$N_{\max} = 1,1 U_0^2 (C / L)^{1/2} \cdot \eta^2 (1 - 0,8\eta) = 945 \cdot 10^5 \text{ Вт.}$$

Давление на фронте волны давления

$$p_{\max} = \frac{5,4}{\sqrt{r}} \left[\frac{N_{\max}^5}{l_p^5 (\eta + 1) \cdot \pi \sqrt{L \cdot C}} \right]^{1/8} = 28,9 \text{ МПа.}$$

Тогда амплитуда прошедшей волны давления

$$p_{\text{пр}} = 0,175p_{\text{max}} = 5,05 \text{ МПа.}$$

При таком давлении между стержнем-свайей с площадью сечения $\sim 1000 \text{ см}^2$ и пригрузом ЭРГУК развивает усилие более 50 тонн на очень короткое время разряда (около 30 мкс), что полностью снимает статическое усилие 30 тонн, а затем в режиме удара обрушивает на оголовок сваи. Это динамическое воздействие повторяется с частотой следования разрядов. С учетом того, что при динамическом воздействии на стержень возникают волны объёмной деформации C_v и сдвига C_γ , а затем многократно отражаются от боковых поверхностей стержня и интерферируют, боковые поверхности сваи неизбежно вибрируют. Это также переводит статическое трение боковых поверхностей сваи о грунт в динамическое.

Таким образом, существуют вполне умеренные режимы работы электроразрядного генератора упругих колебаний, которые позволяют заменить статическое вдавливание свай в грунт динамическим погружением. При этом вспомогательное время загрузки–разгрузки платформы резко уменьшается, примерно в 10 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малюшевский П.П., Горовенко Г.Г., Ляпис Д.Н. и др. Электровзрывное кондиционирование бетонов буронабивных скважин // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 91–95.
2. Малюшевский П.П., Горелик А.Я., Купный В.И. и др. Разрядно-импульсная технология извлечения топливосодержащих масс из объекта «Укрытие». Часть III (Электроразрядный генератор упругих колебаний. II вариант) // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 68–75.
3. Бидерман В.Л. Прикладная теория механических колебаний. М., 1972.
4. Гулый Г.А., Малюшевский П.П., Кривицкий Е.В. и др. Оборудование и технологические Процессы с использованием электрогидравлического эффекта. М., 1977.
5. Гаманович В.И. Исследование упругих деформаций преграды под действием импульсного высоковольтного разряда в жидкости // Электронная обработка материалов. 1973. № 4. С. 41–43.

Поступила 27.05.05

Summary

The analysis of principle scheme of pillar's electrodischarge plunge in soil (with energy level in electrodischarge pulse less then 500 joule and with additional weight 30 ton) was made. There is an example of electrodischarge equipment for pillar's plunge power and electrical characteristics calculation.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОФЛОТАТОРА ДЛЯ ОСВЕТЛЕНИЯ ЯБЛОЧНОГО СОКА

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

Ранее [1] нами был предложен электрофлотационный способ удаления взвешенных веществ из яблочного сока в процессе его осветления. Он обладает рядом преимуществ перед используемыми в настоящее время традиционными способами – отстаиванием и сепарированием при помощи центрифуг: сокращается время осветления, создаются условия для проведения процесса в непрерывном режиме, что положительно сказывается на качестве готового продукта. Кроме того, одновременно с удалением взвешенных и коллоидных веществ из сока удаляется основная масса микроорганизмов (дрожжей и плесеней) и снижается величина окислительно-восстановительного потенциала [2]. Это приводит к ухудшению условий жизнедеятельности оставшихся в соке микроорганизмов, вследствие чего их развитие или замедляется на 20–40 часов или прекращается, что также способствует сохранению качества продукта, особенно при сбоях в работе, нередко возникающих в производственных условиях.

Для реализации данного способа нами были проведены исследования по выбору и разработке оптимальной конструкции электрофлотационного аппарата (ЭФА).

Известны конструкции ЭФА [3–4], применяющиеся при обогащении полезных ископаемых, очистке сточных вод и в других отраслях, однако они не могут быть использованы для решения настоящей задачи, так как процесс электрофлотационного удаления взвешенных веществ (ВВ) с адсорбированными на них микроорганизмами имеет свои особенности в отличие от минеральных пульп и сточных вод.

В практике флотации (в том числе и электрофлотации) для успешного проведения процесса с помощью химических реагентов-собирателей твердым частицам придают гидрофобные свойства.

Вследствие такой обработки частицы образуют с пузырьками газов комплексы, на прочность которых практически не оказывает влияние скорость течения жидкости, в которой они находятся. В яблочном соке частицы взвесей очень гидрофильны, при флотации они образуют рыхлые неустойчивые комплексы с пузырьками газов.

Применение каких-либо веществ для придания частицам гидрофобных свойств в пищевых продуктах недопустимо, поэтому, чтобы сохранить при флотации флоккулы, необходимо создание в аппарате ламинарного режима движения жидкости, а это возможно при условии, что скорость подачи сока не будет превышать скорость всплывания флокул подобного типа, равную, как было установлено [5], 4–6 мм/с.

Выбор геометрических размеров аппарата

При производительности технологической линии по производству яблочного сока 5 м³/ч и времени нахождения сока в аппарате 10 мин объем его рабочей зоны составит 830 дм³. Для определения высоты и поперечного сечения рабочей зоны проводились исследования в ЭФА с площадью сечения 74 см² и переменной высотой от 10 до 90 см при различных плотностях тока с добавлением в сок пектолитического ферментного препарата пектофоетидина П10х и желатина согласно существующим технологическим нормам. За длительность процесса принимали время, за которое 90–95% взвешенных веществ извлекалось в пену, признаком чего было появление пустой, белой пены в нижней части пенного слоя на поверхности сока.

Эффективность работы аппарата определялась по критерию K [6]:

$$K = it^2/h^2,$$

где i – плотность тока, мА/см²; t – время флотации, с; h – высота обрабатываемого сока, см.

Результаты исследования показали (рис. 1), что для аппарата высотой 50–80 см величина K минимальна (кривая 1). Это говорит о том, что высокая эффективность работы аппарата достигается при минимальных энергозатратах, что подтверждается данными, представленными на кривой 2.

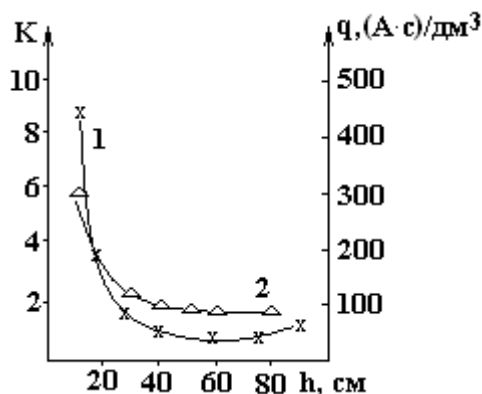


Рис. 1. Зависимость величины критерия эффективности работы аппарата K (1) и удельного расхода электричества q (2) от высоты слоя обрабатываемой жидкости h при $t = 10$ мин; $i = 10$ мА/см²

Для выбора высоты рабочей зоны аппарата из интервала 50–80 см рассчитывались варианты сочетаний площади поперечного сечения и высоты (табл.1).

Таблица 1. Сечение рабочей зоны аппарата в зависимости от его высоты

№	Высота, см	Площадь сечения, дм ²
1	50	166
2	60	138
3	70	119
4	80	104

С учетом высокой стоимости производственных площадей и одинаковой эффективности работы аппарата с вышеуказанными высотами целесообразным представляется 4-й вариант.

Выбор способа подачи сока в аппарат

Решение этого вопроса имеет важное значение. Подача сока противотоком по отношению к поднимающимся пузырькам приводит к разрушению флоккул и снижению эффективности процесса. Поэтому нами выбран прямоточный способ подачи жидкости – снизу, в межэлектродное пространство.

При подаче сока в аппарат непосредственно через трубопровод диаметром 50 мм скорость его течения составляет 709 мм/с (табл.2).

Таблица 2. Скорость течения жидкости в зависимости от площади сечения

Зона нахождения сока	Площадь сечения, дм ²	Скорость, мм/с
Трубопровод $d = 50$ мм	0,196	709,0
Устройство для подачи сока	23,0	6,0
В межэлектродном пространстве при расстоянии между электродами, мм		
3	30,0	4,6
5	37,5	3,7
7	46,1	3,0

Это более чем на два порядка превышает скорость движения жидкости в межэлектродном пространстве и рабочей зоне аппарата. Для выравнивания скоростей нами предложено устройство для подачи сока в аппарат со сменными решетками.

Были проведены исследования по определению необходимой суммарной площади сечения отверстий этих решеток, чтобы скорость подачи сока в аппарат находилась в интервале 4–6 мм/с.

На рис. 2 представлены результаты, показывающие, что при суммарной площади сечения отверстий решетки $S_{\text{сеч.отв.р}}$, составляющей 0,15–0,35 от сечения рабочей зоны $S_{\text{сеч.раб.з}}$, скорость подачи сока (кривая 1) находится в необходимом интервале. При этом степень извлечения ВВ(ϵ) достигает высокого значения (кривая 2), а время флотации при этом не превышает 10 мин.

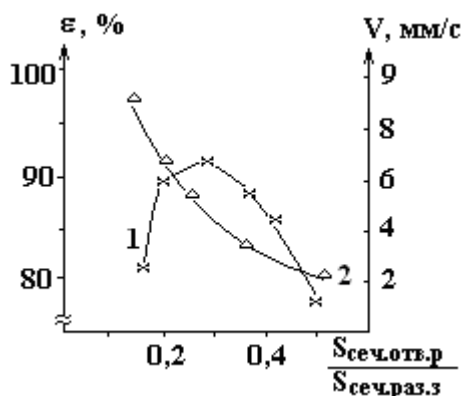


Рис. 2. Влияние отношения суммарной площади сечения отверстий сменной решетки $S_{сеч.отв.р.}$ к площади сечения рабочей зоны $S_{сеч.раз.з}$ на скорость V подачи сока (кривая 1) и степень извлечения взвешенных веществ ϵ (кривая 2) при $h = 80$ см; $i = 10$ мА/см²; $t = 10$ мин

Результаты опытов (табл. 3), проведенных с различной скоростью подачи V , показали, что при скорости 3 мм/сек расход электричества минимален, но при такой скорости невозможно достичь необходимой производительности аппарата P , а скорость подачи сока 4,5–5,5 мм/с обеспечивает производительность 5,0–5,5 м³/ч и достаточно высокую эффективность процесса при относительно низких энергозатратах Q (500–600 (Вт·ч)/м³).

Таблица 3. Влияние скорости подачи сока на производительность ЭФА

№	$V, \text{мм/с}$	$P, \text{м}^3/\text{ч}$	$Q, (\text{Вт}\cdot\text{ч})/\text{м}^3$	$\epsilon, \%$
1	3,0	3,0	150	90,0
2	4,5	4,5	300	90,0
3	5,0	5,0	450	92,0
4	5,5	5,5	600	93,5
5	6,0	6,0	750	93,5

Таким образом, оптимальным вариантом рабочей зоны ЭФА являются параметры:

- высота слоя обрабатываемого сока 80 см;
- площадь поперечного сечения 104 дм²;
- ввод сока снизу в межэлектродное пространство через устройство со сменными решетками, суммарная площадь сечения отверстий которых составляет 15–35 дм², что обеспечивает скорость подачи сока не более 6 мм/с и создает в аппарате ламинарный режим течения жидкости, что в свою очередь способствует высокой эффективности процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романов А.М., Кубрицкая Т.Д., Сорокина В.Н. и др. Электрофлотационное осветление яблочного сока // Электронная обработка материалов. 1984. № 2. С. 85–86.
2. Кубрицкая Т.Д., Сорокина В.Н., Олару Г.Н. Применение электрофлотации для продления срока хранения яблочного сока - полуфабриката до его окончательной переработки // Там же. 1993. № 6. С. 60–63.
3. Мамаков А.А. Современное состояние и перспективы применения электролитической флотации веществ. Кишинев, 1975. Ч. 1–2.
4. Когановский А.М. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М., 1983. С. 68–70.
5. Зекель Р.М. и др. О роли размера пузырьков при электрофлотации гидратных осадков без реагентов-собирателей. Технология разработки и обогащения полезных ископаемых. Ротапр. СФТГП ИФЗ АН СССР. 1975. С. 92–96.
6. Ненно В., Зеленцов В., Романов А. Оптимизация конструкции электрофлотационного аппарата для разделения суспензий. Энергетические воздействия в процессах переработки минерального сырья // ИГДСО АН СССР. 1987. Новосибирск, С. 60–66.

Поступила 03.08.05

Summary

Account and description of the construction particularities intended for removing suspension particles out of the apple juice with an output of 5 м³/h in the line of juice plant are given.

Ю.Н. Вершинин*, А.М. Гашимов**, Э.Д. Гурбанов**

РОЛЬ ЭФФЕКТА УБЕГАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПРОБОЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

**Институт электрофизики УрО РАН,
ул. Амундсена, 106, г. Екатеринбург,*

***Институт физики НАН Азербайджана
пр. Джавида, 33, Аз-1143, Баку*

В последние десятилетия уделяется огромное внимание развитию высоковольтной импульсной техники для реализации различных целей как исследовательского, так и прикладного характера. Во многих отраслях промышленности и техники наблюдается переход от микросекундных импульсов высокого напряжения к импульсам наносекундного диапазона [1].

Поэтому особый интерес представляют процессы, инициирующие импульсный пробой диэлектриков. Как в газообразных, так и в конденсированных диэлектриках основной механизм этого процесса связывается с эффектом убегающих электронов. Последний, как известно, связан с нарушением в сильных электрических полях функции распределения электронов по энергиям и появлением быстрых электронов, способных осуществить ударную ионизацию.

Во многих работах [2] показано, что Таунсендовский механизм ионизации справедлив даже для очень сильных полей, когда расстояние до катода велико и напряженность поля превышает критическое значение, при котором можно пренебречь ионизационным трением электронов о газ. В этом случае для определения средней энергии E^* надо учитывать изменение числа электронов при $E > E_{кр}$, как показано в формуле:

$$\frac{d(N_e E^*)}{dx} = eEN_e - F(E^*)N_e, \quad (1)$$

$$\frac{dN_e}{dx} = \alpha_i \cdot N_e, \quad (2)$$

$$\frac{dE^*}{dx} = eE - F(E^*) - \alpha_i E^*, \quad (3)$$

где α_i – коэффициент ударной ионизации, E^* – средняя энергия электронов.

Из формулы видно, что даже при полном пренебрежении торможением электронов о газ $F(E^*) = 0$ средняя энергия электронов ограничена:

$$E^* < E_{max}^* = \frac{eE}{\alpha} \quad (4)$$

и при очень больших межэлектродных промежутках имеет место Таунсендовский механизм ионизации, а убегающие электроны отсутствуют и долетающие до анода электроны имеют малые энергии ($E^* \ll eU$).

При малых межэлектродных расстояниях, когда $d < 1/\alpha_i$, картина размножения электронов радикально отличается от Таунсендовской, и в спектре электронов преобладают убегающие электроны с максимальной энергией $eU = eEd$, и нижняя точка на кривой Пашена $(pd)_{min}$ соответствует $\max \alpha_i$. Саму кривую Пашена при этом можно разделить на три зоны: верхняя левая ветвь кривой соответствует области убегания электронов, область между левой и правой ветвями – области размножения электронов, а зона ниже правой ветви – области дрейфа электронов, не успевших размножиться, как показано на рисунке.



Зависимость критического напряжения $U_{кр}$ от произведения расстояния между электродами на давление pd

Проведены эксперименты [3] в однородном и неоднородном электрических полях при повышенных давлениях в различных газах (азоте, воздухе, гелии, неоне, аргоне, криптоне) без источника предьонизации.

В неоднородном поле при атмосферных условиях в воздухе и наносекундных длительностях импульсов получены высокие удельные энергоклады – до 1 Дж/см^3 и электронный пучок с рекордной амплитудой тока в воздухе ($\sim 70 \text{ А}$) и в гелии ($\sim 200 \text{ А}$).

В этом случае сильноточный пучок при высоком давлении образовывается за счет убегающих электронов. В однородном поле на фронте импульса напряжения наблюдается объемный заряд в виде струй с плазменными сгустками на катоде. При уменьшении межэлектродного расстояния диффузный разряд переходит в контрагированный искровой. Величина и длительность разрядного тока при объемном разряде зависят от параметров генератора, межэлектродного расстояния, давления и сорта газа. При длительности объемного разряда в 3 нс плотность тока у анода достигает 3 кА/см^2 , удельный энергоклад $\sim 1 \text{ Дж/см}^3$, а удельная мощность энерговода $\sim 400 \text{ МВт/см}^3$. При этом напряжение на промежутке максимально в квазистационарной стадии разряда, то есть на фронте импульса, когда количество быстрых электронов велико, а скорость распространения лавин, порождаемых этими электронами, $v_e \approx 10^8 \text{ см/с}$ за счет предьонизации промежутка, формируемыми объемный разряд.

Эффект убегания электронов в механизме пробоя и всей динамике импульсного разряда в плотных газах играет фундаментальную роль при больших перенапряжениях, когда $\Delta \gg 1$ [4]. Участие убегающих электронов в пробое плотных газов обнаруживается в смещении минимума кривой Пашена $U(pd)$ с ростом Δ , то есть сокращением фронта импульса напряжения τ_r в область больших pd . При этом появляется еще одна фундаментальная зависимость $U_{\min} = f((pd)_{\min}) \approx (E/p)_{кр} \cdot (pd)_{\min}$, измерения которой для разных газов представляют огромный интерес. Для физики и техники высоковольтных импульсов высокого давления представляют также интерес исследования ускорительных процессов при давлениях выше атмосферного, которые эффективны в системах инициирования и накачки газовых лазеров высокого давления.

До недавнего времени эффекту убегания электронов проводимости в твердых диэлектриках отводилась роль, аналогичная той, которая реализуется при разряде в газах.

При этом практически единственным механизмом нарушения электрической прочности конденсированных диэлектриков, особенно твердых, при электронной форме пробоя по аналогии с газообразными диэлектриками принималась ударная ионизация валентной зоны. Сама же возможность реализации этого механизма считалась очевидной.

Напомним, что современные квантово-механические представления о механизмах ударной ионизации валентной зоны сложились под воздействием работ Хиппеля, Фрелиха, Каллена, Франца и др., выполненных в 30–40-е годы и ныне ставших классическими. Полученные из этих работ критерии ударной ионизации соответствовали моменту появления так называемых “убегающих электронов” с энергией порядка десятых долей эВ. Предполагается далее, что ограничения энергий электронов проводимости “сверху” отсутствуют.

В связи с этим уместно напомнить о предостережении Сканава, высказанном им полвека назад [5]: “Однозначный ответ на вопрос о том, достаточна ли ширина зоны проводимости в том или ином кристаллическом диэлектрике, в настоящее время дать нельзя, поэтому с точки зрения зонной схемы все теории ударной ионизации твердых диэлектриков недостаточно обоснованы”. Подтверждение получено в исследованиях, выполненных через 10–15 лет после публикации монографии

Сканави, в частности в [6]. Отмечено, что в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК), основных объектах для доказательства существования механизма ударной ионизации валентной зоны, энергетическая структура зоны проводимости не позволяет электронам достигать энергий, необходимых для реализации этого механизма. Так, непараболичность начинает проявляться там уже при энергиях 1–1,5 эВ, а производная $\partial W/\partial k$ меняет знак при энергиях $W = 1,5\text{--}2,5$ эВ. В этот момент и кинетические энергии электронов проводимости, и их скорости будут максимальными. В результате сложилась парадоксальная ситуация. С одной стороны, критерии ударной ионизации позволяют, используя эффективную массу электронов в качестве “подгоночного” параметра, добиваться совпадения расчетных и экспериментальных значений пробивных напряженностей поля. С другой – подразумеваемый процесс ударной ионизации оказался невозможным.

Для устранения этого противоречия можно предположить, что указанные критерии свидетельствуют о возникновении другого электронного процесса, в итоге приводящего к пробое диэлектрика и развивающегося в пределах разрешенных энергий. Таким процессом явилась перегревная неустойчивость в системе электронов проводимости. Показано [7], что в ЩГК реализуется вариант перегривной неустойчивости, приводящий к шнурованию потока электронов проводимости. Критерии неустойчивости E_1 и E_k ограничивали область полей, в пределах которых на вольт-амперной характеристике δ -типа возникает участок с отрицательной дифференциальной проводимостью $\partial j/\partial E$. При этом поля, соответствующие критериям ударной ионизации E_m , находились в пределах критериев перегривной неустойчивости, то есть $E_1 < E_m < E_k$. В результате этого степень соответствия критериев экспериментальным данным становится одинаковой.

Совпадение этих критериев физически оправдано. Так, шнурование тока сопровождается возрастанием плотности тока проводимости $j = en\mu E$ при возникновении флуктуации тока в локальной области диэлектрика. Последнее может быть следствием увеличения как плотности носителей n , так и их подвижности $\mu(E)$. В свою очередь так называемые критерии ударной ионизации определяют условия “убегающих” электронов, что приводит к увеличению усредненной по функции распределения подвижности носителей заряда. Таким образом, эти критерии, по существу, характеризуют разные стороны одного и того же процесса, в основе которого лежит разогрев электронов проводимости в сильных электрических полях.

Есть основание полагать, что в жидких диэлектриках, особенно содержащих полярные молекулы, эффект убегания электронов вообще отсутствует. Это связано с явлением сольватации электронов проводимости, когда они приобретают оболочку из молекул жидкости. В связи с этим их подвижность соответствует подвижности ионов. Эффективный коэффициент ионизации Таунсенда уменьшается в результате образования отрицательных ионов в жидкой среде. Экспериментальным доказательством этого положения могут служить исследования распределения поля в разрядном промежутке с помощью эффекта Керра [8]. Эти исследования показали, что при воздействии импульсов высокого напряжения короткой длительности ($<10^{-6}$ с) на разрядный промежуток с дистиллированной водой при $E = 1,3$ МВ/см поле в промежутке остается однородным с точностью 0,3% в течение 200 нс, что показывает несостоятельность гипотезы об “эффекте полярности” и развития разряда с анода за счет образования объемного заряда электронами эмиссии с катода.

Следует отметить, что развитие электрического пробоя жидкости требует большего времени, чем развитие пробоя газа или твердого диэлектрика, так как электрическое упрочнение жидкости возникает уже при длительностях импульса порядка 10^{-6} с, а не при меньших. Это относится как к полярным, так и неполярным жидким диэлектрикам.

Электрическая прочность жидких диэлектриков при воздействии импульсов короткой длительности сильно возрастает и достигает величин $E = 10^6$ В/см.

Пробой жидкости содержит две стадии: первая – начальное возрастание тока и вторая – нарушение электрической прочности, связанное с изменением состояния жидкости. В отличие от твердых диэлектриков ход развития пробоя жидкости во времени обусловлен первой стадией пробоя и мало зависит от второй, касающейся образования проводящего канала.

В жидкости также возможны химические реакции, возникающие при высокой температуре, а также вследствие фотохимического процесса при поглощении квантов ультрафиолетового света, источниками которых являются возбужденные быстрыми электронами атомы и молекулы. Образующиеся при этом радикалы, изменяя условия прохождения свободных электронов в жидкости, могут приводить к увеличению потерь энергии электронов и к ослаблению ионизации. Возможно, что вторая стадия пробоя для случая жидкости связана именно с химическими изменениями, однако в жидкости эти процессы не всегда обязательны.

Итак, в статье рассмотрено влияние импульсов высокого напряжения короткой длительности на диэлектрические среды. Рассмотрен процесс развития высокоэнергетических электронов в газах, их роль в пробое твердых диэлектриков. Показана несостоятельность образования “убегающих” электронов в жидких диэлектриках.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вершинин Ю.Н.* Механизм электронного пробоя твердых диэлектриков // Изв. РАН. Энергетика. 2003. № 2. С. 152–157.
2. *Ткачев А.М., Яковленко С.И.* Коэффициент Таунсенда и характеристики убегания электронов в азоте // Письма в ЖТФ. 2004. 30(7), 14.
3. *Костыря И.Д., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Ткачев А.М., Яковленко С.И.* Роль быстрых электронов в формировании объемного импульсного разряда при повышенных давлениях // Письма в ЖТФ. 2004. 30(10), 31.
4. *Бабич Л.П., Лойко Т.В., Цукерман В.А.* Высоковольтный наносекундный разряд в плотных газах при больших перенапряжениях, развивающийся в режиме убегания электронов // УФН. 1990. 160(7), 49.
5. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков. М., 1958.
6. *Lipary N.O., Kunz A.B.* Energy Bands and Optical Properties of NaCl // Phys. Rev. 1971. V. 3. P. 471–497.
7. *Вершинин Ю.Н., Зотов Ю.А.* Перегревная неустойчивость в кристаллических изоляторах в предпробивном электрическом поле // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 3. С. 826–834.
8. *Овчинников И.Т., Янишин К.В., Янишин Э.В.* Исследование распределения предпробивных электрических полей в воде с помощью эффекта Керра // ЖТФ. 1974. Т. XL4. С. 472–474.

Поступила 13.05.05

Summary

The present article is dedicated on researches of nanosecond impulse discharges influence on different dielectrics. Is considered the nanosecond impulse development in solid gases, non-local criterion of electrons run off in discharge gap, compared with inverse coefficient of Townsend. Is shown the strong electrical fields influence on the properties of solid and liquid dielectrics.

А.Г. Гаибов, К.И. Вахобов

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ К КРЕМНИЮ

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

Введение

Металлические пленки, которые покрывают полупроводники, служат электрическими контактами. Качество контакта во многом определяет и влияет на функциональные характеристики полупроводниковых приборов. Поэтому исследованиям прочностных и электрических свойств металлических контактов к полупроводникам уделяют значительное внимание. Обычно контакты металла и полупроводника формируют методами плавления или диффузии. Следует указать, что оба этих технологических процесса производятся при высоких температурах, что неизбежно ведет к возникновению термодефектов, ухудшающих как параметры самого полупроводника, так и приборов на его основе. Поэтому в последнее время ищутся новые методы создания металлических контактов к полупроводникам при комнатных температурах $T = 300$ К. Одним из таких методов является способ улучшения адгезионной прочности металлических пленок меди Cu и никеля Ni к кремнию ультра-

звуком. Только в нескольких работах проведены исследования в этом направлении [1–3]. Причем увеличение адгезионной прочности этих контактирующих пар Si-Cu и Si-Ni достигалось под воздействием ультразвука при температурах в области контакта металл–полупроводник, не превышающих величину $T \leq 300$ К.

Золото в отличие от Cu и Ni имеет особое практическое значение как примесь, с помощью которой можно получать полупроводниковый материал с заданным временем жизни τ , удельным сопротивлением, так и материал, используемый для электрических контактов. В частности, золото используется как фронтальный контакт на "входном" окне Si-фотоприемника и одновременно служит защитой для окна от агрессивного влияния внешней среды. Исходя из вышесказанного можно заключить, что проблема создания высококачественных Au-контактов к кремнию при $T \approx 300$ К является актуальной. Целью настоящих экспериментов являлось исследование влияния воздействия ультразвуковых волн на адгезионную прочность пленок Au к кремнию n -типа с удельным сопротивлением $\rho \approx 100$ – 200 Ом·см и временем жизни носителей $\tau \approx 500$ – 600 мкс при температуре $T = 300$ К.

Методика эксперимента

Как известно, под термином "адгезионная прочность" понимается сила адгезионного взаимодействия, которая определяется путем отрыва пленок и численно равна силе внешнего воздействия, которое нарушающего адгезионную связь между субстратом и пленкой. Нами изучалась адгезионная прочность Au-пленок к кремнию до и после ультразвуковой обработки. На Si-пластины (диаметром $d = 28$ мм и толщиной $Y \leq 1$ мм) после механической и химической обработки методом напыления Au в вакууме формировались пленки. Термоотжиг структуры Si-Au не производился, толщина l Au-пленок определялась эллипсометрическим методом и составляла 1,5–3,0 мкм. Адгезионная прочность P_0 и P соответственно до и после облучения ультразвуковыми волнами с частотой $f = 0,8$ – 15 МГц и интенсивностью (мощностью) $I^* = 0$ – 10 Вт/см² изучалась методом нормального отрыва [4]. Данный метод является основным среди тех, с помощью которых производят отрыв пленки под действием внешней силы. При этом сила отрыва направлена перпендикулярно к площади контакта адгезив (Au-пленка)-субстрат (Si-подложка).

Для определения адгезионной прочности P пользуются следующей формулой [4]:

$$P = F_{\text{отр}}/\pi r^2,$$

где $F_{\text{отр}}$ – внешняя сила отрыва; r – радиус торца штифта, приклеенного к адгезиву. Облучение Au-Si-системы ультразвуковыми волнами производилось со стороны Au-пленки.

Результаты и их обсуждение

Теоретические расчеты для величины адгезионной прочности, проделанные в работе [4] для системы металл-полупроводник, показывают, что в отличие от других систем на величину адгезии сильное влияние оказывает контактная разность потенциалов, которая, как известно, зависит от числа ионизированных центров и напряженности электрического поля E между контактирующими поверхностями. Следует ожидать, что под действием ультразвука происходит не только диффузия Au-атомов в Si-подложку, но и изменение концентрации ионизированных центров N и соответственно E -поля. Контактная разность потенциалов при адгезии металла и полупроводника равна [4]:

$$V_k = [2S_0(\kappa kT\varepsilon/q)\text{sh}(\phi/2) + \pi q \text{sh}\phi] + kT/q,$$

где S_0 – расстояние между контактирующими телами; κ – дебаевский радиус; k – постоянная Больцмана; ε – диэлектрическая проницаемость; c – поверхностное состояние (или число ионизированных центров); ϕ – средний изгиб зон у свободной поверхности полупроводника.

Оценки показывают, что напряженность электрического поля E для контактной разности потенциалов $V_k \approx 0,1$ В, $C \approx 10^{13}$ см⁻², $S_0 \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см, $\kappa \approx 10^4$ см⁻¹, $kT = 4,16 \cdot 10^{-21}$ Дж, $T = 300$ К и $\varepsilon \approx 10$ имеет величину $E \approx 2 \cdot 10^6$ В/см.

Для значений $V_k \approx 0,3$ В напряженность электрического поля E возрастает до величины $E \approx 6 \cdot 10^6$ В/см.

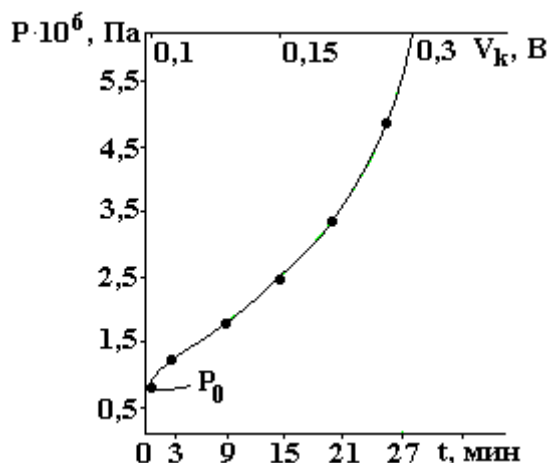
В этих условиях адгезионная прочность P_0 определяется по формуле, представленной в работе [4]:

$$P_0 = \varepsilon E^2/8\pi = \sqrt{2\varepsilon} \cdot \sqrt{N_d} [(2\pi m^*/S_0^2)^{3/4} (kT)^{7/4}] \cdot \exp[(2V_k - \Delta E)/2kT],$$

где N_d – концентрация донорных примесей; m^* – эффективная масса электрона; ΔE – энергетический зазор уровнем примесей и зоной проводимости. Таким образом, имеется дополнительный физиче-

ский механизм помимо акустостимулированной диффузии, который существенно увеличивает P_0 после ультразвуковой обработки системы Si–металлическая пленка. С ростом контактной разности потенциалов V_k и числа ионизированных центров растет напряженность поля E между Si-подложкой и металлом. Этот эффект обуславливает увеличение адгезионного взаимодействия за счет электрических сил. Теоретические оценки показывают [4], что при напряженностях электрических полей $E \approx 10^7$ В/см адгезионная прочность $P_0 \approx 4 \cdot 10^6$ Па ($1 \text{ дин/см}^2 = 10^{-1}$ Па).

Исследования электрофизических характеристик показали, что наблюдается общая закономерность для всех образцов после облучения ультразвуком – рост контактной разности потенциалов V_k . Следует отметить, что Si–Au-образцов после ультразвуковой обработки по-разному наблюдается рост величины V_k . Общей закономерности роста V_k от величины удельного сопротивления Si-подложки детально выявить пока не удалось, так как полупроводник всегда имеет на поверхности тонкую диэлектрическую окисную пленку, оказывающую влияние на V_k и соответственно на величину E и адгезионную прочность.



Зависимость адгезионной прочности системы Si–Au-пленка от времени ультразвуковой обработки при $T=290$ К. Мощность ультразвуковых волн $I^=2$ Вт/см², частота $f=15$ МГц. P_0 – адгезионная прочность системы Si–Au-пленка до ультразвуковой обработки*

Произведен расчет величины E для Si–Au-образца № 25, имевшего до ультразвуковой обработки значение $V_k = 0,1$ В. После ультразвуковой обработки при $f = 15$ МГц и $I^* = 2$ Вт/см² в течение времени $t = 30$ мин и при температуре $T = 290$ К значение V_k увеличилось с 0,1 до 0,3 В. Таким образом, можно считать, что после ультразвукового воздействия напряженность поля E между Au-пленкой и Si-подложкой возросла в три раза и стала равной $6 \cdot 10^6$ В/см. Таким образом с учетом квадратичной зависимости адгезионной прочности P от поля ($P \sim E^2$) можно объяснить наблюдаемый резкий рост адгезионной прочности Au-пленки к Si-подложке (см. рисунок). Как видно из рисунка, теоретическое значение адгезионной прочности до ультразвуковой обработки, равное $4 \cdot 10^6$ Па, отличается от экспериментального значения $P_0 \approx 7 \cdot 10^5$ Па, что объясняется существованием окисного слоя на поверхности Si-подложки, который и снижает величину адгезионной прочности, наблюдаемой в реальном случае. При увеличении времени ультразвукового воздействия экспериментальное поведение зависимости $P(t)$ удовлетворительно совпадает с теоретическими расчетами и происходит ее нелинейный рост согласно функциональной зависимости $P \sim E^2$.

Заключение

В заключение отметим, что в работах [1, 2] наблюдаемое улучшение адгезионной прочности металлических пленок Cu и Ni к Si-подложкам достигалось путем применения ультразвуковых волн интенсивностью $I^* \leq 0,5$ Вт/см² при значительных временах ультразвукового воздействия $t = 30$ – 200 мин. При этом происходила диффузия металла на значительную глубину в полупроводник и максимальное увеличение адгезионной прочности не превышало 10–35% от первоначального (до ультразвуковой обработки) значения. В нашем случае интенсивность ультра-

звуковых волн была в четыре раза больше) ($I^* = 2 \text{ Вт/см}^2$) и время t ультразвуковой обработки – в 6–7 раз меньше. Как видно из представленных результатов (см. рисунок), адгезионная прочность возросла более чем в 60 раз. Анализ показал, что при таких режимах ($t \leq 30$ мин) ультразвуковой обработки атомы золота не проникают глубоко в Si-подложку ($\leq 0,1$ мкм) и, следовательно, не могут образовывать в чувствительном элементе Si-приемника центров захвата, уменьшающих время жизни неосновных носителей заряда. Наблюдаемый нами эффект акустостимулированного улучшения адгезионной прочности системы металл – полупроводник происходит в основном за счет увеличения концентрации ионизированных примесей под влиянием ультразвука, то есть рост адгезии определяется числом ионизированных примесных центров ультразвуком и контактной разностью потенциалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заверюхин Б.Н., Исмаилов Х.Х., Муминов Р.А., Джулиев Х.Х. Акустостимулированная адгезия медных пленок к кремнию // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып.15. С.25–27.
2. Турсункулов О.М. Исследование акустостимулированных изменений контактных, приповерхностных и объемных свойств полупроводниковых структур на основе Si и GaAs. Автореф. канд. дис. Ташкент, 2003.
3. Гаибов А.Г., Заверюхин Б.Н., Заверюхина Н.Н., Муминов Р.А. Акустостимулированная адгезия пленок Al к Si // Материалы конф. “Фундаментальные и прикладные вопросы физики”, посвящ. 60-лет. АН и ФТИ АН РУз, 27-28 ноября, 2003. Ташкент, С. 62–64.
4. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М., 1973.

Поступила 15.04.05

Summary

Influence of ultrasonic waves on adhesive strength of the Au-films to silicon of a n -type with specific resistivity $\rho \approx 100\text{--}200 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ and time of life of carriers $\tau \approx 500\text{--}600 \text{ }\mu\text{s}$ has been examined at temperature $T = 300 \text{ K}$. It is shown, that the effect of acoustically stimulated of improvement of the adhesive of durability of metal – semiconductor layer occurs basically at the expense of an increase of concentration ionized impurities under in samples exposed to ultrasound.

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР–ПЬЕЗОКЕРАМИКА

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 31а, Баку, Аз 1143*

Введение. Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что формирование электретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах полимер–пьезокерамика непосредственно связано с электронно-ионными и поляризационными процессами, происходящими в отдельных фазах при электротермополяризации [1]. Установлено, что стабильность величины электретной разности потенциалов и пьезомодуля указанных композитов определяется релаксационными процессами в полимерной фазе и вероятностью образования квазинейтральной системы из ориентированного домена и инжектированных при поляризации зарядов [2]. В связи с этим получение экспериментальных данных о релаксационных процессах в полимерной матрице и вероятности образования квазинейтральной системы в композите представляет большой интерес с точки зрения определения механизмов вышеуказанных эффектов.

Метод РТЛ, который чрезвычайно чувствителен к состоянию аморфных областей в полимере, может быть с успехом использован для этой цели. Кривая РТЛ полимера представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации стабилизированных в процессе облучения при низкой температуре зарядов. Пики свечения появляются из-за увеличения скорости рекомбинации зарядов в интервале релаксационного или фазового перехода в полимере, поэтому положение пиков свечения (пиков РТЛ) тесно связано с состоянием аморфных областей в полимере, в частности с положением релаксационных и фазовых переходов [3–6].

Предметом предлагаемой работы является изучение спектра радиотермолюминесценции композита полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)–пьезокерамика ПКР-3М в зависимости от дозы D и объемного содержания Φ пьезофазы, позволяющего получать информацию об интенсивности релаксационных процессов в композиционных многофазных системах.

Экспериментальная часть. Образцы композитов в виде диска получали из гомогенной смеси порошков полимера– и пьезокерамики. В качестве полимерной фазы использован ПЭВП. Пьезоэлектрической фазой являлась пьезокерамика ПКР-3М из семейства ЦТС. Размеры частиц пьезофазы варьировали от 63 до 100 мкм.

Образцы, используемые для исследований, помещались на дно нержавеющей чашки диаметром 8 мм, покрывались нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, запаивали ампулу и охлаждали до температуры 77 К погружением в сосуд Дюара с жидким азотом. Время вакуумирования t , необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$t = h^2 / 4K,$$

где h – толщина пленок, K – коэффициент диффузии в полимере 10^{-3} м²/с [3].

Облучение проводилось γ -излучением ⁶⁰Со на установке К-25 при температуре жидкого азота. Мощность дозы составляла $3,3 \cdot 10^3$ Гр/ч. РТЛ снималась на приборе ТЛГ-69М, описанном в [7], при скорости нагрева 12 град/мин в интервале температур от 77 до 300 К. Воспроизводимость положения максимумов РТЛ, как правило, составляла 2–3 градуса. Свечение образца регистрируется в интервале 300–820 нм с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-51, преобразуется в электрический сигнал, а затем записывается на ленту электронного самописца. Температура образца регистрировалась с помощью термодпары медь–константан.

Результаты и их обсуждения. На рис. 1 приведены спектры РТЛ композита ПЭВП–ПКР-3М, облученного при дозе $D = 3 \cdot 10^4$ Гр. Спектры получены для композитов с различными объемными содержаниями пьезофазы. Многочисленные спектры РТЛ, полученные при $D = 3 \cdot 10^4$ Гр позволяют сделать следующие выводы: 1) в спектре РТЛ в температурном интервале от 77 до 300 К наблюдается в основном два максимума: ярковыраженный низкотемпературный I пик и относительно высокотемпературный слабо выраженный II пик; 2) с ростом Φ интенсивность I пика высвечивания в спектре РТЛ изменяется по сложному закону: сначала до 5% об. пьезофазы ПКР-3М интенсивность растет, а затем дальнейшее увеличение Φ всегда сопровождается уменьшением интенсивности; 3) с увеличением Φ пьезофазы температура возникновения I максимума высвечивания смещается в сторону высоких температур (спектры 2, 3, 4), но остается меньше температуры аналогичного максимума, полученного для исходного ПЭВП.

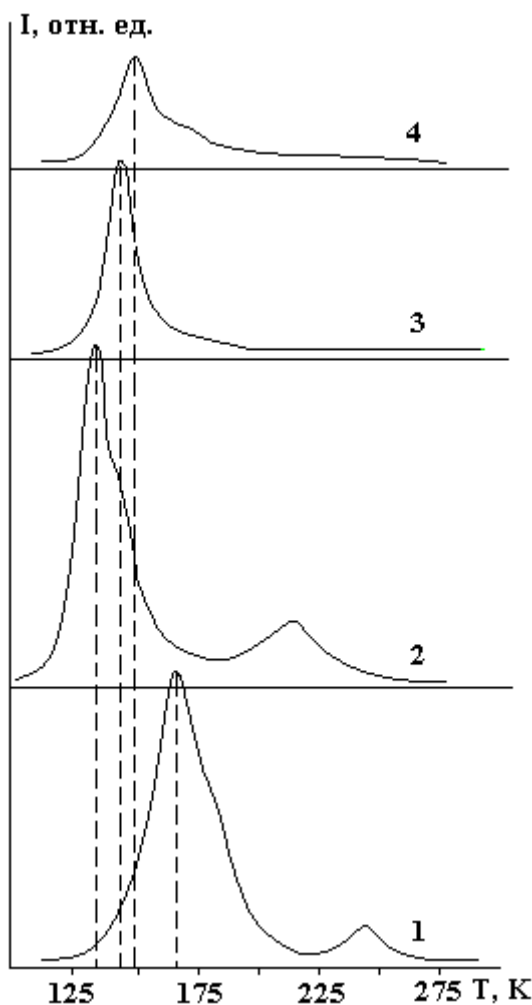


Рис. 1. Радиотермолюминесценция ПЭВП и его композитов: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5% об. ПКР-3М; 3 – ПЭВП+10% об. ПКР-3М; 4 – ПЭВП+30% об. ПКР-3М. Поглощенная доза – $3 \cdot 10^4$ Гр

На рис. 2 приведено изменение интенсивности высвечивания низкотемпературного максимума спектра РТЛ в зависимости от объемного содержания пьезофазы. Видно, что при всех дозах облучения зависимость интенсивности высвечивания $I = f(\Phi)$ имеет экстремальный характер и после $\Phi = 5\%$ об. с увеличением объемного содержания пьезофазы заметно уменьшается. Зависимость интенсивности высвечивания низкотемпературного максимума спектра РТЛ композита ПЭВП + ПКР-3М от дозы облучения для всех исследованных объемных содержаний (рис. 3) выражается кривыми, стремящимися к насыщению (2, 3, 4 и 5). Однако для исходного ПЭВП (кривая 1) эта зависимость имеет линейный характер.

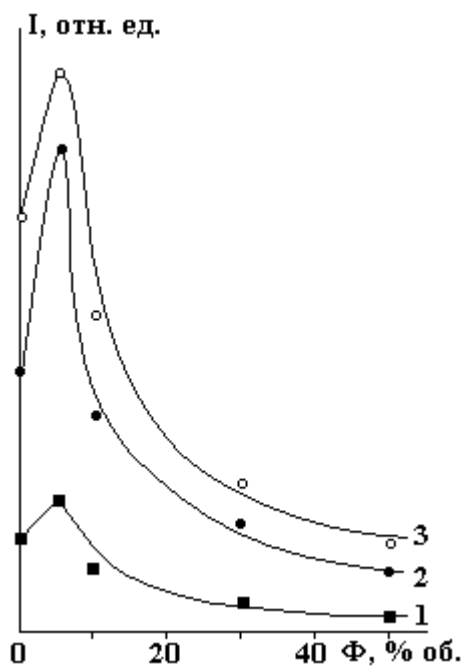


Рис. 2. Зависимость интенсивности композита ПЭВП+ПКР-3М от объемного содержания пьезофазы. $D \cdot 10^4$, Гр: 1 – 0,5; 2 – 1,5; 3 – 3,0

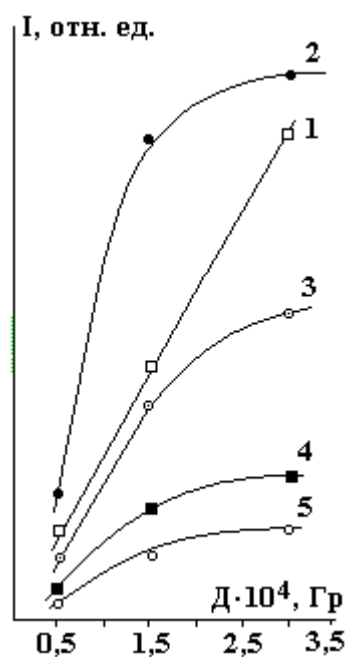


Рис. 3. Зависимость интенсивности пика РТЛ от поглощенной дозы: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5% об. ПКР-3М; 3 – ПЭВП+10% об. ПКР-3М; 4 – ПЭВП+30% об. ПКР-3М; 5 – ПЭВП+50% об. ПКР-3М

Рассмотрим возможные причины изменения спектра РТЛ композита ПЭВП + ПКР-3М в зависимости от объемного содержания пьезофазы и дозы облучения. Сразу отметим, что в условиях наших экспериментов для исходного ПЭВП доза облучения $D = 3 \cdot 10^4$ Гр является оптимальной с точки зрения образования сшитой структуры. Показателем этого эффекта является заметное смещение низкотемпературного максимума спектра ПЭВП в сторону относительно высоких температур. Этот эффект позволяет нам в первом приближении объяснить результаты экспериментальных исследований спектров РТЛ композита ПЭВП+ПКР-3М в зависимости от Φ и D . Действительно, и при $D = 1,5 \cdot 10^4$ Гр низкотемпературный максимум спектра ПЭВП заметно смещается в сторону низких температур по сравнению с аналогичным максимумом, полученным при $D = 3 \cdot 10^4$ Гр, оставаясь выше, чем максимумы полученных для композитов с объемными содержаниями 5, 10 и 30%. Это показывает что диспергирование ПЭВП пьезоэлектрическими частицами в некоторой степени приводит к уменьшению интенсивности структурирования полимерной фазы в условиях действия γ -облучения.

Большой интерес с точки зрения создания более эффективных электретных композитов представляют результаты исследования изменения положения и амплитуды низкотемпературного максимума РТЛ в зависимости от объемного содержания пьезофазы ПКР-3М (рис. 1 и 2). Видно, что с увеличением Φ пьезофазы и, следовательно, доли полимерной фазы в приповерхностных слоях с пьезочастицей уменьшается подвижность полимерных цепей и их кинетических единиц, ответственных за формирование РТЛ. С указанными эффектами в некоторой степени можно связать явление более высокого высвечивания композита с объемным содержанием пьезофазы $\Phi = 5\%$, подвергнутого действию γ -излучения.

Нами также обнаружено, что зависимости интенсивности высвечивания низкотемпературного максимума и величины эффективной плотности заряда (электретного заряда) от объемного содержания пьезофазы практически совпадают (рис. 4). Это показывает, что при объемном содержании пьезофазы $\Phi = 5\%$ структурные изменения (которые происходят в полимерной фазе при ее диспергировании, определяющие спектр локализованных уровней в квазизапрещенной зоне полимера) являются оптимальными с точки зрения стабилизации зарядов и при γ -облучении (РТЛ, радиоэлектрет).

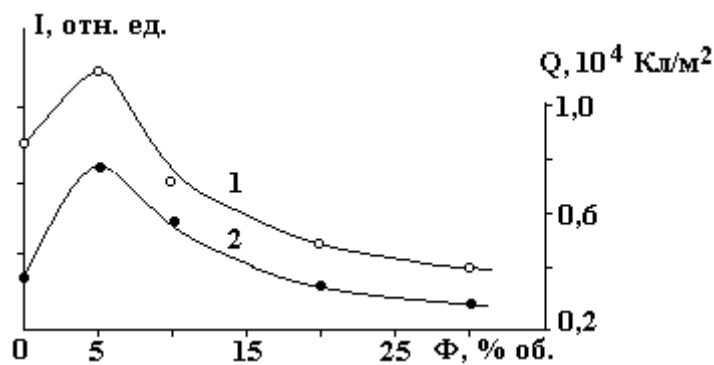


Рис. 4. Зависимость интенсивности РТЛ (1) и величины стабилизированной поверхностной плотности зарядов термоэлектрета (2) композита ПЭВП+ПКР-3М. Поглощенная доза – $3 \cdot 10^4$ Гр; режим поляризации $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м и $T_n = 353$ К

Таким образом, изучением РТЛ спектров композитов можно прогнозировать формирование высокого электретного состояния в композите полимер–пьезокерамика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuliev M.M., Niftiev S.N., Musayeva S.N., Faradzshade I.A., Shakhtaktinsky M.G., Kurbanov M.A. On mechanism of the electrets effect in the polymers, dispersed by the particles of the piezoelectric materials // Fizika (Азерб.). 2000. Т. 6. № 4. С. 3–5.
2. Кулиев М.М. О механизме электретного эффекта в полиолефинах, диспергированных сегнетопьезо-частицами // Материалы I междуна. конф. ТРЕ-2002 «Технические и физические проблемы энергетики». Баку, 2002. С. 418–422.
3. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.
4. Казаков В.П., Коробейникова В.Н., Рыкова В.В. Радиотермолюминесценция алкилсульфоксидов // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 1. С. 26–30.
5. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В., Пантюхин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. Особенности радиотермолюминесценции в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Высоккомолекулярные соединения. 2003. Серия А. Т. 45. № 4. С. 588–596.
6. Нуриев М.А., Магеррамов А.М., Сафаров Н.Ю. Особенности радиотермолюминесценции в неоднородно поляризованных полимерных пьезокомпозитах // Труды междуна. конф. «Оптика, оптоэлектроника и технология». Ульяновск, 2003.
7. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М., 1991.

Поступила 21.06.05

Summary

Radiotermoluminescence (RTL) of high density polyethylene (HDPE) and composites on its basis with various volume content of piezoceramics of PKR-3M of family of plumbum-zirconate-titanate (PZT) after action of γ -irradiation at 77 K has been studied. It was revealed that, at temperature range of 77 to 300 K in RTL spectra of HDPE two irradiation maxima were observed: low temperature peak I and rather high temperature (in area of glass transition) peak II. By increasing of the volume content (Φ) up to 5% of piezophase intensity of peak I increases and then rapidly decreases. Besides with increasing of Φ peak II disappears and the formation temperature of peak I of composites shifts to direction of high temperatures. This can be connected with increasing of share of polymeric phase on nearsurface layer of piezoparticle, decreasing of mobility of polymeric chains and its kinetic units, which are responsible for formation of RTL. Correlation between the irradiation intensity of peak I and value of effective density of electret charge of thermoelectrets dependence on volume content of piezophase was observed. It is assumed, that by studying of RTL spectrums of composites to predict their high electret states is possible.

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ РАЗРЯДНЫХ СРЕДАХ

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

С переходом на новые технологические и экономические принципы в машиностроении значительно повысились требования к качеству отливок (размерной точности, чистоте поверхности, эксплуатационным свойствам). Поэтому в изготовлении литейных форм и стержней применяются новые материалы с более высокими прочностными характеристиками, аналогичные тем, которые используются в точном литье. Тонкостенные перегородки литья, стенки внутренних полостей не всегда выдерживают нагрузки волн сжатия, генерируемых электроразрядом [1]. Чтобы снизить воздействие электроразряда на материал отливки, использовано комплексирование электроразрядов с активными разрядными средами, способствующими разупрочнению форм и стержней. В настоящей работе предложен метод снижения прочности форм и стержней с использованием для сравнения трех разупрочняющих сред: водной, раствора поверхностно-активных веществ (ПАВ) и раствора щелочи.

В качестве показателя эффективности электроразрядной очистки литья принят параметр γ – полнота выбиваемости и удаления форм и стержней, который устанавливался в процентном отношении выбитого стержня к полному его объему путем взвешивания отливок до и после электроразрядной очистки.

Объектом экспериментальных исследований выбраны отливки средней и высокой сложности. Средней сложности – это отливка типа корпуса навесного замка с открытыми и полуоткрытыми полостями, с минимальной толщиной стенок 8 мм, изготовленная из легированной стали. Отливка высокой сложности – лопатка газовой турбины с тонкими перегородками и большим количеством малых диаметров полуоткрытых полостей, с минимальной толщиной стенок 3 мм. Материал отливки – титановый сплав.

Энергия электроразрядной очистки литья не превышала критических нагрузок, установленных экспериментально с учетом прочностных характеристик тонких перегородок литья (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость допустимых значений энергии разрядов от толщины перегородок литых заготовок

Материал отливок	Запасенная энергия W , кДж					
	0,625	1,25	2,5	3,75	5	10
Минимальная толщина стенок, мм:						
стального литья	2,0	3,5	7,0	9,0	15,0	25,0
литья из серого чугуна	4,0	5,0	10,0	14,0	17,0	28,0
литья из титановых сплавов	2,0	3,0	6,0	8,0	12,0	15,0
литья из алюминиевых сплавов	6,0	11,0	20,0	30,0	45,0	–

Экспериментальные исследования проводились с использованием трех разрядных сред: водной, 30% раствора адипиновой кислоты и 30% раствора щелочи NaOH.

Температуру разрядных сред установили в двух режимах – 20 и 60°C. Температурный режим 60°C обеспечил максимальную концентрацию и активность рабочей среды [2]. Электроразрядная очистка (ЭРО) проводилась в закрытых объемах.

Среднее значение параметра γ_{cp} определялось по результатам выбиваемости стержня для каж-

дой группы из десяти опытов с одинаковыми режимами ЭРО.

Удельные затраты энергии во всех трех средах для каждой отливки устанавливались с учетом данных табл. 1. Для отливки типа корпуса навесного замка – 2,5 кДж, для лопатки газовой турбины – 1,25 кДж.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2 – 4.

Таблица 2. Результаты электроразрядной очистки литья в водной разрядной среде

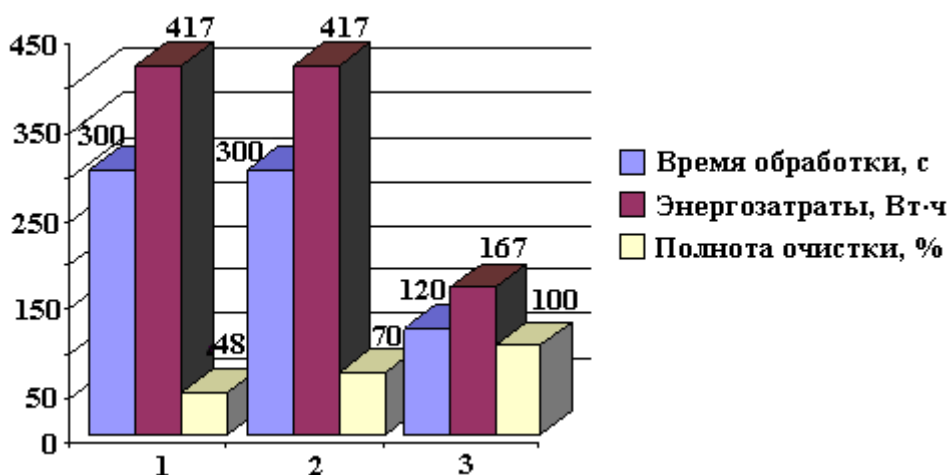
№ группы опытов	Объект исследований	W, кДж	f, Гц	T, °C	t, с	Параметр у _{ср} , %
1 (1–10)	Отливка типа корпуса навесного замка	2,50	2	20	300	50
2 (1–10)				60		65
3 (1–10)	Лопатка газовой турбины	1,25	2	20	300	45
4 (1–10)				60		45

Таблица 3. Результаты электроразрядной очистки литья в 30% растворе адипиновой кислоты (H₂O+(CH₂)(COOH)₂)

№ группы опытов	Объект исследований	W, кДж	f, Гц	T, °C	t, с	Параметр у _{ср} , %
1 (1–10)	Отливка типа корпуса навесного замка	2,50	2	20	300	80
2 (1–10)				60		98
3 (1–10)	Лопатка газовой турбины	1,25	2	20	300	60
4 (1–10)				60		75

Таблица 4. Результаты электроразрядной очистки литья в 30 % растворе щелочи (H₂O+NaOH)

№ группы опытов	Объект исследований	W, кДж	f, Гц	T, °C	t, с	Параметр у _{ср} , %
1 (1–10)	Отливка типа корпуса навесного замка	2,50	2	20	300	100
2 (1–10)				60		100
3 (1–10)	Лопатка газовой турбины	1,25	2	20	300	85
4 (1–10)				60		98



Сравнительный показатель энергозатрат

Полученные результаты показывают, что комплексирование электроразряда и активных разрядных сред на основе ПАВ-диспергаторов может быть использовано для очистки точного литья средней сложности, а литье высокой сложности целесообразно очищать электроразрядом в рабочей среде – раствор NaOH.

Оценка энергетических затрат электроразрядной очистки литья проводилась для максимально возможной полноты удаления стержня в трех рабочих средах. Она представлена на рисунке.

В результате экспериментов установлена возможность использования активных сред для разупрочнения форм и стержней. Применение таких сред обеспечит снижение энергозатрат в два и более раза, расширит возможность электроразрядной технологии, обеспечит высокую степень очистки отливок.

Сравнивая энергетические затраты электроразрядной очистки литья в различных средах с механическим способом очистки, следует отметить, что преимущество электроразрядной очистки заложено в механизме разрушения. При механическом способе разрушения форм и стержней происходит их сжатие до полного разрушения. При электроразрядной очистке жидкость проникает в щели форм и стержней, расширяя их изнутри под действием давления волн сжатия, генерируемых разрядом. При этом чем выше коэффициент смачиваемости жидкости, тем эффект разрушения значительнее [3]. Так как предел прочности на разрыв на порядок меньше предела прочности на сжатие, то и затраты энергии при механическом способе разрушения значительно выше [4].

Полученные результаты будут использованы для разработки технологических режимов и новых, более эффективных электрогидроимпульсных установок для очистки литья от высокопрочных форм и стержней, для разрушения неметаллических материалов любой прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ризун А.Р.* Исследование и оптимизация технологии электрогидроимпульсной выбивки стержней и очистки отливок: Автореф. дис.канд. техн. наук. Киев, 1984.
2. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л., 1981.
3. *Денисюк Т.Д., Ризун А.Р.* Предпосылки к использованию поверхностно-активных веществ для электроразрядной среды при разрушении формовочных смесей // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 5 (229). С. 76–79.
4. *Специальные способы литья / Под ред. В. А. Ефремова.* М., 1991.

Поступила 27.07.05

Summary

Results of experimental investigations of interconnecting of electric discharge and active discharge media on the basis of tamol and alkalis, providing for enhancement of electric-discharge refinement of mouldings and demolition of non-metallic materials of any durability are represented in the work. For scientific and technical workers, engaged in improvement and development of new technologies.

Ж.И. Бобанова*, В.И. Петренко*, С.А. Силкин**,
С.П. Ющенко*, Е.А. Яхова**

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ СО-W: РОЛЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

**Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*
***Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

В последнее время наблюдается постоянно возрастающий интерес к получению сплавов на основе металлов группы железа с W и Mo, которые по своим качествам могут конкурировать с хромовыми покрытиями с целью получения комплекса свойств (высокой твердости, износо- и коррозионной стойкости и др.) [1, 2]. Принципиальной особенностью электроосаждения этих сплавов является индуцированное соосаждение, то есть эффект, состоящий в том, что получение сплава возможно только при совместном осаждении металла группы железа и W (или Mo), поскольку их осаждение из водных растворов невозможно [3]. К сожалению, ни один из множества предложенных к настоящему времени механизмов индуцированного соосаждения [3–6] не позволяет прогнозировать состав (а следовательно, свойства) получаемых покрытий на основе управления параметрами осаждения, обычно используемыми при электрохимическом получении покрытий (состав и концентрация электролитов, потенциал и плотность тока, гидродинамические условия, параметры импульсного тока и др.). И это диктует необходимость дополнительных экспериментальных исследований.

На примере сплавов Ni–Mo была показана возможность управления составом сплава посредством контроля гидродинамических условий его получения [5, 6]. В настоящей работе сделана попытка определения возможности управления составом и структурой покрытий сплавов Co–W. Поиску оптимальных условий получения сплавов Co–W из цитратных электролитов посвящена работа [2], в которой приведены результаты получения покрытий из стационарной ванны без контроля гидродинамических условий. Ниже описаны результаты сравнительных исследований состава и структуры покрытий Co–W, получаемых из цитратных растворов, как в условиях отсутствия контроля гидродинамических условий получения сплава, так и с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ), а также ВДЭ с эксцентриситетом [7].

Методика эксперимента. В работе изучали возможность нанесения кобальт-вольфрамовых сплавов с содержанием W до 12% ат. из водных растворов электролитов. Осаждение Co–W покрытия производили из цитратного электролита следующего состава, моль/л: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,05, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 0,04, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0,25 [2]. Температура – $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Электроосаждение проводили стационарно и в условиях контролируемого гидродинамического режима с использованием вращающегося дискового электрода и ВДЭ с эксцентриситетом (скорость вращения 400–1600 об/мин). ВДЭ с эксцентриситетом (диск, изолированный маской с шестью круглыми отверстиями, равномерно расположенными по окружности в варианте, подробно описанном в [7]) применяли в качестве объекта исследования с целью исключения возможного негативного влияния выделяющегося газообразного водорода на массоперенос на поверхности электрода.

В стационарной ванне образцы в виде круглых пластин закрепляли в специальной кассете, экранирующей заднюю поверхность и обеспечивающую токоподвод к образцу, активный участок которого располагали в вертикальном положении. Площадь рабочей поверхности была равна 1 см^2 . Аналогично вертикально располагали графитовый анод. Электролит в ячейке перемешивался с помощью магнитной мешалки.

При использовании ВДЭ образец в виде круглой пластины с активной поверхностью $2,35\text{ см}^2$ устанавливали в специальном держателе и закрепляли зажимной гайкой. Держатель в свою очередь закрепляли на валу привода ВДЭ. В этом случае активная поверхность образца была обращена вниз.

© Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А., Электронная обработка материалов, 2005, № 6, С. 86–91.

При этом газ, выделяющийся при параллельно протекающем процессе разряда ионов водорода, может частично или полностью ее экранировать. Для устранения этого влияния, а также с целью одновременного получения в идентичных условиях нескольких образцов, необходимых для подтверждения воспроизводимости результатов, использовали ВДЭ с эксцентриситетом. В этом случае образцы были выполнены в виде пластины с нанесенной на них маской из самоклеющейся пленки (толщина ~ 80 мкм) с шестью отверстиями диаметром 3,5 мм, расположенными по окружности. Графитовый анод в форме пластины располагался вертикально у боковой поверхности ячейки. Источником тока служил потенциостат ПИ-50-1.

Образцы для нанесения Co–W сплава изготавливали из стали и меди. Электроосаждение в стационарных условиях осуществляли на стальные электроды (подложки) при плотности тока 2,5 А/дм² и pH = 5 и количестве электричества, пропущенного через ячейку, от 1300 до 9000 Кл/дм². При применении ВДЭ pH изменяли от 5,4 до 7,0 при плотности пропущенного заряда 3000 Кл/дм² и $i_k = 2,5$ А/дм². В этом случае осаждение производилось на стальные и медные подложки. Как показали эксперименты, природа подложки не оказывает существенного влияния на характеристики осаждаемого сплава.

Подготовку образцов в зависимости от материала перед нанесением Co–W сплавов проводили по общепринятым методикам [8]. Предварительно поверхность образцов тщательно зачищали от поверхностных дефектов абразивными шкурками с убывающей зернистостью до устранения царапин. После чего образцы обезжиривали в смеси тонкодисперсных порошков CaO:MgO (10:1), затем проводили химическое травление стальных образцов в растворе соляной кислоты и активировали их в растворе серной кислоты. Для травления медных образцов применяли растворы азотной кислоты.

Толщину покрытия рассчитывали по формуле

$$d = \Delta m / \rho S, \quad (1)$$

где $\Delta m = m_2 - m_1$ – разность массы образца после осаждения сплава Co–W (m_2) и массы образца до нанесения покрытия (m_1); S – поверхность образца; ρ – плотность металла (принята равной 7,9 г/дм³).

Определение скорости осаждения и выхода по току (ВТ) является важным для определения степени соответствия предполагаемой основной электродной реакции закону Фарадея. При совместном осаждении двух компонентов сплава его состав и, следовательно, скорость осаждения каждого из компонентов не могут быть рассчитаны априори, так как точный состав сплава можно установить только после анализа состава всего осажденного металла. Существуют методы расчета скорости анодного растворения сплава с необходимой точностью [9].

Для двухкомпонентного сплава формула расчета электрохимического эквивалента сплава имеет вид

$$C_{\text{спл}} = \frac{x_1 A_1 + x_2 A_2}{F(x_1 n_1 + x_2 A_2)} = \frac{x_1 (A_1 - A_2) + A_2}{F[x_1 (n_1 - n_2) + n_2]}. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что при изменении содержания (x_i) одного из компонентов от 0 до 1 соответственно будет изменяться электрохимический эквивалент сплава от величины эквивалента второго до величины эквивалента первого.

При соосаждении кобальта и вольфрама есть возможность достаточно точно определить скорость осаждения и ВТ (даже при отсутствии данных о составе сплава). Электрохимические эквиваленты ($C = A/nF$) кобальта и вольфрама (в предположении о разряде ионов с валентностью 2 и 6 соответственно) оказываются близки:

$$C_{\text{Co}} = \frac{58,94}{2 \cdot 96500} \text{ г/Кл} = 0,305 \text{ мг/Кл};$$

$$C_{\text{W}} = \frac{183,36}{6 \cdot 96500} \text{ г/Кл} = 0,317 \text{ мг/Кл}.$$

При среднем значении электрохимического эквивалента сплава – 0,311 мг/Кл возможное отклонение от реального значения эквивалента сплава не более 1%. Это значение эквивалента применяли при расчете скорости осаждения и ВТ (то есть при определении роли побочного процесса разряда ионов водорода).

Морфологию покрытий Co–W изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем электронном микроскопе TESCAN.

Анализ на содержание W в сплаве Co–W выполняли с помощью системы определения химического состава INCS Energy EDC. Исследование структуры осадков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-5 в отфильтрованном кобальтовом излучении.

Результаты и обсуждение. Предварительные эксперименты показали, что при определенных условиях, в частности при высоких плотностях тока (в наших условиях при 5 А/дм^2 и более) и больших толщинах осадка, в осаждаемом сплаве Co–W создаются значительные внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин. В таком состоянии покрытие обладает малым сцеплением с подложкой и в результате растрескивания легко отделяется от подложки, что приводит к шелушению и опаданию частиц покрытия (рис. 1). Поэтому для достижения лучшей сцепляемости перед проведением опыта нанесли подслои кобальта: на образцы осаждали кобальт из раствора $\text{CoSO}_4 - 0,08 \text{ моль/л}$ в течение 15 секунд при $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$.

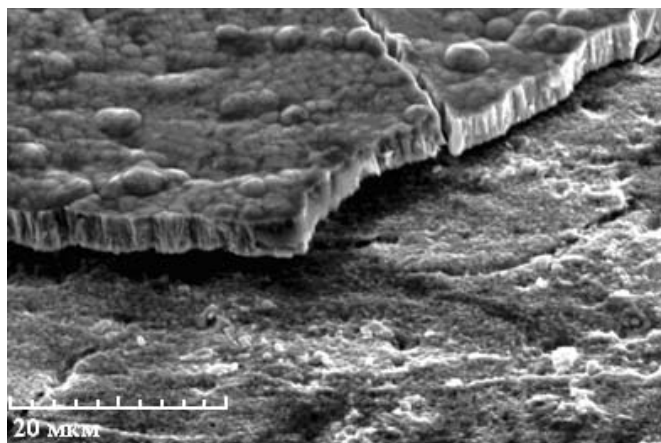


Рис. 1. Типичный пример “шелушения” покрытия из сплава Co–W

Одна из основных задач настоящей работы – получение аморфных осадков сплава Co–W, поэтому первым из выполненных анализов был рентгенофазовый. Во всех случаях на дифрактограммах никаких дискретных линий, свидетельствующих о кристалличности сплава Co–W, обнаружено не было, что позволяет рассматривать материал получаемых покрытий как аморфный.

В стационарной ванне была выполнена серия экспериментов по влиянию времени осаждения на состав и качество покрытия. Результаты определения содержания W в сплаве после осаждения при $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$ и $\text{pH} = 5$ и изменении времени от 10 до 60 мин приведены на рис. 2. Наблюдается отчетливая тенденция роста содержания W в сплаве – от 5,1 до 10–11% ат.

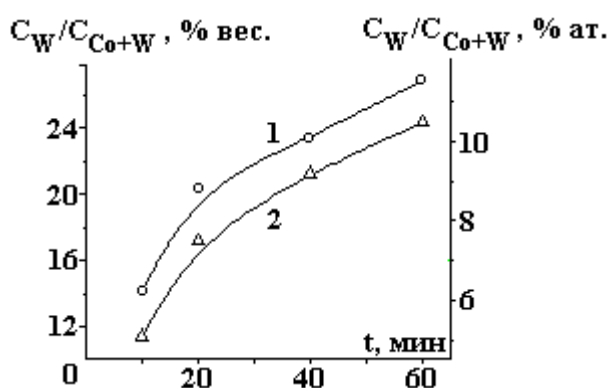


Рис. 2. Изменение содержания вольфрама в сплаве в зависимости от длительности осаждения на стационарном электроде: 1 – доля в весовых процентах; 2 – в атомных

Полученная зависимость согласуется с современными представлениями о электроосаждении тугоплавких металлов, предполагающими, что осаждение кобальта является первичным процессом, а тугоплавкий вольфрам выделяется в основном благодаря адсорбции его ионов гидроксоформами металла-осадителя, которыми покрыт электрод [4–6]. С увеличением времени осаждения, то есть с увеличением толщины покрытия, изменяется не только его состав, но и морфология поверхности (рис. 3). Формирующаяся поверхность сплава представляет собой некую ячеистую структуру, размеры ячеек которой возрастают с увеличением времени осаждения примерно от 1–2 мкм до 10 мкм и более (рис. 3).

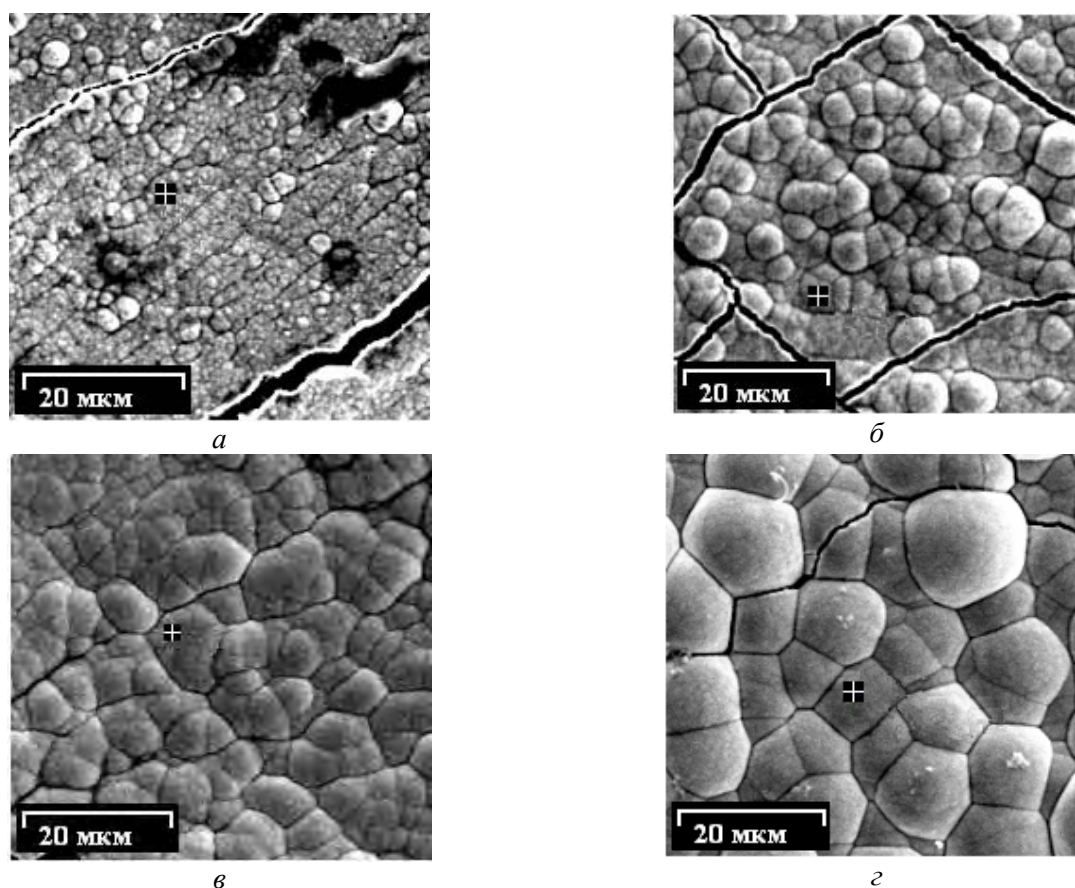


Рис. 3. Изменение поверхности сплава Co–W, полученного в стационарных условиях при плотности тока 3 A/дм^2 и времени осаждения, мин: а – 10; б – 20; в – 40; г – 60

Эти образования имеют неправильную, близкую к округлой форму. Поскольку рентгеноструктурный анализ показал отсутствие в покрытии кристаллических структур, то наблюдаемый характер поверхности не может быть связан с образованием кристаллических зерен и должен иметь другой механизм формирования.

Осаждение сплава на ВДЭ в контролируемых гидродинамических условиях при $i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 5,0\text{--}5,4$ и количестве пропущенного электричества, обеспечивающего достижение толщины покрытия $\sim 20 \text{ мкм}$, показало отсутствие зависимости состава сплава от скорости массопереноса при изменении скорости вращения от 400 до 1600 об/мин. Среднее содержание вольфрама $C_W/C_{\text{Co+W}}$ было равно 2,61% ат. (рис. 4). Следует отметить, что во всех случаях осаждения в условиях интенсивного массопереноса содержание W в сплаве было существенно ниже, чем в стационарной ванне. Вероятно, причиной этому может служить значительное изменение pH приэлектродной области, что будет показано ниже.

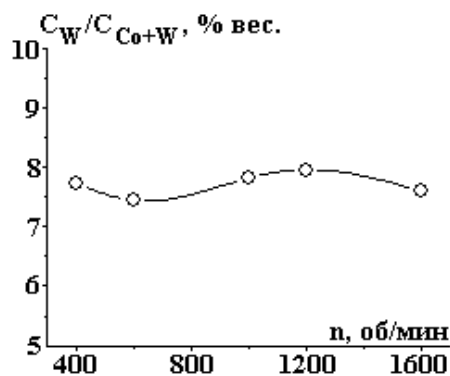


Рис. 4. Изменение содержания вольфрама в сплаве в зависимости от скорости вращающегося дискового электрода при $i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$ и длительности осаждения 20 мин

Однако морфология поверхности в этих условиях существенно меняется со скоростью перемешивания (рис. 5). При низких скоростях вращения (400–1000 об/мин) поверхность образцов матовая, а на электронных микрофотографиях видны более равномерные более мелкие элементы ячеистой структуры (рис. 5, а, б). При более высоких скоростях вращения на блестящей поверхности элементы

локального роста практически отсутствуют, то есть формируется покрытие с лучшего качества вследствие образования более мелкозернистой структуры (рис. 5, в, г).

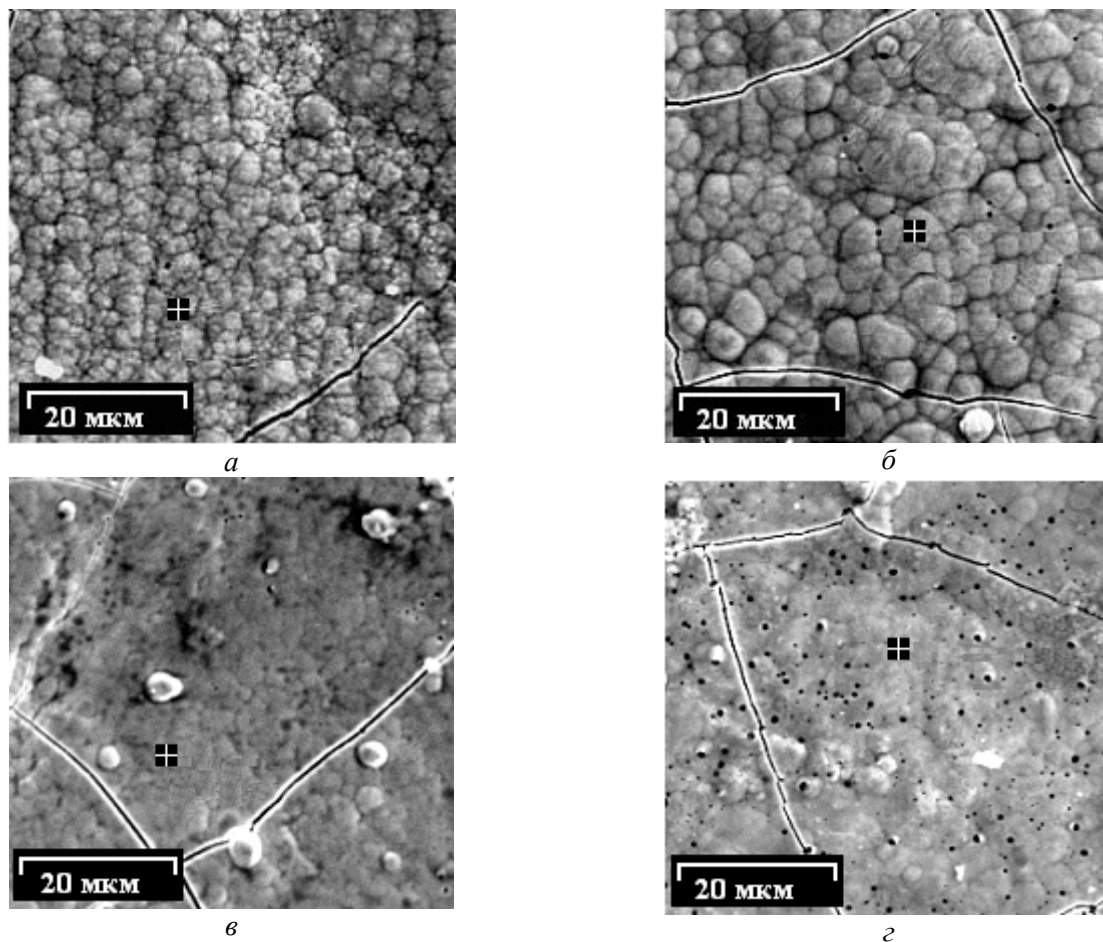


Рис. 5. Изменение поверхности сплава Co–W, полученного на вращающемся дисковом электроде при плотности тока $2,5 \text{ A/дм}^2$ и скорости вращения, об/мин: а – 500; б – 1000; в – 1200; г – 1600

Характерной особенностью осаждения в этих условиях является также высокий выход по току осаждаемого сплава (на уровне 70–80%). На данном этапе исследований трудно было связать изменение и колебания выхода по току с изменением тех или иных параметров процесса. Однако результаты EDX анализа показывают практически постоянное содержание W, то есть при различных условиях осаждения сплава соотношение парциальных скоростей осаждения компонентов остается неизменным. Это позволяет предположить, что наиболее вероятной причиной снижения выхода по току от 100% до указанного уровня являются разряд ионов водорода и выделение его в газообразной форме, которое и отмечается визуально.

Поскольку значительная интенсификация процесса массопереноса к поверхности ВДЭ значительно превышает скорость обмена, наблюдаемого в стационарной ванне, то можно предположить, что роль pH в объеме электролита в этих условиях возрастает. Для оценки влияния роли электролита (pH_0) выполнены эксперименты с различным исходным pH. pH исходного электролита корректировали до достижения желаемого значения добавлением щелочи. Результаты представлены на рис. 6. Отчетливо видно, что рост pH сопровождается трехкратным ростом содержания вольфрама в сплаве с достижением значений, близких к значениям для осадков из стационарной ванны (рис. 2).

Рост содержания вольфрама с увеличением пропущенного связано, очевидно, с изменением pH_s приэлектродного слоя (его повышения). Действительно, как показали опыты с использованием ВДЭ, содержание вольфрама растет с увеличением pH_0 (рис. 6). Очевидно, что именно по этой причине содержание вольфрама в сплаве падает при переходе от осаждения на стационарный электрод к ВДЭ (вследствие увеличения скорости массопереноса и приближения pH_s (pH приэлектродного слоя) к значению pH_0 в объеме раствора. Однако факт отсутствия влияния скорости перемешивания на содержание вольфрама (рис. 4) свидетельствует в пользу того, что не только изменение pH может влиять на соотношение W и Co.

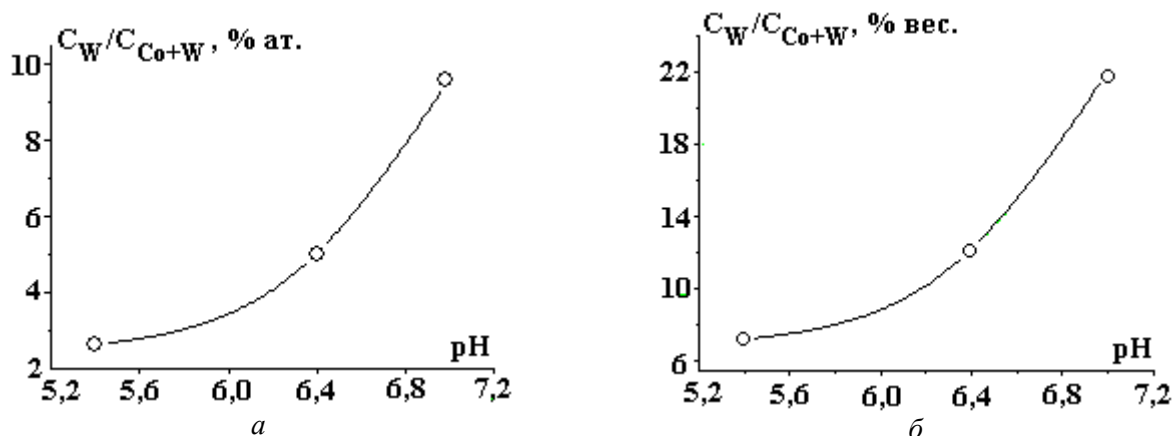


Рис. 6. Влияние pH_0 электролита на содержание вольфрама в осажденном сплаве. ВДЭ, скорость вращения 1200 об/мин

При достаточно высоких скоростях перемешивания значения pH_s и pH_0 могут выравниваться, и в этом случае скорость перемешивания не будет влиять на соотношение компонентов в сплаве. Так как осаждение происходит через поверхностную пленку, условия формирования этой пленки будут определяться не только значением pH_s .

На основе полученных результатов можно сделать заключение, что, регулируя величину pH в объеме электролита и контролируя условия массопереноса путем изменения гидродинамических параметров рабочей ванны, возможно управлять составом осаждаемого сплава.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко – Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы за проведение анализа поверхностей и А. Дикусару за полезные советы и активное участие в обсуждении результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // *Wear*. 2003. V. 225. P. 917–923.
2. Ibrahim M.A.M, Abd El Kehim S.S., Moussa S.O. Electrodeposition of Noncrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // *J. Applied Electrochem.* 2003. V. 33. P. 627–633.
3. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press. Inc. 1963.
4. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
5. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition. I. Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 885–892.
6. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 1672–1680.
7. Яковец И.В., Звонкий В.Г., Редкозубова О.О., Дикусар А.И. Определение степени локализации электрохимического процесса при анодном травлении частично изолированной поверхности в контролируемых гидродинамических условиях // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 3. С. 4–10.
8. Грихилес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л., 1994.
9. Петренко В.И., Дикусар А.И., Дикусар Г.К., Энгельгардт Г.Р., Мичукова Н.Ю. О методах расчета скоростей растворения многокомпонентных сплавов // *Электронная обработка материалов*. 1981. № 3. С. 7–11.

Поступила 03.08.05

Summary

Results of study of amorphous Co-W alloys deposition from a citrate electrolyte in conditions of a stationary bath with fixed electrode and in controllable hydrodynamical conditions with application of rotating disk electrode (RDE) and RDE with excentricity are shown. It is demonstrated, that in stationary conditions W content in plated alloy grows with its thickness (from 5 up to 10–11% at.). In conditions of intensive mass transfer W content in an alloy falls to 2.6% at. and does not depend on rotation speed. Increase of electrolyte pH up to 7 leads to growth of W content in alloy and its value becomes nearer to W content in alloy plated from stationary bath. It is supposed, that the determining factors influencing alloy composition are the pH value in the bulk electrolyte and mass transfer rate of electrode reactions products. These factors allow to control composition and morphology of received plating.