

В.Д. Шкилев, А.Н. Адамчук

О НОВЫХ ПОДХОДАХ В ФОРМИРОВАНИИ БАЗ ДАННЫХ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ МЕТОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ СПОСОБОМ

Министерство информационного развития,
ул. Пушкина, 42, г. Кишинев, MD-2012, Республика Молдова, schilov@registru.md

Обнаруженные и описанные в [1] интерференционные картины от попадания электрических разрядов в бумажную мишень (*будущий документ особой важности*) потребовали разработки новых подходов в формировании баз данных.

При создании идентификационной метки рано или поздно должна была возникнуть технология, позволяющая защищать цифровой код на материальном носителе с помощью практически неповторяемой матрицы (*картинки из электроразрядных пятен*). Стохастичность газового разряда [2] дает возможность создавать каждый раз неповторяемую матрицу, и именно это свойство стохастичности позволяет разрабатывать новые подходы в идентификации материальных ресурсов.

Единство государственного документооборота можно реализовать с помощью универсальных принципов, применяемых для защиты как материальных бумажных носителей, так и при передаче аналогичной информации в форме электронных документов и защиты их с помощью электронно-цифровой подписи.

Немаловажным фактором для продолжения исследований послужил тот факт, что первоначально описанный эксперимент [1] был проведен на специфичном высокочастотном (*с частотой 200-300 Гц*) высоковольтном источнике с крутыми фронтами. Проводился он в ограниченном диапазоне межэлектродных промежутков (от 5 до 10 мм).

Появилась необходимость проверить, сохраняются ли интерференционные картины на мишени при использовании обыкновенного высоковольтного трансформатора, питающегося от промышленной сети в 50 Гц в диапазоне межэлектродных промежутков от 15 до 20 мм. Схема эксперимента, его методология и математическая обработка результатов были аналогичными [1]. Определялся центр распределения отверстий, мишень разбивалась на заданное число колец вокруг найденного центра и вычислялась относительная площадь отверстий на кольце данного радиуса.

Мишенями служили бумажные материальные носители, и каждый из разрядов быстро находил свой индивидуальный путь в межэлектродном промежутке (рис. 1–2).



Рис. 1–2. Фотографии разряда при выдержке 5–10 секунд

Фотографирование процесса с выдержкой в несколько секунд подтверждает неповторимость пути искрового разряда.

Полученный набор электроразрядных пятен необходимо зафиксировать и внести в базу данных. Это делается для того, чтобы в будущем проводить идентификацию материальных ресурсов [3]. Идентификация осуществляется в два этапа, к первому этапу можно отнести поиск в базе данных

по цифровому коду конкретного материального ресурса. Этот этап легко автоматизировать с помощью того же штрих-кода. Второй этап, который собственно и является идентификацией, – это сверка невоспроизводимой (*индивидуальной*) матрицы изделия с индивидуальной матрицей, хранящейся в базе данных. Как формируется такая база данных? На первом этапе необходимо создать Центр индивидуальных идентификационных меток, который будет выдавать всем предприятиям такие метки для установки на производимые ими объекты. Такой Центр по своей методологии будет мало отличаться от Центра сертификации закрытых ключей. Да и сам процесс идентификации в чем-то идентичен проверке подлинности документов с помощью электронно-цифровой подписи. Процесс идентификации заканчивается при совпадении индивидуальной матрицы на изделии с аналогичной матрицей, хранящейся под этим номером в базе данных. В последующем, после анализа работы системы на этом принципе, возможна передача идентификационного оборудования на каждое предприятие. Отчет предприятия перед государством будет отличаться от сегодняшнего не только нанесением на изделие цифрового кода, но и совмещенной с каждым цифровым кодом индивидуальной матрицей. Строить систему только на индивидуальных матрицах без цифровых кодов не оптимально ввиду сложности распознавания образов. При наличии цифрового кода на метке поиск осуществляется по цифровым кодам. Если при продаже изделия обнаруживается, что под цифровым кодом находится другая индивидуальная матрица, то налоговая инспекция может бить тревогу – она обнаружила контрафактный товар.

Затронем принципы создания таких баз данных. Их несколько. Первый – самый простой и хорошо всем известный декартовский подход (рис. 3), когда каждое электроразрядное пятно (*которое отлично как по площади, так и конфигурации*) сводится с помощью программного обеспечения в точку. Больших трудностей при реализации такого подхода не ожидается. Но он уместен только для технологии, основанной на внесении в материальный объект случайного (*индивидуального*) набора точек, а следовательно, применим только для твердых (*электропроводных и диэлектрических*) материальных ресурсов.

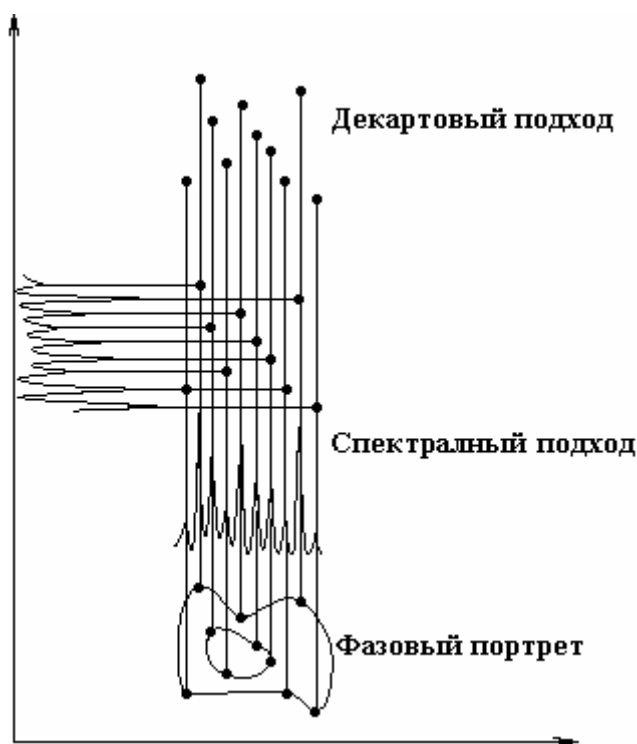


Рис. 3. Декартовский, спектральный и фазовый подходы к формированию баз данных

Интересно то, что спектральный подход и метод случайных электроразрядных пятен имеют единые информационные корни. Но по своей глубине и степени обобщения спектральный подход несравненно более значимый по сравнению с декартовым.

Уже понятно, что то, что мы воспринимали как точку в декартовой обработке, в спектральном подходе осмысливается как вершина спектрального пика. Такой подход легко объединит информационную обработку не только электроразрядной идентификации, но и позволит строить единую базу данных на универсальных принципах.

Есть еще один подход в формировании баз данных – это фазовый портрет. Термин «фазовый портрет» введен в науку академиком Л.И. Мандельштамом и А.А. Андроновым в середине прошлого века. Применялся в основном в электродинамике при изучении колебательных и волновых процессов. Но плодотворность подхода с применением «фазового подхода» в идентификации материальных ресурсов не вызывает сомнений.

Соединяя отдельные точки на фазовой плоскости, получаем фазовую траекторию. Система замкнутых фазовых траекторий образует фазовый портрет ресурса. В информационном смысле спектральный и фазовые подходы эквивалентны. Фазовый подход в некотором смысле напоминает классическую дактилоскопию, основанную на сличении папиллярных (*фазовых по сути*) траекторий. Если декартовый подход основан на цифровых подходах (*наборе координат случайных точек*), то спектральный, и особенно фазовый – на сравнении образов. Декартовый подход легко автоматизировать, спектральный и фазовый подходы упираются в сложности математической теории распознавания образов. Она, правда, стремительно развивается, и остается надежда, что автоматизировать можно будет и эти подходы. Сегодня последние два подхода допускают только экспертный уровень идентификации, требующий участия в принятии решения высококвалифицированного эксперта.

Тема выбора принципа формирования базы данных достаточно глубока и потребует со временем написания не одной отдельной статьи.

Вернемся к обсуждению вновь полученных экспериментальных данных на зазорах в 15 и 20 мм (рис. 4–5) и использовании в качестве источника питания высоковольтного трансформатора, запитанного от промышленной сети.

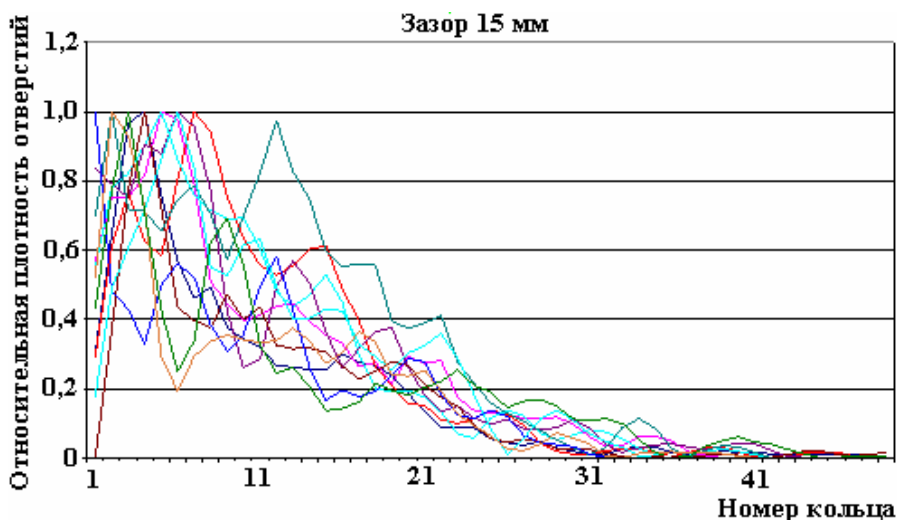


Рис. 4. Интерференционные картины при зазоре 15 мм

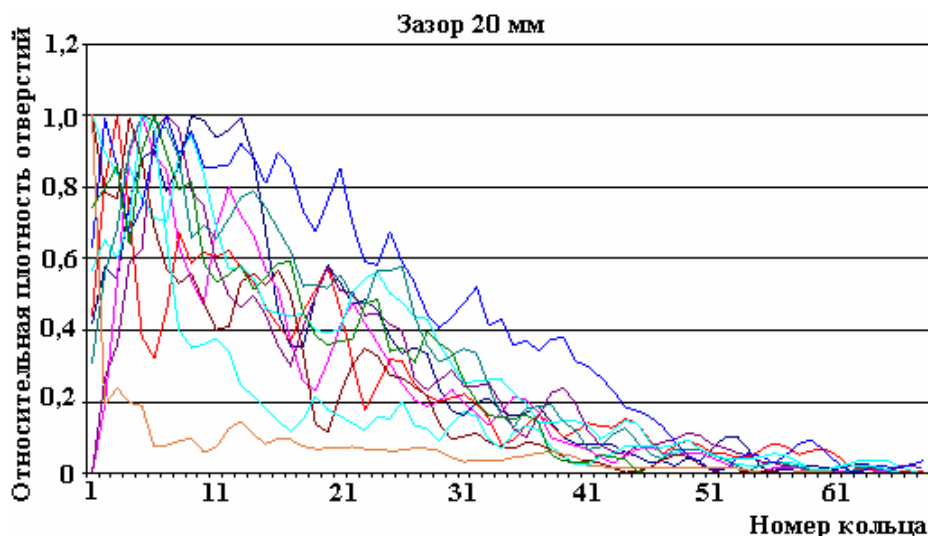


Рис. 5. Интерференционные картины при зазоре 20 мм

Как и ожидалось, интерференционные картины проявились и в таких условиях. Интерференционные волны формируются не источником питания, а физическим явлением – искровым разрядом, точнее, неразрывным единством волнового стримера и собственно самого разряда. Возникают интерференционные картины в результате проявления стохастичности электрического разряда [4]. Возвращаясь к настоящему эксперименту, отметим, что объяснение интерференционной картины стохастичностью газового разряда требует дальнейшего углубленного изучения физического процесса. Нужно создавать новое программное обеспечение, раскрывающее тонкости проявления стохастичности.

Эта работа посвящена технологическим аспектам и возможности применения рассматриваемой технологии для идентификации материальных ресурсов, принципам построения баз данных индивидуальных матриц, полученных электроразрядным процессом. К физической стороне вопроса можно будет вернуться в будущем по мере накопления экспериментальных данных.

Немаловажным фактором, от которого зависят экономические и технологические аспекты предлагаемой технологии, является длительность обработки мишени. Во [1] время обработки мишени во всех сериях экспериментов было одинаковым и равным 60 секундам.

В новой серии экспериментов длительность обработки изменялась от 5–6 секунд до 2 минут с шагом 15 секунд.

Сравнительный анализ подтверждает, что высочайший уровень информационной защиты реализуется даже за 5–6 секунд. Дальнейшая обработка мишени приводит к незначительному увеличению числа пятен на мишени, что объясняется попаданием разряда в сформированные ранее пятна.

Электроразрядные пятна от повторного попадания меняют свои внешние контуры и размеры. Конечно, индивидуальность (рис. 6) каждого из получаемых электроразрядных пятен может существенно усилить информационную неповторимость и надежность экспертной идентификации.

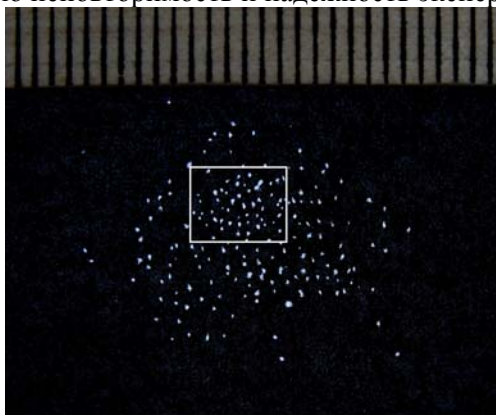


Рис. 6. Характерный набор электроразрядных пятен

Выделенный светлый квадрат на рис. 6 при большем увеличении (рис. 7) подтверждает индивидуальность пятен и позволяет внутри каждого электроразрядного пятна рассмотреть более светлый участок, являющийся сквозным каналом, через который проходит электрический разряд. Остальная часть пятна формируется за счет испарения черного красителя.

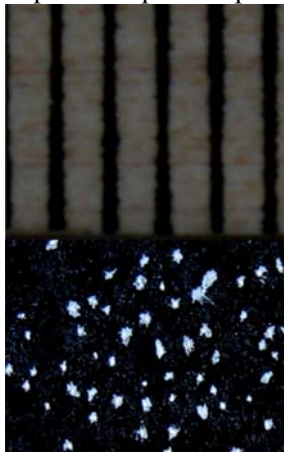


Рис. 7. Индивидуальность пятен на матрице

Естественно, что вероятность повтора индивидуальной матрицы, построенной на основе набора электроразрядных пятен (*при допущении одинаковости форм и размеров пятен*) на матрице, на несколько порядков ниже, чем вероятность повтора с учетом индивидуальности пятен.

Тем не менее вероятность даже в первом случае настолько незначительна, что не окажет никакого влияния на экономические взаимоотношения, и, следовательно, допускается возможность сведения каждого электроразрядного пятна к точке по известным программам обнаружения центра фигуры и декартового подхода, допускающего полную автоматизацию идентификации без участия экспертов.

Более глубокий уровень идентификации, основанный на сравнении форм электроразрядных пятен, требует привлечения сложной математической теории распознавания образов, и поэтому на первом этапе его автоматизировать затруднительно.

В настоящее время этот уровень идентификации называют экспертным, и он выполняется вручную путем сопоставления форм электроразрядных пятен на идентификационной метке с аналогичной информацией в базе данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н., Недиогло В. Электроразрядная технология защиты документов особой важности (*строгой отчетности*) // Электронная обработка материалов. № 2. 2008. С. 4–10.
2. Фейман. Феймановские лекции по физике. Т. 5. Электричество в атмосфере. С. 172–178.
3. Патент Республики Молдова № 3389, Способ идентификации материальных ресурсов. Каранфил В.Г., Фотенко В.М., Шкилев В.Д., опубликовано в MD-ВОPI, № 8. 2007. С. 51.
4. Подлипчук В.Ю. Стохастическая модель квантовой механики // Журнал ТМФ. 1990. Т.82. № 2. С. 208–215.

Поступила 18.06.08

После переработки 24.12.08

Summary

Methods of protection of identification labels received are offered by electrodischarge way on the basis of approaches (Cartesius) Descartes, a spectral and phase portrait. It is shown, that the sufficient level of protection is achieved at time of processing of a label about 5 seconds.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ЗОЛОТА ИМПУЛЬСНЫМИ ТОКАМИ

*Костромской государственной технологической университет,
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, ikalinnikov@yandex.ru*

Введение. В условиях ужесточающейся конкуренции к качеству ювелирных изделий из различных сплавов золота предъявляются повышенные требования. Один из критериев качества – высокая отражательная способность их поверхности. Также тенденцией современного ювелирного производства является переход на мелкосерийное, а то и на единичное изготовление изделий при всё усложняющемся их дизайне. Часто модные вещи характеризуются сложнопрофилированной и фактурированной поверхностью, поднутрениями, мелким рисунком, сочленёнными движущимися элементами, тонкими, выступающими деталями.

Финишная обработка таких сложных «дизайнерских изысков» вызывает определённые трудности у технологов. Наиболее распространённые на сегодняшний день технологические процессы финишной обработки либо невозможны для таких изделий (турбогалтование), либо не всегда обеспечивают необходимое качество поверхности – блеск и низкую микрошероховатость на всех участках поверхности (виброгалтование), либо являются дорогостоящими и требуют высокой квалификации рабочих (ручное полирование). В этих условиях востребованными становятся старые, не нашедшие по каким-либо причинам широкого распространения технологические приемы и процессы. Один из них – электрохимическое полирование (ЭХП), которое было впервые использовано еще в начале прошлого века [1].

ЭХП постоянными токами широко не внедрялось в ювелирное производство по причине того, что высокое качество поверхности обеспечивается только в дорогостоящих и экологически вредных цианистых электролитах. ЭХП в бесцианистых электролитах более перспективно из-за ужесточившихся требований к экологической безопасности. Совершенствование этого процесса вызвало необходимость использования вместо постоянного импульса тока как униполярных [2], так и биполярных [3]. Промышленное применение столь сложного технологического процесса неизбежно имеет особенности, исследованию которых и посвящена настоящая статья.

Некоторые особенности процесса ЭХП импульсами тока. Согласно теории высокое качество ЭХП достигается, когда скорости анодного растворения и пассивации поверхности соизмеримы и достаточно высоки [4]. При этом обеспечивается ускоренное растворение активированных микровыступов обрабатываемой поверхности по сравнению с пассивированными микровпадинами, что приводит к сглаживанию микрорельефа. Исследования показали, что максимальные величины поляризации, связанные с анодным растворением и пассивацией, достигаются не сразу. Они развиваются с различной динамикой в микро- и миллисекундном диапазоне времен [5]. Поэтому, варьируя амплитудой и длительностью импульсов тока в этом временном диапазоне, можно сформировать анодный потенциал, обеспечивающий оптимальное соотношение скоростей растворения и пассивационных процессов.

Выбором же длительности паузы между импульсами с учетом динамики спада поляризации и особенностей явлений на границе раздела «анод-электролит», сопровождающих этот спад, поддерживаются требуемое состояние поверхности анода и границы раздела. Для каждой пары «анодный материал – электролит определенного состава» скорости развития процессов разные, отличаются и оптимальные величины потенциалов для ЭХП, соответственно отличаются и амплитудно-временные параметры импульсов тока (АВПИТ) (амплитудная плотность, длительности импульса и паузы между импульсами), обеспечивающие наивысшую скорость сглаживания микрорельефа поверхности [6].

На обобщенной анодной поляризационной кривой (рис. 1), в определенной степени характеризующей процессы, происходящие на границе раздела «анод-электролит», выделяются два участка (CD и EF), на которых возможно ЭХП. Они соответствуют переходу поверхности из активного сос-

тояния в пассивное и пассивного состояния в транспассивное соответственно. На этих участках и наблюдается примерное равенство между скоростями пассивирования и растворения поверхности. Подбором состава и температуры электролита, гидродинамических условий в приэлектродной области и АВПИТ можно обеспечить поддержание величины анодного потенциала в необходимой области CD или EF .

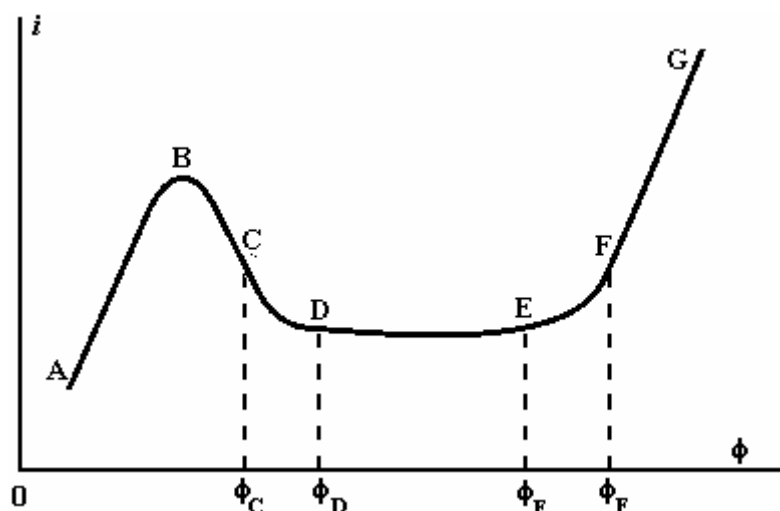


Рис. 1. Обобщенная анодная поляризационная кривая:
 i – плотность тока, ϕ – анодный потенциал

Применение импульсного тока (по сравнению с постоянным) позволяет:

- расширить области CD и EF и обеспечить большую технологичность за счет поддержания полирования поверхности в более широких диапазонах изменения условий процесса;
- осуществлять полирование в электролитах простых составов без добавок, что удешевляет и упрощает процесс;
- проводить ЭХП с большей эффективностью, при которой скорость сглаживания микронеровностей обрабатываемой поверхности значительно возрастает;
- проводить ЭХП в относительно холодных электролитах ($20\text{--}40^\circ\text{C}$), что снижает экологическую нагрузку на окружающую среду, необходимые затраты электроэнергии и улучшает условия труда.

Методика эксперимента. Используемый электролит – водный раствор тиокарбамида 9% и серной кислоты 7%. Катоды – пластины из титана ВТ-3. Обработанная поверхность исследовалась на микроскопах МИИ-4 и МЕТАМ-32ЛВ, измерялись высота микронеровностей R_z и отражательная способность [6–8]. Образцы взвешивались на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г до и после обработки. Эффективность обработки $\lambda_{\text{ЭФ}}$ [мкм/г] определялась как отношение высоты растворившихся микровыступов к массе растворившегося слоя металла Δm :

$$\lambda_{\text{ЭФ}} = \frac{R_{\text{ZH}} - R_{\text{ЗК}}}{\Delta m}.$$

Величина $\lambda_{\text{ЭФ}}$ позволяет сравнивать между собой различные процессы обработки: чем быстрее уменьшается высота микронеровностей поверхности при меньшем съеме металла, тем эффективнее процесс. Определялась эффективность полирования и с учетом изменения отражательной способности $\Delta\text{ОС}$:

$$\lambda_{\text{ЭФОС}} = \frac{\Delta R_z}{\Delta m} \times \Delta\text{ОС}.$$

На **первом этапе** исследовалась эффективность процесса финишной ЭХП униполярными импульсами тока при различных условиях обработки. Длительности импульсов тока варьировались в пределах $(0,1\text{--}5) \times 10^{-3}$ с при скважности от 1 до 8. Плотность тока изменялась от 0,25 до 5 А/см². Образцы – литые пластины из сплава ЗлСрМ 58,5-8 размером $5 \times 10 \times 0,2$ мм, прошедшие различную механическую обработку, и готовые ювелирные изделия. Исследования проводились при комнатной температуре (20°C) и в подогретых электролитах (60°C), при перемешивании и без него.

На *втором этапе* определялась эффективность ЭХП в зависимости от шероховатости исходной поверхности. Образцы – параллелепипед с плоскими гранями и тремя кастами сложной формы на одной из граней (рис. 2). Поверхность образцов подвергалась различной предварительной обработке:

1) механическим способом ручным инструментом; исходная микрошероховатость поверхности $R_{Zucx} = 0,84 \times 10^{-6}$ м;

2) механическим способом с помощью связного абразива (наждачной бумаги № 320); $R_{Zucx} = 0,59 \times 10^{-6}$ м;

3) поверхность после литья никакой предварительной обработке не подвергалась; $R_{Zucx} = 0,3 \times 10^{-6}$ м.

Поверхность образцов полировалась при следующих АВПИТ:

– униполярные – длительность 3×10^{-3} с; скважность 1,25; амплитудная плотность тока 3–5 А/дм²;

– биполярные – длительность прямого импульса 3×10^{-3} с; скважность 1,25; длительность обратного импульса $0,5 \times 10^{-3}$ с; амплитудная плотность тока в импульсах 3–5 А/дм².

ЭХП проводилось до прекращения уменьшения значения микрошероховатости поверхности. Через каждые 20 с измерялись микрошероховатость и отражательная способность (блеск) поверхности, а также масса образцов.



Рис. 2. Внешний вид образцов на втором экспериментальном этапе

На *третьем этапе* образцы изготавливались литьём по выплавляемым моделям, ушки к ним – штамповкой. Сплав 3лСрМ 58,5-8, лигатура безокислительная *Legor 14K OR129C*. Форма поверхности образцов позволяет фиксировать отличия в качестве полирования участков, неравнодоступных для абразивного материала (рис. 3). Поверхность образцов обрабатывалась по различным последовательностям операций, имитирующим производственный цикл. В качестве подготовительных операций использовались:

– механическая обработка ручным инструментом (надфили, боры и т.д.) – ПР;

– механическая обработка связанным абразивом (шлифовальной бумагой № 320 – П320 и № 600 – П600);

– при высоком качестве отливок подготовительная механическая обработка исключалась – ПБО.

В качестве промежуточных и заключительных операций проводились:

– обработка на шлифовально-полировальных машинах – ЗШПМ;

– галтование на центробежно-дисковых машинах (ЦДМ) – ЗГ;

– ЭХП с использованием униполярных импульсных токов – ЗУТ;

– ЭХП с использованием биполярных импульсных токов – ЗБТ.

В качестве финишных операций применялись:

– обработка на шлифовально-полировальных машинах – ФШПМ;

– галтование на ЦДМ – ФГ;

– ЭХГ с использованием униполярных импульсных токов – ФУТ;

– ЭХГ с использованием биполярных импульсных токов – ФБТ.

Для галтования использовались центробежно-дисковые финишные станки *ОТЕС* серии CF-18 при следующей последовательности операций.

При ЗГ: 1) мокрое галтование с белыми пластиковыми чипсами KX10 и PX10 (по 50% каждый) продолжительностью 6 часов;

2) сухое галтование с гранулами ореховой скорлупы Н1/50–6 часов;

3) сухое галтование с гранулами ореховой скорлупы Н1/500–4 часа.

При ФГ: 1) сухое галтование с гранулами скорлупы ореха Н1/50–4 часа;

2) сухое галтование с гранулами скорлупы ореха Н1/500–4 часа.

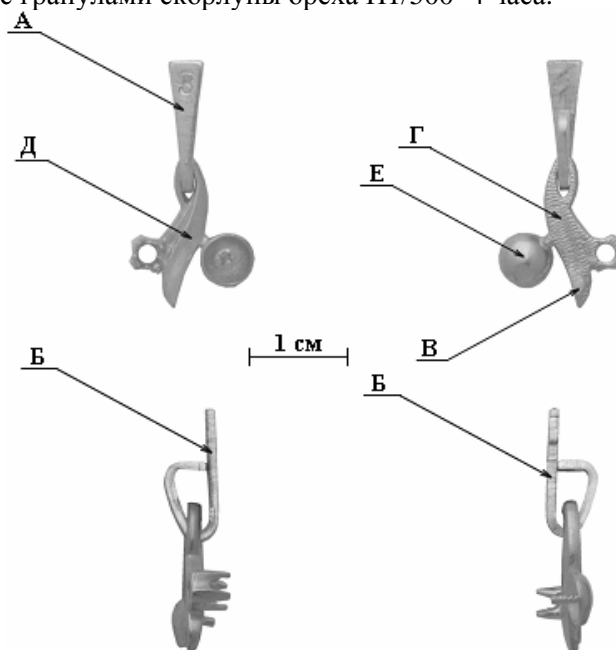


Рис. 3. Внешний вид образцов на третьем экспериментальном этапе и участки их поверхности:

А – отштампованная поверхность, *Б* – место реза штампа, *В* – место обрезки литника, *Г* – предварительно фактурированная поверхность, *Д* – основная, легко доступная поверхность (плоская поверхность листика), *Е* – поверхность чашки для закрепки жемчуга

В каждом случае одновременно обрабатывались три образца. После каждого этапа эксперимента определялись средние величины по группе. Измерения проводились на шести участках: на отштампованной поверхности (рис. 3,А), на месте реза штампа (рис. 3,Б), на месте обрезки литника (рис. 3, В), на предварительно фактурированной поверхности (рис. 3, Г), на легко доступной поверхности (плоской поверхности листика) (рис. 3,Д), на поверхности чашки для закрепки жемчуга (рис. 3,Е). Блеск визуально фиксировался на внутренней стороне кастов. При ЭХП униполярными и биполярными токами через анод пропускалось одинаковое количество электричества.

На **четвертом этапе** исследовалась электрохимическая полируемость поверхности сплавов на основе золота различного цвета – красного, белого и европейского (желтого). Марки использованных лигатур и составы сплавов приведены в табл. 1. Образцы изготавливались литьем по выплавляемым моделям (рис. 2). Температура электролита 20–35°C.

Таблица 1. Составы исследованных сплавов

Марка сплава	Цвет сплава	Состав сплава, %					
		Au	Ag	Cu	Ni	Zn	In
ЗлСрМ585	Красный	59,50	5,77	33,80	—	0,93	—
ЗлСрМ585	Желтый	58,31	31,14	10,56	—	—	—
ЗлСрНЦМ585	Белый	60,20	1,16	26,66	5,70	5,81	0,47

Результаты экспериментов и их обсуждение

Первый этап. После 40–50 с обработки снижение величины R_z прекращается: она стабилизируется на относительно постоянном уровне при продолжающемся съеме металла (рис. 4). То есть существует оптимальная продолжительность процесса финишной ЭХП, более длительную обработку вести нецелесообразно во избежание лишнего снятия драгоценного металла без улучшения качества поверхности.

На оптимальном режиме эффективно полируется поверхность как образцов, так и готовых ювелирных изделий. Причем обработка не сказывается на качестве ювелирных вставок из фианита и

камней первой группы. Качество самой заправки вставок не ухудшается, так как съём металла на операции финишной ЭХП незначителен.

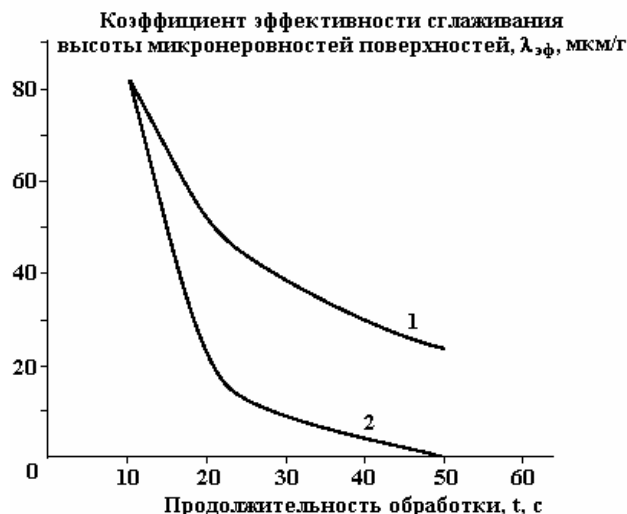


Рис. 4. Зависимость эффективности сглаживания высоты микронеровностей полируемой поверхности от продолжительности финишной ЭХП унipoлярными импульсами тока: 1 – относительно исходного значения, 2 – относительно предыдущего значения

Перемешивание электролита существенно не влияет на ЭХП. Однако при использовании подвесочных приспособлений в виде зажимов или крючков возможны «прижоги» и эрозионные лунки на поверхности образцов или изделий в зоне их контакта с подвеской. Кроме того, в результате активного газовыделения изделия могут выталкиваться на поверхность электролита. Нарушается контакт изделий с подвеской, что приводит к браку – на поверхности образуется экранирующая её белёная пленка. Во избежание этих нежелательных явлений используются подвесочные приспособления в виде корзин. Прижоги отсутствуют только при непрерывном их покачивании, поэтому необходимо осуществлять непрерывное возвратно-поступательное перемещение подвески в процессе ЭХП [9, 10].

Второй этап. Изменение относительного сглаживания поверхности и высоты её микронеровностей в графическом виде представлены на рис. 5 и 6.



Рис. 5. Изменение относительного сглаживания высоты микронеровностей поверхности образцов в результате ЭХП с течением времени обработки: 1 – ЭХП биполярными импульсами без предварительной обработки; 2 – ЭХП унipoлярными импульсами без предварительной обработки; 3 – ЭХП унipoлярными импульсами при предварительной обработке наждачной бумагой; 4 – ЭХП унipoлярными импульсами при предварительной обработке надфилем

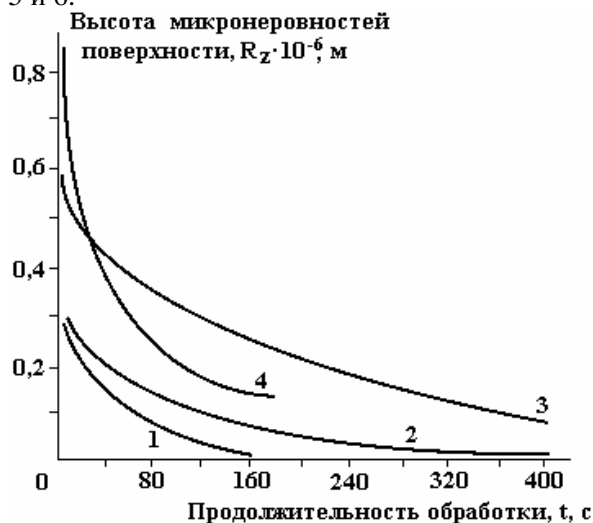


Рис. 6. Изменение высоты микронеровностей поверхности образцов в результате ЭХП с течением времени обработки: 1 – ЭХП биполярными импульсами без предварительной обработки; 2 – ЭХП унipoлярными импульсами без предварительной обработки; 3 – ЭХП унipoлярными импульсами образцов при предварительной обработке наждачной бумагой; 4 – ЭХП унipoлярными импульсами при предварительной обработке надфилем

Визуально фиксировались изменения поверхности кастов и поверхность образца между ними. Поверхность крапанов выгладилась и приобрела блеск уже через 60 с на униполярном режиме и через 40 с на биполярном режиме. Поверхность между кастами приобрела конечную микрошероховатость ($R_z = 0,01 \times 10^{-6}$ м) только через 7 мин на униполярном и через 3 мин на биполярном режимах, при этом острые грани образцов и кастов закруглились. Грубые дефекты, полученные при литье (поры, наплывы и др.), уменьшились в размере, но остались. Это говорит о сглаживании микро-, а не макронеровностей, что является характерным признаком ЭХП.

Кроме того, вокруг пор в процессе ЭХП на униполярном режиме образуются микротрещины, которые постепенно сполниваются и исчезают. Их формирование, по-видимому, связано с образованием пузырьков газа по краям пор в результате анодных процессов. Такие микротрещины не формируются при биполярном режиме обработки, что можно объяснить удалением пузырьков газа при обратном импульсе тока. Остаточные микротрещины на поверхности – отрицательный фактор, так как на их основе могут образовываться более значительные трещины в процессе дальнейшей обработки и эксплуатации.

Наиболее эффективна обработка на биполярном режиме. Она и протекает в два раза быстрее, и сьем металла значительно меньше. Вторая по эффективности – обработка на униполярном режиме с ПР надфилем. Здесь значительно уменьшается высота микронеровностей, хотя конечная их величина большая – $R_z = 0,14 \times 10^{-6}$ м. Такая поверхность требует дополнительного выглаживания на ЦДМ.

Третий этап. Эксперимент показал, что на доступных для абразива участках поверхности результаты полирования различными способами соизмеримы. Принципиально другой результат получен на внутренней стороне кастов, не доступных для абразивного материала, – здесь снижение шероховатости возможно только в результате ЭХП.

Сравнение величин $\lambda_{\text{эф}}$ для различных операций показывает, что эффективность обработки уменьшается в ряду: «Галтование» – «ЭХП биполярными токами» – «ЭХП униполярными токами» – «Ручное полирование». Результат ожидаем и связан с тем, что при галтовании металл «размазывается», а не удаляется с поверхности и $\lambda_{\text{эф}}$ выше, чем на других операциях.

Самая низкая эффективность обработки для последовательности «ПБО-ЗГ-ФБТ» и «ПБО-ЗГ-ФУТ». Это связано с тем, что после галтования поверхность выглажена, микронеровности «замазаны» металлом. Продолжительное ЭХП (более 40–80 с) в этом случае малоэффективно, так как высота микронеровностей снижается относительно быстро и стабилизируется на достаточно высоком уровне за счет вскрытия «замазанных» микронеровностей, и на поверхности проявляется эффект «лимонной» корки. Блеск поверхности при этом значительно увеличивается при явно заметной невооруженным глазом неровности поверхности.

Сравним эффективность следующих последовательностей операций: «ПР-ЗБТ-ФГ», «П600-ЗБТ-ФГ», «П320-ЗБТ-ФГ». Использование первой последовательности эффективнее в связи с тем, что исходная микрошероховатость поверхности после обработки надфилем выше, нет «замазанных» металлом микровпадин, скорость выглаживания больших микровыступов при ЭХП выше, чем небольших. Эффективность третьей последовательности незначительно выше, чем второй. Это можно объяснить тем, что после обработки шлифовальной бумагой № 320 высота исходной микрошероховатости поверхности перед ЭХП выше по сравнению с обработкой бумагой № 600, и сглаживаются они быстрее.

Последовательности «ПБО-ЗБТ» и «ПБО-ЗУТ» эффективнее других последовательностей операций обработки, а «ПБО-ЗБТ» эффективнее «ПБО-ЗУТ» за счет значительно меньшего съема металла при одинаковом конечном результате по микрошероховатости поверхности.

Эффективность сглаживания микрорельефа не одинакова на участках поверхности образцов, подвергнутых различной ПО. Чем меньше затронута механической обработкой надфилем или шлифовальной бумагой после литья поверхность, тем эффективнее ЭХП. При использовании высококачественного литья предварительная механическая обработка должна быть минимальна. Последующие ЭХП или галтование высокоэффективно сглаживают микронеровности. Это касается и обработки труднодоступных участков поверхности, например внутри кастов. Их не надо подвергать механической обработке, а только ЭХП.

Финишное галтование после ЭХП в ряде случаев уменьшает высоту микронеровностей поверхности. Это связано с тем, что при ЭХП невозможно бесконечно уменьшать высоту микронеровностей от значительной исходной величины. Через определенное время обработки эта высота стабилизируется, и в дальнейшем микрошероховатость либо остается более или менее постоянной при продолжающемся удалении металла, или даже ухудшается из-за межкристаллитного растравливания поверхности в результате продолжающегося анодного растворения [6]. Специально в эксперименте

продолжительность ЭХП была больше оптимальной для определения наиболее выгодной длительности процесса. При превышении оптимальной продолжительности ЭХП качество поверхности ухудшается.

Важно отметить, что при выборе тех или иных последовательностей операций необходимо в обязательном порядке учитывать сложнопрофильность обрабатываемых поверхностей. Существует несколько классов изделий, поверхность которых не поддается галтованию, или такая их обработка существенно затруднена [11]. Например, это относится к изделиям, имеющим сложные касты или поднутрения. Визуальный контроль внутренних поверхностей кастов и чашки под закрепку жемчужины после обработки при различных последовательностях операций показал, что придание блеска этим поверхностям возможно лишь при ЭХП. Кроме того, утончение и изменение формы выступающих деталей (крапаны у кастов, штыри для закрепки жемчуга) после ЭХП минимальны.

Также с экономической точки зрения необходимо отметить отличия в регенерации отходов металла при различных операциях обработки. Безвозвратные потери металла от ушедшего в отходы после обработки на ШПМ могут составлять до 40%, после обработки на ЦДМ – до 20, после ЭХП – 1–5%. Следовательно, основное выглаживание поверхности и съём металла с этой точки зрения выгоднее производить на операции ЭХП.

Средняя отражательная способность (или блеск) обработанной поверхности уменьшается в ряду: «ЭХП биполярными токами» (4,88 о.е.) – «ЭХП униполярными токами» (4,64 о.е.) – «Галтование» (4,27 о.е.) – «Ручное полирование на ШПМ» (4,06 о.е.). Хотя при использовании последней операции можно более оперативно прополировать те участки, которые в первую очередь «бросаются в глаза» при осмотре изделия, например основную поверхность (рис. 3,Д) и поверхность чашки для закрепки жемчуга (рис. 3,Е).

Полученные результаты в основном подтверждают положение о том, что уменьшение высоты микронеровностей поверхности приводит к увеличению ее отражательной способности. Однако в предлагаемой методике определения отражательной способности [7] учитывается также и разброс микронеровностей по высоте – чем он больше, тем меньше отражательная способность.

Четвертый этап. Значения ΔR_z , $\lambda_{\text{эф}}$, $\lambda_{\text{эфос}}$ при оптимальных режимах ЭХП представлены в табл. 2.

Таблица 2. Эффективность ЭХП исследованных сплавов

№ пп	Марка сплава	Цвет сплава	Режим ЭХП	ΔR_z	$\lambda_{\text{эф}}$	$\lambda_{\text{эфос}}$
1	ЗлСрМ585	Красный	Оптимальный для данного сплава	0,201	6,484	14,33
2	ЗлСрМ585	Желтый		0,201	4,351	9,22
3	ЗлСрНЦМ585	Белый		0,192	3,582	6,05
4			Оптимальный для сплавов 1 и 2	0,190	3,558	5,76

Анализ результатов показывает следующее [12, 13].

Чем выше температура в пределах 20–35°C, тем быстрее полируется сплав. Однако при этом не достигается минимально возможная шероховатость. Оптимальной является температура 20–25°C.

Отражательная способность поверхности продолжает увеличиваться и на четвертой, а иногда и на пятой минутах обработки, хотя шероховатость поверхности ухудшается из-за частичного растравливания. Поэтому эффективность обработки после трех минут уменьшается.

При прочих равных условиях белое золото полируется медленнее красного и желтого. Минимальная шероховатость формируется на нем через 4 мин, а не через 3. Полируемость для исследованных диапазонов параметров падает в ряду **красное – желтое – белое** золото, то есть существует явно выраженная зависимость полируемости от состава сплава.

Для подтверждения данного положения были проанализированы микроструктуры сплавов.

Красный сплав золота. Структура сплава состоит из двух фаз (рис. 7,а). Первая, представленная светлыми зёрнами, очевидно, является твердым раствором меди и серебра в золоте. Вторая фаза, более темная, скорее всего представляет собой механическую смесь твердого раствора меди и серебра в золоте с интерметаллидом. Наиболее вероятен интерметаллид Cu_3Au .

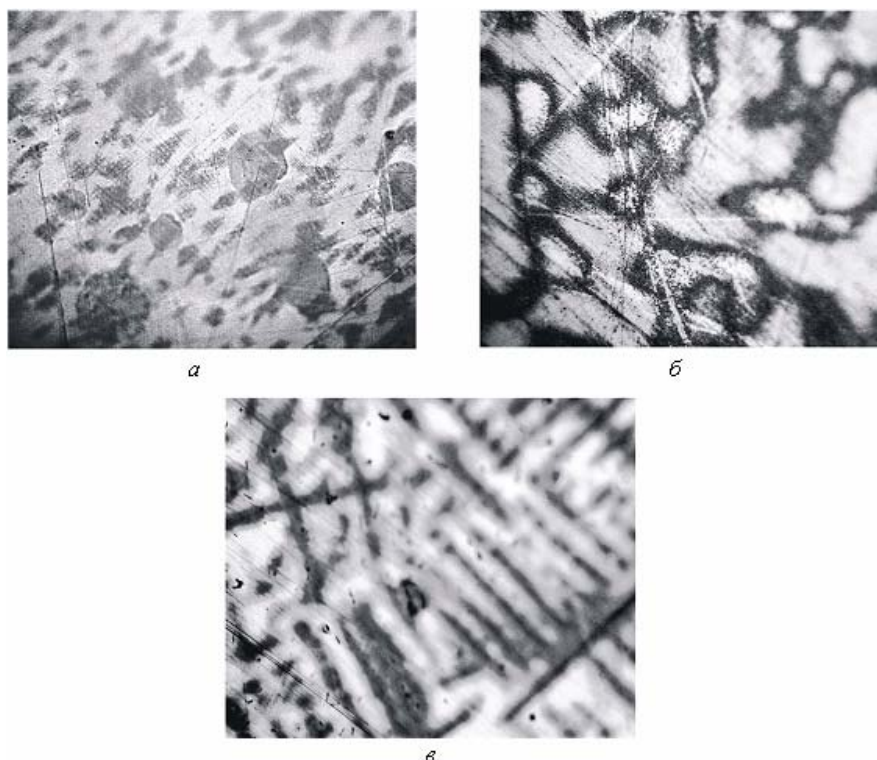


Рис. 7. Микрошлифы исследованных сплавов золота:
a – 3лCrM585 (красное), *б* – 3лCrM585 (жёлтое), *в* – 3лCrHЦM585 (белое)



Рис. 8. Изменение шероховатости поверхности образцов из золота различного цвета при обработке на общем режиме: белый 1 – режим, оптимальный для обработки красного и жёлтого золота и не оптимальный для белого; желтый, красный, белый – режимы, оптимальные для обработки соответствующих сплавов. 1 – белое; 2 – желтое; 3 – красное; 4 – белое

Желтый сплав золота. Структура сплава также двухфазная (рис. 7,б). Первая, представленная светлыми зернами, очевидно, как и у красного сплава, является твердым раствором меди и серебра в золоте, вторая, более темная, – механической смесью твердого раствора меди и серебра в золоте с интерметаллидом CuAu или Cu_3Au . Однако размеры второй фазы больше, чем у красного золота, зерна разветвленные и протяженные.

Белый сплав золота. Структура сплава также двухфазная (рис. 7,в), и первая, светлая фаза, – твердый раствор меди и серебра в золоте. Вторая – механическая смесь интерметаллидов с твердым раствором. Здесь возможно формирование интерметаллидов Cu_3Au , CuZn и других представителей семейства Cu-Zn . Форма зерен второй фазы более вытянутая, «игольчатая», по длине в несколько раз превосходящая зерна желтого и красного сплавов.

Из анализа микроструктур можно заключить, что на полируемость влияет размер зерен. Чем зёрна развитее, длиннее, тем менее электрохимически однородна поверхность при ЭХП, тем медленнее и хуже полируется сплав.

При изготовлении ювелирных изделий часто возникает необходимость ЭХП нескольких сплавов золота одновременно в случае, если элементы изделий составляют единое целое. Кроме того, при незначительных объемах заготовок из разнообразных сплавов желательно производить их одновременное ЭХП. Для этих случаев можно осуществлять обработку на режимах, оптимальных для красного и желтого золота. Отклонения от эффективности обработки для белого золота в этом случае незначительны (рис. 8, табл. 2).

Выводы

1. Показана эффективность использования ЭХП импульсными токами для обработки сложно-профилированных поверхностей заготовок ювелирных изделий как на заключительных, так и на промежуточных этапах.

2. Существует оптимальная продолжительность процесса финишного ЭХП униполярными импульсами тока. После 40–50 с обработки снижение величины R_z прекращается: она стабилизируется на относительно постоянном уровне при продолжающемся съеме металла. Поэтому нецелесообразно вести более длительную обработку во избежание лишнего снятия драгоценного металла без улучшения качества поверхности.

3. На операции ЭХП невозможно производить одновременное электрохимическое шлифование и полирование поверхности, то есть бесконечно уменьшать ее шероховатость в процессе обработки. В результате ЭХП улучшается отражательная способность (блеск) поверхности, даже если она не полностью «выглажена», то есть удаляются микронеровности на макронеровной поверхности.

4. ЭХП можно применять в качестве финишной операции при изготовлении изделий при обеспечении следующих условий:

– после литья и предварительной механической обработки перед ЭХП микрошероховатость поверхности не должна превышать значение $R_z = 0,3 \times 10^{-6}$ м (например, после обработки наждачной бумагой № 600–1200) для обеспечения конечной микрошероховатости $R_z = 0,01 \times 10^{-6}$ м после ЭХП;

– качество литья должно обеспечивать отсутствие большого количества пор на поверхности;

– продолжительность финишного ЭХП не должно превышать 20–40 с, чтобы не ухудшилось качество поверхности из-за вскрытия участков поверхности, «замазанных» металлом на более ранних операциях.

5. ЭХП можно использовать в качестве промежуточной операции после литья по выплавляемым моделям и штамповки (при обеспечении высокого качества отливок и поверхности) с последующим приданием глянца в ротационно-дисковых машинах. При этом в результате ЭХП придаётся достаточный блеск труднодоступным местам на поверхности изделий.

6. Биполярный режим ЭХП значительно эффективнее униполярного – в два раза быстрее происходит сглаживание микронеровностей и почти в два раза меньше относительный съём металла с поверхности.

7. Отражательная способность поверхности после ЭХП при условии, что высота микронеровностей составляет $R_z = 0,01 \times 10^{-6}$ м, выше, чем у поверхности, отполированной механическим способом, за счет бóльшей равномерности оставшихся микронеровностей по высоте.

8. Сплавы на основе золота различных лигатур и цвета можно эффективно электрохимически полировать при использовании биполярных импульсов тока. Экспериментально определены оптимальные режимы ЭХП различных сплавов на основе золота в электролите одного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шпитальский Е.И.* Привилегия по заявке в г. Москве, от 19.01. 1911 г. Охранное свидетельство № 45537.
2. *Галанин С.И.* Способ импульсного электрохимического глянцеования золота и его сплавов. Патент РФ на изобретение № 2184801 от 31.07.2002 г., зарегистрирован 10.07.2002 г.
3. *Галанин С.И.* Способ электрохимического полирования сплавов на основе золота импульсным биполярным током. Патент РФ на изобретение № 2288978, зарегистрирован 10.12.2006 г.
4. *Гриликес С.Я.* Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. Л.: Машиностроение. 1987. 232с.
5. *Galanin S.I., Kalinnikov I.V.* Polarization of jewelry gold alloys by bipolar current pulses in a polishing electrolyte // Surface Eng. Appl. Electrochem. 2008. Vol. 44. No 5. P. 359–366.

6. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю., Субботин Д.Н. Эффективность различных процессов полирования поверхности ювелирных изделий из сплава золота 585 пробы // *Металлообработка*, 2006. № 4. С. 20–25.
7. Галанин С.И., Успенский С.В., Сорокина М.В., Ломагин В.Н., Субботин Д.Н. Способ определения блеска поверхности // *Вестник КГТУ*. 2006. № 13. С. 71–74.
8. Галанин С.И., Успенский С.В., Галанина А.С., Агафонов В.О. Способы определения оптических характеристик металлических поверхностей // *Вестник КГТУ*. 2008. № 17. С. 119–123.
9. Галанин С.И., Успенский С.В. Электрохимическое полирование поверхности сплава ЗлСрМ 585-80 импульсами биполярного тока // *Металлообработка*. 2005. № 2 (26). С. 10–13.
10. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Электрохимическое полирование поверхности ювелирных изделий с использованием импульсных токов // *Материалы IV Международного симпозиума ювелиров «Традиции, инновации и перспективы современного ювелирного производства»*, июль 2005. С-Петербург. С. 186–198.
11. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Дизайн ювелирных изделий с учетом технологии финишной обработки // *Ювелирное обозрение*. Апрель 2005. С. 28–30.
12. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Электрохимическое полирование ювелирных сплавов золота импульсами биполярного тока // *Физика и химия обработки материалов*. 2007. № 5. С. 67–71.
13. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Особенности электрохимического полирования сплавов золота различного цвета: *Материалы 2-й МНТК «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей»*. Кострома-Москва, 2007. С.77–79.

Поступила 30.11.08

Summary

The features of the electrochemical polishing of complex shape jewelries made of different gold alloys have been examined by means of unipolar and bipolar current impulses. The comparison with the other polishing processes has been carried.

О.А. Бешенцева*, В.Д. Калугин, Н.С. Опалева

ЭФФЕКТЫ СОСТАВА ЖИДКОЙ СРЕДЫ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА НА ДИЭЛЕКТРИК ПО РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

**Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
ул. Петровского, 25, г. Харьков, 61022, Украина
НИИ химии ХНУ имени В.Н. Каразина,
пл. Свободы, 5, г. Харьков, 61077, Украина, kalugin.v.d@mail.ru*

Введение

Одной из важных проблем физической химии и физико-химического материаловедения является исследование процессов химической металлизации поверхностей диэлектриков (Д), металлов (Ме). Химическое лужение Д недостаточно изучено [1–3], поэтому при исследовании кинетики этого процесса в условиях конвективной диффузии возможно установление новых фактов, которые могут быть использованы для интенсификации процесса металлизации и получения покрытий с необходимыми функциональными свойствами. Цель работы – исследование влияния состава растворов (концентрации реагентов, рН) и условий (температуры, катализа) проведения металлизации Д на особенности кинетики химического лужения Д, фазовый состав и электрофизические свойства Sn-слоев, сформированные в условиях конвективной диффузии.

Химическое восстановление Sn(II)-ионов на активированный диэлектрик по реакции диспропорционирования осуществляется фактически в режиме «внутреннего» электролиза, когда процесс реализуется в рамках замкнутой на каталитическую поверхность окислительно-восстановительной реакции, определяющей его электрохимическую природу в целом.

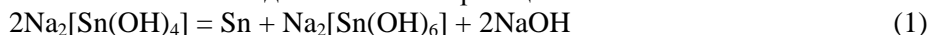
Методики исследования

Исследование химического осаждения олова проводили в постоянных объемах раствора ($v = 150$ мл) на стеклянных образцах–пробирках с $l=0,08$ м, $d=0,01$ м. Поверхность Д-образцов обезжировали и активировали по стандартным методикам [4]. По результатам взвешивания образцов до и после опыта рассчитывали скорость химического лужения. Время химического осаждения τ во всех опытах составляло 50 минут. Электрическое сопротивление Ме-осадков измеряли двухконтактным методом с помощью моста переменного тока R-5010. Рентгендифрактограммы Sn-покрытий снимали на дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении Cu K_{α} (с Ni-фильтром) [5]. При заданных параметрах исследования проводили не менее пяти раз, при этом получали удовлетворительную сходимость значений V_{Sn} (относительная ошибка до 0,5%). Растворы готовили из реактивов квалификации “ч.д.а.” или “х.ч.” на бидистиллированной воде.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с нашими представлениями на каталитически активных центрах (КАЦ) из атомов палладия при условии отсутствия более сильного восстановителя в растворе проходит распределение Sn(II)-частиц по уровням энергии активации E_a на группы с более выраженными окислительными и восстановительными свойствами. Поэтому взаимодействие между частицами с разными уровнями E_a на КАЦ и приводит к актам восстановления и окисления Sn(II)-частиц до металла (по типу реакции диспропорционирования).

Поскольку процесс каталитического осаждения олова по реакции



довольно сложный и зависит от состава раствора и условий проведения процесса, исследовано влияние концентраций $C_{(\text{SnCl}_2)}$ и $C_{(\text{NaOH})}$, где $C_{(\text{SnCl}_2)}$ и $C_{(\text{NaOH})}$ – концентрация хлорида олова и NaOH соответственно, а также температуры в условиях конвективной диффузии на скорость химического восстановления олова V_{Sn} , фазовый состав и электрическое сопротивление R осажденных Sn-слоев.

Влияние процессов комплексообразования Sn(II)-содержащих частиц в щелочных растворах на V_{Sn} изучено при $C_{(SnCl_2)}=0-0,5$ моль/л на фоне постоянной $C_{(NaOH)}=5$ моль/л. Скорость химической реакции восстановления олова при $T = const$ прямо пропорциональна концентрации Sn(II)- и OH^- -частиц и зависит от потенциала восстановления $[Sn(OH)_x]^{2-x}$ -комплексов. Чем больше концентрация OH^- -ионов в растворе, тем выше прочность Sn(II)-комплекса и выше поляризация разряда $[Sn(OH)_x]^{2-x}$, но ниже скорость химического осаждения [6].

Для установления природы комплексных частиц в растворе заданного состава, находящихся в межфазном слое раствор/КАЦ, проведен компьютерный расчет (с помощью программы CLINP) ионного состава раствора химического лужения, результаты которого приведены в таблице. Из таблицы видно, что олово в растворе химического лужения находится в виде комплексного иона $Sn(OH)_3^-$. Поэтому предложенная реакция диспропорционирования $2Sn(II) = Sn(0) + Sn(IV)$ может происходить согласно уравнению:



Установлено, что комплексообразование в этих растворах характеризуется соотношением $n = C_{(NaOH)}/C_{(SnCl_2)}$. Поэтому на зависимостях $V_{Sn}-C(SnCl_2)$ и $V_{Sn}-C(NaOH)$ (рис. 1) показана двухуровневая абсцисса: по первому уровню – $C(SnCl_2)$, по второму – n . Установлено, что процесс химического восстановления эффективно реализуется в интервале $n=11-14$, при этом образуются компактные, с хорошей адгезией Sn-осадки, пригодные для технологического использования. Оценки качества покрытий, сцепления их с основой показывают, что оптимальным интервалом $C_{(SnCl_2)}$ является 0,36–0,4 моль/л.

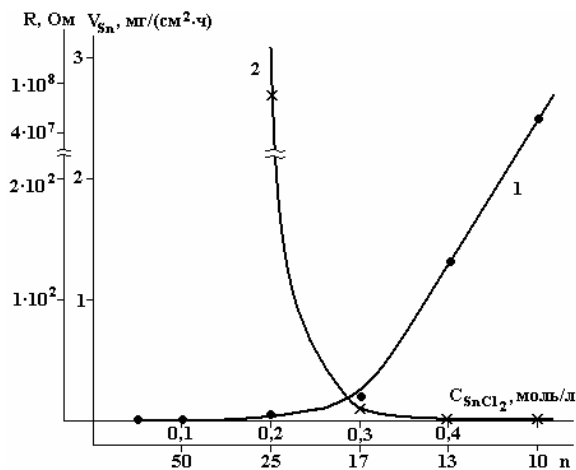


Рис. 1. Влияние концентрации $SnCl_2$ на скорость химического лужения V_{Sn} и удельное электросопротивление слоев олова R . Состав раствора, моль/л: $SnCl_2 \cdot 2H_2O-(0,0-0,5)$; $NaOH-5,0$. Условия: $T, K = 333-358$; $\tau, c = 3000$. Обозначения: 1 – V_{Sn} , 2 – R

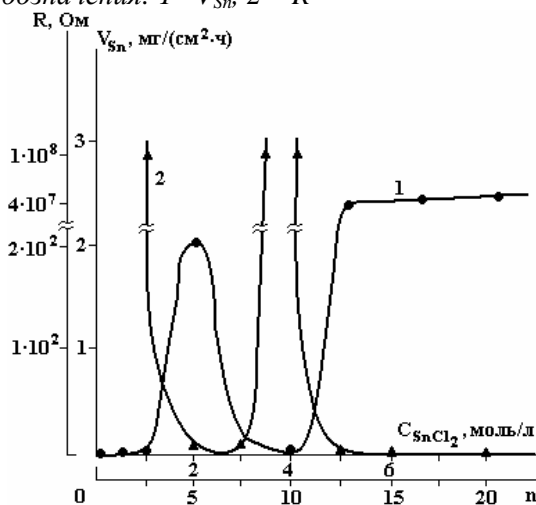


Рис. 2. Влияние концентрации $NaOH$ на скорость химического лужения V_{Sn} и удельное электросопротивление слоев олова R . Состав раствора, моль/л: $SnCl_2 \cdot 2H_2O-0,4$; $NaOH-(0-8)$. Условия: $T, K = 333-358$; $\tau, c = 3000$; $\omega, об/хв. = 0$. Обозначения: 1 – V_{Sn} , 2 – R

Поскольку в пределах $C_{(\text{SnCl}_2)} \geq 0,5$ моль/л наблюдалось химическое разрушение металлических слоев, вследствие чего существенно снижалась V_{Sn} , это явление исследовано путем изучения зависимости $V_{\text{Sn}}-C_{(\text{NaOH})}$ при $C_{(\text{SnCl}_2)} = 0,4$ моль/л (рис. 2). Как видно из рисунка, зависимости $V_{\text{Sn}}-C_{(\text{NaOH})}$ и $R-C_{(\text{NaOH})}$ имеют противоположный характер и стабилизируются (удовлетворительно совпадают с табличными данными) при $C_{(\text{NaOH})} > 5$ моль/л. Установленный сложный характер хода зависимости $V_{\text{Sn}} - C_{(\text{NaOH})}$, вероятно, связан с трудностями восстановления комплексов Sn(II), содержащих малое количество OH^- -частиц и значительное количество Cl^- -ионов.

Ионный состав раствора химического лужения

Sn^{2+}	OH^-	Cl^-	Химическая формула частицы	$\lg K$	Концентрация частиц, моль/л
1	1	0	SnOH^+	9,95	$5,2 \cdot 10^{-17}$
1	2	0	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	20,03	$2,4 \cdot 10^{-6}$
1	3	0	$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	24,68	$4 \cdot 10^{-1}$
2	2	0	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$	22,62	$1,9 \cdot 10^{-22}$
4	3	0	$\text{Sn}_4(\text{OH})_3^{5+}$	47,75	$1,9 \cdot 10^{-22}$
4	4	0	$\text{Sn}_4(\text{OH})_4^{4+}$	28,22	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	1	SnCl^+	1,17	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	2	SnCl_2	1,72	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	3	SnCl_3^-	1,7	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	4	SnCl_4^{2-}	2,3	$1,9 \cdot 10^{-22}$
0	1	0	H^+	-14	$3,8 \cdot 10^{-14}$
1	0	0	Sn^{2+}	-	$1,9 \cdot 10^{-22}$

Для более глубокого понимания причин такого специфического хода кривой $V_{\text{Sn}}-C_{(\text{NaOH})}$ некоторую информацию можно получить из анализа осадков. С этой целью выполнен рентгенофазовый анализ химически осажденных слоев из растворов с концентрацией щелочи 2 и 5 моль/л.

Осадки, полученные при $C_{(\text{NaOH})} = 3,75$ моль/л, рентгенографировать не удается вследствие очень малого их количества.

Анализ дифрактограмм показал, что в осадке, полученном при $C_{(\text{NaOH})} = 2$ моль/л, кроме основной β -Sn-фазы, присутствуют SnO-фаза и примесная фаза неизвестного состава (рис. 3). Осадок, полученный при $C_{(\text{NaOH})} = 5$ моль/л, содержит только β -Sn-фазу (рис. 4).

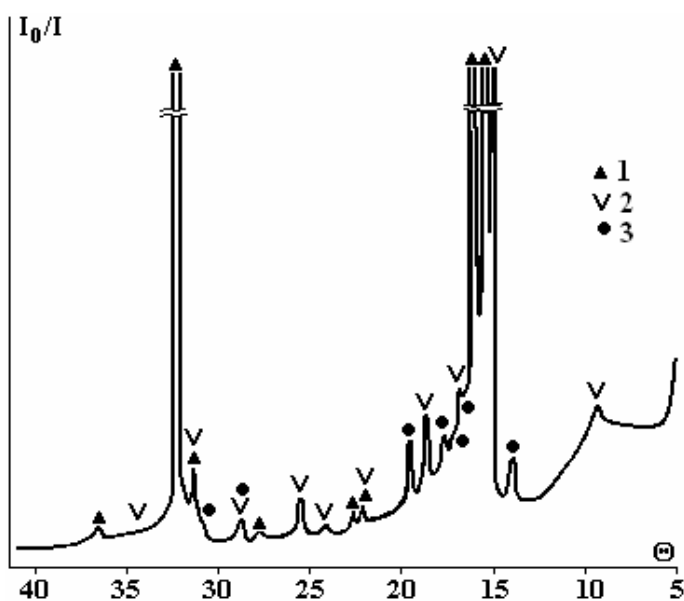


Рис. 3. Рентгendifрактограмма химически осажденного олова на диэлектрик (стекло). Состав раствора (моль/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,4$, $\text{NaOH} - 2,0$. Обозначения: 1 – β -Sn; 2 – SnO; 3 – примесная фаза

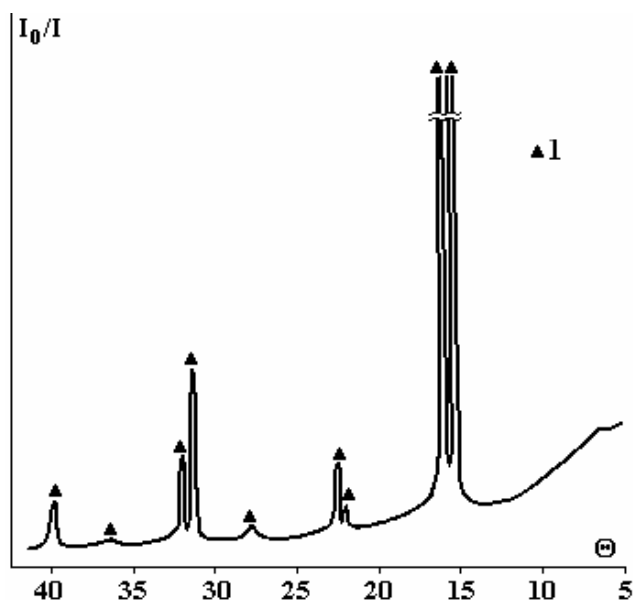


Рис. 4. Рентгендифрактограмма химически осажденного олова на диэлектрик (стекло). Состав раствора, моль/л: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –0,4, NaOH – 5,0. Обозначения: 1 – $\beta\text{-Sn}$

Природу примесной фазы установить трудно. Возможно, это гидроксохлоридные соединения олова. Электропроводность такого покрытия ниже, чем чистого Sn-слоя, осажденного из раствора с $C_{(\text{NaOH})} = 5$ моль/л и выше. Для практических целей целесообразно использовать растворы с $C_{(\text{NaOH})} = 5\text{--}6,25$ моль/л, поскольку при $C_{(\text{NaOH})} > 6,25$ моль/л начинается интенсивное химическое растворение Sn-осадка.

С учетом данных рентгеновской дифрактометрии о составе осадков олова (рис. 3, 4), результатов расчета ионного состава исходного раствора (см. таблицу) можно сделать заключение о природе частиц Sn(II), которые восстанавливаются на КАЦ в диапазоне $C_{(\text{NaOH})} = 2,0\text{--}3,5$ моль/л (рис. 2), когда образование сильно закомплексованных Sn(II)-частиц еще не происходит. Поэтому в этой области концентраций щелочи образуются лишь коллоидные частицы $\text{Sn}(\text{OH})_2$, которые восстанавливаются и формируют осадок серо-сталистого цвета. Не исключено, что в осадок в процессе формирования входят также частицы $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Учитывая, что процесс химического лужения в системе $\text{SnCl}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ возможно осуществить лишь при повышенных температурах, проведено исследование зависимости $V_{\text{Sn}}\text{--T}$ (рис. 5). В результате исследований установлена линейная зависимость $V_{\text{Sn}}\text{--T}$. При этом в интервале температур $60\text{--}85^\circ\text{C}$ наблюдается образование мелкокристаллических компактных осадков. При $85\text{--}90^\circ\text{C}$ осадки рыхлые, пористые, растворяются в щелочи и через 23–30 минут сползают со стеклянной подложки. Согласно нашим расчетам зависимость $V_{\text{Sn}}\text{--T}$ подчиняется закону Вант-Гоффа (температурный коэффициент скорости $\gamma=2$). Оптимальной температурой процесса следует считать $70\text{--}80^\circ\text{C}$, когда явления, которые ухудшают свойства осадка, не проявляются в значительной мере.

В результате проведенных исследований предложен следующий состав раствора для химического лужения Д, моль/л: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –0,4; NaOH –5,0. Температура раствора 343–353 К, время осаждения 3000 с. Покрытия на Д при таких условиях достигают толщины 3,5–4,0 мкм.

Ускорить доставку реакционно активных частичек металла к КАЦ возможно разными способами: в режиме роста скорости диффузии, путем принудительного гидродинамического транспорта ионов к активной поверхности Д и в результате использования эффектов физической адсорбции. Последний случай ускорения доставки электрохимически активных частиц изучен в растворах химического восстановления с добавками различных неорганических анионов (на уровне фоновых концентраций), которые имеют противоположные возможности адсорбироваться на КАЦ. Поэтому для исследования выбраны Cl^- и SO_4^{2-} -анионы в интервале концентраций от нуля до величин, близких к значениям насыщенных растворов (рис. 6).

Предельно возможные концентрации Na_2SO_4 и NaCl превышали концентрацию соли Sn в 1,25–2,0 раза соответственно. Как видно из рис. 6, в случае введения небольших количеств NaCl (кривая 1) скорость химического восстановления возрастает почти в 1,75 раза. С последующим ростом содержания Cl^- -ионов скорость процесса монотонно снижается, а в области $C_{\text{ф}} = 0,75\text{--}1,5$ моль/л – не изменяет характера. В случае SO_4^{2-} -ионов (кривая 2) при малых концентрациях наблюдаются не-

значительное увеличение V_{Sn} (в 1,03 раза), потом некоторое снижение и дальнейшее монотонное увеличение V_{Sn} химического осаждения (почти до $C(Na_2SO_4) = 1$ моль/л).

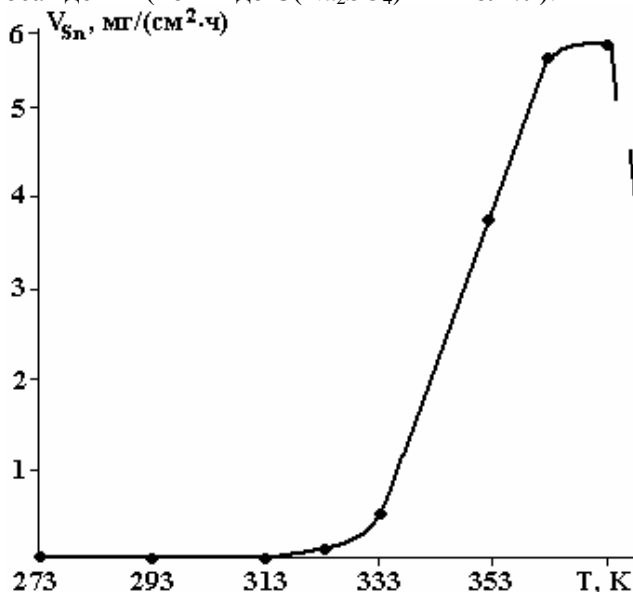


Рис. 5. Влияние температуры на скорость V_{Sn} химического восстановления олова. Состав раствора, моль/л: $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,4$; $NaOH - 5,0$. Условия: $T, K = 333 - 358$; $\tau, c = 3000$

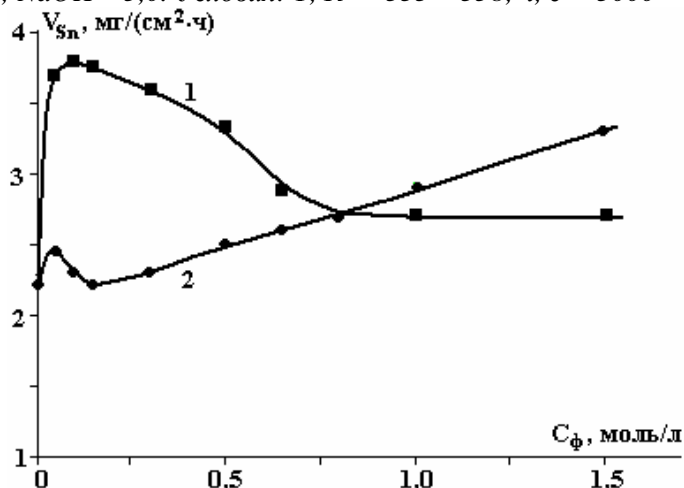


Рис. 6. Влияние концентраций фоновых электролитов на скорость химического осаждения олова. Состав раствора, моль/л: $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,4$; $NaOH - 5,0$. Условия: $T, K = 333 - 358$; $\tau, c = 3000$. Анионы: 1 – Cl^- ; 2 – SO_4^{2-}

На наш взгляд, объяснение хода зависимостей $V-C_{фон}$ в растворах химического лужения, которые содержат Cl^- или SO_4^{2-} -анионы, связано со спецификой $Sn(II)$ -содержащих частиц образовывать комплексы ($SnCl_2(OH)_2^{2-}$, $SnSO_4(OH)_2^{2-}$). Эти комплексы существенно различаются способностью адсорбироваться на КАЦ в результате электростатического взаимодействия активной анионной составляющей комплекса (Cl^- или SO_4^{2-}) с КАЦ и таким образом ускоряют доставку частиц к активированной поверхности, вследствие чего и увеличивается скорость химического восстановления металла. Поскольку SO_4^{2-} -анионы, входящие в состав комплексного аниона, не имеют специфичной адсорбции на КАЦ, то эффект увеличения V_{Sn} в присутствии SO_4^{2-} -ионов в растворе незначительный (в сравнении со случаем Cl^- -ионов). При концентрациях фоновых солей 0,6–0,7 моль/л величина V_{Sn} для Cl^- и SO_4^{2-} -анионов принимает одни и те же значения. Это может свидетельствовать о том, что когда реакция химического восстановления протекает в режиме автокаталитического осаждения на свежесформированной поверхности Sn, поверхностные эффекты влияния концентрации анионов разной природы нивелируются.

Предыдущие исследования показали, что эффекты увеличения V_{Sn} при введении ПАВ (Cl^-) также существенно влияют на свойства Me-осадков. Последние имеют светло-серый оттенок, мелкокристаллическую структуру, хорошее сцепление с Д-основой. Покрытия, полученные из растворов с

SO₄²⁻-ионами, имеют темно-серый цвет, более рыхлую крупнокристаллическую структуру, возможно, вследствие включения компонентов раствора в структуру осадка.

Выводы

Установлены специфические эффекты состава растворов химической металлизации на скорость химического лужения, фазовый состав и электропроводность оловянных осадков от концентрации NaOH и индифферентных электролитов (NaCl и Na₂SO₄). Определены оптимальные значения концентраций компонентов раствора лужения (SnCl₂, NaOH, NaCl) и температуры. Показано, что реакция диспропорционирования отвечает основным закономерностям гетерогенных окислительно-восстановительных реакций. Высказано предположение о возможности интенсификации процессов химической металлизации с повышением качества осаждаемого покрытия на базе установленных эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калугин В.Д., Бешенцева О.А.* Закономерности процесса химического лужения диэлектриков по реакции диспропорционирования // Междунар. науч. конференция «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 54.
2. *Бешенцева О.А., Калугин В.Д.* Кінетичні закономірності процесу хімічного відновлення олова на діелектриках за реакцією диспропорціонування // Вестник Львовского университета. Серия химическая. Вып. 42. Ч.2. Львов, 2002. С. 233–236.
3. *Бешенцева О.А., Калугин В.Д.* Влияние состава раствора и температуры на скорость коррозионного разрушения химически осажденных слоев олова на диэлектрики и физико-механические характеристики покрытий // XII Всероссийское совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров, 2003. С. 17–18.
4. *Шалкаускас М., Ваишялис А.* Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
5. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
6. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1980. 485 с.

Поступила 11.11.08

Summary

New experimental results of research of influencing of composition of solution, temperature and catalytic activity on kinetics of chemical reduction of tin from stannite-solutions on a dielectrics (D) on the reaction of disproportion in the conditions of convectional diffusion (without interdiffusion) are represented.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОБЪЕКТАХ RP-ТЕХНОЛОГИЙ

* *Национальный технический институт «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина, grinko@kpi.kharkov.ua*

** *ГП «Завод им. Малышева»,
ул. Плехановская, 126, Харьков, 61001, Украина*

Введение

При использовании в качестве функциональных моделей изделий, сформированных одним из методов быстрого прототипирования – Rapid Prototyping, к их поверхности предъявляются особые требования, определяемые назначением.

В частности, в настоящее время методом SLS (селективного лазерного спекания – Selective Laser Sintering) из металлических порошков изготавливают формы и инструментальные оснастки для литья полимеров [1]. Их рабочая поверхность должна соответствовать повышенным требованиям по износостойкости, твердости, антифрикционным свойствам и коррозионной стойкости.

Ограничения, существующие при выборе конструкционных материалов в RP-технологиях, особенности их структуры, обусловленные тем или иным методом послойного синтеза, не всегда обеспечивают достижение оптимальных функционально-эксплуатационных характеристик конечного изделия.

В связи с вышеизложенным возникает необходимость в проведении мероприятий, направленных на улучшение свойств функционального слоя, в том числе с помощью покрытий. К перспективным для использования на RP-объектах в первую очередь относятся химические и гальванические покрытия, отличающиеся широким спектром механических и физико-химических свойств и относительно простой технологией нанесения. Последнее обстоятельство особенно актуально для изделий RP-технологий, для которых применимость других способов осаждения покрытия зачастую ограничена или температурным фактором, или сложностью геометрической формы самого изделия.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионно-защитного эффекта гальванических и химических покрытий применительно к металлическим изделиям, сформированным одним из методов RP-технологий, в частности SLS.

Методика исследований

Материал SLS-образцов представлял собой композит из частиц нержавеющей стали (Fe – 85,3%; Cr – 14,3%; Mn – 0,3%; Ni – 0,1%) и оловянистой бронзы (Cu – 86,6; Sn – 10,7; Pb – 0,6; Zn – 05), которой пропитывается (инфильтруется) предварительно спеченный образец на 2-м этапе изготовления.

Поверхность образцов перед нанесением покрытий полировали абразивной шкуркой P800 (~ 12 мкм). Исследовали покрытия химического никеля (из кислого электролита) в исходном и термообработанном состояниях, а также гальванического хрома, осажденного в режиме молочных и твердых осадков. Толщина покрытий составляла ~ 20 мкм.

Коррозионно-защитный эффект покрытий оценивали электрохимическим методом и по результатам коррозионных испытаний.

Электрохимические исследования проводили с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. О защитной способности покрытий судили по значениям стационарных потенциалов коррозии $E_{кор}$ и характеристикам поляризации зависимостей, j - E , снятым по трехэлектродной схеме.

В качестве коррозионной среды выбран 3%-ный раствор NaCl – один из наиболее агрессивных и часто применяемых в аналогичных исследованиях образцов на стальной основе.

В коррозионных испытаниях учтен температурный фактор – при использовании RP-изделий в качестве оснастки для литья и прессования полимерных материалов температура последних может находиться в пределах 100–150°C. Поэтому образцы после нанесения на их поверхность капли

($V = 100$ мкл) 3%-го раствора NaCl помещали в эксикатор (на дно которого был налит раствор соли) и выдерживали в сухожаровом шкафу при температуре 100°C в течение 20 часов. После испытаний оценку коррозионных поражений поверхности проводили путем визуального осмотра с последующим фотографированием и сравнением площади коррозионных повреждений.

Кроме общепринятых критериев коррозионной стойкости для оценки покрытий в настоящей работе использовали еще один показатель – угол смачивания поверхности Q . Согласно [2] существует корреляция между углом смачивания и энергетическими характеристиками поверхности σ . В свою очередь именно поверхностная энергия, определяемая количеством некомпенсированных связей поверхностных атомов, обуславливает комплекс свойств (адсорбционные, адгезионные, каталитические, трибологические и т.д.), влияющих на химико-физическую активность, в том числе и коррозионную.

Углы смачивания измеряли по ранее разработанной методике [3]. Смачивающим раствором служила дистиллированная вода.

Обсуждение результатов

Как и следовало ожидать, наиболее отрицательное значение потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ зафиксировано для исходного образца (см. табл.), что дает основание для предварительного вывода о его минимальной коррозионной стойкости в 3% растворе NaCl.

Все исследуемые покрытия оказывают защитный эффект, сдвигая $E_{\text{кор}}$ в область положительных значений. Сравнивая их величины, можно предположить, что лучшими защитными свойствами характеризуются покрытия исходного (без термообработки) химического никеля и 3-х слойного гальванического покрытия с общей толщиной ~ 20 мкм.

Значения потенциалов коррозии $E_{\text{кор}}$ образцов с покрытиями

Образец потенциал	Исходный без покрытия	С покрытием				
		Ni _{хим}	Ni _{хим, т/о}	Cr _{ТВ}	Cr _{МОЛ}	Cu+Ni+Cr _{ОЛ}
$E_{\text{кор}}$ В	-0,37	-0,11	-0,19	-0,27	-0,16	-0,14

Характер анодных поляризационных зависимостей (см. рис. 1) практически полностью подтверждает высказанное заключение. В частности, очевидно, что в условиях ускоренных электрохимических исследований коррозионно-электрохимическая активность покрытий растет в ряду

$$\text{Ni}_{\text{хим}} \leq \text{Cu} + \text{Ni} + \text{Cr}_{\text{ОЛ}} < \text{Ni}_{\text{хим, т/о}} < \text{Cr}_{\text{МОЛ}} < \text{Cr}_{\text{ТВ}}.$$

Поляризуемость анодных процессов на образцах с покрытиями отличается от аналогичного показателя исходного материала – SLS-композиата (кривая 1, рис. 1). Это свидетельствует о различных электрохимических реакциях, происходящих на поверхности. Скорее всего в пределах рассмотренных потенциалов они связаны с активным растворением металлов подложки (кривая 1) или покрытий соответственно в активном или активно-пассивном состоянии.

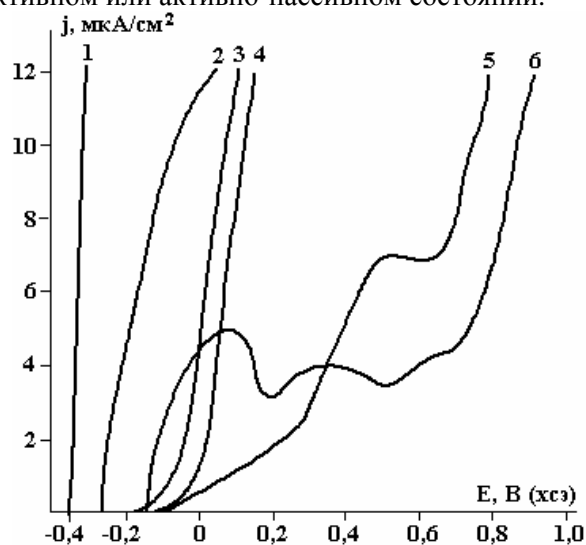


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые металлического композиата SLS с различными покрытиями в 3%-ном растворе NaCl: 1 – без покрытия; 2 – Cr_{ТВ}; 3 – Ni_{хим.т/о}; 4 – Ni_{хим}; 5 – Cu+Ni+Cr_{ОЛ}; 6 – Cr_{МОЛ}

Оба металла, составляющие основу исследуемых покрытий, склонны к пассивации, которая – никель и хром в свою очередь – зависит от структуры, шероховатости, напряженности и других характеристик гальванических осадков [4]. В частности, из наших исследований следует, что, несмотря на более отрицательные значения потенциалов коррозии, гальванические хромовые покрытия легче пассивируются в растворе хлорида натрия. У молочного хрома (кривая б) эта склонность выражена в наибольшей степени, у твердого (кривая 2) – в наименьшей. На никелевых осадках, в том числе исходных и термообработанных, область пассивности не наблюдалась.

Результаты коррозионных испытаний (рис. 2) позволяют более полно оценить защитные свойства покрытий, обусловленные их пористостью или дефектностью. В частности, можно отметить, что исходный композитный SLS-материал интенсивно корродирует с образованием характерной для железа ржавчины. Максимальное поражение наблюдается под каплями коррозионного раствора, периметры которых имеют неправильную форму, отражающую химическую неоднородность поверхности. Повреждения на остальной площади носят локальный характер.

Одиночные следы ржавчины после первичного осмотра были обнаружены также на трех покрытиях – термообработанном химникеле, молочном и твердом хrome (2, 3, 4). На хромовых покрытиях продукты коррозии железа легко удалялись протиркой.

«Абсолютную» защиту в условиях испытаний проявили 3-слойные гальванические и исходные химникелевые покрытия. На них не наблюдалось ни следов коррозии основы, ни продуктов окисления материалов покрытия.

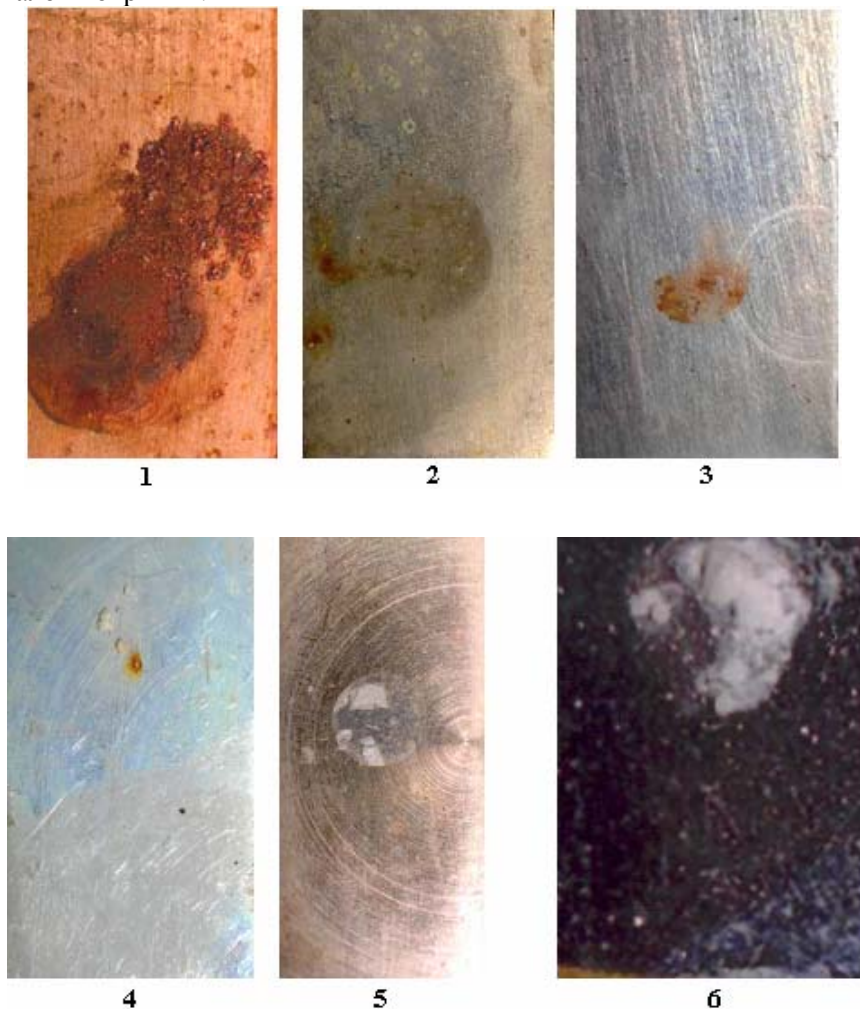


Рис. 2. Поверхность SLS-образцов с покрытиями после коррозионных испытаний в 3 %-ном растворе NaCl: 1 – исходный композит, 2 – $Ni_{хим, м/о.}$; 3 – $Cr_{тв}$; 4 – $Cr_{мол}$; 5 – $Ni_{хим}$; 6 – $Cu+Ni+Cr_{ол}$

Результаты измерения углов смачивания в дистиллированной воде (рис. 3) коррелируют в первую очередь с коррозионно-электрохимическим поведением исследуемых материалов. Так, исходному SLS-композиту, характеризующемуся наибольшей активностью, соответствуют минимальное значение θ и соответственно максимальная поверхностная энергия. Для относительно «благополучных» в коррозионном плане покрытий химического никеля и молочного хрома отмечены макси-

мальные углы смачивания, для твердого хрома – минимальные. Наблюдаемая корреляция позволяет использовать величину θ как дополнительный критерий при сравнительной оценке коррозионной активности нескольких материалов.

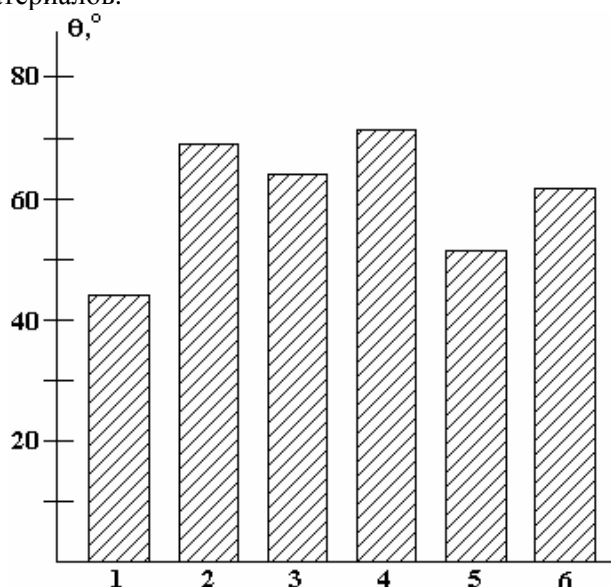


Рис. 3. Смачиваемость покрытий дистиллированной водой: 1 – исходный композит без покрытия; 2 – $Ni_{хим}$; 3 – $Ni_{хим, m/o}$; 4 – $Cr_{мол}$; 5 – $Cr_{тв}$; 6 – $Cu+Ni+Cr_{ол}$

Заключение

Коррозионную стойкость изделий из металлических композитов, сформированных методами селективного лазерного спекания (SLS), можно эффективно повышать гальваническими или химическими покрытиями. При одинаковой толщине (~ 20 мкм) лучшими коррозионно-защитными свойствами характеризуются покрытия химического Ni, 3-слойного Cu-Ni-Cr_{ол} и молочного Cr. Установленная корреляция между коррозионно-электрохимической активностью материалов покрытия в 3%-ном растворе NaCl и величиной угла смачивания поверхности полярной жидкостью позволяет использовать его в качестве дополнительного критерия при прогнозировании коррозионной активности исследуемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mueller Tom*. Der Weg zum funktionstuchtigen Prototyp // *Kunststoffe*. 2005. N 11. P. 130–131.
2. *Перевертайло В.М., Шмекра С.В., Островская Л.Ю.* Оценка поверхностной энергии углеродистых материалов на основе измерения углов смачивания // *Сверхтвердые материалы*. 2005. № 3. С. 19–30.
3. *Севидова Е.К., Кононенко В.И.* Оценка керамических покрытий биоинженерного назначения методом смачивания // *Сверхтвердые материалы*. 2007. № 2. С. 26–30.
4. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

Поступила 03.12.08

Summary

It was shown that metal composite materials on the base of corrosion – resistant steel and bronze used in the layering synthesis of products by the method of selective laser sintering (SLS) can be reliably protected from corrosion by galvanic coatings. Correlation between corrosion – electrochemical activity of the coating materials and the value of wetting angle of their surface by polar liquid has been established.

М.С. Апфельбаум

О РАСПРЕДЕЛЕНИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ПЛОСКИХ И ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ЧАСТИЧНО ЗАРЯЖЕННЫХ СТАЦИОНАРНЫХ СТРУЯХ

*Институт теплофизики экстремальных состояний объединенного
института высоких температур Российской академии наук,
ул. Ижорская, д. 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, msa@ihed.ras.ru*

Теоретические модели и расчеты пространственных распределений потенциалов электрических полей, измеренных в струях частично заряженных сред, как при комнатных, так и при плазменных температурах, описываемые в настоящей работе, являются развитием моделей и расчетов публикаций [1, 2]. В настоящей работе, в отличие от [1], рассматриваем не только осесимметричные, но и плоские ламинарные и турбулентные струи, в том числе и обусловленные предпробойным приложенным электрическим полем (см. рис. 1). По-прежнему считаем, что термоионизация (термодиссоциация) рассматриваемых сред происходит по законам классической статистики и кинетики Аррениуса – Больцмана-Гиббса и скорость такой ионизации (диссоциации) в единицу времени в единице объема $W_{D,I}$ удовлетворяет известному уравнению статистической физики (механики):

$$\frac{\partial W_d}{W_d} \frac{\partial W_i}{\partial T} = \frac{u_a}{k_B T^2}, \quad \frac{\partial W_{ii}}{W_i} \frac{\partial T}{\partial T} = \frac{u_i^A - u_e^B}{k_B T^2}. \quad (1)$$

В (1) k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, u_i^A – потенциал ионизации атома А в молекуле среды с ковалентными химическими связями, u_a – энергия активации молекул сред с ионными связями. В случае диссоциации аналог уравнения (1) выписан в [3] (в [3] в качестве примера очищенной среды рассматривается гептан). При наличии примесей*, как правило, увеличивающих природную проводимость очищенной среды σ_0 , для расчета $u_{a,i}$ следует учитывать их характеристики, влияющие на термоионизацию (термодиссоциацию). Для применения такой статистической кинетики со сродством ковалентного атома В к электрону u_e наряду с использованием близких к широко применяемым в статистической физике (механике) уравнений (1) постулируется и достаточно известная гипотеза о линейной зависимости объемной скорости образования ионов $W_{D,I} = W_{D,I}(n_a, n_p)$ от концентрации нейтральных молекул n_a . Кроме того, учитывается и ее монотонно возрастающие зависимости от модуля E , ограниченного модулем пробойной напряженности, достаточно высоким для рассматриваемых сред, а также от достаточно малой объемной концентрации, возможно, имеющих примесей n_p . И по аналогии с [3] введем коэффициент пропорциональности К:

* В частности, по данным [4], определяемая по эмпирическим вольт-амперным характеристикам величина низковольтной проводимости очищенного трансформаторного масла на порядок ниже проводимости того же неочищенного масла. Для её усиления в среду нередко специально вводят [5] легко ионизируемые присадки (примеси). В настоящей работе рассматривается ионизация молекул АВ с ковалентными связями типа $2AB \rightarrow A^+B + AB^-$, а также диссоциация молекул с ионными связями типа $AB \rightarrow A^+ + B^-$. При ионизации рассматриваются среды с молекулами, состоящими из атомов А (типа азота в воздухе) с достаточно низким потенциалом ионизации, и атомов В (типа кислорода в воздухе) с достаточно высокой энергией сродства к электрону.

$$W_{D,I}(n_a, n_p, T, \overline{E}) = K_{D,I}(n_p, T, \overline{E}) n_a, \\ K_{D,I}(n_p, T, \overline{E}) = K_{D,I}(n_p, T, 0) \psi(\overline{E}, T) / \psi(0, T), \quad (2)$$

$$\psi(\overline{E}, T) > 1, \quad T > T_0.$$

При этом наряду с выполнением для рассматриваемых сред неравенства

$$n_{\pm} \ll n_a, \quad (3)$$

математически замыкающего дифференциальные уравнения теоретических моделей предыдущих работ, например [2], считаем, что для этих сред справедливо и аналогичное алгебраическое неравенство

$$n_p \ll n_a. \quad (4)$$

Тогда $n_a = \frac{\rho_a}{m_a} \approx \frac{\rho}{m_a}$, то есть плотность ρ смеси зарядов и нейтралов, включая примеси, при-

ближенно можно считать равной плотности нейтральной компоненты молекулярной среды-носителя ρ_a . Здесь m_a – масса нейтральной частицы. Из интегрирования (1) по T следует, что:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_d = C_d \exp\left(-\frac{u_a}{k_b T}\right); \\ W_l = C_l \exp\left(\frac{u_e^B - u_i^A}{k_b T}\right). \end{array} \right. \quad (5A) \quad (5B)$$

Уравнения (5) известны как уравнения Аррениусовского типа. Впервые кинетические уравнения такого типа были получены Аррениусом эмпирически для зависимостей констант ионизации (диссоциации) от T (так в литературе называют выписанные в линейной зависимости (2) коэффициенты пропорциональности). В работах зависимости (2) используются для теоретического моделирования образования объемного заряда и полей такого заряда в рассматриваемых средах в случаях слабых и сильных электрических полей, приложенных у их границ. При этом возможен как нагрев вплоть до плазменных температур, так и частичное горение исследуемых покоящихся и движущихся сред. Кроме того, при предпробойных режимах используем эти уравнения для расчета скоростей их течений, самосогласованными электрическими полями обусловленных. Для увеличения модуля скоростей предпробойных течений слабопроводящих жидких (типа трансформаторного масла) сред (рис. 1) нередко вводят примеси иного состава, чем указанные в [5]. Такие примеси усиливают ионизационные электрофизические или электрохимические эффекты у электродов, описанные, например, в [6] (как в однородном, так и в неоднородном сильном приложенном электрическом поле), отчего и течения рассматриваемых сред в таких полях становятся более интенсивными. В настоящей работе среды со специально вводимыми примесями не рассматриваются. При этом наряду с очищенными средами исследуются только среды с заранее имеющимися примесями. В общем (необязательно Аррениусовском) случае константа ионизации (диссоциации) считается для рассматриваемых жидкостей и плотных газов растущей с ростом температуры и модуля напряженности макроскопического электрического поля \overline{E} , что учтено при математической записи уравнения (2). Строго говоря, такое поле следует считать электромагнитным, но, как показано, например, в [7], в исследуемых слабопроводящих (слабоионизованных) средах влияние индуцированных магнитных полей на электрогидродинамические явления мало, а приложенные магнитные поля от внешнего источника в настоящей работе не рассматриваются. При этом для теоретического моделирования и расчетов макроскопических характеристик в исследуемых струях достаточно использовать приближение электрогидродинамики [8], при котором система уравнений Максвелла для макроскопического магнитного поля отщепляется от основной системы уравнений и может вообще не рассматриваться. То же самое касается и уравнения для изменения малой по сравнению с концентрацией молекул среды-носителя концентрации примесей. В отличие от магнитного поля, слабо влияющего на исследуемые процессы в рассматриваемых поляризующихся, но не намагничивающихся средах, примеси влияют на искомые электрогидродинамические характеристики. Поэтому отметим, что возможные типы уравнений для

их объемной концентрации близки к выписываемым здесь уравнениям для таких же концентраций заряженных компонент (отличие состоит только в учете для заряженных компонент членов, описывающих их дрейф в электрическом поле). Последние уравнения будут приведены ниже, где также будут указаны возможные типы уравнений для примесей. Для напряженности искомого электрического поля макроскопические уравнения Максвелла при постоянной относительной диэлектрической проницаемости рассматриваемых сред ε_r выписываются в стандартной форме:

$$\begin{cases} \operatorname{div}(\vec{E}) = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0}; \\ \vec{E} = -\nabla\varphi. \end{cases} \quad (6)$$

Система уравнений (6) легко сводится к одному скалярному уравнению Пуассона второго порядка для потенциала макроскопического электрического поля φ . Методы решения краевых задач для такого уравнения с явно зависящей от пространственных координат правой частью широко описаны в литературе. Но в случае предпробойных процессов правая часть этого уравнения зависит от распределения электрического поля, поэтому наряду с уравнением Пуассона следует решать и другие уравнения, выписываемые ниже. В уравнениях (6) $q = (n_+ - n_-)Ze_0$ – плотность объемного заряда, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума в системе единиц СИ. В отсутствие приложенного сильного электрического поля или до нагрева рассматриваемые среды (за пределами диффузионных слоев у их границ) электронейтральны. Их низковольтная проводимость σ_0 при постоянной температуре T_0 обусловлена наличием в объеме сред концентраций $n_{0+} = n_{0-} = n_0$ зарядов разных знаков, равных по величине. Квазинейтральный фон положительно и отрицательно заряженных частиц может образовываться в среде, не меняющей в основном своего состава, в соответствии с (1) ввиду объемных термоионизационных (термодиссоциативных) эффектов, усиливающихся в предпробойных электрических полях, а также при нагреве или частичном горении рассматриваемых сред. Это приводит, согласно, например [2, 7], к образованию объемного заряда при неоднородном распределении электрических полей и температур в рассматриваемых вязких, теплопроводных и достаточно плотных средах, в которых подвижности от модуля напряженности электрического поля практически не зависят, в отличие от случая разреженных газов. Кроме того, такой заряд, например, по [6] может образовываться и у границ рассматриваемых сред с высоковольтными электродами. Возможно также образование такого заряда на других границах с твердыми, жидкими или газообразными средами. В случаях движущихся (в том числе и в сильном электрическом поле) рассматриваемых сред гидродинамический (газодинамический) перенос образующегося объемного заряда влияет на его распределение в пространстве. Такое влияние в объеме движущейся среды исследовалось ранее, например в [2], а также будет описано ниже в настоящей статье, в то время как газодинамический перенос такого заряда у границ рассматриваемых сред в условиях их возможных электрических пробоев описывался, например, в [5]. Величина σ_0 определяется теоретически из условий ионизационного (диссоциативного) равновесия, обусловленных ионизацией (диссоциацией) молекул жидкости (газа) с близкой по величине рекомбинацией заряженных частиц. Скорость объемной ионизации (диссоциации) при этом определяется по (2), а скорость рекомбинации можно считать пропорциональной ионным концентрациям n_{\pm} с коэффициентом пропорциональности K_r . Экспериментально такую проводимость можно определить по линейному участку вольт-амперных характеристик, наблюдаемому для рассматриваемых сред только в слабых полях. Ее можно найти также по справочной литературе или рассчитать (в некоторых случаях) методами статистической физики и физической кинетики по зарядовому составу молекулы среды.

Зависимость коэффициента или константы рекомбинации K_r от ионных подвижностей b_{\pm} зарядов можно определять простым соотношением Ланжевена-Онзагера [9]:

$$K_r = \frac{(b_+ + b_-)Ze_0}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (7A)$$

Положительные и отрицательные свободные (в случае диссоциации по Бьерруму [9]) ионы при этом для простоты предполагаются зарядами равной величины или равной кратности (валентности) Z . Поэтому здесь и в дальнейшем e_0 по величине равно заряду протона. С увеличением кратности (валентности) заряда иона для его вычисления e_0 следует умножить на соответствующую вели-

чину. Кроме того, формула (7А) получена при условии пропорциональности скорости движения зарядов, обусловленных электрическим полем $\vec{v}_{\pm\vec{E}}$, и его напряженности (макроскопической) \vec{E} , при которой ионная подвижность является коэффициентом такой пропорциональности. Наряду с такими скоростями зарядов следует учитывать их скорость, обусловленную молекулярно-ионной диффузией и равную по закону Фика [9]: $\vec{v}_{\pm\vec{E}} = \frac{D_{\pm}\nabla n_{\pm}}{n_{\pm}}$, а также скорость гидродинамического переноса \vec{u} . При

условиях (3) и (4) эту скорость можно считать близкой к скорости среды. Коэффициенты ионной диффузии D_{\pm} связаны при плазменной идеальности с их подвижностями b_{\pm} известным соотношением Нернста – Таунсенда - Эйнштейна:

$$D_{\pm} = \frac{k_B T}{Ze_0} b_{\pm}. \quad (7B)$$

Тогда скорости движения элементарных объемов заряженных компонент

$$\vec{u}_{\pm} = \vec{u} \pm b_{\pm} \vec{E} - \frac{k_B T b_{\pm}}{Ze_0} \frac{\nabla n_{\pm}}{n_{\pm}}. \quad (8)$$

Наряду с приближением Фика (8) для определения макроскопических скоростей компонент среды могут использоваться и другие модели. Так, для определения \vec{u} (скорости нейтральной компоненты) наиболее часто с учетом вязкости используются при условиях (3) и (4) уравнения Навье-Стокса [10]:

$$\begin{cases} \rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \nabla \vec{u} \right) = -\nabla p + \rho \nu \Delta \vec{u} + \rho \vec{g} + q \vec{E} + \frac{(\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \nabla (\vec{E}^2)}{2}; \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0. \end{cases} \quad (9)$$

В (9) p, ν – соответственно давление и кинематическая вязкость нейтральной компоненты среды, близкие при условиях (3) и (4) к соответствующим характеристикам самой среды; t – время, \vec{g} – ускорение свободного падения.

Выражение для объемной плотности сил электрического поля в (9) в случае постоянной ϵ_r выписывается по [11]. Для несжимаемых сред второе уравнение в (9), являющееся следствием закона сохранения массы, упрощается, потому что для таких сред выполняется условие постоянства плотности $\rho = \rho_0$ в случае изотермических режимов. Кроме того, в настоящей работе, ввиду малости в смысле (4) концентрации, возможно, имеющихся неочищенных примесей n_p достаточно известные диффузионные уравнения, используемые, например, в [12] для определения ее пространственно-временных распределений, не исследуются. Такие дифференциальные уравнения с соответствующими начальными и граничными условиями можно качественно исследовать или количественно решать после решения отщепленных от них электрогидродинамических уравнений для плотности, скорости, давления и температуры среды-носителя, концентраций заряженных компонент и потенциала электрического поля. При этом можно отметить, что для широкого класса дисперсионных сред распределение концентрации примесей удовлетворяет достаточно известному уравнению конвективной диффузии. В ряде некоторых работ, например в [12], для определения n_p выписывается уравнение такой диффузии в приближении Фика. Так как частным решением такого уравнения является константа, то в отсутствие сильного приложенного электрического поля или нагрева здесь будем использовать это решение. Его физическим смыслом является выравнивание, влияющее на проводимость примесей диффузией. При этом в диссоциативном случае могут быть как среды с диссоциацией молекул среды [3], так и с диссоциацией примесей (типа слабых электролитов) [9]. Изотермические процессы при комнатных температурах, при которых в рассматриваемых средах происходит диссоциация только примесных молекул, усиленная предпробойным полем, теоретически описываются так, как и диссоциация нейтральных молекул очищенных сред. А именно в постулируемых зависимостях (2) аргументы объемных концентраций нейтралов среды – носителя и примесей меняются местами, как и в последующих выписываемых здесь формулах. Неизотермический же случай образования ионов при повышении T от комнатной до температуры частично ионизованной плазмы в настоящей работе рас-

считается только при линейной зависимости скорости ионизации (диссоциации) нейтральных молекул среды-носителя от их концентрации.

Уравнения неразрывности для заряженных компонент с учетом (8) и диффузионного закона Фика выписываются следующим образом [13]:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + \text{div}[n_{\pm}(\vec{u} \pm b_{\pm}\vec{E}) - \frac{k_B T b_{\pm}}{Ze_0} \nabla n_{\pm}] = K_{D,I}(n_p, T, |\vec{E}|)n_a - K_r n_+ n_- . \quad (10)$$

При выводе этих уравнений, например в [13], используются правила дифференцирования поля вектора, меняющегося по времени в движущемся объеме сплошной среды (обоснование корректности применения приближения сплошной среды с не очень слабой степенью ионизации (диссоциации) для ее заряженных компонент описано, например, в [8]). В изотермических условиях, а также при условии малости концентрации примесей (4) и постоянной плотности $\rho = \rho_0$ система уравнений (10) вместе с уравнениями (6) и (9) становится математически замкнутой. При условиях $\vec{E} = 0$, $T = T_0$ величину $K_{D,I}$ можно определить по σ_0 , где σ_0 – проводимость при этих условиях. А именно из равенства $W_{D,I} = W_r$ в отсутствие нагрева и сильного приложенного электрического поля (вне пограничных слоев у границ рассматриваемой области, где может играть роль диффузия)

$$C_I = \frac{\sigma_0^2 \exp\left[\frac{u_e - u_i(0)}{k_B T_0}\right]}{Z \varepsilon_r \varepsilon_0 e_0 (b_+ + b_-) \rho_0}, \quad C_D = \frac{\sigma_0^2 \exp\left[\frac{u_i(0)}{k_B T_0}\right]}{Z \varepsilon_r \varepsilon_0 e_0 (b_+ + b_-) \rho_0}, \quad u_{a,i} = u_{a,i}(|\vec{E}|);$$

$$K_{D,I}(n_p, T_0, 0) = \frac{\sigma_0^2 n_a}{Z \varepsilon_r \varepsilon_0 e_0 (b_+ + b_-) \rho_0} . \quad (11)$$

При получении (11) использованы уравнения Аррениуса (5), а также соотношение Ланжевена – Онзагера (7А). Кроме того, Онзагер в [9] обосновал эффект влияния сильного электрического поля на константу диссоциации K_D для «рыхлых» ионных пар и показал, что такое поле не влияет на коэффициент их рекомбинации. Влияние электрического поля на величину K_D может быть описано* при условии влияния \vec{E} только на u_i (модель Френкеля-Пламли [3, 14] для случая ионной проводимости). При этом как в модели Онзагера [9], так и в используемой здесь модели Френкеля для ионизации [14] или Пламли для диссоциации [3] применяются классическая статистика и кинетика Аррениуса-Больцмана - Гиббса [15]. В теории же Онзагера [9] переход к макроскопическим величинам осуществляется после получения решения уравнения типа уравнения Больцмана [8,15] для функции распределения ансамбля образующихся при диссоциации свободных зарядов в приложенном электрическом поле, а не после решения достаточно простого уравнения (1). При получении же решения дифференциального уравнения (1) влияние электрического поля на константу интегрирования C считается, как и в [3, 4], незначительным. Учитывается только вышеописанное его влияние на потенциал ионизации (энергию активации). Тогда в предпробойных полях получается используемое ниже экспоненциальное влияние, близкое к Онзагеровскому [9].

* Снижение потенциала ионизации ΔU_i электрическим полем по [14] определяется простой формулой:

$$\Delta U_i = \int_{r_M}^{\infty} \frac{e_0^2 dr}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r^2}. \quad \text{Здесь } r_M \text{ – максимум потенциального барьера при кулоновском притяжении ядер и элект}$$

тронов в поле. При этом $\frac{e_0^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_M^2} = e_0 |\vec{E}|$ (аналогично уменьшаются работа выхода по [18] и энергия разрыва

ионной связи молекулы u_a с зарядом частиц $|e| = Ze_0$ по [3]). Кроме того, по [3, 14, 18], такие снижения удваиваются из-за работы электрического поля. Дополнительно предполагается, что на сродство молекулы к электрону сильное электрическое поле не влияет, как и по [9], на коэффициент рекомбинации.

Для замыкания дифференциальных уравнений (9)–(11) в случае нагрева или частичного горения рассматриваемых сред следует записывать дифференциальное уравнение притока тепла и алгебраическое уравнение состояния:

$$\rho = \rho(p, T). \quad (12)$$

Для идеального и совершенного газа функция (12) записывается в виде [13]:

$$p = \rho k_B T / m_a, \quad (13A)$$

а для несжимаемой в изотермических условиях жидкости (например, трансформаторного масла) – в виде [12]:

$$\rho = \rho_0 [1 - \gamma(T - T_0)]. \quad (13B)$$

Уравнение притока тепла с учетом Джоулева нагрева для температуры T записывается без учета энергетического вклада, обусловленного поляризацией, вязкостью и химическими реакциями, следующим образом:

$$\rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = \text{div}(\lambda(T) \nabla T) + \sigma \vec{E}^2. \quad (14)$$

В уравнении (13B) постоянный удельный коэффициент теплового расширения считается достаточно малым (при предпробойных электрических полях это уравнение можно использовать, например, для теоретического моделирования охлаждения трансформаторов, в обмотках которых температура масляных теплоносителей может достигать 373K). Теплопроводность же, например, в случае идеального газа с уравнением состояния (13A) зависит от температуры в (14) линейно. А в несжимаемых жидкостях и плотных газах, для которых целесообразно использовать уравнение состояния (13B), ее можно считать постоянной. Возможны также среды, для которых зависимость теплопроводности от температуры моделируется нелинейным одночленом, а также среды, для которых эта зависимость убывающая в определенном диапазоне роста T . Уравнения термогазодинамики без учета термоионизации (термодиссоциации) рассматриваемых сред и образования объемного заряда обычно всеми авторами записываются традиционно, как и уравнения Максвелла для макроскопического электрического поля. Уравнения термоэлектродинамики типа (10) в учебно-научной литературе выписываются по-разному. Так, вместо уравнений с диффузией (10) можно и для ионных концентраций n_{\pm} выписывать уравнения сохранения импульса типа (9) в виде закона Ньютона:

$$\rho_{\pm} \vec{a}_{\pm} = -\nabla p_{\pm} + \vec{f}_{\pm}. \quad (15)$$

В (15) ρ_{\pm} – плотности, \vec{a}_{\pm} – кинематические ускорения физически бесконечно малых объемов заряженных компонент смеси, а p и \vec{f}_{\pm} – давления и объемные плотности внешних сил, действующих на эти объемы. Причем при анализе математических зависимостей плотностей результирующих внешних сил могут по свойствам ионов учитываться или не учитываться силы, обусловленные их вязкостью. В приближении Фика [15–18] вязкость для заряженных компонент в отличие от нейтральной компоненты при условии (3) не учитывается, но следует учитывать их образование, например по [2, 19]. Выписываемые макроскопические уравнения (15) могут быть получены не только описываемыми, например в [10, 13], методами механики сплошных сред, но и из микроскопических методов при определении соответствующих моментов от кинетического уравнения Больцмана для функций распределения микрочастиц [8, 15]. При выводе выражений для плотностей сил \vec{f}_{\pm} может быть также учтено влияние на эти силы столкновений между заряженными и нейтральными компонентами, которое нередко исследуется в физике неидеальной, частично ионизованной плазмы [20]. Так, в [21] макроскопические уравнения импульсов для заряженных компонент выписаны в виде уравнений типа

$$\begin{cases} \rho_{\pm} \vec{a}_{\pm} = -\nabla p_{\pm} + n_{\pm} Z e_0 \vec{E} + \alpha_{\pm} n_{\pm} (\vec{u} - \vec{u}_{\pm}); \\ p_{\pm} = n_{\pm} k_B T. \end{cases} \quad (16)$$

В (16) α_{\pm} – константы, получаемые по характеристикам столкновений заряженных ионов с нейтральными молекулами. Кроме того, уравнения состояния для ионных компонент в (16) выписаны в приближении (13A) идеального ионного газа. При переходе к неидеальному ион-ионному газу (одному из типов неидеальной плазмы) эти уравнения с учетом столкновений заряженных частиц не только с нейтралами, но и между собой могут стать в соответствии, например, с [20] более сложными. Чаше вместо (16) используются уравнения для импульсов или их потоков, либо в приближении Фика, либо по Эйлеру (без учета вязкости) вместе с соответствующими массовыми уравнениями не-

разрывности, выписанными выше. Уравнения (16) для ионных компонент частично близки и к той, и к другой моделям. Так, в (16) есть все члены, что и в импульсном уравнении с внешними силами (кроме сил вязкого трения). Именно такое приближение называется уравнениями Эйлера для невязкого газа. В отличие от уравнений Эйлера или (с учётом вязкости) Навье-Стокса, уравнения (16) содержат член, в котором учитываются столкновения незаряженных и заряженных компонент, с пропорциональным относительным скоростям количественным эффектом. Для решения задач о характеристиках нагреваемых до плазменных температур газодинамических струй в [21] предполагается локальное термодинамическое равновесие в них, при котором можно считать температуру всех компонент смеси одинаковой. То же самое относится к температуре смеси из нейтральных и заряженных компонент с частичной диссоциацией молекул или их частичной ионизацией с последующим прилипанием к другим молекулам свободных электронов.

При локальном термодинамическом равновесии ускорения $\bar{a}_\pm = 0$ и из (16) получаются диффузионные уравнения Фика (8). В [21] эти уравнения, являющиеся в общем случае математически незамкнутыми, решались без учета диффузии, а также в случае

$$|\bar{u}_\pm| \ll |\bar{u}|. \quad (17)$$

В задачах о распределении потенциала электрического поля, образующегося в нагретых сильных ламинарных и турбулентных газодинамических струях (рис. 2), условие (17) оправдано. При этом замыканием уравнений (16) являются только уравнения Максвелла (5). В предположении квазинейтральности, более характерной для плазменных с $T > 1000\text{K}$ сред [20, 21], уравнения (16), видимо, можно решать без использования уравнений Максвелла (5). Таким методом эти уравнения решались в [21]. В общем же случае уравнений (5) и (16) даже при известных распределениях u, T недостаточно для получения математически замкнутых уравнений термоионизации (термодиссоциации), из-за чего их следует дополнять уравнениями типа уравнений неразрывности (10).

При получении решений [21] учитывался вклад дрейфа зарядов в электрическом поле, а в [22] только вклад за счет гидродинамического переноса образующегося объемного заряда в нагретой (тонкой типа [10, 12, 23]) струе, но без условия плазменной квазинейтральности. Обобщение и уточнение результатов доклада [22], касающегося только генерации распределения электрического поля в плазменных струях, будут описаны ниже. Теоретическая же модель [21] вряд ли применима к задачам расчета характеристик скорости термоионизации (термодиссоциации) и проводимости в сильных электрических полях. В то же время описываемую здесь теоретическую модель можно применять и при расчетах таких электрокинетических и электродинамических характеристик. Для этой цели используем, как и в предыдущих работах, укороченную (упрощенную) систему уравнений (5)–(10) без учета диффузии и гидродинамического переноса зарядов. Самосогласованный потенциал ϕ определяется при этом как приложенным, так и нескомпенсированным зарядом в объеме. С учетом различия электрических подвижностей b_\pm используемая система отличается* от аналогичной системы, выписанной, например, в [16] дополнительным слагаемым:

$$\begin{cases} q = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \bar{E} \nabla \sigma / \sigma \quad (-\bar{E} \nabla \sigma / \sigma = \text{div}(\bar{E})); \\ \varepsilon_r \varepsilon \quad b_+ b_- \quad \bar{E} \nabla q = \sigma_0^2 \frac{\Psi(|\bar{E}|, T)}{\Psi(0, T_0)} - \sigma^2 + (b_+ - b_-) q \sigma; \\ \bar{E} = -\nabla \phi. \end{cases} \quad (18)$$

При получении (18) помимо соотношения Ланжевена (7А) использовано также уравнение (11). Для обобщения электродинамической системы уравнений (18) на случай неизотермического нагрева достаточно использовать наряду с (7А) еще два соотношения Ланжевена [18] о независимости от температуры произведений плотности нейтральной среды на подвижность как положительных, так и отрицательных ионов. Без учета ударной ионизации свободными электронами в сильном электрическом поле, более характерной для разреженных газов, явный вид функции добавочной ионизации (диссоциации) $\Psi(|\bar{E}|, T)$ может быть выписан по Френкелю [14] или аналогично только при дис-

* В постановке задач [22] о потенциале нагретых до плазменных T струй подвижности могут быть и неравными. Ниже покажем, что их отличие не влияет на величины искомых характеристик в условиях квазинейтральности. В случае же электрон-ионной плазмы [20] таким различием обусловлен электронный характер ее проводимости.

социации по [3], а также по Онзагеру [9].

Условия пренебрежения диффузионными и конвективными составляющими плотностей токов выведены в [2] и являются частью условий близости скоростей ионизации (диссоциации) и рекомбинации. При этом система электродинамических макроскопических уравнений (18) вместе с уравнениями Максвелла (5) отщепляется от гидродинамических уравнений [10, 13] Навье-Стокса и может решаться независимо. Для получения условия химического или ионизационного (диссоциативного) равновесия (за границей диффузионного погранслоя и в гидростатическом приближении) перейдем в (18) к безразмерным переменным:

$$E_* = U / L, \quad \sigma_* = \sigma_0, \quad b_* = (b_+ + b_-) / 2, \quad n_* = \sigma_* / (2b_* Z e_0);$$

$$\tilde{\varphi} = \varphi / L, \quad \tilde{T} = T / T_*, \quad \tilde{\sigma} = \sigma / \sigma_*, \quad \tilde{b}_\pm = b_\pm / b_*, \quad \tilde{q} = q / (n_* Z e_0).$$

При таком обезразмеривании L – характерный размер изменения переменных, U – приложенное электрическое напряжение; σ_* – проводимость самонейтрализующегося фона типа проводимости квазинейтральной плазмы [20] или электролита [17], обусловленная диссоциацией (ионизацией) жидкости (плотного газа), T_* – характерная температура. Тогда система уравнений (5) и (18) выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \tilde{q} = -\delta \tilde{E} \tilde{\nabla} \tilde{\sigma} / \tilde{\sigma}, \quad \delta = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 b_* E_*}{\sigma_* L} \\ \frac{\delta^2}{4} \tilde{b}_+ \tilde{b}_- \tilde{E} \tilde{\nabla} \tilde{q} = \frac{\tilde{\Psi}(|\tilde{E}|, \tilde{T})}{\Psi(0, T_0)} - \tilde{\sigma}^2 + (\tilde{b}_+ - \tilde{b}_-) \tilde{q} \tilde{\sigma}; \\ \tilde{E} = -\tilde{\nabla} \tilde{\varphi}. \end{cases} \quad (19)$$

В (19) дифференцирование производится по безразмерной координате (характерный размер L), $\tilde{\Psi}(|\tilde{E}|, \tilde{T}) = \Psi(E_* |\tilde{E}|, T_* \tilde{T})$.

В нулевом приближении по δ ($\delta \ll 1$) проводимость является известной функцией напряженности электрического поля, которое в этом же приближении не является Лапласовским. Образующийся в первом приближении по δ объемный заряд влияет на суммарную величину \tilde{E} . Его плотность q в этом приближении определяется из уравнений, получаемых из (19). В размерных переменных

$$\begin{cases} q = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \tilde{E} \tilde{\nabla} \sigma / \sigma; \\ \sigma = \sigma_0 \frac{\Psi^{1/2}(|\tilde{E}|, T)}{\Psi^{1/2}(0, T_0)}; \\ \tilde{E} = -\tilde{\nabla} \varphi. \end{cases} \quad (20)$$

Аналогично [16] можно получить дополнительные условия диссоциативного (ионизационного) равновесия в случае движущихся сред. Для игольчатого высоковольтного электрода, как аналога точечного, ввиду его малых размеров достаточно искать решения (20), зависящие только от одной пространственной координаты r , не учитывая их изменений по широте и долготе. Различие величин b_\pm в данной задаче (в отличие от задач [21]) здесь дает вклад в члены квадратичного порядка малости по малому параметру δ . В случаях, когда $T = \text{const}$, а проводимость в слабых полях σ_0 обусловлена только примесями, безразмерный критерий подобия исследуемых явлений δ с ростом величины E_* растет и в сильных полях становится достаточно большим. При условии $\delta \gg 1$, когда образование вне погранслоев объемного заряда обусловлено не только $\tilde{\nabla} \sigma$, но и эмиссией (инжекцией) из катода, решения (19) можно искать в виде

$$\sigma = -b_- q. \quad (21)$$

Неравенство $\delta \gg 1$ может выполняться и при увеличении подвижности среды (в частности, подвижность увеличивается при фазовом переходе от жидкости к разреженному газу, при котором

усложняются как общая модель (в ней становится целесообразным учет образования электронов), так и вид Ψ из-за, например, возникающей ударной ионизации молекул такими свободными электронами, ускоряющимися сильными электрическими полями). Также это верно в отсутствие роста σ с ростом модуля напряженности поля. Решения типа (21) можно применять ввиду пренебрежения диффузией только вне окрестности высоковольтного электрода типа пограничного слоя. Такую униполярную заряженную зону в теории коронного разряда разреженных газов принято называть внешней зоной разряда [7]. При положительно заряженном (тоже иногда оптически коронирующем) электроде вместо (21) для такой зоны следует использовать класс решений:

$$\sigma = b_+ q. \quad (22)$$

Для такого класса также выполняется неравенство $\delta \gg 1$, и при этом отклонения от равновесной ионизации (диссоциации) велики. Тогда ток на границе как в случае (21), так и в случае (22) обусловлен лишь носителями одного знака.

В случае эмпирических граничных условий решения системы униполярных одномерных уравнений для E выписаны, например, в [24]. Для термоэмиссионных граничных условий по плотности тока

$$j_- = j(r_0) = b_- q E \quad (23)$$

на игольчатом высоковольтном катоде и $j_+ = j(d) = 0$ на аноде одномерное решение такой системы с учетом соответствующего решения [24] выглядит следующим образом:

$$E^2(r) = \frac{C}{r^4} + \frac{I}{6 \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 b_- r}. \quad (24)$$

В (24) I – сила тока, протекающего через систему “электроды-слабопроводящая среда”, который в настоящей работе, как и приложенное к электродам высокое напряжение, рассматриваются только константами по времени (течения, вызванные электрическим полем от источника переменного напряжения, описаны, например, в [6]). Константа интегрирования уравнений униполярной проводимости C в (24) определяется по работе выхода $e_0 \chi$ в случае нагретого катода и сродству к электрону с учетом влияния электрического поля на такую работу выхода [18]:

$$I = 4\pi r^2 j, \quad \tilde{I} = \frac{I}{4 \pi r_0^{1/2} A_T T_w^2}, \quad \chi = \frac{e_0}{8 \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 r_a}; \quad (25)$$

$$C = r_0^4 \left\{ \frac{16 (k_B T)^4 (\pi \varepsilon_r \varepsilon_0)^2}{e_0^6} \left(\frac{e_0 \chi}{k_B T} - \frac{u_e}{k_B T_w} + \ln \tilde{I} \right) - \frac{\tilde{I}}{6 \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 b_-} \right\}.$$

Такое граничное условие доминирования термоэлектронной эмиссии (по отношению к другим ионизационным или инжекционным поверхностным процессам) с последующим прилипанием электронов к молекулам для определения C целесообразно использовать у нагретого хотя бы до плазменных температур катода. От такого (рис. 1,а) игольчатого катода, близкого к точечному, тоже наблюдаются струи, описанные в [18]. При этом решения (24)–(25) можно использовать и для исследования процессов в окрестности пламени, помещенном в сильное электрическое поле [18], но при сохранении состава среды в такой окрестности (только для обусловленного таким пламенем частичного горения рассматриваемых сред). Решение (24) с константой интегрирования C , определяемой из эмпирических граничных условий при комнатных температурах, выписывалось наряду с [24] в большом числе публикаций, где рассматривались только среды с униполярной проводимостью, а также только электродинамические задачи без предпробойной гидродинамики нейтралов.

В рассматриваемом случае определения C по (25) A_T – константа Ричардсоновской термоэлектронной эмиссии, полученная Дешманом квантово-механическими методами; T_w – температура катода до наложения поля; r – характерный радиус электрода с приэлектродным диффузионным пограничным слоем. В настоящей работе считается, что электрический ток, протекающий по цепям, схемы которых представлены на рис. 1, слабо меняет температуру нагретого высоковольтного катода или анода. Если межэлектродное расстояние велико, то можно получить выражение для приложенного напряжения согласно (24):

$$U \approx \sqrt{\frac{2Id}{3\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 b_-}}. \quad (26)$$

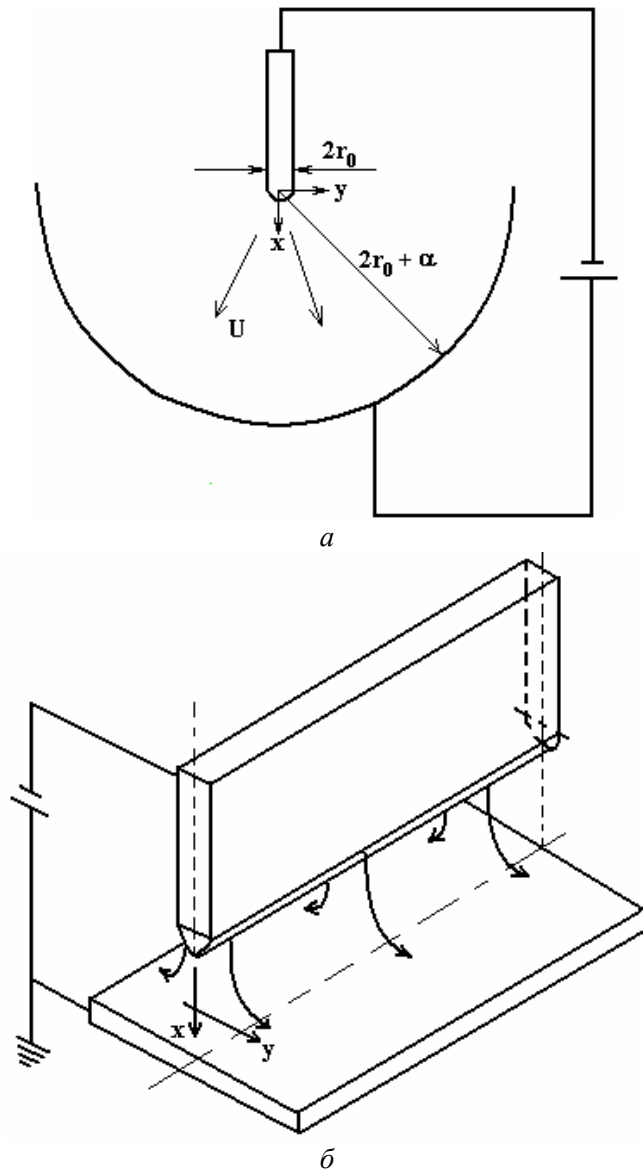


Рис. 1. Схемы осесимметричной (а) и плоской (б) предпробойных тонких струй от высоковольтных игольчатых и лезвиеобразных электродов подразделения

Обоснование правомерности применения этой формулы для холодного катода описано в ряде предыдущих работ, а также в литературе по коронному разряду разреженных газов. В случае же нагретого до плазменных температур катода достаточное условие для применения формулы (26) выведено в [1] в виде простого неравенства: $C / r_0^3 \ll 1$, где C определяется по (25). Это неравенство получено из (24), (25) и второй теоремы о среднем для определенного интеграла Римана. Квадратичная зависимость тока от напряжения по (26) количественно подтверждается результатами многочисленных экспериментов, при проведении которых наблюдалась “корона” у высоковольтного острия, что бывает далеко не всегда в рассматриваемых жидкостях и плотных газах. Квадратичная вольт-амперная характеристика получается и при обработке предпробойных экспериментов с диэлектрическими слабопроводящими жидкостями [6]. Она может быть подтверждена теоретически и в условиях равновесной, объемной изотермической диссоциации (ионизации) в случае $\Psi(\vec{E}, T_0) / \Psi(0, T_0) = \Psi_0(|\vec{E}|)$, определяемой по Френкелю [14] или по [3] с кратным (Z) элементарным зарядом:

$$\beta(T) = \frac{(Ze_0)^{3/2}}{(\pi\epsilon_r\epsilon_0)^{1/2}k_B T};$$

$$\beta(T_0) = \beta_0; \quad (27)$$

$$\Psi_0(|\vec{E}|) = \exp(\beta_0 |\vec{E}|^{\frac{1}{2}}).$$

В этом случае для поля в окрестности высоковольтного сферического или полусферического электрода малого (по сравнению с межэлектродным расстоянием) радиуса (рис. 1) в предыдущих работах, например в [16], получено аналитическое решение уравнений (20):

$$\begin{aligned} E_0 &= |\vec{E}(r_0)|; \\ |\vec{E}| \exp(\beta_0 |\vec{E}|^{\frac{1}{2}}) &= \frac{I}{4\pi\sigma_0 r^2}; \\ \varphi_w &= \varphi(r_0'); \end{aligned} \quad (28)$$

$$|\varphi_w| = U = \left| \int_{r_0}^{\infty} E dr \right| = \frac{1}{2} \left(\frac{I}{\pi\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8}{\beta_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 E_0^{\frac{1}{2}}}{4}\right) \right] - E_0^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\beta_0 E_0^{\frac{1}{2}}}{4}\right) \right).$$

Из (28) видно, что отличие модуля напряженности самосогласованного электрического поля от величины приложенного мало только при условии

$$\beta_0 E_0^{\frac{1}{2}} \ll 1, \quad (29)$$

то есть для неразвитых по [6] течений от высоковольтных электродов. С ростом I или U вольт-амперная характеристика (28) становится нелинейной, а при величине

$$\beta_0 E_0^{\frac{1}{2}} \gg 1 \quad (30)$$

из (28) соответствующим предельным переходом получается

$$U = \frac{4}{\beta_0} \left(\frac{I}{\pi\sigma_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

При этом влияние r_0 на вольт-амперную характеристику мало, как и в режимах униполярной сильно неравновесной ионизации (диссоциации), для которых это следует из (28).

Сохранение квадратичной вольт-амперной характеристики в условиях влияния гидродинамического переноса заряда при электрическом ветре жидких слабопроводящих сред на его пространственное распределение экспериментально показано в [6] не только для униполярно заряженных жидкостей. При этом по [6] такая же эмпирическая зависимость от U наиболее характерна и для скоростей развитых течений. Для неразвитых течений эмпирический показатель степени по [6] в зависимостях осевой скорости струй (рис. 1,а) от напряжения больше. Ниже это будет показано и теоретически.

Для таких течений $u(x,0) \sim u^n$, $n=3$ по [6]. Теоретически уменьшение такого показателя степени при увеличении U и переходе при этом от неразвитых течений электрического ветра к развитым может быть получено в условиях равновесной ионизации (диссоциации), для которых вольт-амперная характеристика определяется формулами типа (28), (31). В [16] и в других предыдущих статьях в этих условиях использовалась аналогия электрического ветра и гидродинамической затопленной струи. То есть струи, истекающей из сопла в пространство, заполненное той же средой и не обтекающей стенки или другие твердые тела типа цилиндров, эллипсоидов, конусов после истечения. Использовать такую аналогию впервые, видимо, предложил Остроумов [7], но в тех случаях, когда струя является дополнительным источником массы, такая аналогия по [6] неприменима. Она может быть применима для структуры течения (например, для тонких струй Ландау [10]) со слабым влиянием малой по сравнению с массой среды дополнительной массой, вносимой струей; но, с другой стороны, не являющаяся источником массы струя электрического ветра может сопоставляться с тонкими струями, обусловленными точечным источником импульса [10], только тогда, когда плотность кулоновских сил резко убывает с расстоянием от близкого к точечному активного высоковольтного электрода. Тогда вычисление векторной константы импульса струи P по [10], при вычислении скоростей которой характеристики источника массы предполагаются близкими к нулю, сводится к вычислению интеграла

$$P = \int_V q \vec{E} dV = \vec{F}_e, \quad (32A)$$

где V – объем полупространства в направлении от игольчатого или полусферического высоковольтного электрода (рис. 1,а). Математическое доказательство равенства (32А) для класса обобщенных функций приведено в предыдущих работах автора настоящей статьи, хотя само утверждение высказывалось и в публикациях других авторов, например в [12]. Так как в сферических координатах $dV = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\zeta$, то такой интеграл сходится в случае

$$|q\vec{E}| < \frac{F}{r^{3+n}}, \quad (32B)$$

где $n > 0$, F – постоянная мажоранта, r – расстояние до центра активного электрода, близкого при его малых размерах по топологии к точечному (сферическому, малых размеров) или радиальному координату. Равновесные решения (28) условию (32) удовлетворяют, а сильно неравновесные (23) – нет. Поэтому в [25], где рассматривались униполярно заряженные струи в сильном неоднородном электрическом поле (рис. 1), структура полученных осесимметричных решений оказалась более сложной, чем в [1, 2], где применялись решения Ландау-Шлихтинга [11, 12] и импульс P был вычислен по решениям (28) с использованием (5).

Отметим, что можно ставить задачи о более строгом, чем Аррениусовский, микроуровневом расчете кинетики зарядообразования с дальнейшим использованием результатов в электрогидродинамике. Вместе с тем и обоснованию уравнений Аррениуса (5) посвящено немало работ (см., например, [26]). Ввиду этого и формулы для скоростей плоских струй, типа представленных на рис. 1,б, тоже выводились при проведении настоящей работы с использованием (5). Они будут приведены в заключительном разделе настоящей статьи. По поводу же аналогии с гидродинамическими струями отметим еще, что в магнитной гидродинамике, например в [12], она тоже широко используется, но критерия типа (32) точечности Амперовой силы, вызывающей магнитогидродинамические струи, не получено. В предельном случае (32А) для скоростей неразвитых струй получается по [2] $u \sim U^{5/2}$, что согласуется с результатами опытов Гиббинса [19]. В другом предельном случае (32В) и $d \gg r = \sqrt{x^2 + y^2} \gg r_0$ для предпробойных течений вязких жидкостей для струи Шлихтинга (рис. 1,а) [12] получаются следующие формулы:

$$P = 2\pi\rho_0 \int_0^\infty u_x^2 y dy = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 U^2}{8}; \quad (33A)$$

$$u_x = \frac{3P}{8\pi\rho_0 x (1 + \xi^2 / 4)^2}, u_y = \frac{\sqrt{3P} (\xi - \xi^3 / 4)}{2\sqrt{\pi\nu\rho_0} x (1 + \xi^2 / 4)^2}, \xi = \frac{\sqrt{3P}}{2\sqrt{2\pi\rho_0\nu} x}. \quad (33B)$$

При этом нередко наблюдаемая [4, 6] квадратичная зависимость по U или линейная по I получается из (32А) теоретически для осевой скорости развитых струй. Кроме того, формулы (33А) подтверждают наблюдаемое в [6] слабое влияние (рис. 1,а) величины радиуса кривизны тонкого высоковольтного электрода на величины скоростей предпробойных течений рассматриваемых сред от такого электрода. А наблюдаемое незначительное влияние Z , подтверждаемое формулами (33), на величину таких скоростей свидетельствует о возможности применения этих формул для расчёта скоростей без дополнительного определения этой исходной константы расчетным или опытным методом по составу молекул среды (ее диэлектрическая проницаемость считается исходной справочной константой, как подвижность и низковольтная проводимость). Молекулярный (атомарный) состав среды не учитывается и при выписывании макроскопических уравнений расчета электродинамических характеристик во внешних зонах униполярной и биполярной короны [24, 27]. Но при этом можно без учета такого состава задать только эмпирические граничные условия у коронирующих электродов.

Отметим, что для струй Шлихтинга структура (33В) сохраняется и для турбулентных режимов с заменой кинематической вязкости на кажущуюся турбулентную вязкость. Тогда определяемый по (33А) импульс P газодинамических (плазменных) струй типа струи реактивных двигателей (рис. 2), в соответствии с (32А), равен их тяге, что легко подтверждается опытными данными [21] у щели сопла, приведенными ниже. При этом и для нагретых сред нередко можно использовать уравнения состояния (13В). В частности, в случае бесконечно тонких (слабо расширяющихся) струй таких сред (в этом случае малым можно считать удельный коэффициент объемного расширения самой струи). Оценки, проведенные с помощью решений (33) для таких струй в условиях опытов [21], показывают, что плотностью гравитационной силы в уравнении импульсов (9) можно пренебречь по сравнению с инерциальным членом в этом уравнении. Для таких оценок бралась справочная величина

на вязкости нагретого воздуха (0,015 St.), используемого в опытах [21], содержащаяся только в полученных ниже расчетных формулах для распределения искомого потенциала вдоль плоских струй. Формулы же для определения установившегося распределения абсолютной температуры T при постоянной теплопроводности в таких струях с учетом (33В) получены из (14) в [23]. Для осевого распределения электрического потенциала из (6) при близких к (17) условиях вдоль оси таких струй и выполнении соотношений

$$|\sigma \vec{E}| \ll |q \vec{u}|, q = q(x), \vec{j} = q \vec{u}, I = \int_s q \vec{u} d\vec{S} = 2\pi q \int_0^\infty u_x y dy \quad (33С)$$

получаем одномерное уравнение Пуассона, используя также закон сохранения заряда в интегральной форме:

$$\int_s \vec{u} d\vec{S} = J = 0,404 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} x ;$$

$$qJ = I = S_c A_T \exp\left(\frac{U_e - e_0 \chi}{k_B T_c}\right); \quad (34)$$

$$S_c = \pi(R_c + r_c) l_c, \Delta\varphi = -\frac{I}{0,404 \varepsilon_r \varepsilon_0 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} x}.$$

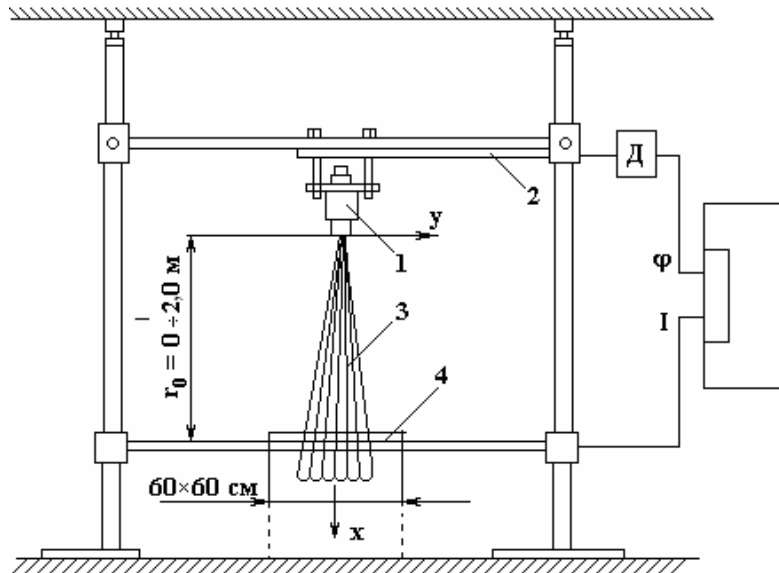


Рис. 2. Схема опытов [21] по определению пространственного распределения электрического потенциала вдоль плазменной осесимметричной тонкой струи: 1 – термодиффузор, 2 – фиксатор, 3 – струя, 4 – плоский коллектор-электрод

Для этого уравнения граничные условия можно выписать в стандартном виде:

$$\varphi(S_c) = \varphi(0) = 0, \varphi(d_m) = \varphi_0;$$

$$-h_c \leq x \leq d_m, h_c = \sqrt{l_c^2 - (R_c - r_c)^2}. \quad (35)$$

В (35) указана также область определения осевой координаты (при этом r, R, l и h – радиусы, образующая и высота соплового усеченного конуса). Радиус окружности щели сопла (критического сечения) для тонких струй считается малым по сравнению с размерами среды, в которую эта струя истекает. Кроме того, в (35) d – максимальное эмпирическое расстояние между диффузором сопла и сеточным электродом-коллектором (рис. 2) в опытах [21]. Вопрос о замене эмпирического граничного условия на расстоянии d от сопла более строгим (из теоретических соображений) пока не решен. Вместе с тем полный электрический ток в настоящей работе, в отличие от ряда предыдущих публикаций, определялся не эмпирически, а по модификации (34) известной формулы Ричардсона-Дешмана для плотности тока эмиссии из металлического сопла. Кроме того, при таком теоретическом моделировании из условия прилипания рассматриваемых вязких сред к боковой поверхности

сопла следует, что ток термоэлектронной эмиссии у этой металлической поверхности равен конвективному электрическому току на основном участке струи. При этом, в отличие от формулы (25), влияние электрического поля у сопел плазменных струй на работу выхода электронов из их поверхностей можно не учитывать ввиду образования в опытах [21] невысоких полей. Используемая модификация термоэмиссионной формулы Ричардсона-Дешмана позволяет получать итоговые формулы для расчетов пространственного распределения искомого потенциала с учетом влияния на него энергии сродства к электрону молекул движущейся нагретой среды. При I , не меняющемся по закону сохранения заряда, определяемом по (33), решение (34) с граничными условиями (35) в одномерном приближении получается следующим:

$$\varphi(x) = \frac{\varphi_0 x}{d_m} - \frac{Ix \ln(x/d_m)}{0,404 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}} \varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (36)$$

причем расход J в (34) выписан по формуле Шлихтинга в случае сильной (турбулентной) струи, вывод которой приведен, например, в [28].

В отличие от полученных ранее решений выписываемых макроскопических уравнений (16), полученных в [21], распределение (36) позволяет рассчитать наблюдаемый в опытах [21] максимум в пространственном распределении потенциала. При этом экстремальное значение согласно (36) получается на расстоянии от источника, примерно таком же, как и в опытах [21],

$$\frac{d_m}{\exp\left(1 - \frac{1}{\tilde{I}}\right)}, \text{ где}$$

$$\tilde{I} = \frac{Id_m}{0,404 \varphi_0 \varepsilon_r \varepsilon_0 \sqrt{\frac{P}{\rho_0}}}. \quad (37)$$

Отметим, что в экспериментах [21] вносимая струей масса слабо влияла на массу вовлекаемой ею в движение струи ввиду малости объема сопла по сравнению с объемом рассматриваемой среды (рис. 2). Поэтому теоретические решения уравнений движения вязких сред [10, 12], полученные аналитически, как указано, например в [28], в приближении тонкой струи применяются в настоящей работе для описания электроконвективных струй как при комнатных температурах, так и нагретых до плазменных температур. График пространственного распределения (36) представлен на рис. 3 в виде теоретической кривой I , рассчитанной для условий опытов [21] с сеточным электродом. Температура струи продуктов частичного сгорания у сопла равнялась 2370 К, а ее скорость истечения из него – 1380 м/с, что свидетельствует о правомерности использования формул для турбулентной струи при расчетах искомого потенциала. Критический радиус усеченного конуса сопла равнялся 2,2 мм, образующая такого конуса была равной 75 мм, а высота сопла – 50 мм. Тяга струи – 230 Н. Распределение потенциала по оси струи определялось от критического сечения сопла до расстояния 2 м от него. Так как диэлектрическая проницаемость воздуха при комнатной температуре равняется 1,1, то есть близка к 1, то такой она предполагалась и в нагретой воздушной струе. Плотность частично сгоревшего воздуха считалась равной 1,3 в системе СИ. Работа выхода электронов из поверхности стального сопла по справочной литературе выбиралась равной 4,36 Эв, сродство молекул кислорода в воздухе к электрону – 1,8 Эв. Отметим, что простой сравнительный анализ величин работ выхода, потенциалов ионизации и энергий сродства к электрону описан, в частности, в [20] (в диссоциативном случае аналогами тока термоэмиссии и работы выхода из поверхности электрода являются, например, по [17] ток обмена и электрохимический потенциал у электродной поверхности). Но для слабодиссоциирующих при комнатных температурах сред анализ токов обмена и электрохимических потенциалов проведен значительно менее полно, чем в [17] и других монографиях по электрохимии для случая сильных электролитов. Для струй при плазменных T в настоящей работе, как и в предыдущих публикациях, теоретически анализировались только опыты с сеткой (рис. 2, 3). Практическое применение описанных теоретических результатов, видимо, вполне осуществимо как в установках, давно уже действующих в промышленности, таких как электрофильтры или электродегидраторы нефти, а также в авиационной технике (реактивные двигатели), так и при разработке конструкций новых электрогидродинамических устройств, например таких, как электрогидродинамические насосы [29] и генераторы [30]. В устройствах, применяемых в промышленности, расчеты объемных зарядов, электрических полей и вольт-амперных характеристик по предлагаемым здесь методикам (как синтезу методик

[31] и [24]) могут привести к уточнению величин потребляемой электрической мощности и энергии и к использованию для диагностики предотвращения электрических пробоев. Один из примеров такой диагностики с помощью решений газодинамических задач [33] о взрыве будет описан ниже. При этом данные для исходных величин (например, подвижности, диэлектрической проницаемости) могут быть заимствованы из [32].

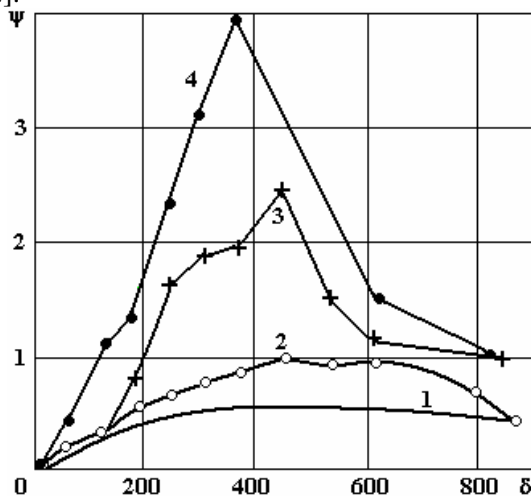


Рис. 3. Распределение потенциала электрического поля в струе вдоль оси ($\Psi = \varphi / \varphi_{\max}$, $\delta = x / r_e$). 1 – теоретическое решение; 2 – эксперимент с сеточным электродом; 3 – эксперимент с металлическим электродом; 4 – эксперимент с жидким электродом (вода)

Для внедряемых в промышленность электрогидродинамических насосов и генераторов при их конструировании расчеты генерируемых ими напоров, расходов и мощностей можно проводить, используя предлагаемые здесь аналитические формулы для определения электрических полей, давлений и скоростей течений, обусловленных полями тонких высоковольтных электродов. Описание одной из конструкций электрогидродинамического насоса с таким использованием и методикой расчета его напора и расхода изложено, например, в работе [29], где показана целесообразность применения высоковольтных лезвиеобразных электродов, а не игольчатых, как в [30]. Аналогично в [1, 22] анонсирована целесообразность применения плоских плазменных струй как электрогидродинамических генераторов при сопоставлении максимумов расчетных потенциалов в таких и аналогичных осесимметричных струях. В настоящей статье покажем это на примере плоского сопла и условий опытов, которые можно провести с плоской струей по аналогии с проведенными для осесимметричного сопла и описанными в [21].

В случае плоской струи рассмотрим только сеточный электрод-коллектор. Граничное условие на нем зададим таким же, как и в осесимметричном случае, на расстоянии 2 м от сопла. Скорость струи у сопла будем тоже считать равной 1380 м/с. Такой же зададим и тягу струи. Размеры же плоского сопла задавались следующими: площадь каждой квадратной пластины принималась равной 100 квадратных сантиметров, а расстояние между ними – 2,2 миллиметра, как и малый радиус конического сопла (усеченного конуса) в опытах [21]. Длина плоского сопла выбиралась 0,1 м, что гораздо больше расстояния между пластинами. Остальные исходные данные для расчетов по полученным ниже формулам в плоском случае выбирались такими же, как и в описанном выше осесимметричном. Кроме этих данных в плоском случае следует по [28, 34] указывать импульс и ток на единицу длины узкой щели сопла (P/L и I/L). Формулы для скоростей такой плоской ламинарной струи, полученные Шлихтингом [28, 34], аналогичные (33), выглядят следующим образом (длина плоского сопла L при их применении должна существенно превышать ширину щели):

$$u_x = 0,454 \left(\frac{P}{\rho_0 L} \right)^{2/3} (v x)^{-1/3} (1 - th^2 \xi);$$

$$u_y = 0,5503 \left(\frac{P v}{x^2 L} \right)^{1/3} [2 \xi (1 - th^2 \xi) - th \xi];$$

$$\xi = 0,2572 \left(\frac{P}{\rho_0 v^2 L} \right)^{1/3} \frac{y}{x^{2/3}};$$

$$\frac{J}{\rho_0 L} = \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 dy = 0,3019 \sqrt[3]{\frac{P \nu x}{(\rho_0 L)^4}}. \quad (37A)$$

При этом в отличие от осесимметричной струи (рис. 2) в (37) x и y не цилиндрические, а декартовы координаты. Процедура получения плоскоструйного решения одномерного уравнения Пуассона для электрического потенциала вдоль оси струи, аналогичного (34) с граничными условиями типа (35), тоже состоит в его двукратном интегрировании. Аналогичное (36) решение в безразмерном виде выглядит так:

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}(\bar{x}) &= \bar{x}[0,9\bar{I}(1-\bar{x}^{-2/3})+1]; \\ \bar{\varphi} &= \varphi / \varphi_0; \\ \bar{I} &= \frac{Id^{5/3}}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \varphi_0 L^{2/3}} \left(\frac{\rho_0}{\nu P} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (38)$$

Это тоже немонотонная функция с одним экстремумом. Расстояние, на котором достигается максимальное относительно сопла значение φ примерно такое же, как и в случае осесимметричной струи. Если принять для эмпирического граничного (по [21]) условия $\varphi_0=50$ В на расстоянии 2 м от сопла, то для максимального потенциала получается $\varphi_m=500$ В, что намного выше, чем в осесимметричном случае с таким же граничным условием. График размерного распределения φ , определяемого по (38), представлен на рис. 4. График построен по справочным и опытным из [21] исходным данным. Постоянство кинематической вязкости среды, постулируемое в расчетах в диапазоне температур от комнатных до плазменных, следует из соотношений Вальдена [32] о постоянстве произведений соответствующей динамической вязкости и подвижностей зарядов и аналогичных соотношений Ланжевена [18] для плотности среды и подвижностей, уже упомянутых выше.

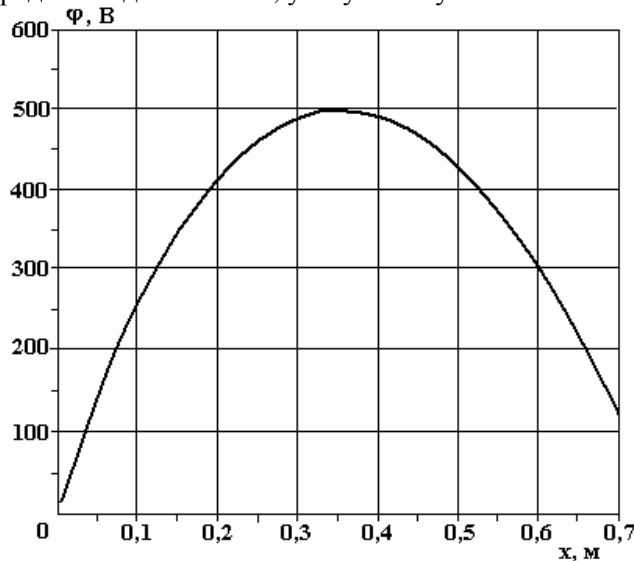


Рис. 4. График теоретического решения (38) для стационарного распределения потенциала электрического поля вдоль плоской плазменной струи

В отличие от плоских плазменных струй для предпробойных струй от тонкого лезвиеобразного электрода (рис. 1,б) формулы (37) можно применять только в случае малых отклонений от квазинейтральности среды. Покажем это аналогично описанному выше осесимметричному случаю. Импульс плоской струи:

$$P / L = \int_S f_q ds, \quad (39)$$

где S (рис. 1,б) – площадь сечения, нормального струе. В случае плоских предпробойных струй несобственный интеграл (39) сходится при условии

$$\begin{aligned} |q\bar{E}| &< \frac{F}{Lr^{2+\chi}}; \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2}; \end{aligned} \quad (40)$$

$$\chi > 0.$$

Как и в осесимметричном случае, условию (40) удовлетворяет квазинейтральное решение для q . Тогда для E в одномерном приближении получается

$$E \exp(\beta_0 E^{1/2}) = \frac{I}{2\pi\sigma_0 r L} \quad (41)$$

при положительном знаке тонкого высоковольтного электрода (рис. 1,б). В случае (41) из (30) и (38) получается для импульса предпробойной плоской струи

$$P = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 I}{\pi\sigma_0 \beta_0^2}. \quad (42)$$

Подстановка (42) в (37) приводит, как и в осесимметричном случае, к возрастающим зависимостям компонент скоростей струй от тонких высоковольтных электродов от измеряемого тока. При этом дополнительным ограничением предложенной теории предпробойных струй, например в осесимметричном случае, является малость максимального радиуса ($d \gg r_{\max}$) зоны микропробоев, наблюдаемых в окрестностях тонких высоковольтных электродов, по сравнению с межэлектродным расстоянием (рис. 1,а). Тогда для U получается оценка:

$$U \ll \frac{d}{Ze} \sqrt[3]{\frac{100\pi k_B^2 p_0 T_0^2}{21}}. \quad (43)$$

В формуле (43) p_0 – давление рассматриваемой среды при комнатных температурах. Именно это давление содержится в более общей формуле Седова [33], из которой и получается условие (43). Такая формула получается в [33] из решения задач о точечном взрыве для сред с уравнением состояния (13В). При применении таких решений для рассматриваемых вязких и теплопроводных сред должно удовлетворяться еще одно условие:

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 / \sigma_0 \ll \max(d^2 / \nu, d^2 / a). \quad (44)$$

В (44) коэффициент температуропроводности

$$a = \lambda_0 / c_V \rho_0,$$

причем теплопроводность предполагается не зависящей от T . Отметим, что в [35] энергия электрического пробоя считается равной QU , где

$$Q = \int_V q dV. \quad (45)$$

В (45) V – объем пространства. При написании настоящей статьи эта энергия вычислена как интеграл от объемной плотности электростатической энергии, что приводит к поправочному коэффициенту в (43).

В заключение статьи автор благодарит участников электрогидродинамической [16] и 26-й магнитогидродинамической [22] конференций за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Апфельбаум М.С.* О распределении электрических полей в некоторых типах стационарных слабоионизованных струй // *Электронная обработка материалов.* 2007. № 1. С. 31–46.
2. *Янтовский Е.И., Апфельбаум М.С.* О насосном действии тонкого высоковольтного электрода в слабопроводящей диэлектрической жидкости // *Журнал технической физики.* 1980. Т. 50. Вып. 7. С. 1511–1520.
3. *Plumley H.J.* Conduction of electricity by dielectric liquids at high field strength // *Physical review.* 1941. Vol. 50. № 2. P. 200–207.
4. *Петриченко Н.А.* Термические явления, сопровождающие электрический ветер в жидкостях // *Электронная обработка материалов.* 1973. № 6. С. 44–45.
5. *Любимов Г.А.* Об условии пробоя приэлектродного слоя в потоке ионизованного газа // *Журнал прикладной математики и технической физики.* 1973. № 3. С. 16–23.
6. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
7. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.

8. Гогосов В.В., Полянский В.А., Семёнова И.П., Якубенко А.А. Уравнения электрогидродинамики и коэффициенты переноса в сильном электрическом поле // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1969. № 2. С. 31–45.
9. Onsager L. Deviation from Ohm's law in weak electrolytes // Journal of chemical physics. Vol.2, № 9. P. 599–615.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М., 1954.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957.
12. Бояревич В.В., Фрейберг Я.Ж., Шилова Е.И., Щербинин Э.Е. Электровихревые течения. Рига, 1985.
13. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т.1. М., 1994.
14. Френкель Я.И. К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1938. Вып. 12. С. 1293–1301.
15. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Т.2. М., 1971.
16. Apfelbaum M.S. The prebreakdown electrohydrodynamic equations for liquid insulators // Proceedings of 7th international conference: "Modern problems of Electrophysics and Electrohydrodynamics of liquids", Saint-Petersburg, 2003, p.9–13.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975.
18. Лаутон Дж, Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. М., 1976.
19. Gibbings J.C., Mackey A.M. Charge convection in electrically stressed low-conductivity liquids. Part 3: Sharp electrodes // Journal of electrostatics. 1981. Vol. 11. P. 119–134.
20. Храпак А.Г., Фортвов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. М., 2004.
21. Усачёв В.К., Ставров Ю.П., Тамбовцев В.И. Электрокинетическое явление в струе ионизированных продуктов сгорания // Тезисы докладов научно-практического семинара по электрофизике горения. Караганда, 1985. С. 66–67.
22. Apfelbaum M.S. The space electric field distribution in thermoionization strong jets // Proceedings of fifteenth international conference on MHD energy conversion and sixth work-shop on magneto-plasma aerodynamics, Moscow, 2005. Vol. 1. P. 196–197.
23. Лойцянский Л.Г. Ламинарный пограничный слой. М., 1962.
24. Тиходеев Н.Н. Дифференциальное уравнение униполярной короны и его интегрирование в простейших случаях // Журнал технической физики. 1955. Т. XXV. Вып. 8. С. 1449–1457.
25. Жакин А.И. Об электроконвективных струях в жидких диэлектриках // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1984. № 6. С. 13–19.
26. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М., 2000.
27. Тиходеев Н.Н. Взаимосвязь вольт-амперных характеристик коронного разряда при постоянном напряжении для различных систем с проводами // Известия Российской академии наук. Энергетика, 2002. № 2. С. 85–95.
28. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М., 1978.
29. Апфельбаум М.С. Об одной методике расчета характеристик электрогидродинамических течений и насосов // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 39–42.
30. Бортников Ю.С, Рубашов И.Б. Электрогазодинамические эффекты и их применение // Магнитная гидродинамика, 1975. № 1. С. 23–34.
31. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
32. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. Л., 1972.
33. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике. М., 1977.
34. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., 1974.
35. Апфельбаум М.С. Задача о точечном электровзрыве слабопроводящих сред // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 31–42.

Поступила 31.10.08

Summary

The analytical method for calculation of the space electric distribution at the stationary weakly ionized jets is described. The electric wind and thermal ionization jets are considered. The calculations of the field distributions are compared with experiments. The results may be used for the electrification diagnostics at the electrohydrodynamic generators and pumps.

А.Г. Анисович^{*}, И.Н. Румянцева^{*}, В.Ф. Бевза^{**}, Е.И. Марукович^{**}, В.В. Ажаронок^{***},
С.В. Гончарик^{***}

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЧУГУНА СЧ-25 В МОДУЛИРОВАННОМ ПО АМПЛИТУДЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

** Государственное научное учреждение «Физико-технический институт НАН Беларуси»,
ул. Купревича, 10, 220141, г. Минск, Республика Беларусь, pppt-3@imaph.bas-net.by*

*** Государственное научное учреждение «Институт технологии металлов НАН Беларуси»,
ул. Бялыницкого –Бирули, 11, 212030, г. Могилев, Республика Беларусь*

**** Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Республика Беларусь*

Введение

Одним из методов получения чугуновых отливок является непрерывно-циклическое литье на морозивании (НЦЛН) [1]. В его основу положен принцип направленного затвердевания чугуна, при котором наружная поверхность отливки формируется рабочей полостью кристаллизатора, а внутренняя получается непосредственно из расплава и определяется только фронтом затвердевания. Благодаря этому методу формируют отливки серого чугуна для изготовления деталей цилиндропоршневых групп двигателей внутреннего сгорания, компрессоров и коробок гидромеханических передач автотракторной техники. Высокая эксплуатационная надежность и долговечность данных узлов и механизмов обусловлены достаточно жесткими требованиями к структуре и свойствам формируемых отливок: перлитная матрица (содержание феррита менее 5%), мелко пластинчатый графит (25–95 мкм), твердость ~100 HRB, прочность на разрыв ≥ 25 кг/мм², высокая износостойкость. Метод НЦЛН обеспечивает повышенные физико-механические и эксплуатационные свойства отливок; высокую производительность, экономичность и экологическую безопасность технологического процесса, относительно простой и быстрый переход с одного типоразмера отливок на другой, а также возможность управления режимом их вторичного охлаждения. Однако данному методу присущ ряд недостатков, заключающихся в наличии отбела на наружной поверхности и обратного отбела в приповерхностном слое внутри отливки, в присутствии в ее теле большого содержания феррита и точечного междендритного графита (графита переохлаждения), неравномерности в распределении дисперсности фазовых составляющих и металлической матрицы по поперечному сечению отливки. Применение для их устранения традиционных способов термической постобработки отливок требует дополнительных энергозатрат, ведущих к удорожанию производства. При этом задача обеспечения равномерности структуры методами термической обработки, как правило, решается неудовлетворительно [2].

Перспективными способами изменения структуры и свойств металлов и сплавов считаются импульсные нетермические энергетические воздействия [3], среди которых особое место занимает магнитно-импульсная обработка (МИО) [4–5]. Магнитные поля широко используются для модификации структуры и свойств различных материалов: водно-электролитных растворов [6], закристаллизованных расплавов, биологических объектов [7–8], полимерных тканей и волокон [9–11]. Простота технологии, а также высокая производительность применяемых устройств и установок позволили рекомендовать данный метод обработки для различных областей хозяйственной деятельности, но наиболее значительные результаты были получены в машиностроении. В частности, применение МИО позволило улучшить характеристики железоуглеродистых сплавов [12] и сплавов цветных металлов [13], уменьшить остаточные и усталостные напряжения в деталях и конструкциях, повысить стойкость режущего инструмента [14]. Следует отметить, что, несмотря на достаточно широкое практическое внедрение МИО, интерес к ней со стороны исследователей и представителей промышленности в настоящее время не ослабевает. Изучение воздействия магнитных полей на металлы и сплавы продолжается и считается одним из перспективных направлений в металловедении и физике твердого

тела. Однако при этом практически во всех работах используются сильные (с напряженностью $H \sim \text{кА/м}$) [15] и сверхсильные ($H \sim \text{МА/м}$) [16] магнитные поля, получение которых является не простой технической задачей [17]. Действие же на металлы и сплавы легко возбуждаемых слабых магнитных полей с напряженностью H порядка нескольких сотен А/м является мало изученным, хотя полученные рядом авторов результаты показывают перспективность такого воздействия. Так, например, в работе [18] исследовано влияние обработки в слабоинтенсивном магнитном поле на свойства стали 4Х5МФ1С. Изменения структуры и свойств бериллиевой бронзы БрБ2 под воздействием магнитного поля с напряженностью $H \sim 900 \text{ А/м}$ изучены в [19]. Особенности влияния слабого магнитного поля на структуру конденсированных сред рассмотрены авторами [20].

Полученные результаты позволяют предположить, что слабоинтенсивная МИО может быть эффективной и для перестройки структуры серого чугуна.

В настоящей работе исследованы возможности изменения структуры чугуна СЧ-25 путем воздействия на сформированные МНЦЛН образцы модулированного по амплитуде слабоинтенсивного высокочастотного магнитного поля.

Экспериментальная установка и методика исследований

Слабоинтенсивная высокочастотная магнитно-импульсная обработка (ВЧМИО) чугуна проводилась на экспериментальной установке, созданной на основе генератора переменного тока ВЧИ-62-5-ИГ-101. Установка позволяла возбуждать электромагнитное поле на промышленной частоте $f = 5,28 \text{ МГц}$, локализованное в водоохлаждаемом трехвитковом индукторе длиной $L = 90 \text{ мм}$ и внутренним диаметром $D = 80 \text{ мм}$, который подключен в качестве индуктивной нагрузки к выходу генератора ВЧИ-62-5-ИГ-101 (рис. 1). Образцы 1 помещались в диэлектрическую матрицу 2 и вносились в осевую зону индуктора 3 на удалении 40 мм от его верхнего среза.

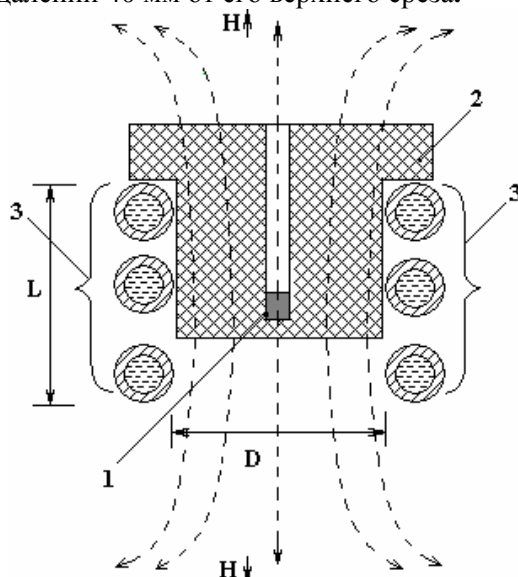


Рис. 1. Принципиальная схема обработки чугунных образцов в высокочастотном магнитном поле: 1 – образец; 2 – диэлектрическая матрица для фиксации положения образца; 3 – водоохлаждаемый индуктор

Среднеквадратичные величины напряженности магнитной H и электрической E составляющих электромагнитного поля на оси индуктора определялись измерителем напряженности высокочастотного поля ПЗ-15 с индикатором ЯБП-110 и составляли 590 А/м ($B \approx 1 \text{ мТл}$, с погрешностью $\sim 6\%$) и 12700 В/м (с погрешностью $\sim 4\%$) соответственно. Амплитудные значения $H^* = \sqrt{2} \overline{H}$ и $E^* = \sqrt{2} \overline{E}$ достигали 835 А/м ($B \approx 1,5 \text{ мТл}$) и 17960 В/м . Погрешность воспроизведения режима работы генератора не превышала $0,5\%$, вследствие чего суммарная погрешность определения величины напряженностей электромагнитного поля, действующего на образец, была не более 10% . Обработка проводилась в воздухе при атмосферном давлении по циклограмме, представленной на рис. 2. Каждый образец подвергался воздействию высокочастотного синусоидального магнитного поля, модулированного по амплитуде в пределах от 0 до 835 А/м . Период модуляции составлял $\Delta t \sim 3 \text{ с}$ и формировал единичный цикл обработки. Количество единичных циклов n изменялось от 1 до 8 . При этом нагрев образца не превышал $40\text{--}60^\circ\text{C}$, и тем самым была исключена возможность термического изменения его структуры.

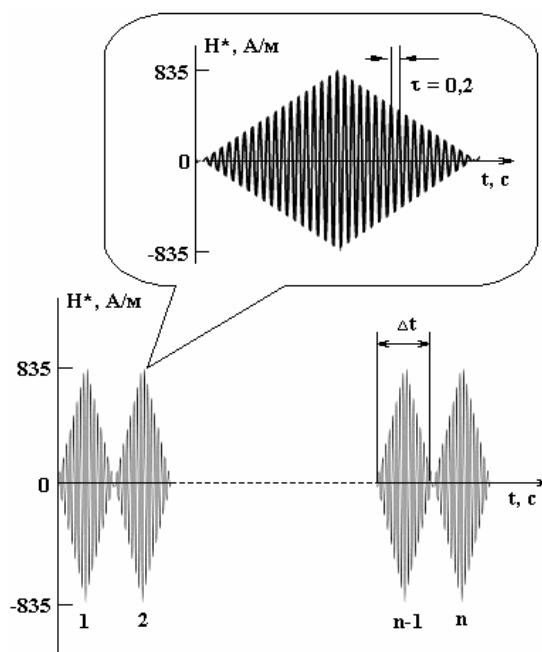


Рис. 2. Временная циклограмма обработки металлических образцов магнитной составляющей высокочастотного электромагнитного поля

Изменения в структуре чугуна после ВЧМИО исследовались методом прицельной металлографии с использованием металлографического комплекса МИКРО-200. Контролируемый участок шлифа помечался меткой (царапиной) на его поверхности. Химическое травление поверхности при изучении ее микроструктуры проводили 3% раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов был выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{Cu}_{K\alpha}$.

Результаты исследований и их обсуждение

В исходном состоянии структура чугуна характеризуется перлитной эвтектикой и графитом (рис. 3,а). На некоторых участках шлифа фиксируются отдельные включения свободного феррита и цементита (рис. 4, 5), а также точечный графит. Высокочастотная МИО чугуна приводит к изменению морфологии включений графита, главным образом к увеличению их толщины. Перлитная составляющая также претерпевает изменения, проявляющиеся в диспергировании перлита и повышении его однородности при наращивании количества циклов воздействия. Одной из особенностей ВЧМИО является возможность устранения с ее помощью механических повреждений поверхности (рис.3). Участок шлифа, содержащий царапину (метку), отмечен на рис. 3,а (исходное состояние) стрелкой. На рис.3,б,в представлены изображения метки, из которых прослеживается поэтапная трансформация структуры чугуна в зоне повреждения в зависимости от количества циклов ВЧМИО. Видно, что после двух циклов воздействия (рис. 3,б) резкость изображения метки еще отличается от резкости изображения окружающих ее частей шлифа, но после четырех циклов все участки шлифа уже находятся в одной плоскости и резкость их изображения практически одна и та же, то есть произошло “залечивание” механического дефекта поверхности.

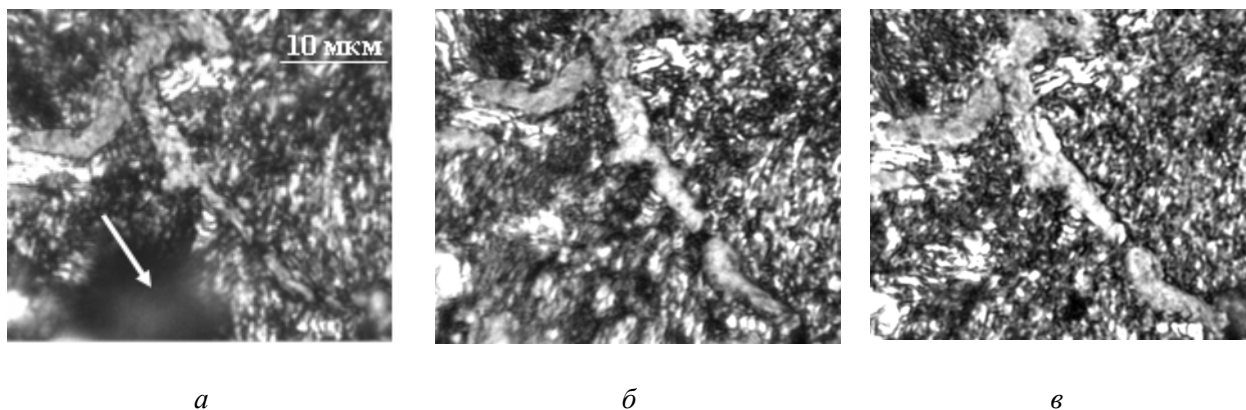
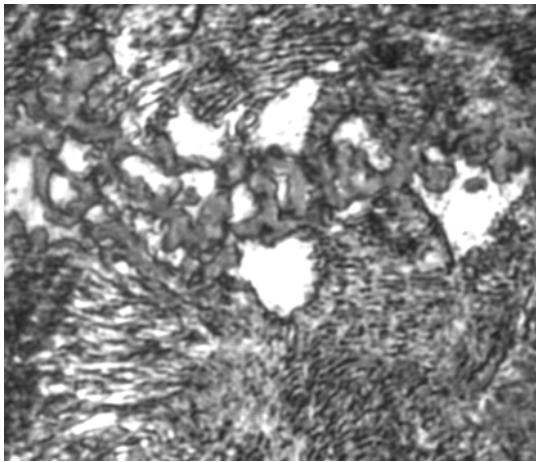
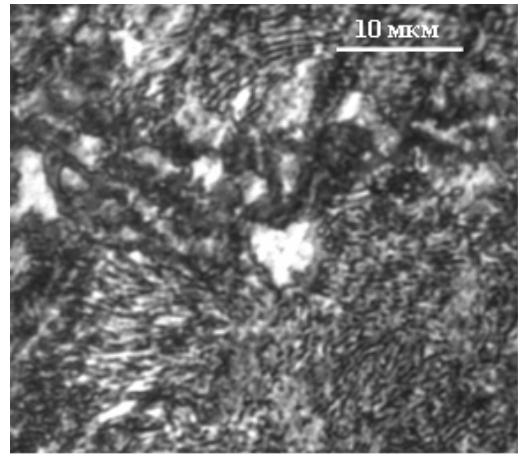


Рис. 3. Изменение структуры чугуна при ВЧМИО: исходное состояние (а); после двух (б) и четырех (в) циклов воздействия

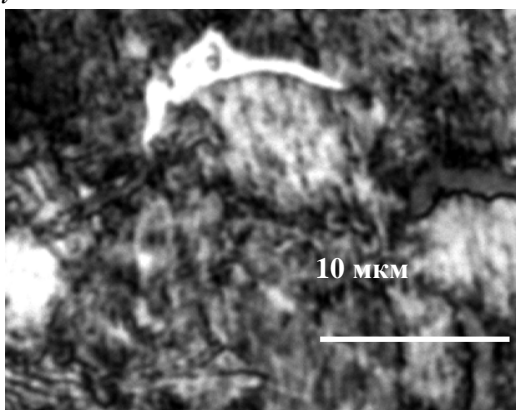


a

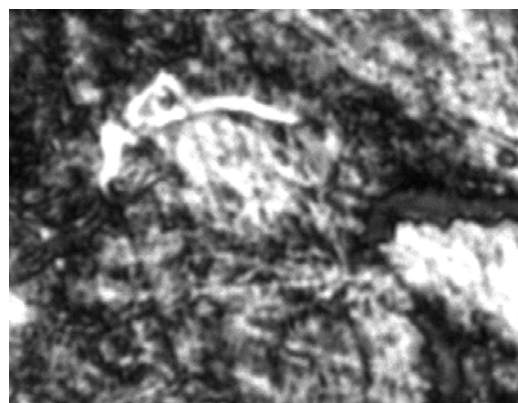


б

Рис. 4. Изменение ферритной составляющей при ВЧМИО после двух (а) и четырех (б) циклов воздействия



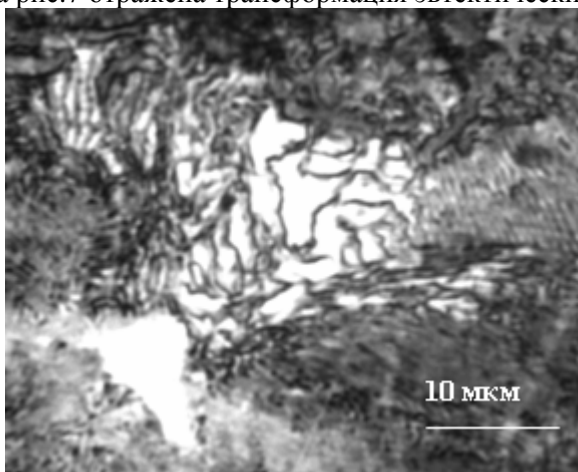
a



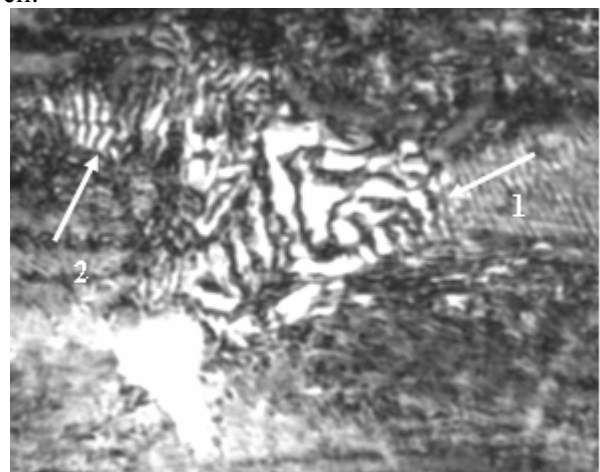
б

Рис. 5. Изменение морфологии включения цементита при ВЧМИО после двух (а) и четырех (б) циклов воздействия

Применяемая обработка способствует снижению количества феррита в структуре чугуна (рис. 4). С увеличением количества циклов воздействия феррито-графитный комплекс (рис. 4,а) трансформируется в перлит (рис. 4,б), при этом дисперсность перлитной матрицы повышается. Более детально изменения в эвтектике видны на рис. 6 и 7, где представлены изменения структуры крупного фрагмента эвтектоида и эвтектического зерна. В результате ВЧМИО наблюдаются утончение пластинок феррита и цементита, их дробление (рис. 6, стрелка 1), изменение длины (рис. 6, стрелка 2). На рис.7 отражена трансформация эвтектических зерен.

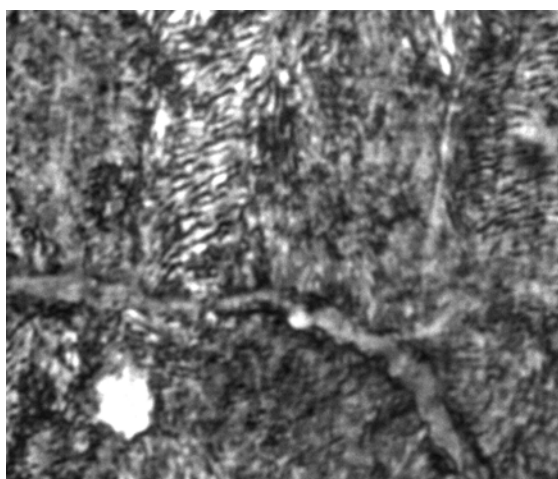


a

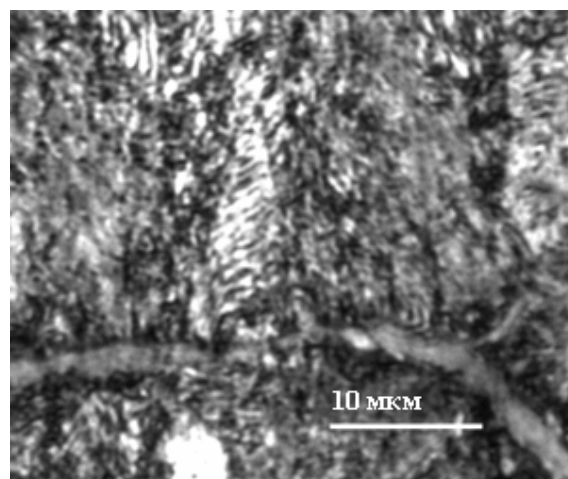


б

Рис. 6. Изменение крупного фрагмента эвтектики после ВЧМИО: а – исходное состояние; б – после четырех циклов воздействия



a



б

Рис. 7. Изменение морфологии эвтектического зерна после ВЧМИО: а – исходное состояние; б – после двух циклов воздействия

Характерной особенностью процесса ВЧМИО является изменение неферромагнитных фаз чугуна. Включения свободного цементита изменяют форму, наблюдаются уменьшение их толщины, разделение включений на части (см. рис. 5).

Включения же графита укрупняются с одновременным преобразованием их внутренней структуры (рис. 8).

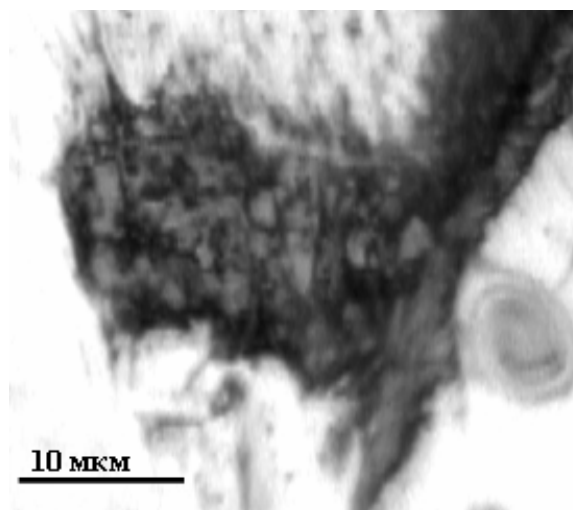
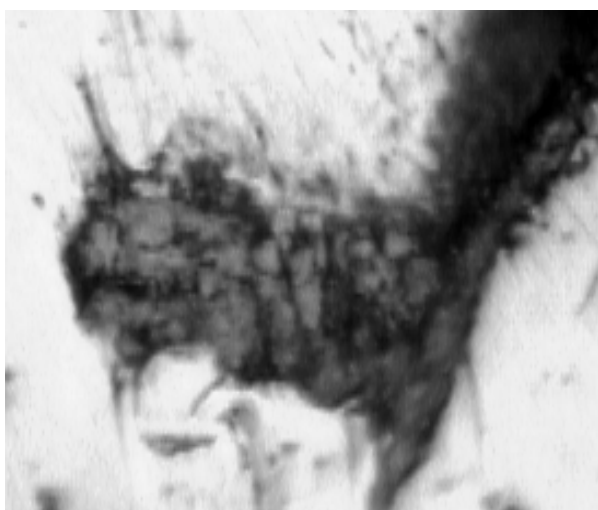


Рис. 8. Изменение структуры графита при ВЧМИО после шести (а) и восьми (б) циклов воздействия

Анализ рентгенограмм образцов показал, что ВЧМИО, не изменяя фазовый состав чугуна, приводит к изменению соотношения между интенсивностями интерференционных линий фаз: феррита, графита и цементита. Как видно из табл. 1, соотношение интенсивностей интерференционных линий в исходном литом состоянии не совпадает с табличными данными [21], в то время как после магнитно-импульсного воздействия соотношение интенсивностей практически совпадает с расчетными значениями [21]. Эффект связан, по-видимому, со стабилизацией ферритной фазы и снижением уровня внутренних напряжений. Происходящее при этом снижение абсолютной интенсивности линии феррита может быть объяснено снижением количества свободного феррита в структуре чугуна. Изменение относительных интенсивностей линий феррита может быть также связано с наличием текстуры. Обычно при литье в железе и его сплавах развивается текстура $\langle 100 \rangle$ [22]. Вместе с тем известно, что при непрерывном и трубном литье может возникать второй вид ориентированных кристаллов литья. Этим может объясняться развитие текстуры $\langle 110 \rangle$ исходного состояния при непрерывном литье. Изменение соотношения интенсивностей интерференционных линий может быть также связано с устранением текстуры литья при ВЧМИО.

Таблица 1. Изменение интенсивностей интерференционных линий феррита для исходного чугунного образца и после его ВЧМИО

HKL	2θ, град	d, Å	Интенсивность		
			Для исходного образца, мм (%)	Для того же образца после ВЧМИО, мм (%)	Расчетные значения, %
(110)	44,833	2,024	1480 (100)	593 (100)	100
(200)	65,083	1,434	103 (7)	90 (17)	19
(211)	82,500	1,170	204 (14)	171 (33)	30
(220)	99,083	1,014	45 (3)	40 (7)	9
(310)	116,500	0,907	39 (2,5)	58 (12)	12

Что касается углерода и цементита, то наблюдаются (табл. 2) повышение интенсивностей их интерференционных линий с малой суммой квадратов индексов относительно интерференционной линии (110) феррита и снижение интенсивностей или же исчезновение линий с большой суммой квадратов индексов. Возможно, это связано с повышением при ВЧМИО уровня микронапряжений в данных фазах за счет изменения их морфологии и структуры (рис. 6).

Таблица 2. Изменение интенсивностей линий углерода и цементита после ВЧМИО

Интенсивность, %					
Углерод			Цементит		
HKL	Для исходного образца	Для того же образца после ВЧМИО	HKL	Для исходного образца	Для того же образца после ВЧМИО
002	0,7	6,8	112	0,4	1,91
100	0,6	2,5	121	0,6	-
004	-	1,09	210	0,9	4,6
112	0,36	-	113	0,14	-
			122	0,4	1,6
			025	0,7	-
			136	1,07	-

Установленные изменения структуры чугуна могут вызывать изменение его прочности. С целью выяснения такой возможности ВЧМИО были подвергнуты автомобильные детали (рис. 9) из чугуна СЧ-25: кольца уплотнительные для трансмиссии 1, 3 и кольцо поршневое для пневмокомпрессора 2. Обработка колец проводилась по временной циклограмме (см. рис. 2). Число единичных циклов n для разных экземпляров каждого образца было равно 2, 4 и 8. Изменение прочности деталей в результате применения ВЧМИО оценивалось путем измерения их твердости с использованием твердомера по методу Супер-Роквелла с последующим переводом полученных значений HRA в их значения по шкале Бринеля HB. Результаты измерений приведены в табл. 3, из которой видно, что ВЧМИО увеличивает твердость чугуна. В частности, после ВЧМИО твердость поршневого кольца пневмокомпрессора возросла от 177 до 208 ед. HB.

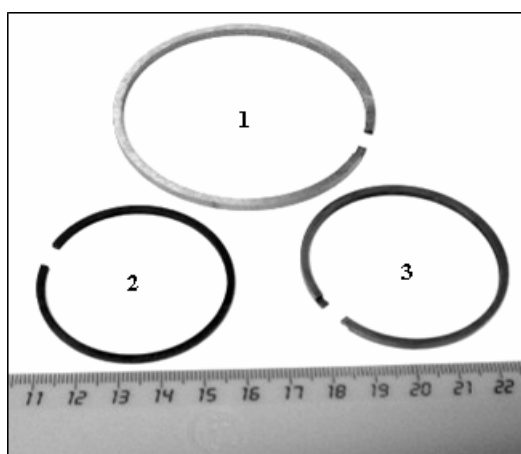


Рис. 9. Автомобильные детали из чугуна

Таблица 3. Изменение твердости деталей из чугуна после ВЧМИО

№ образца	Наименование	Количество циклов n	HRA	HB
1	Кольцо уплотнительное для трансмиссии ($D = 70\text{мм}$)	0	58	197
		2	58	197
		4	58,3	201,6
		8	58	197
2	Кольцо поршневое пневмокомпрессора ($D = 47\text{мм}$)	0	55,6	177,6
		2	59,7	208
		4	57,3	190,6
		8	58,3	201,6
3	Кольцо уплотнительное для трансмиссии ($D = 50\text{мм}$)	0	55	170
		2	55,7	175,6
		4	53	171,3
		8	56	179

Следует отметить, что в настоящее время наибольшее количество работ посвящено изучению влияния магнитного поля на изменения структуры металлов и сплавов одновременно с их термической обработкой [15–16, 23–25]. Достаточно надежно установлено, что при магнитно-импульсном воздействии на металлы и сплавы происходит изменение плотности дислокаций и дисперсности структуры, осуществляются интенсификация диффузионных процессов и повышение концентрации точечных дефектов, наблюдаются изменения структуры и физико-механических характеристик в зависимости от количества циклов воздействия, формируются неоднородные напряженные состояния. Однако четкого и согласованного представления о механизмах взаимодействия магнитного поля с металлами и сплавами пока нет. Это связано как с синергетикой иницируемых полем физико-химических процессов в обрабатываемом образце, так и с трудностью их диагностирования и интерпретации полученных результатов.

Вместе с тем установленные особенности магнитно-импульсного воздействия, а также приведенные в [3] результаты анализа различных методов высокоэнергетической обработки материалов позволяют сделать предположение о схожести структурных эффектов, вызываемых магнитно-импульсными и другими видами кратковременных воздействий.

Исходя из этого можно считать, что формирование структуры металлов и сплавов при МИО определяется процессами, подобными по своему структурному эффекту деформации или нагреву. С одной стороны, укрупнение включений графита – характерная особенность теплового воздействия. Изменение соотношения интенсивности линий на рентгенограмме сплава – процесс релаксационный, результатом которого является формирование равновесной структуры. С другой стороны, явление диспергирования эвтектики при МИО не определяется процессами, подобными отжигу (то есть приводящими к укрупнению структуры). В условиях МИО, когда непосредственные нагрев и пластическая деформация отсутствуют, изменение эвтектической составляющей может иметь место вследствие полной трансформации эвтектического зерна, включая его переориентацию и формирование высокоугловых границ.

Известно, что метод МИО основан на локальном поглощении энергии W_0 магнитного поля структурными неоднородностями материала и переводе его из одного неравновесного состояния в другое, отличающееся более высокой устойчивостью. При этом выделяют два основных канала диссипации W_0 : намагничивание материала и потери W_0 на локальный нагрев вследствие возникновения в его теле вихревых микротоков. В процессе намагничивания в структуре материала под действием момента магнитных сил $K = \mu H$ происходят смещение границ доменов, у которых намагниченность μ ориентирована близко к направлению поля H , приводящего к росту их объемов за счет изменения объема соседних доменов, а также изменение направления самопроизвольной намагниченности отдельных доменов и кристаллитов путем поворота вектора намагниченности μ [14]. В импульсно-периодическом магнитном поле, по мере роста величины его напряженности H , намагничивание структурных элементов в обрабатываемом материале происходит до индукции насыщения, а затем, при уменьшении значений H , спадает до остаточной индукции. В результате за счет разницы величин индукции насыщения и остаточной индукции возникает магнострикционный эффект.

В чугуне из-за различия в магнитных свойствах присутствующих в нем феррита [26], цемента [27] и графита [28] величина магнострикции различных фаз существенно разная, вследствие че-

го в процессе ВЧМИО в чугунах может формироваться неоднородное напряженное состояние. При этом величина микродеформации в максимуме может составлять от единиц до десятков МПа [3]. Магнитоупругая деформация может играть роль деформационного фактора аналогично термическим деформациям при термоциклировании [3], под действием которого накапливаются дефекты кристаллического строения. Условия пластической деформации при импульсных воздействиях на материалы существенно отличаются от условий статического деформирования в силу кратковременности и периодичности силового воздействия и разнообразия механизмов релаксации внутренних напряжений. Релаксационные процессы в свою очередь оказывают существенное влияние на подвижность атомов и массоперенос в материале.

Соответствующей мощности импульсные воздействия (термические, магнитные, ультразвуковые, лазерные) инициируют аномальный массоперенос в металлах и сплавах. Повышение коэффициента диффузии при импульсных воздействиях может составлять несколько порядков. Интенсивные диффузионные процессы играют роль аналога теплового воздействия.

Структурообразование в металлах необходимо рассматривать как результат деформационного эффекта при импульсном нагружении и релаксационного эффекта при действии и снятии нагрузки. При импульсных воздействиях деформационные процессы и релаксация напряжений повторяются периодически [3]. Основным механизмом релаксации, реализующимся при импульсных воздействиях, можно считать диффузионно-сдвиговую. Основным релаксационным процессом является фрагментация [3], главная особенность которой – формирование высокоугловых границ деформационного типа с повышенной плотностью зернограницных дислокаций.

“Залечивание” дефектов поверхности – непосредственное проявление релаксационных процессов. Возможность “залечивания” дефектов в металлах в импульсных магнитных полях отмечена в работах [29–30]. По аналогии с процессом массопереноса в условиях импульсного механического нагружения авторы [29–30] предполагают, что в условиях воздействия магнитно-импульсного поля преобладающий вклад в перенос вещества вносят межузельные атомы, движение которых обуславливает резкое увеличение диффузии атомов в металлах в импульсном магнитном поле. Однако сведения о влиянии переменных и импульсных магнитных полей на диффузионные и диффузионно-контролируемые процессы в твердых телах крайне ограничены. Прямые исследования влияния переменного магнитного поля на гетеродиффузию в металлах и сплавах приведены в [31].

Классический механизм “залечивания” дефектов связан с формированием и движением высокоугловых границ в процессе рекристаллизации. Этот механизм был предложен в [32] для описания изменения пористости в процессе спекания. В процессе движения граница приближается к отдельным порам, благодаря чему они оказываются вблизи стока вакансий. Двигающаяся граница “сметает” поры на своем пути. Реализация такого механизма требует длительного отжига при повышенной температуре.

Эффект “залечивания” пор при термическом импульсном воздействии был объяснен на основе диффузионно-дислокационного механизма, характерного для высоких значений напряжений и температур в условиях всестороннего сжатия [33]. Дополнительным фактором (кроме деформационного фактора за счет непрерывного изменения температуры), обеспечивающим появление компоненты всестороннего сжатия, служит поверхностное давление на границе матрица-пора, зависящее от поверхностного натяжения и кривизны поверхности раздела. Диффузионно-дислокационный механизм “залечивания” пор учитывает участие дислокаций в процессе массопереноса. Основная роль отводится дислокационным петлям, генерируемым порами при напряжениях, близких к теоретической прочности матрицы. Оценка давления, обеспечивающего “залечивание” поры [33], дает величину порядка 10 ГПа. Для условий импульсных воздействий это давление может снижаться, так как дислокационные петли возникают вследствие “схлопывания” вакансионных дисков и призматических дислокационных петель [27]. Основным механизмом “залечивания” пор при термоциклической обработке, наряду с диффузионно-дислокационным, является вакансионный. Его действие определяется изменением плотности дислокаций на поверхности поры вследствие развития процессов деформационного упрочнения и разупрочнения. При этом напряжения вокруг поры частично релаксируют.

Заключение

В результате выполненных исследований установлено, что структурными эффектами применяемого высокочастотного магнитно-импульсного воздействия на чугун СЧ-25 являются “залечивание” дефектов поверхности, диспергирование перлита, снижение количества феррита в структуре вследствие трансформации феррито-графитного комплекса в перлит, укрупнение и изменение внутренней структуры включений графита, изменение морфологии цементита.

Наблюдаемые структурные изменения обуславливают повышение твердости автомобильных деталей из чугуна СЧ-25.

Детальный анализ механизмов изменения структуры металлов под воздействием импульсно-периодического магнитного поля требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, в том числе и в смежных металлостроительных областях.

Работа выполнена при совместной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь и Могилевского исполнительного комитета в рамках проекта № Мг-01 Программы развития Могилевской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Марукович Е.И., Бевза В.Ф., Груша В.П.* Реализация концепции пристеночной кристаллизации для получения высококачественных полых цилиндрических заготовок из чугуна // Сб. научных тр. «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин». Новополоцк. 2007. Т. 1. С. 33–35.
2. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
3. *Анисович А.Г.* Закономерности процессов структурообразования и термодинамический аспект организации структуры металлов при нестационарных энергетических воздействиях. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. Минск, 2005.
4. *Мартин Дж., Доэрти Р.* Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат, 1978. С. 247–252.
5. *Анисович А.Г.* Импульсные методы обработки металлов Тендер. 2006. № 56. С. 14–16.
6. *Кокшаров С. А., Константинов О. И., Мельников Б.Н., Морыганов А. П.* Влияние магнитного поля на состояние растворов активных красителей // Журн. прикл. химии. 1990. Т.63. № 3. С. 565–571.
7. *Бинги В.Н., Савин А.В.* Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 3. С. 265–300.
8. *Городецкая Е.А., Спиридович Е.В., Коревко И.А., Ажаронок В.В., Филатова И.И., Некрашевич Я.И.* Влияние плазменно-радиоволновой обработки на посевные качества семян // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2007. Т.51. №6. С. 256–262.
9. *Ажаронок В.В., Филатова И.И., Воцула И.В., Дзугунович В.А., Царюк О.В., Горжанова Т.Н.* Изменение оптических свойств бумаги под влиянием магнитной составляющей высокочастотного электромагнитного поля // ЖПС. 2007. Т. 74. № 4. С. 421–426.
10. *Персидская А. Ю., Кузеев И. Р., Антипин В. А.* О влиянии импульсного магнитного поля на механические свойства полимерных волокон // Хим. физика. 2002. Т.21. № 2. С. 90–98.
11. *Гуль В. Е., Ханчич О. А., Савченко Н. А.* Воздействие однородного магнитного поля на термотропный жидкокристаллический сополимер оксibenзойной кислоты и этилентерефталата // Механика композиционных материалов и конструкций. 1995. Т.1. № 2. С. 124–128.
12. *Счастливец В. М., Ромашев Л. Н., Яковлева И. Л., Садовский В. Д.* Электронно-микроскопическое исследование структуры кристаллов мартенсита, зародившихся под действием импульсного магнитного поля // Физика металлов и металлостроение. 1981. Т. 51. № 4. С. 773–782.
13. *Здор Г.Н., Анисович А.Г., Яскович А.Г.* Применение импульсного магнитного поля для повышения механических свойств сплавов цветных металлов // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2004. №5. С. 65–70.
14. *Малыгин Б.В.* Магнитное упрочнение инструмента и деталей машин. М.: Машиностроение, 1989. 112 с.
15. *Агапова Е.В., Гундырев В.М., Сидоров Е.В.* О структурных изменениях в сплаве ЮНДК35Т5АА при термомагнитной обработке // Физика металлов и металлостроение. 2006. Т.102. № 2. С.178–183.
16. *Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Счастливец В.М.* Особенности влияния импульсного и постоянного магнитных полей на мартенситное превращение в сплавах с изотермической кинетикой // Физика металлов и металлостроение. 2005. Т. 99. № 1. С. 31–37.
17. *Монтгомери Д.Б.* Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов. М.: Мир, 1971. 354 с.
18. *Гвоздев А.Г., Бородин И.П., Гвоздева Л.И., Сушкова Т.В., Пахомов А.А.* Исследование влияния обработки в импульсном магнитном поле на свойства стали 4Х5МФ1С // Материалы V Международной

научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», 12-14 марта 2008 г., Оренбург, Россия. Т. 1. С. 370–373.

19. Здор Г.Н., Анисович А.Г., Шиманович В.Д., Ажаронок В.В., Дресвин С.В. Трансформация структуры и свойств бериллиевой бронзы под воздействием высокочастотного магнитного поля // Известия РАН, Металлы. 2003. № 4. С.100–105.

20. Масловский В.М. О механизме влияния слабого магнитного поля на структуру конденсированных сред // Материалы IV Международного научно-технического семинара по нетрадиционным технологиям—Ботевград, 1989. София-Горький, 1989. С. 5–14.

21. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. Приложение. 105 с.

22. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М.: Металлургия, 1969. 655с.

23. Фокина Е.А., Калетина Ю.В., Счастливец В.М. Особенности мартенситного превращения деформированного аустенита в сплаве 50Н26 при охлаждении и магнитной обработке // Физика металлов и металловедение. 2006. Т.101. № 4. С. 381–391.

24. Пустовойт В.Н., Сорочкина О.Ю. Влияние внешнего магнитного поля в температурном интервале сверхпластичности мартенситного превращения // Бернштейновские чтения «Термомеханическая обработка металлических материалов», 26–27 октября 2004, Москва. С.32.

25. Клевцова Н.А., Клевцов Г.В., Фесенюк М.В. Воздействие магнитного поля и низкой температуры на мартенситные превращения в сплаве Fe-Cr-Mn-V // Материалы V Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций», 12–14 марта 2008 г., Оренбург, Россия, Т. 1. С.16–20.

26. Прохорова А.М. Физический энциклопедический словарь. Под. ред. Советская энциклопедия, М.: 1983. С. 384–386.

27. Драккин Б.М., Кимстач Г.М. Магнитные свойства цементита в железоуглеродистых сталях // Физика металлов и металловедение. 1995. Т. 80. № 2. С. 163–166.

28. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 4. С. 641–664.

29. Ларииков Л.Н. Залечивание дефектов в металлах. Киев. Наукова думка, 1980. 280 с.

30. Ларииков Л.Н., Фальченко В.М., Герцирикен. О механизме влияния импульсного магнитного поля на подвижность атомов в железе и алюминии // Доклады АН СССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 312–314.

31. Веражковская М.А., Петров С.С., Покоев А.В. Гетеродиффузия Al в α -Fe в импульсном магнитном поле // Письма в ЖТФ. 2007. Т.33. Вып. 22. С. 43–47.

32. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в кристаллах. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. 252 с.

33. Тофпенец Р.Л., Соколов Ю.В., Залужный Г.И., Попок Д.А. Механизм и кинетика залечивания пор при ТЦО напыленных покрытий // Весці НАН Беларусі. Сер.Фіз.-тэхн.наук. 1999. № 2. С. 10–13.

Поступила 06.11.08

Summary

The investigation has been made of the effect exerted by high-frequency magnetic field on changing the structure and properties of the gray iron (C -3,16; Si -1,46; Mn-0,9; Cr -0,1; Ni- 0,18; Cu -0,5) produced using the method of continuous cyclic freeze crystallization casting. It is established that structure changes resulting from iron exposure by high-frequency magnetic-pulse field include “healing” of surface defects, perlite dispersion, decrease of ferrite amount in structure due to transformation of ferrite-graphite complex into perlite, coarsening and changing of internal graphite inclusion structures as well as changing the cementite morphology. The observed structure changes determine the hardness decrease of automobile parts of piston-cylinder unit.

КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md

**Государственный аграрный университет Молдовы,

ул. Мирчеица, 44, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова

Процессы конденсации в присутствии неконденсирующихся газов часто встречаются в энергетике, химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности, в холодильной и криогенной технике, в системах кондиционирования воздуха. Рост энергетических мощностей сопряжен с увеличением массы и габаритов теплообменников, на производство которых расходуется большое количество легированных и цветных металлов. Отсюда следует, что уменьшение массы и габаритов теплообменных аппаратов остается весьма актуальной задачей. Наиболее перспективный путь решения этой проблемы – интенсификация теплообменных процессов. К настоящему времени исследованы и предложены разнообразные методы интенсификации конденсации, в частности использование ребер в качестве турбулизаторов пленки конденсата, несмачиваемые покрытия, жидкие стимуляторы для создания капельной конденсации, закрутка потока, вращение поверхности теплообмена. Весьма перспективным методом интенсификации конденсации является использование электрических полей. Конденсация в вертикальных трубах теоретически и экспериментально изучалась в работах Chato [1]. Chen и др. [2] анализировали пленочную конденсацию в вертикальной трубе и получили расчетную зависимость для среднего числа Нуссельта. В работах Webb [3], Cavallini и др. [4], Muir [5], Yang и Webb [6] рассматривалась интенсификация конденсации хладагентов – R-134a и R-22 с помощью микрооребрения (при изменении высоты ребер от 0,1 до 0,25 мм).

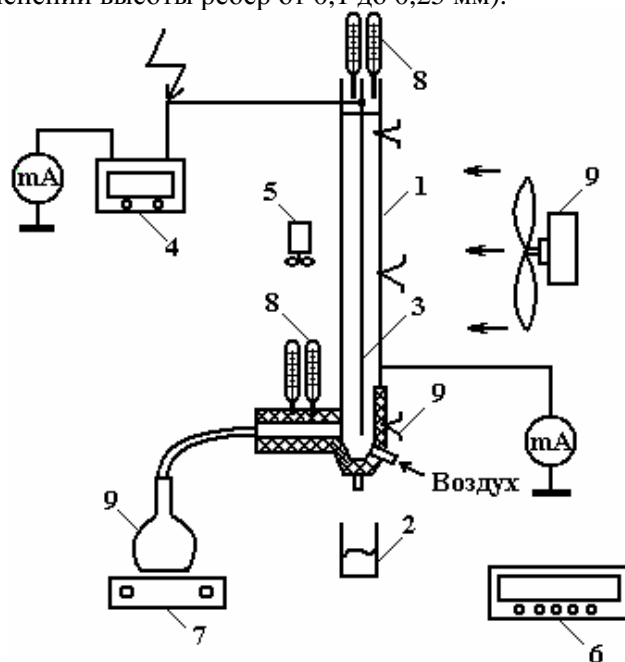


Рис. 1. Схема участка конденсации паровоздушной смеси. 1- труба-конденсатор пара; 2 – сборник конденсата; 3 – высоковольтный электрод; 4 – высоковольтный источник; 5 – анемометр; 6 – блок измерения температур; 7 – парогенератор; 8 – термометры; 9 – вентилятор

Gerstman и Choi [7] показали возможность интенсификации конденсации на вертикальной пластине путем воздействия на толщину пленки электрическим полем. Velkoff и Miller [8] исследовали конденсацию паров R-113 на вертикальной медной пластине при различных напряженностях поля и

геометриях электродов. Экспериментальными исследованиями, проведенными Seth и Lee [9], показана возможность интенсификации конденсации пара из парогазовой среды в электрическом поле. В дальнейшем результаты детальных исследований по конденсации паров диэлектрических жидкостей из парогазовой смеси получены и другими авторами [10–14]. Однако данных о влиянии электрического поля на конденсацию проводящих жидкостей, включая воду, практически нет. Актуальность подобных исследований продиктована необходимостью раскрытия специфики взаимодействия двухфазных проводящих систем с электрическими полями и с возможностью использовать сконденсированную жидкость в электрогидродинамических (ЭГД) генераторах [15].

В первой части предпринятых исследований [16] была показана возможность использования атмосферной влаги в ЭГД-генераторе и изучена конденсация парогазовой смеси в отсутствие электрического поля. Цель настоящей работы – экспериментальное изучение влияния электрического поля на конденсацию водяного пара из парогазовой смеси.

Исследование процесса конденсации проводилось на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. Рабочая жидкость нагревалась до кипения в емкости 9. Образовавшийся пар поступал в нижнюю часть вертикальной трубы длиной 80 см и диаметром 28 мм, где смешивался с воздухом и конденсировался на внутренней поверхности трубы. Образовавшийся конденсат стекал вниз и попадал в мерный сосуд. Снаружи труба обдувалась потоком воздуха, скорость которого могла регулироваться. Внутри трубы соосно установлен медный, в лаковой изоляции, проволоочный электрод диаметром 3 мм с насечками. На внутренний электрод подавалось постоянное напряжение от высоковольтного источника типа АИИ-70, а труба, служащая вторым электродом, заземлялась через миллиамперметр. Расход пара измерялся по массе испарившейся воды и продолжительности проведения эксперимента, температура поверхности трубы – с помощью термопар, установленных в начале, середине и конце трубы. Влажность и температура пара на выходе из трубы определялись с помощью психрометра, расход воздуха, подаваемого в конденсатор, измерялся с ротаметром.

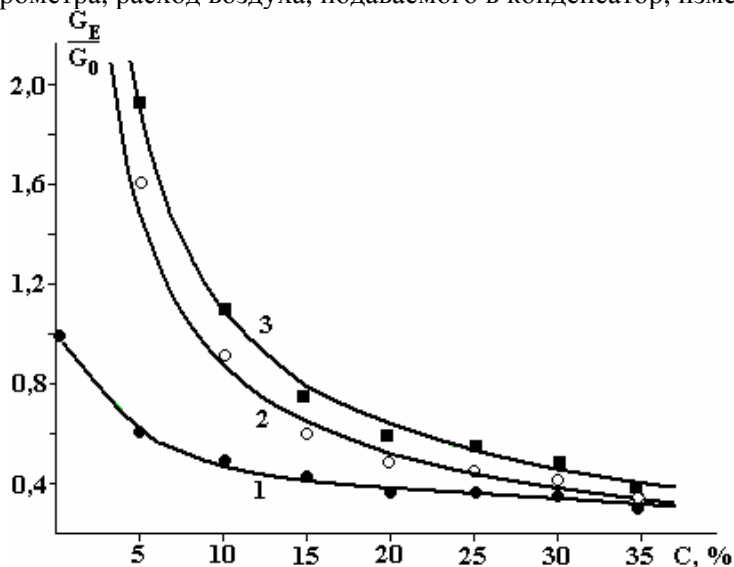


Рис. 2. Зависимость относительного количества конденсата от концентрации воздуха при различных силах тока, мА: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2 $V_{возд} = 3,5$ м/с

Скорость воздуха, обдувающего внешнюю поверхность трубы, измерялась с помощью анемометра. Эксперименты проводились при изменении параметров процесса в следующих диапазонах: концентрация неконденсирующихся газов 0–35%, скорость обдува 0–3,5 м/с, напряжение до 15 кВ. Выбор диапазона изменения скорости обдува поверхности трубы предопределен типичным диапазоном скоростей ветра в условиях Молдовы. Величина максимального напряжения ограничивалась пробоем межэлектродного промежутка.

На рис. 2 представлены зависимости относительного количества получаемого конденсата от концентрации воздуха при различных силах тока коронного разряда. Максимальная степень интенсификации составляет 1,9. Полученные результаты свидетельствуют о монотонном снижении степени интенсификации с ростом концентрации газа как при наличии электрического поля, так и в его отсутствие. Характер кривых можно объяснить тем, что диффузионное термическое сопротивление играет главную роль даже при очень малых концентрациях неконденсирующегося газа.

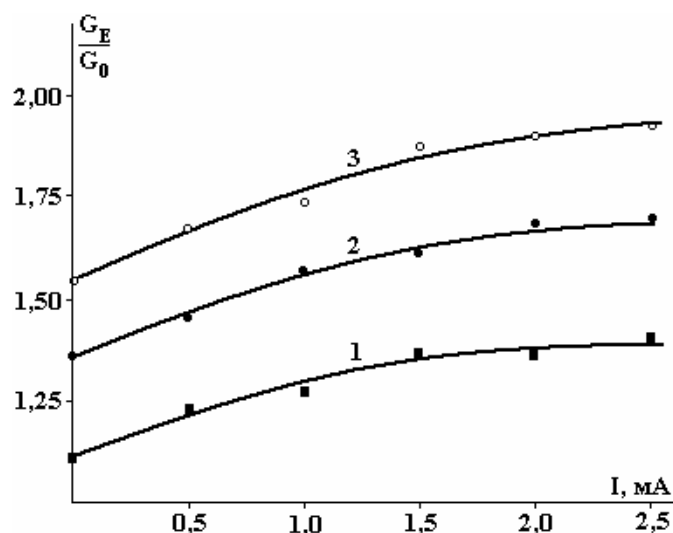


Рис. 3. Зависимость относительного количества конденсата от силы тока при различных скоростях обдува, $c = 5\%$: 1 – 1,3 м/с; 2 – 2,0 м/с; 3 – 3,5 м/с

Зависимости относительного количества конденсата от силы тока при различных скоростях воздуха, обдувающего трубу, представлены на рис. 3. С увеличением силы тока, вплоть до пробоя межэлектродного промежутка, наблюдалось увеличение количества получаемого конденсата. Коронный разряд, возникающий при определенной разности потенциалов, вызывает интенсивное диспергирование пленки конденсата и ее утончение. Кроме того, происходит интенсивное перемешивание парогазовой смеси, что способствует уменьшению диффузионного сопротивления. Повышение скорости обдува трубы вызывает турбулизацию обтекающего потока воздуха, что также способствует интенсификации процесса.

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность существенной интенсификации процесса конденсации в электрическом поле за счет турбулизации пленки конденсата и уменьшения диффузионного сопротивления переносу пара. При концентрации неконденсирующегося газа 5% получено почти двукратное увеличение количества конденсата. Результаты могут быть использованы при проектировании ЭГД-генераторов и создании компактных конденсаторов пара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chato J. C. Laminar Condensation inside Horizontal and Inclined Tubes, Ph.D. dissertation, Department of Mechanical Engineering, MIT, Cambridge, MA. 1960.
2. Chen S. L., Gerner F. M., Tien C. L. General Film Condensation Correlations, Exp. Heat Transfer, 1, 1987. P. 93–107.
3. Webb R.L. Principles of Enhanced Heat Transfer, Wiley-Interscience, New York. 1994.
4. Cavallini A., Censi G., Del Co D., Doretti L., Longo G. A., Rossetto L. In-Tube Condensation of Halogenated Refrigerants, ASHRAE Trans., 2002, 108(1). P. 146–161.
5. Muir E.B. (1989). Commercial Refrigerants and CFCs, in CFCs: Today's Options—Tomorrow's Solutions, Proc. ASHRAE's 1989 CFC Technology Conference. P. 81–86.
6. Yang C.Y., Webb R.L. A Predictive Model for Condensation in Small Hydraulic Diameter Tubes Having Axial Micro-fins, J. Heat Transfer, 1997. 119. P. 776–782.
7. Gerstman J., Choi H.Y. Electrohydrodynamics effects in condensation, Report 62–3, Department of Mechanical Engineering, Tufts University, 1962.
8. Velkoff H.R., Miller J.H. Condensation of vapor on a vertical plate with a transverse electrostatic field, Journal of Heat Transfer ASME, 1965. P. 197–201.
9. Seth A.K., Lee L. The effect of an electric field in the presence of noncondensable gas on film condensation heat transfer. J. Heat Transfer Trans ASME 1970; 9(1). P. 616–62.
10. Савин И.К., Болога М.К., Дидковский А.Б. Влияние электрического поля на теплоотдачу при пленочной конденсации пара в присутствии неконденсирующегося газа // Электронная обработка материалов. 1981. № 2. С. 41–44.
11. Савин И.К., Дидковский А.Б., Болога М.К. Интенсификация теплообмена при пленочной конденсации пара из парогазовой смеси под воздействием электрического поля // Электронная обработка материалов. 1983. № 2. С. 59–63.

12. Савин И.К., Дидковский А.Б., Болога М.К. Особенности теплообмена при конденсации пара из парогазовой смеси в диапазоне малых температурных перепадов в условиях ЭГД воздействия // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 52–56.
13. Experimental study of electrohydrodynamically augmented condensation heat transfer Wawzyniak M., Motte E. Seyed-Yagoobi J. Industry Applications Society Annual Meeting, 1994., Conference Record of the 1994 IEEE, 2-6 Oct 1994. Vol.3. P.1653–1660.
14. Sadek H., Robinson A.J., Cotton J.S., Ching C.Y., Shoukri M. Electrohydrodynamic enhancement of in-tube convective condensation heat transfer. International Journal of Heat and Mass Transfer, v.49, Issues 9-10, May 2006. P. 1647–1657.
15. Cojuhari I., Bologa M. Instalatie eoliana electrodinamica. Brevet de inventie/ Md–2199, (13) B1, 2003.
16. Гросу Ф.П., Болога М.К., Поликарпов А.А., Моторин О.В. О моделировании процессов влагооборота и распределения электрических зарядов в атмосфере // Электронная обработка материалов. 2007. № 3. С. 29–35.

Поступила 18.12.08

Summary

Condensation of vapor–gas mixture under the influence of direct electric field was investigated experimentally. At noncondensable gas concentration of 5% approximately two–fold increase in the amount of condensate was achieved. The enhancement is accounted for both the condensate film turbulization and decreasing of diffusion resistance formed by noncondensable gas. The obtained results can be used in the designing of electrohydrodynamic generators and compact vapor condensers.

KINETIC PARAMETERS-ANALYSIS AND PROGNOSIS ITEMS OF THE NITRIDING PROCESS

„POLITEHNICA” University Bucharest, office@uttis.ro
Splaiul Independentei, 313, 060042, Bucuresti, ROMANIA

The theoretical base of the issue

Baram [1] gives as main use for the extended equation of the heterogeneous reactions' kinetics, (equation 1), to describe the phenomena that take place during the thermo-chemical processing of metals and alloys. The equation was obtained using the masses' action law and the phenomenological dependency of the time related variation of the inter phases separation areas' size (equation 2) in solid bodies undergoing thermo-chemical processes.

$$K^* = \frac{(1-\alpha)V^n}{S_0 t^{1-\alpha}} \int_{m_0}^m \frac{dm}{[CV - (m - m_0)]^n} \quad (1)$$

$$S = K' S_0 \frac{1}{t^\alpha} \quad (2)$$

where: S_0 represents the initial area of the solid phase; m_0 and m the mass of the solid phase at the beginning, respectively in the moment t of the process; V -the volume of the phase undergoing the processing; C – the limit concentration of the saturation element in the solid phase (the value will take into account the initial concentration of the element, respectively the chemistry of the process) n the grade of the inter phase reaction, depending on the type of the cementing element; α constant (kinetic parameter), depending on the individual property of the reacting phases; in case $\alpha \rightarrow 0$, $(1-\alpha) \rightarrow 1$, the process develops in the kinetic domain, the reactions on the interface reaction medium – metallic product are dominant and the inter phase reaction area is considered to remain unchanged; in case $\alpha \rightarrow 1$, $(1-\alpha) \rightarrow 0$, the speed of the layer forming process is limited by the speed at which develop the diffusion processes within the metallic matrix, the later ones representing the dominant processes, and the inter phase separation area changes; K^* – the constant of the process speed; its measuring units are the ones corresponding to the multiplication: $m^{1-n} V^n S^{-2} t^{\alpha-1}$, where m , V , S and t are the measuring units for mass, volume, area and time.

In case there is an exceeding of the cementing element in the medium, the variation in time of its concentration can be ignored (the most frequent case in the thermo-chemical treatment practice), the grade of the inter phase reaction becomes zero ($n=0$), and through the integration of the equation 1 results the relation (equation 3)

$$K_0^* = \frac{(1-\alpha)\Delta m}{S_0 t^{1-\alpha}} \quad (3)$$

where: $\Delta m = m - m_0$ represents the mass variation of the solid phase; If we consider the relation :

$$\delta = K' \Delta m \quad (4)$$

where: δ represents the size of the cemented layer, results:

$$K_0 = \frac{(1-\alpha)\delta}{t^{1-\alpha}} \quad (5)$$

where:

$$K_0 = K_0^* K' S_0 \quad (6)$$

The relations 3 and 5 are useful to **calculate the constants of the speeds at which the thermo-chemical processing develop** depending on the values of the mass variations or of the cemented layer size variations in time for the products being processed, the same relations in logarithmic coordinates [$\lg(\Delta m)$ - $\lg t$, respectively $\lg \delta$ - $\lg t$] represent straight lines with tangents of the of the angles of inclination in relation with the $\lg t$ abscissa, themselves equal with the $(1-\alpha)$. This observation ensures the possibility to

determine $(1-\alpha)$ and K_0^* (or K_0) using very few experimental data related to the size variation of the cemented layer or the mass variation recorded during a certain technological process.

Relation 4 allows determining the ratio between the cemented layer size and its mass variation, $\delta / \Delta m$ a constant for a certain process being analyzed.

The process **activation energy** [equation 7] can be calculated using the data related to the thermo-chemical process' **average speeds**, determined at two temperatures, for the same amount of time.

$$E = \frac{\lg W_2 - \lg W_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot 4,575 \quad (7)$$

where: E(Kcal/mol)-represents the thermo-chemical process' activation energy; W_1 ($\frac{mg/cm^2}{ora}$) – the process' average speed, determined at temperature T_1 , after the period of time t ; W_2 ($\frac{mg/cm^2}{ora}$)-the process' average speed, determined at temperature T_2 , after the period of time t ;

$$W_t^T = \frac{K_0^*}{(1-\alpha)t^\alpha}; \text{ or } W_t^T = \frac{K_0}{(1-\alpha)t^\alpha} \quad (8)$$

depending on requirement the process' average speed can be expressed in $\frac{mg/cm^2}{ora}$, or in $\frac{\mu m}{ora}$.

Unfortunately, the data required for rigorous calculation in order to establish the thermo chemical treatment operations' parameters are almost nonexistent. The separate data from the specialty literature, related to values as **D (the diffusion coefficient value)**, **h (mass transfer relative coefficient)** and **K (adsorption speed constant)** need to be verified for each situation taken aside. Knowing these values allows to understand the influence of various technological factors and to gain knowledge about ways to control thermo chemical processes. It is difficult and labor intensive to determine through experiments the values of interest D, h and K. A substantial help in resolving this issue comes from the graphic expressions of the criterial solutions of Fick's differential equations, $\Theta = f(Ti = h\sqrt{D.t}; \frac{x}{2\sqrt{D.t}})$ and respectively $\Theta = f(h\sqrt{D.t}; h.x)$

(where $\Theta = \frac{C_{x,t} - C_0}{C_{lim} - C_0}$ [2; 3].

In order to determine the values of interest **D**, **h** and **K**, one can use the data related to the correlation between the size of the diffusion area and the isothermal maintaining time at the thermo chemical processing temperature, the same data that were used also to estimate the constants of the speeds at which the thermo chemical process develops, its activation energy and its average speeds of development.

In order to determine the values **D**, **h** and **K** related to a certain type of thermo chemical processes, undergoing in rigorously set conditions, it is necessary to go through the following phases; determine the relative concentration Θ ; graphic estimation of the time after which the time variation curve of the size of layer enriched with the element transferred through diffusion from the medium (the cementing element), separates from the abscissa (in this application this is time t_1); from the graphic expression of Fick's differential equation solution, obtained by resolving it in grade II limit conditions, $\Theta = f(Ti = h\sqrt{D.t}; \frac{x}{2\sqrt{D.t}})$, for

$\frac{x}{2\sqrt{D.t}} = 0$ and the value of the relative concentration Θ previously determined, the value $h\sqrt{D.t} = Ti$

(Tihonov criterion) can be determined; for strictly set thermal processing conditions (temperature and medium conditions) the values **D**, **h** and **K** are constant, thus it can be approximated $Ti_1 = Ti_x \sqrt{\frac{t_1}{t_x}}$; the Tihonov criterion's values, determined after various periods of isothermal maintaining, t_x , along with the value corresponding to the relative concentration Θ , allow to determine the values corresponding to the Biot criterion ($Bi = h.x$) (the graphic expression $\Theta = f(h\sqrt{D.t}; h.x)$ will be used); the values of the mass transfer

relative coefficient, h , will be calculated starting from the graphic determined values for the Biot criterion and respectively the size of the diffusion layers, x , in relation with them; the value of the diffusion coefficient D , will be calculated, taking into account the estimated value of the Tihonov criterion (Ti_1) and the one referring to the mass transfer relative (average) coefficient:

$$D = \left(\frac{Ti_1}{h} \right) \frac{1}{3600.t_1} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (9)$$

the value of the adsorption speed constant will be calculated, K (cm/s)

$$K = h.D \quad (10)$$

The calculation of the kinetic parameters and their significance

***Materials and equipment used for experiments**

Experimental test intended to gather a minimum of information related to the kinetics of the gaseous nitriding process applied to the pure iron parts (Fe-ARMCO) and respectively to an alloyed steel for improvement intended for nitriding-nitralloy-39MoAlCr15 (0,38%C; 45%Mn; 0,25%Si;1,4%Cr;0,20%Mo; 1,1%Al). The nitralloy samples were used in an improved status (quenching 930°C/oil followed by tempering 630°C/oil). The test samples had the dimensions $\varnothing 10 \times 15 \text{mm}$ and were subsequently nitrided in ammonia, in a vertical muffle furnace, with an useful space of $\varnothing 300 \times 600 \text{mm}$, electrically heated ($P=24 \text{KW}$).

By choosing two materials, beside verifying the calculation methods for the kinetic parameters, it was intended to determine the effect of the ferrous matrixes alloying on the level of kinetic parameters.

***Calculation of the kinetic parameters**

The experimental data used for the calculation of the kinetic parameters, using the Baram method are stated in table 1, for pure technical iron, for periods of isothermal maintaining of 4, 8 and 12ore, at a nitriding temperature of 500° C, respectively 580°C. Using the calculated values of the reaction speeds, K_0^* and K_0 and of the kinetic parameter α , can be anticipated by calculation the size of the nitrided layers, respectively the mass variations of the samples undergoing thermal processing, for any other value of time for isothermal maintaining at the processing temperature.

Therefore:

$$\left(\frac{\Delta m}{S_0} \right)_{calc} = \frac{K_0^* t^{1-\alpha}}{1-\alpha}, \text{ from relation 3} \quad (11)$$

$$\text{respectively } \delta_{calc} = \frac{K_0 t^{1-\alpha}}{1-\alpha}, \text{ from relation 5} \quad (12)$$

where K_0^* and K_0 represent their average values (arithmetic average of the values obtained using experimental data).

The analysis of the data related to the kinetic parameters of the gaseous nitriding process applied to pure technical iron underlines the following aspects:

- at 500°C the nitrogen cementing process develops in the kinetic range, $(1-\alpha) > 0,5$, therefore the phase of the process that slows its development speed is represented by the reactions on the inter phases separation level;

- at 580°C the development speed of the nitrogen cementing process is limited by the intensity of the diffusion within the metallic matrix, $(1-\alpha) < 0,5$;

- the nitrided layer growth speeds increase with the increase in nitriding temperature, but they decrease noticeably in time;

- the nitriding process activation energy in the range of temperatures 500÷580°C, determined using the average speed of the process, is close to the data existing within the specialty literature related to this value [4; 5].

Following the previously presented succession of calculations necessary to determine the diffusion coefficient, the mass transfer relative coefficient and respectively the adsorption speed constant's value,

based on a minimal number of experimental data existing in table 1, related to the nitriding of pure technical iron, the following values were obtained (table. 2).

Table 1. Summary of the pure technical iron nitriding kinetic parameters (using Baram method)

A) nitriding conditions: 500°C; $\alpha_{NH_3}=40\%$

t, ore	$[\Delta m/S_0]_{exp}$	δ_{exp}	$[\Delta m/S_0]_{calc}$	δ_{calc}	1- α	K_0^*	K_0	W	$E_{500-580C}$
4	0,89	133,5	-	-	0,65	0,235	35,23	33,4	17,0
8	1,46	222,8	-	-		0,245	37,51	27,9	12,0
12	1,83	272,8	-	-		0,236	35,28	22,7	11,6
20	-	-	2,56	388,3		$\overline{K_0^*}=0,238$	$\overline{K_0}=36,01$	19,4	$\overline{E_W}=14,1$
30	-	-	3,34	505,4				16,8	

Note. Measuring units:: $\Delta m/S_0=mg/cm^2$; $\delta-\mu m$; $K_0^*=mg/[cm^2 \cdot hour^{1-\alpha}]$; $K_0=\mu m/hour^{1-\alpha}$; $\delta/\Delta m=[\mu m \cdot cm^2]/mg$; $W=\mu m/hour$; $E=Kcal/mol$

B) Nitriding conditions: 580°C; $\alpha_{NH_3}=40\%$

t, ore	$[\Delta m/S_0]_{exp}$	δ_{exp}	$[\Delta m/S_0]_{calc}$	δ_{calc}	1- α	K_0^*	K_0	W
4	2,52	374,5	-	-	0,34	0,535	79,6	93,7
8	3,06	463,8	-	-		0,512	77,7	57,9
12	3,68	553	-	-		0,536	80,6	45,9
20	-	-	4,29	645,8		$\overline{K_0^*}=0,527$	$\overline{K_0}=79,3$	32,3
30	-	-	4,92	741,3				24,7

Table 2. Summary of D, h, and K kinetic parameters calculation

Nitriding temperature 520°C

t_x , hours	$Ti_{calc}=Ti_1: \sqrt{\frac{t_1}{tx}}$	X,cm	hx	h, cm^{-1}	\bar{h}, cm^{-1}
2	0,140	0,0148	0,10	6,75	9,60
4	0,353	0,0193	0,20	10,36	
6	0,288	0,0238	0,25	10,50	
8	0,250	0,0282	0,30	10,63	
10	0,230	0,0327	0,32	9,78	
$D = \left(\frac{0,07}{9,60}\right)^2 \cdot \frac{1}{3600 \cdot 0,5} = 2,95 \cdot 10^{-8} \cong 3 \cdot 10^{-8} cm^2/s$ $K = \bar{h} * D = 9,60 * 2,95 * 10^{-8} = 28,3 * 10^{-8} cm/s$					

The calculated values are in close accordance with the data from the specialty literature related to the nitrogen diffusion in non alloyed ferrite [6].

In case of alloyed matrixes, as for example improvement alloyed steel 39MoAlCr15, the nitrogen diffusion process kinetics is clearly modified, an aspect confirmed by both the experimental data and the corresponding values of the calculated kinetic parameters (tables 3; 4;).

Comparing the results obtained (table 3) with the ones correspondent to the pure technical iron nitriding (table 1) it can be noted that in both cases, at low temperatures, the saturation process phase that develops at the slowest speed is the one in the cementing media [(1- α)>0,5], and that at high temperatures, $\geq 550^\circ C$, the layer forming speed will be hindered by the diffusion processes within the metallic matrix [(1- α)<0,5]. It can also be observed the diffusion speeds and the reaction speeds' constants in the case of

39MoAlCr15 steel are substantially lower than the ones recorded in the case of pure technical iron nitriding. Implicitly, given the connection between the reaction speed's constant and the process activation energy, a decrease of the reaction speed's constant value will cause an increase of the activation energy.

Table 3. Summary of the 39MoAlCr15 nitralloy nitriding kinetic parameters (using the Baram method)

A) Nitriding conditions; 500°C; $\alpha_{NH_3}=40\%$

t , hours	$\delta_{\mu m}$, exp	$\delta_{\mu m}$, calc	$1-\alpha$	K_0 , $\frac{\mu m}{ora^{\alpha-1}}$	W , $\frac{\mu m}{hour}$	E 500-600°C, Kcal/mol
10	200	-	0,608	29,98	19,99	9836,3
20	300	-		29,51	14,99	8214,8
30	390	-		29,98	12,99	8023,7
40	-	458,3		$\overline{K_0}=29,5$	$\overline{W}=15,99$	$\overline{E}=8691,6$
50	-	525		9		

B) Nitriding conditions: 600°C; $\alpha_{NH_3}=40\%$

t , hours	$\delta_{\mu m}$, _{exp}	$\delta_{\mu m}$, _{calc}	$1-\alpha$	K_0 , $\frac{\mu m}{hour^{\alpha-1}}$	W , $\frac{\mu m}{hour}$
10	410	-	0,487	65,06	41
20	599	-		61,82	27,3
30	700	-		65,05	23,33
40	-	792		$\overline{K_0}=63,97$	$\overline{W}=30,54$
50	-	883			

Table 4. Summary of D , h , and K kinetic parameters calculation

$T=520^\circ C$; $\alpha_{NH_3}=40\%$

t_x , hours	$Ti_{calc}=Ti_1: \sqrt{\frac{t_1}{tx}}$	X ,cm	hx	h ,cm ⁻¹	\bar{h} ,cm ⁻¹
10	0,223	0,0251	0,30	11,95	14,8
12	0,204	0,0273	0,40	14,65	
20	0,158	0,0358	0,55	15,36	
30	0,129	0,0456	0,80	17,20	
$D = \left(\frac{0,07}{14,8} \right)^2 \cdot \frac{1}{3600 \cdot 0,5} = 12,43 \cdot 10^{-9} \cong 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ $K = \bar{h} * D = 14,8 * 12,43 * 10^{-9} = 18,4 * 10^{-8} \text{ cm/s}$					

The information gathered regarding the D , h and K kinetic parameters have a very distinct importance both in theory and in practice: in theory, they certify that by ferrite alloying, the diffusion coefficient decreases (2,5 times compared to the value recorded for pure technical iron nitriding) this in turn causing the increase in the mass transfer relative coefficient, h . The increase of the mass transfer relative coefficient at the same time with a decrease of the diffusion coefficient and a constant value of the adsorption constant leads to the conclusion that in case 39MoAlCr15 steel nitriding the probability of type ϵ nitrogen rich phases forming on the surface is much greater than in the case of pure technical iron nitriding; in practice, it is necessary to modify the activity of the atmosphere used for nitriding in such way that the process of nitrogen rich phases forming is strictly controlled, thus avoiding the appearance of the networks generated by these phases and therefore the inconveniences related to them. In this context, the specialty literature confirms by practical observations the theoretical reasoning previously presented: an increase in the degree of ammonia dissociation up to 60÷65% (even 70% at a temperature towards 600°C) does not have a significant effect on the macro hardness and respectively on the size of the nitrided layer obtained in certain processing conditions (temperature-time) but greatly reduces the tendency of the type ϵ nitrogen rich phase to appear.

Conclusion

The kinetic parameters of any thermo chemical process can represent efficient analysis and prognosis instruments for the said processes. It is possible to determine them in an analytical manner using the heterogeneous reactions' kinetics extended equation and using minimum of information related to process kinetics, gathered through experiments. Thus it can be obtained data referring to the phase of the process that develops at the lowest speed (using the kinetic parameter α), the reaction speed constant, process activation energy, layer forming current speed.

The values of the diffusion coefficient, the mass transfer relative coefficient and of the adsorption speed constant can be estimated using the graphic expressions of the criterial solution to Fick's equation, again using minimum of information related to process kinetics, gathered through experiments.

The data referring to the two materials used for study, Fe-ARMCO and 39MOALCR15 are in accordance with the information from the specialty literature and confirm the validity of the analytical methods of calculation for the kinetic parameters, presented in this paper.

REFERENCES

1. Барам И.И. „Ж.Прикладная химия,н.4,1973”. *Baram I.I. Applied Chemistry. Mag. nr.4/1973.*
2. Попов А.А. Теоретическое основы химико-термической обработки стали-Свердловск,1962. *Popov A.A. The Theoretical Basis of Thermo-chemical Treatment Applied to Steels ,Sverdlovsk,1962,*
3. Таїц Н.Ю. Технология нагрева стали. Металлургиздат. Москва. 1962. *Taiț N.U. Steel Heating Technology, Moscow.1962. Metalurgia Publishing House.*
4. Лахтин Ю. М. Физические основы азотирования. М. Машгиз. 1948. *Lahtin I.M. Physical Basis of Nitriding. M. Maşghiz,1948.*
5. *Roberts M.W., McKee C.S. „Chemistry of metal-gas interface” Oxford University Press,1978*
6. Лахтин Ю М; Коган Я. Д. Азотирование стали. Машиностроение, Москва,1976. *Lahtin U.M;Kogan Ia. D. „Steel Nitriding” Machine Construction Publishing House,Moscow,1976.*

Поступила 13.10.08

Summary

The lack of practical information regarding the kinetics of a thermal process can be compensated by estimating the kinetic parameters of the process. Using the methodology imposed by Baram, as well as to one resulted form the use of the solution to the Fick's differential equation, through a minimum number of experiences, can be obtained sufficient information to estimate the process' average speed, its activation energy, the diffusion coefficient, etc., and forecast the saturation effects in conditions different from those used for experiments to obtain preliminary information. This paper presents the experimental results obtained during the nitriding of pure technical iron and respectively of a nitraloy type alloyed steel for improvement, regarding the kinetic of the nitrated layers' growth and starting from this results, the calculated values of the of the kinetic parameters, respectively the forecasted values of the kinetics in conditions different from those effectively used during experiments.

ВЛИЯНИЕ ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

**Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, kav@isc-ras.ru*

Введение

В работах, посвященных изучению действия электрических разрядов на водные растворы электролитов [1, 2], отмечается изменение кислотности и электропроводности растворов. Значения электропроводности последних могут изменяться на 1–2 порядка величины. Для случая тлеющего разряда такое изменение вполне можно объяснить образованием в зоне плазмы оксидов азота и последующим их растворением в рабочем электролите, что вызывает изменение кислотности, и, как следствие, электропроводности растворов. В случае же подводных разрядов, в частности диафрагменного, образование NO_x в зоне плазмы исключается, так как разряд горит в объеме электролита при отсутствии азота. Ранние эксперименты [3] показали, что действие диафрагменного разряда на водные растворы кислот и щелочей приводит к заметному уменьшению электропроводности. В [4] сопоставлялись расчетные и экспериментальные данные изменений электропроводности в условиях тлеющего разряда. В настоящей работе ставилась задача получения аналогичных результатов для случая диафрагменного разряда. Идея такого подхода заключается в следующем. Если изменение электропроводности раствора есть следствие только изменений концентрации ионов H_3O^+ , OH^- , то есть изменения кислотности раствора при постоянной подвижности ионов, то измеренные значения электропроводности должны совпадать с рассчитанными по экспериментальным величинам pH. Расхождение между ними можно трактовать как следствие изменений подвижности ионов H_3O^+ , OH^- , вызванных влиянием разряда на структурные характеристики раствора.

Методика эксперимента

В экспериментах использовалась ячейка для диафрагменного разряда, подобная описанной в [3]. В качестве электродов служили графитовые стержни диаметром 5 мм. Рабочее напряжение менялось от 200 до 550 В, а ток разряда – от 30 до 250 мА. Использовались растворы водопроводной воды, HCl (pH=1,6), HNO_3 (pH=1,88), H_2SO_4 (pH=1,851), NaOH (pH=10). Объем раствора составлял 400 мл. Диаметр диафрагмы – 1–1,5 мм.

Кислотность измерялась универсальным иономером И-160 через каждые 5 минут. Замеры электропроводности проводились синхронно с измерением кислотности с помощью иономера IonLab.

При расчете электропроводности учитывался вклад изменения кислотности растворов. Электропроводность рассчитывалась по формуле

$$\chi = c(\text{H}) \cdot \lambda(\text{H}) + c(\text{OH}) \cdot \lambda(\text{OH}) + c(\text{K}^+) \cdot \lambda(\text{K}^+) + c(\text{A}^-) \cdot \lambda(\text{A}^-),$$

где c – концентрация, г-экв/л; λ – предельная эквивалентная электропроводность (подвижность) соответствующего иона, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / (\text{г} \cdot \text{экв})$.

В таблице представлены справочные значения λ разных ионов при различных температурах [5].

T ⁰ C	Na ⁺	H ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
18	42,18	315	171	66,0	62,3	68,4
35	61,54	397	-	92,21	-	-
45	73,73	441,4	-	108,92	-	-
55	86,88	483,1	-	126,4	-	-
100	145	630	450	212	195	260

Используя справочные данные влияния температуры на предельную эквивалентную проводимость, делали поправки на температуру общей электропроводности раствора при расчете.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены рассчитанные (индекс "а") и измеренные (индекс "б") значения электропроводности водопроводной воды (кривая 1,а,б) и раствора NaOH (кривая 2,а,б). В случае водопроводной воды измеренные значения электропроводности лежат лишь немного ниже рассчитанных. В то же время для раствора NaOH расхождение этих данных лежит далеко за пределами погрешности эксперимента.

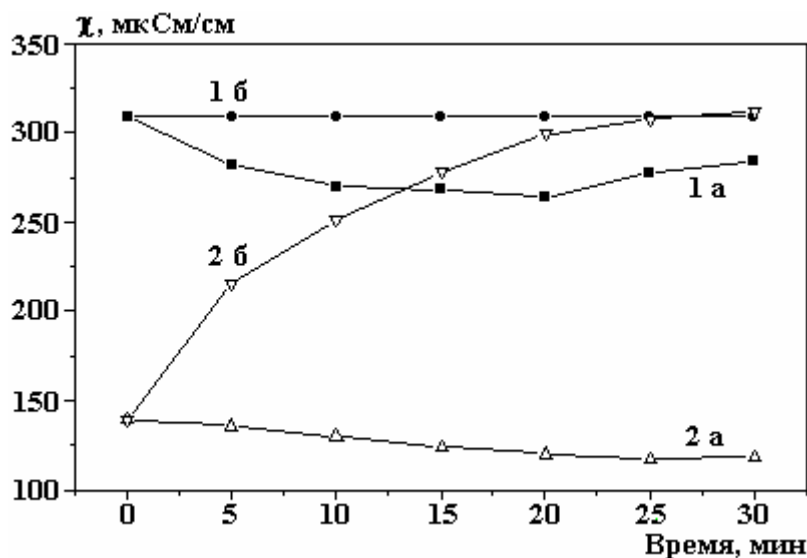


Рис. 1. Сопоставление расчетных (индекс "а") и экспериментальных (индекс "б") значений изменения удельной электропроводности растворов под действием диафрагменного разряда. 1 – водопроводная вода; 2 – NaOH (pH=10)

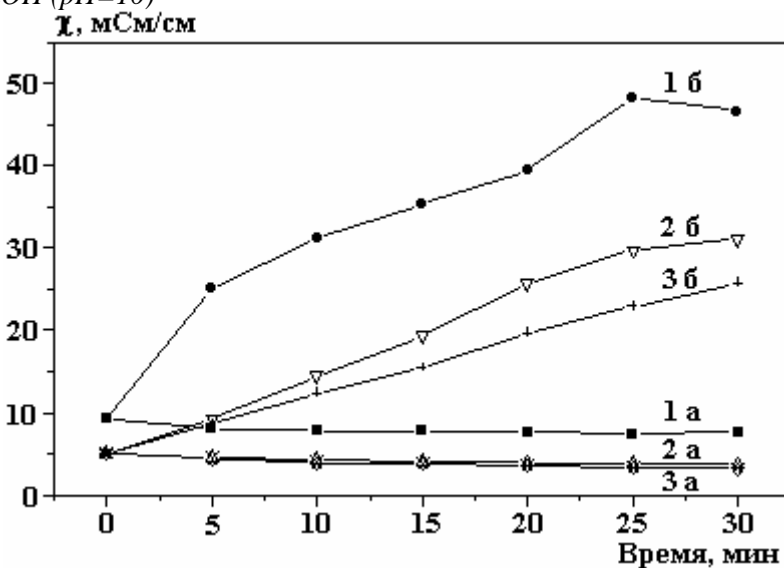


Рис. 2. Ход расчетных (индекс "а") и экспериментальных (индекс "б") значений удельной электропроводностей ряда кислот: 1 – HCl; 2 – HNO₃; 3 – H₂SO₄ (pH=1)

Такой же характер имеют данные, полученные для растворов кислот (рис. 2). Поэтому полагаем, что наибольшие различия расчета удельных электропроводностей и измерений для кислот и щелочи закономерны и связаны с изменениями структуры раствора под действием диафрагменного разряда, в наибольшей степени сказывающимися на подвижности ионов гидроксония, механизм движения которых является эстафетным [6]. Предполагается, что под действием диафрагменного разряда происходит разрыв сетки водородных связей, что в первую очередь оказывает влияние на подвижность ионов H и OH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brisset J. L., Lelive J., Doubla A., Amouroux J. Interactions with aqueous solutions of the air corona products // Revue Phys. Appl. 1990. 25. N 6. P. 535–543.

2. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357. № 6. С. 782.
3. Максимов А.И., Стройкова И.К. Сопоставление действия тлеющего и диафрагменного разрядов в водных растворах // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 52.
4. Хлюстова А.В., Замаева Т.В., Максимов А.И. Особенности изменения электропроводности растворов кислот и щелочей под действием тлеющего разряда // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. С. 72.
5. Справочник химика. Т 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.; Л.: Химия, 1964. 1008 с.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 644 с.

Поступила 10.11.08

Summary

Comparison results of accounted and experimental conductivity data for acid, alkali solution and tap water after diaphragm discharge action are presented. Obtained data analysis showed that the experiment and account is disagreement. We assume that it could explain change of structure features of solutions.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДЕЙСТВИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И МАГНИТНОЙ ДОБАВКИ

**Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, AZ – 1148, Республика Азербайджан*

***Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, AZ – 1143, Республика Азербайджан, mamed_r50@mail.ru*

Введение

В последнее время композиции на основе полимеров и ферромагнетиков широко применяются в радиотехнике, технике связи, запоминающих устройствах, компьютерной технике, на телевидении, так как они обладают относительно высокими магнитными и эксплуатационными свойствами. Очевидно, что при эксплуатации устройств с элементами из композиций полимер-ферромагнетик они подвергаются длительному воздействию постоянного и переменного магнитных полей. Обработка магнитных полимерных композиций при постоянном и переменном полях, а также изменение температурно-временного режима кристаллизации могут изменять их магнитные, прочностные и термические свойства. Обработка полимерных магнитных композиций может улучшить магнитные свойства ферромагнетиков [1], и ее можно использовать для модифицирования структуры [2]. Постоянное магнитное поле может стимулировать сближение и ориентацию полимерных цепей и влиять на надмолекулярные структуры полимеров. В работах [3, 4] показано, что диэлектрические потери в области температуры стеклования при воздействии постоянного магнитного поля снижаются, максимум $\tan\delta$ сдвигается в область высоких температур. Установлено, что ориентационные эффекты в полимерах связаны в основном с конформационными превращениями. В необработанных полимерных композиционных материалах частицы ферромагнитного наполнителя распределяются изотропно, а после воздействия постоянного магнитного поля они поляризуются. В результате они меняют в объеме полимера свое пространственное расположение и принимают вид цепочек. Устойчивость анизотропного распределения будет зависеть от остаточной намагниченности композиций и подвижности полимерной матрицы.

Методика эксперимента

Исследовано влияние режимов кристаллизации и действия магнитного поля на прочностные, магнитные и термические свойства композиций полимер (ПЭВП, ПВДФ) – бариевый гексаферрит ($\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$). Термические свойства композиций были изучены дифференциально-термическим (DTA), дифференциально-термогравиметрическим (DTG) и термогравиметрическим (TG) методами на Q-дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в температурном интервале 20–450°C. В качестве температурного эталона использовали Al_2O_3 , прокаленный при 1000°C. Чувствительность по каналам составляла: DTA-1/5; DTG-1/15; TG –mg 200 [5].

Исходные полимеры ПЭВП и ПВДФ (без добавки) и полимер-магнитные композитные материалы на основе ПЭВП, ПВДФ и магнитной добавки $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ были получены методом горячего прессования под давлением 15 МПа, при температуре плавления полимерной матрицы, в течение 10 мин с последующим охлаждением в следующих режимах кристаллизации: 1 – образцы погружали в сосуд с жидким азотом. Этот режим мы называем азотная закалка (АЗ); 2 – образцы охлаждали в смеси льда с водой со скоростью 2000 град/мин. Этот режим – быстрое охлаждение (БО); 3 – медленное охлаждение (МО) расплава до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин.

Все образцы композиции изготавливались в виде пленки; магнитные свойства композиции определялись при температуре 293К. Прочностные характеристики исследуемых композиций измерялись при температуре 293К согласно [6].

Намагниченность измерена на маятниковом магнитометре методом Доменикалли при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости механической прочности σ композиций ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ и ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$, полученные в режиме БО, от объемного содержания магнитной добавки до и после обработки в постоянном магнитном поле (2,4 кЭ) в течение 0,5 ч. Из рисунка видно, что с увеличением содержания магнитного наполнителя (соответственно с уменьшением содержания полимерной матрицы) механическая прочность σ уменьшается. Такой ход зависимости σ от объёмного содержания магнитной добавки связан с увеличением удельной поверхностной площади наполнителя и уменьшением доли полимерной матрицы композиции, так как последняя играет роль связующего.

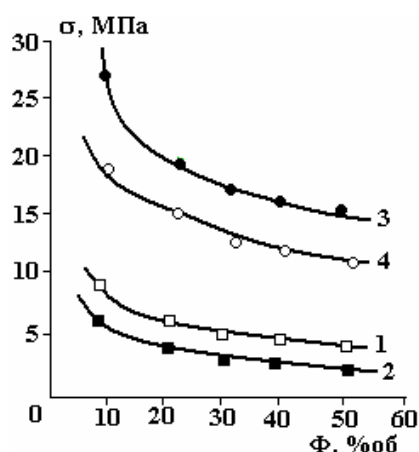


Рис. 1. Зависимость механической прочности от объемного содержания магнитного наполнителя до (1,3) и после (2, 4) обработки в постоянном магнитном поле: 1 – ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$; 2 – ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$; 3 – ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$; 4 – ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$

Из рисунка также видно, что действие постоянного магнитного поля приводит к уменьшению механической прочности композиции. Степень уменьшения σ на основе ПВДФ больше, чем на основе ПЭВП.

Изменение механической прочности после обработки композиций в постоянном магнитном поле, по нашему мнению, связано с поляризацией магнитной частицы, в результате чего происходит разупорядочивание структуры (возбуждение макромолекул, локальная поляризация). Изменение механической прочности в зависимости от полимерной матрицы и при одинаковых магнитных наполнителях, по-видимому, связано со снижением взаимодействия между соседними молекулами полимерной матрицы и межфазного взаимодействия. Возможно также, что постоянное магнитное поле молекулы полимера может частично ориентироваться, в результате чего снижается потенциальный барьер сдвиговых актов и уменьшается значение механической прочности композиции.

На рис. 2 приведена зависимость магнитной проницаемости от объемного содержания магнитного наполнителя для композиций ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ и ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$, полученных в режиме БО.

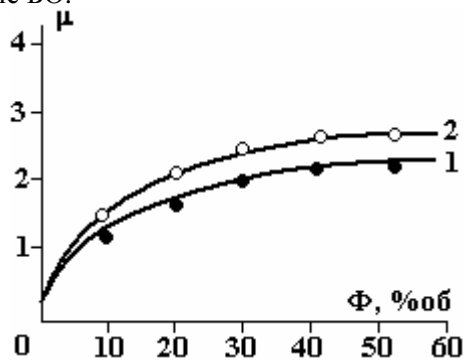


Рис. 2. Зависимость магнитной проницаемости от объемного содержания магнитного наполнителя: 1 – ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$, 2 – ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$

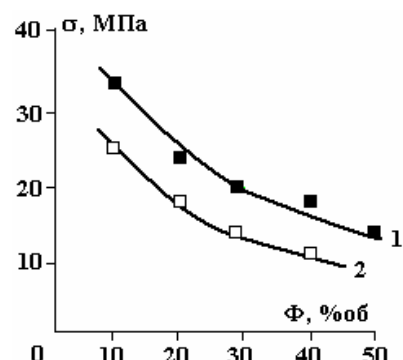


Рис. 3. Зависимость механической прочности БО (1) и МО (2) композиций ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ от объемного содержания магнитной добавки $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$

Из рисунка видно, что с ростом объемного содержания магнитного наполнителя наблюдается увеличение μ , причем при данном объемном содержании наполнителя значение μ зависит от природы полимерной матрицы.

На рис. 3 показаны зависимости механической прочности БО и МО композиций ПВДФ+(BaO(Fe₂O₃)₆) от объемного содержания магнитной добавки (BaO(Fe₂O₃)₆). Видно, что наблюдается уменьшение σ в зависимости от объемного содержания. Также видно, что при прочих равных условиях механическая прочность БО композиций больше по сравнению с МО композициями.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что на механическую прочность магнитных композиций влияют полярность полимерной матрицы, температурно-временной режим кристаллизации и обработка в постоянном магнитном поле.

На рис. 4 приведено влияние магнитного воздействия на термостойкость ПЭВП и композиции ПЭВП-(BaO(Fe₂O₃)₆), полученных в режиме АЗ до и после воздействия магнитного поля. Из рисунка видно, что на кривой ДТА ПЭВП наблюдаются эндотермические эффекты (рис. 4, кривая 1) при 133, 213 и 390°C. Эндозффект при 133°C соответствует плавлению кристаллической части полимерной матрицы ПЭВП, при 213°C – разрыву слабых связей, а при 390°C – деполимеризации ПЭВП. При добавке в ПЭВП+10 об% BaO(Fe₂O₃)₆ (рис. 4, кривая 2) температура эндозффекта при 133°C смещается в сторону низких температур и становится равной 125°C, а это соответствует плавлению состава 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe₂O₃)₆. Температура разрыва слабых связей соответствует 283°C.

Из вышеуказанного следует, что изменение в температурах термических эффектов свидетельствует об образовании нового межфазного слоя на границе раздела между компонентами композитов.

При воздействии магнитного поля на ПЭВП и композита 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe₂O₃)₆ установлено, что температура разрыва слабых связей смещается в сторону высоких температур, а температура деполимеризации – в сторону низких.

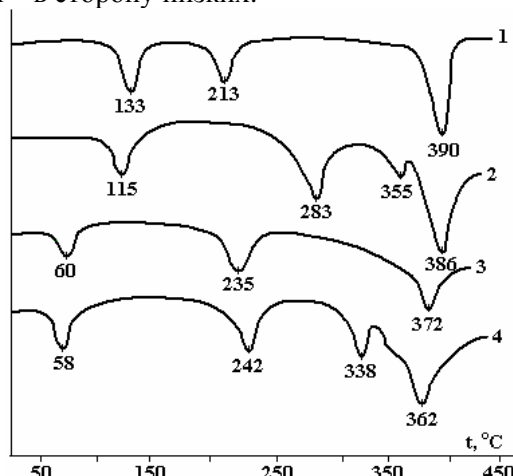


Рис. 4. ДТА кривые смесей образцов системы ПЭВП-BaO(Fe₂O₃)₆, полученные в режиме АЗ: 1 – ПЭВП (исх.); 2 – 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe₂O₃)₆; 3 – ПЭВП (после обр.); 4 – 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe₂O₃)₆ (после обр.)

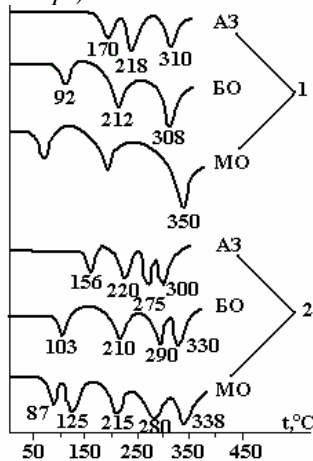


Рис. 5. ДТА кривые в зависимости от режима кристаллизации: 1 – ПВДФ (исх.); 2 – 90 об.% ПВДФ + 10 об.% BaO(Fe₂O₃)₆

Аналогичные исследования были проведены и для исходного полимера ПВДФ, и для композита ПВДФ+BaO(Fe₂O₃)₆.

При быстрой кристаллизации в режиме АЗ в пленках ПВДФ наблюдаются (рис. 5, кривые 1) относительно высокая температура плавления кристаллической части ПВДФ (170°C) и высокая температура разрыва слабых связей (218°C) по сравнению с образцами, полученными в режимах БО, МО. Однако образцы состава 90 об% ПВДФ+10 об% BaO(Fe₂O₃)₆, полученные в режиме МО (338°C) (рис. 5, кривые 2), более термоустойчивы по сравнению с АЗ (300°C), БО (330°C), то есть температура деполимеризация для образцов, полученных в режимах МО, выше, чем для образцов, полученных в режимах АЗ, БО.

Выводы

Изменение механической прочности, магнитной проницаемости и термических свойств исследуемых магнитных композиций на основе ПЭВП+ BaO(Fe₂O₃)₆ и ПВДФ + BaO(Fe₂O₃)₆ в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации можно связать с изменением надмолекулярной структуры полимерной матрицы, степени взаимодействия между фазами и толщины приграничного слоя. Изменение механической прочности, магнитной проницаемости и термических свойств композиций после обработки в постоянном магнитном поле, по нашему мнению, связано с поляризацией магнитной частицы, в результате чего происходит разупорядочивание структуры (возбуждение макромолекул, локальная поляризация). Возможно также, что обработка в постоянном магнитном поле молекулы полимера может частично ориентироваться, в результате снижается потенциальный барьер сдвиговых актов и уменьшается значение механической прочности композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнов Б.И.* Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
2. *Поливанов К.М.* Ферромагнетики. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1957. 256 с.
3. *Stankevich V.M., Smirnov V.V., Pleskachevsky Yu.M., Yankova G.E.* Study of interphase phenomena in filled high-density polyethylene by electron spin resonance method // English summaries. 2000. Vol. 5. № 1. P. 28–31.
4. *Di W-h., Zhang G., Jhao J.D., Reng Y.* Ethylene-(vinyl acetate) copolymer/carbon biber conductive interaction on its electrical properties // Polymer International. 2004. Vol. 53. № 4. P. 449–454.
5. *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. С. 37–42.
6. *Abasov S.A., Ramazanov M.A., Ibragimova H.S., Mustafayev Z.E.* Physics and chemistry of processing of materials. 2003. № 5. P. 87–88.

Поступила 22.10.08

Summary

In the given work results of researches on influence of a temperaturno-time mode of crystallisation and magnetic field action on mechanical durability, magnetic permeability and thermal properties of composites on the basis of polymers polyethylene (PEHD), polivinylidene fluoride (PVDF) and magnetic additive BaO(Fe₂O₃)₆ are stated. It is shown that change of mechanical durability, magnetic permeability and thermal properties of investigated magnetic compositions depending on a temperaturno-time mode of crystallisation and processing in a strong constant magnetic field can be connected with change supermolecular structures of a polymeric matrix, interaction degree between phases and thickness of a frontier layer.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF ACID-ACTIVATED CLAY: ITS INDUSTRIAL APPLICATION IN THE CLARIFICATION OF VEGETABLE OILS

¹ *Unité matériaux, Technopole Borj Cedria, 95-2050, Hammam Lif, Tunis,*

abderazak_elhechi@yahoo.fr

² *Université de Sfax, Faculté des Sciences,*

³ *Université de Tunis, Faculté des Sciences*

Introduction

Clays are natural products which can be used in industry, crude or treated, by physical and chemical methods. The application domains of clay are derived from the nature and the structure of mineral, in addition to its physico-chemical properties. Acid treatments of clay consist to modify its structure by changing the properties of surface, porosity and acidity. The results obtained through acid activation vary according to the type of clay used, its nature, the acid concentration, the temperature and the time of treatment [1]. Acid activated clay is widely used in industry as a bleaching and decontaminating agent, adsorbent, catalyst and catalyst support [2, 3].

Methods

The methods adopted in this study are the following: the chemical analysis of the major elements was carried out by EDTA Complexometric Method [4]; X-ray diffractograms were recorded by a Philips type PW 3710 apparatus; the infrared spectra were recorded by Perkin Elmer 783 Dispersive Spectrometer; the cation exchange capacities (C.E.C.-Cu-EDA) were determined by the Copper Ethylene Diamine Method [5] and the total surface was determined by Methylene Blue Adsorption [6]. The acid treatment at reflux temperature is achieved with with 3N hydrochloric acid [7].

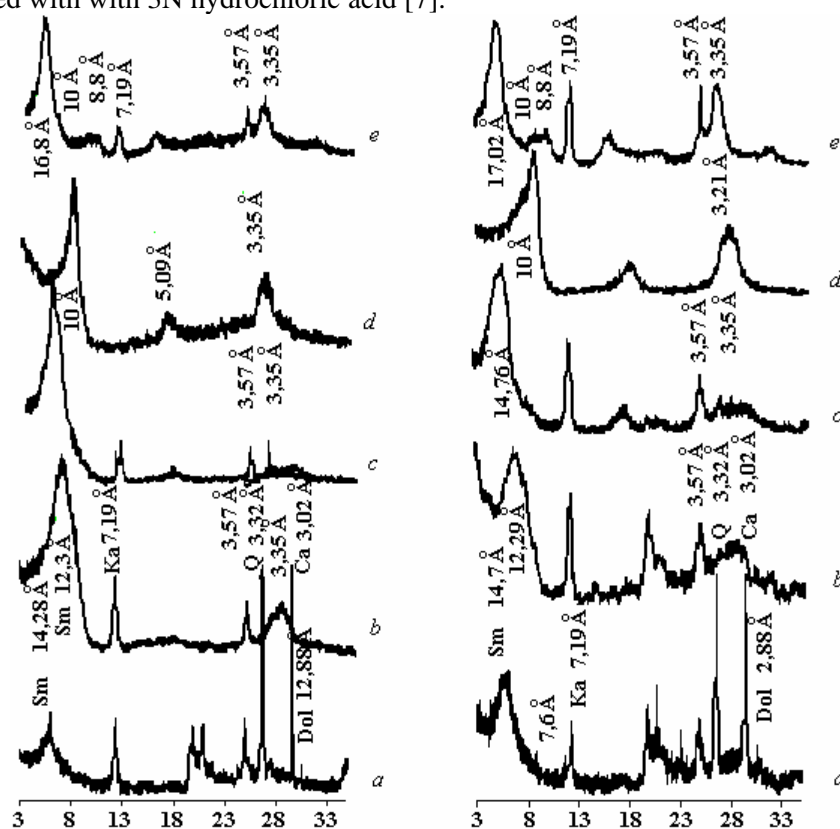


Fig. 1. XRD patterns of some acid activation clays

(a): crude powder; (b): Na exchanged powder (c): oriented Na exchange film;

(d): oriented Na exchange and heated at 500°C film ;(e): oriented Na exchange and glycoleted film

Results

X-ray diffraction: X-ray diffractograms (fig. 1) show the different positions of 001 reflection of smectite, kaolinite and illite. The 001 reflection of smectite appeared at 14.7 Å of the crude samples. After an exchange with sodium, this reflection appeared at 12.24 Å characteristic of Na smectite. Heating the samples at 500°C for 2 hours reduced interlayer spacing to 10 Å. Treatment with ethylene glycol showed a change of a 001 reflection to 17.4 Å. The 001 and 002 reflections of kaolinite appeared respectively at 7.19 and 3.57 Å. These reflections disappeared after heating at 500°C for 2 hours. The reflection at 10 Å characterized a small amount of illite. The mineralogical composition estimated by X-ray diffraction is given in table 1. After purification, the smectitic fraction was higher than 70 % of the total clay fraction with small quantities of illite and kaolinite.

Table 1: Mineralogical composition (%) of clay deposit

Samples	Clay mineral (%)			Impurities (%)			
	Sm.	Ill.	Kao.	Q.	Ca.	D.	Gy.
Soht crude	45	3	10	17	23	2	–
Sof crude	42	5	13	16	17.5	3.5	3
Soht Na-purified	78	7	15	–	–	–	–
Sof Na-purified	71	11	18	–	–	–	–

Infrared spectra: The infrared spectra (fig. 2) show the absorbance of purified samples at a frequency range of 4000 to 400 cm⁻¹, [8].

The vibrating bands at 3658 and 920 cm⁻¹ (Al-Al-OH group) were observed on the infrared spectra of the different samples, confirming the presence of dioctahedral smectite [9]. The bands at 3435 and 1636 cm⁻¹ indicated the adsorption of water molecule on the clay surface [10]. The (Si-O) structural bands of the clay were confirmed by strong absorption bands in the 1100–1000 cm⁻¹ region. The bands at 877, 854 and 800 cm⁻¹ corresponded respectively to (Fe,Al-OH), (Mg,Al-OH) and (Mg,Fe-OH) in smectitic clay [11]. The band at 3710 and 714 cm⁻¹ indicated the presence of kaolinite.

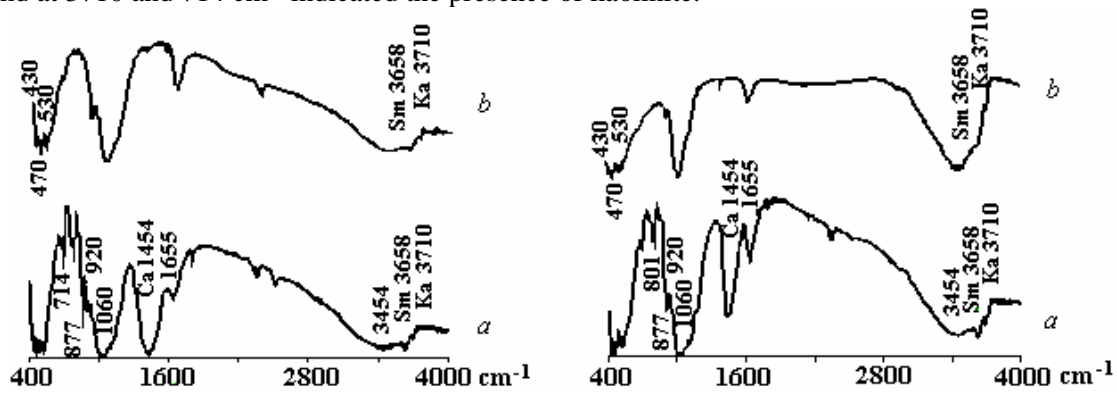


Fig. 2: IR- spectra of Soht and Sof, (a) crude sample and (b) purified sample

Table 2: Chemical analysis of the crude and Na-purified samples (Dt): deficit tetrahedral, (Do): deficit octahedral.

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	H ₂ O
Na-Soht	43,96	11,98	7,18	5,25	2,46	0,61	7,08	21
Soht crude	53,12	21,92	5,58	2,12	1,76	0,9	–	14
Soht	Na _{0,48} K _{0,16} (Si _{7,46} Al _{0,54})(Al _{3,08} Fe _{0,59} Mg _{0,44}) O ₂₂							
Na-Sof	46,32	14,57	7,58	5,26	2,73	0,83	5,42	17
Sof crude	55,19	22,02	5,42	2,36	1,59	0,95	–	12
Sof	Na _{0,42} K _{0,17} (Si _{7,54} Al _{0,46})(Al _{3,08} Fe _{0,56} Mg _{0,48}) O ₂₂							

Chemical analysis: The chemical weight percent composition of the 2 um fraction (crude samples and purified clay fraction) are in table 2. The chemical formula may be calculated for these fractions by us-

ing Mauguin Method. The number of cations in the octahedral sheet (Al, Fe and Mg) are closer to 4 than to 6. This result confirms that clays are essentially dioctahedral. The chemical composition data indicated the presence of small amounts of impurities in the solid; the majority of Mg and K must be in the composition of the mica, confirmed by the presence of illite and kaolinite in the XRD diffractograms.

Cation Exchange Capacities and the total surface: the cation exchange capacities (C.E.C._{Cu-EDA}) and total surface (Ts) were measured for the crude and purified samples (Soht and Sof). After purification, the cation exchange capacities and total surface increased distinctly. Results are given in table 3.

Table 3: Cation Exchange Capacities (C.E.C. meq/100g of calcined clay) and surface areas (S.A. m²/g)

Samples	Crude		Na-Purified	
	C.E.C.	S.A.	C.E.C.	S.A.
Soht	43	408	80	650
Sof	44	464	75	606

Application in the bleaching of oils

Several methods were adopted for the clarification of vegetable oils, but the most used in industry is clay activated by hydrochloric acid. This method consists in the elimination of the pigments by adsorption from oil. For bleaching test 10g of clay were added to 100 ml of 3N HCl, heated under reflux conditions, for 20 mn. Then, suspensions were centrifuged and solids washed with distilled water until no chloride anions were detected (Ag⁺ test) and dried at 75°C. The oil clarification was followed by the measurement of absorbance by oil before and after treatment by clay. The bleaching capacity is given in table 4 and presented in figure 3. The formula used to calculate power decolorisation consists to:

$$\frac{A_{430}(\text{C.O.}) - A_{430}(\text{T.O.})}{A_{430}(\text{C.O.})} \quad A_{430}: \text{absorbance at } 430 \text{ nm of crude oil (C.O.) and after treatment with clay (T.O.)}$$

The spectra of natural oil revealed the carotenoid pigment at 430; 455 and 483 nm. Bleaching decrease the intensities of carotenoid pigment until total disappear.

Table 4 : Bleaching capacity and Cation Exchange Capacities of Crude, Purified and Activated clays

Samples	Bleaching capacity		C.E.C.		
	Soht	Sof	Soht	Sof	
Purified	12,45	15,24	80	75	
Crude	31,29	31,97	43	44	
Activated clays	1h	76,56	72,95	39,3	42,2
	2h	87,79	82,12	28,8	32,6
	3h	86,5	80,97	20,9	26,8
	4h	85,27	80,44	17,5	22,1
	5h	80,45	76,44	15,2	17,3
	6h	23,4	22,87	13	13,2

Oils treated with activated clays for 6 hours showed brown coloring of the pigments. In addition, the three maxima at 430, 455 and 483 nm were present in the absorption curves. These results showed that activated clays did not absorb large quantities of pigments. This behavior is explained by an intense destruction of the layers and interlayer space of activated clay. Under these new conditions, clay lost absorption and adsorption characteristics. Consequently, clay lost its bleaching capacity. Oils treated with activated clay during 1, 2, 3, 4 and 5 hours became clear, and clay eliminated the pigments. The fall of the bleaching capacity curves indicates that clay absorbed the pigments.

The bleaching capacity curves according to the activation time (Fig. 4) show that the weakest bleaching capacities are given by the crude clays, decarbonated and purified clays; on the other hand, the clays activated with hydrochloric acid present satisfactory values which exceed 85%. These curves make it

possible to determine a clarification optimum after 2 hours of activation with 3N hydrochloric acid, which shows the highest values.

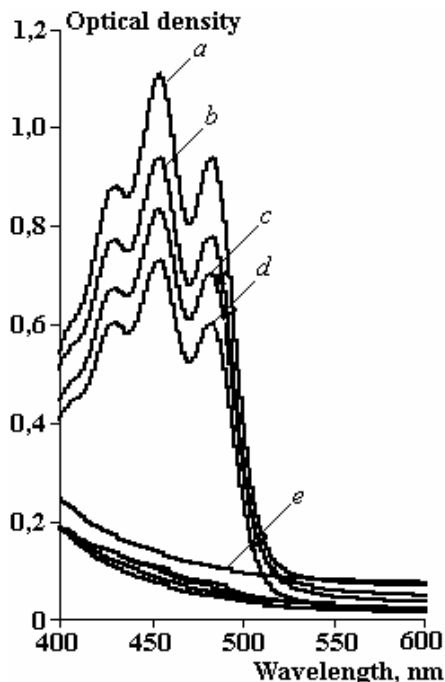


Fig. 3: The absorption spectra of vegetable oil:
a : crude oil ; *b* : treated oils by purified clay ; *c* : treated oils by activated clays during 6 hours; *d* : treated oils by decarbonated clay ; *e* : treated oils by activated clays during 1, 2, 3, 4 and 5 hours.

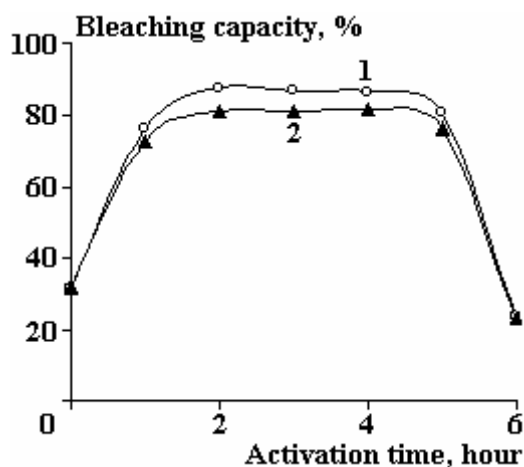


Fig. 4: Bleaching capacity of activated clays at 1; 2 ; 3; 4; 5 and 6 hours

Conclusion

The different analysis of these Tunisian samples shows that the clay fractions are essentially smectitic containing little amounts of illite and kaolinite. The associated minerals are essentially quartz and carbonate. After purification, the smectitic fraction is always exceeding 70 %.

The treatment of bentonitic clays with 3N hydrochloric acid shows that once activated, these clays have weak cation exchange capacities. The specific surface which seems the determining factor in the adsorption of the pigments increases and, consequently, the bleaching capacities of these clays become significant. This study makes it possible to determine a clarification optimum of vegetable oils by clay 2 hours after activation by 3N hydrochloric acid.

REFERENCES

[1]. *Srasra E.* Caractérisation minéralogique, propriété physico-chimique et application des argiles du gisement Haidoudi. Thèse de 3eme cycle, Fac. Sc. Tunis, 1987, 171 p.

- [2]. *Carolina Belver, Migeul Angel Bañares Munoz, Migel Vicente*. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem.Mater.* 2002, 14, 2033–2043.
- [3]. *Min-Yu Teng, Su-Hsia Lin*. Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 194 (2006), 156–165.
- [4]. *Soljic Z., Marjanovic-Krajovan V.* Méthode rapide d'analyse de SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, CaO et MgO dans une bauxite, analyse rapide de calcaire et de dolomite. *Chimie Analytique* ; 1968, Vol. 50 ; n°3, p. 122–127.
- [5]. *Bergaya F., Vayer*. C.E.C. of clays : measurement by adsorption of a copper ethylene diamine complex, *Applied Clay Science*, 1997, 12. pp. 275–280.
- [6]. *Pham Thi Hang, Brindley G.* Methylène blue adsorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and clay minerals*, 1970, vol. 18; pp. 203–212.
- [7]. *Srasra E.* Surface properties of an activated bentonite decolorisation of rapeseed oils // *App. Clay Science* 4; 1989, 411–421p.
- [8]. *Beena Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra.* Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006), 273–278.
- [9]. *Caillere H., Rautureau.* *Minéralogie des argiles*, 1 : structures et propriétés physico-chimiques ; 2 : classification et nomenclatures, 189p ; 2^{ème} Edition, Masson
- [10]. *Srasra E., Trabelsi-Ayedi.* Physico-chemical properties of tunisien bentonitic clays // *Asian Journal of Chemistry*, 2001, vol. 13 ; N° 4; pp.1287–1293.
- [11]. *Farmer.* *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.

Received 11.11.08

Summary

The physico-chemical characterization of Tunisian bentonitic clays is based on the determination of the mineralogical composition (X-ray diffractions and infrared spectroscopy), chemical analysis, cation exchange capacities and the total surface area. The result given by these techniques show that these samples were smectic clay of beidellitic character. In the other hand, the activation of these clays by hydrochloric acid shows an increase of the specific surface area and favorite the clarification of vegetable oils.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Ю.А. Бошняга*, Л.А. Бантыш

К ВОПРОСУ О СТЕРИЛИЗУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МИКРОФЛОРУ ПЛОДОВО-ЯГОДНЫХ СОКОВ

*Институт пищевых технологий,
ул. М.Когэлничану, 63, г. Кишинев, MD-2009, Республика Молдова, iubosneaga@gmail.com*

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

Совершенные технологии переработки и консервирования пищевых продуктов предполагают обязательное сохранение наиболее ценных термолабильных биологически активных компонентов, включая витамины. Внедрение щадящих методов обеспечения микробиологического благополучия представляет особый интерес для технологий вакуумной и сублимационной сушки пищевых продуктов, являющихся по своей сути низкотемпературными.

Однако для этапа стерилизации или пастеризации до сих пор не существует реальной альтернативы тепловым методам, несмотря на кажущееся многообразие способов «холодной» стерилизации: мелкопористые бактериальные фильтры сложны в эксплуатации и имеют ограниченную сферу применения; методы лучевой стерилизации ионизирующим излучением, ультразвуком, химическими веществами, ультрафиолетовым излучением – все они не обладают избирательностью воздействия на микроорганизмы и параллельно разрушают полезные вещества.

Ввиду того что электрические процессы лежат в основе живой материи и являются определяющими для любых микроорганизмов, исследователи обращают особое внимание на электрические методы воздействия на жидкие среды – наиболее перспективные в плане достижения «холодной» пастеризации и стерилизации.

Следует отметить, что вопросы контроля развития микроорганизмов в жидких средах представляют интерес не только для пищевой промышленности, но и для фармакологии, парфюмерно-косметической промышленности, виноделия, медицины и ветеринарии, коммунального хозяйства. Например, в медицине можно выделить задачу реализации потенциала электрических воздействий для уничтожения патогенных (канцерогенных) клеток в крови; в виноделии актуальны пастеризация сухих вин и исключение сернистого ангидрида как консерванта; в улучшении качества водоподготовки заинтересована любая отрасль и т.д. Во всех случаях электрообработки ставка делается на то, что живые клетки (в отличие от неклеточных структур) имеют уязвимое, жизненно важное место – клеточную мембрану.

Обобщение опыта электрических воздействий различной частоты на жидкие среды с целью достижения стерилизующего эффекта

Электрические воздействия на клетки находятся в центре внимания исследователей на протяжении многих лет [1–4].

Наиболее простой способ электрического воздействия на микроорганизмы плодово-ягодных соков – помещение продукта в электростатическое поле (например, плоского конденсатора). Однако электростатические поля, в том числе высоких напряжений, оказывают на жидкие среды слишком слабое воздействие. Наличие большого числа свободных зарядов (положительных и отрицательных ионов) в плодово-ягодных соках и высокая поляризованность воды (основного компонента соков) приводят к практически полной нейтрализации в объеме продукта внешнего электростатического поля любой реально достижимой напряженности. Смещение зарядов в электростатическом поле (с возникновением в поверхностном слое избытка заряда одного знака) не блокирует обменные процессы в микроорганизмах, находящихся в объеме жидкости. На фоне интенсивного теплового движения молекул и частиц коллоидного размера некоторое суммарное смещение зарядов остается «незамеченным». Впрочем, отсутствие заметной реакции на электростатические поля хорошо известно даже у

таких чувствительных и сложных организмов, каковым является организм человека и животных (например, у птиц, сидящих на высоковольтных проводах). В связи с этим не следует ожидать заметных эффектов и в случае приложения электростатических полей (пусть даже предельной напряженности) к микроорганизмам в жидких средах.

Иная ситуация возникает при пропускании электрического тока различной частоты через продукт-электролит, контактирующий с электродами.

Специальная литература содержит ссылки на использование переменного тока промышленной частоты (омического нагрева) для стерилизации жидких сред [5].

Для выявления специфического «нетеплового» воздействия тока промышленной частоты 50 Hz проделан цикл экспериментов по обработке плодово-ягодных соков синусоидальными токами. На рис. 1 показана ячейка-аппликатор, которая использовалась для электрической обработки цилиндрических образцов. (Аналогичная ячейка применялась в дальнейшем и для подачи на образцы высоковольтных импульсов.)

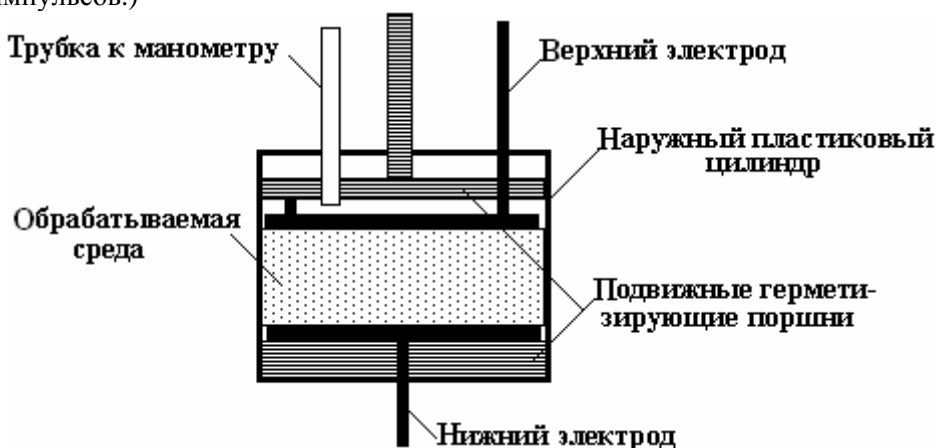


Рис. 1. Ячейка-аппликатор для электрической обработки цилиндрических образцов

Во всех опытах обработке подвергался одинаковый объем продукта, равный 1 ml. Толщина слоя (межэлектродное расстояние) составляла 1 см, и значения подаваемого на ячейку напряжения (V) численно совпадали с напряженностью внешнего (стороннего) электрического поля, подаваемого на образец (V/cm).

При прохождении постоянного электрического тока и тока промышленной частоты через плодово-ягодные соки наблюдается их омический нагрев, причём на электродах выделяются продукты электролиза (электролиз наиболее интенсивен при постоянном токе и ослабляется с ростом частоты).

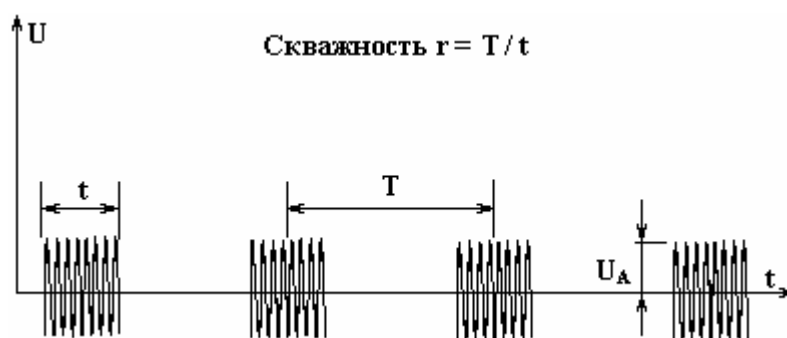


Рис. 2. Параметры, регулируемые при омическом нагреве токами промышленной частоты, амплитуда напряжения (U_A), длительность импульса (t), период следования импульсов (T), общее время обработки

Вариации амплитуды напряжения осуществлялись в пределах от 50 до 500 вольт. Период и скважность подачи серий синусоидальных импульсов частотой 50 Hz (с огибающей в виде меандра) также регулировались (рис. 2).

Синхронно с амплитудой напряжения соответственно варьировались длительность включения синусоидальных колебаний и скважность (посредством изменения периода следования импульсов), причём таким образом, чтобы сохранялась суммарная длительность процесса обработки и достига-

лась та же конечная температура продукта. После обработки образцы продукта быстро охлаждались до комнатной температуры.

В результате многочисленных опытов не выявлены какие-либо заметные отличия (изменения) за счёт вариации параметров воздействий: бактерицидный эффект оставался примерно одинаковым для данной конечной температуры - независимо от режима, по которому она достигалась.

Таким образом, просматривается достаточно строгая зависимость выжившей популяции микроорганизмов от количества выделившегося в образце тепла за счет омического нагрева. Это количество тепла (в условиях пренебрежимо малого теплообмена с окружающей средой) однозначно определяется конечной температурой образца, причем чем выше эта конечная температура, тем малочисленней (вплоть до полного необнаружения) популяция дрожжей или иных микроорганизмов. Косвенно такой результат свидетельствует в пользу отсутствия какого-либо заметного нетеплового (специфического) действия электрического тока частотой 50 Hz.

Для уточнения (дополнительной проверки) этого вывода (о слабости или полном отсутствии нетеплового действия электрического тока промышленной частоты в исследованных пределах напряжённостей электрического поля) была проведена серия опытов по нагреву образцов до заданных температур традиционным (кондуктивно-конвективным) нагревом. Конечные температурные параметры, а также длительность процесса оставались прежними, как в случае омического нагрева. В результате не выявлены какие-либо существенные преимущества (отличия) в конечных результатах, что свидетельствует о правильности вышеприведенного вывода.

Следует отметить, что даже и в отсутствие выраженного нетеплового эффекта при стерилизации жидких сред омический нагрев электрическим током обладает рядом важных достоинств по сравнению с традиционным кондуктивным нагревом. Электротехнология позволяет организовать безынерционную, равномерную по объему и без перепадов температур обработку продукта большой толщины, что недоступно для традиционного нагрева. Приэлектродные процессы, имеющие место при омическом нагреве, могут быть минимизированы или, при определённых условиях, обращены во благо (за счёт надлежащего выбора материалов электродов и других мер). Кроме того, массогабаритные, санитарно-гигиенические и другие характеристики электротехнологии предпочтительнее. Правда, технология «омической» стерилизации электрическим током предполагает потребление высокопотенциальной (а это значит - сравнительно дорогостоящей) электрической энергии. Однако данный недостаток может быть в значительной степени нейтрализован за счёт применения рекуперации тепла.

Можно полностью избежать влияния электродов (а заодно – и электролиза на них), применив для обработки жидких диэлектриков электромагнитные колебания сверхвысокой частоты, или микроволны. При сверхвысокой частоте (порядка $\sim 10^9$ Hz = 1 GHz) физическая картина аналогична вышеописанной для случая электростатических полей, но с существенной разницей – полярность (ориентация диполей и свободных зарядов) меняется с огромной частотой, что является причиной объемного диэлектрического нагрева среды, помещённой в СВЧ-поле. Поэтому логично использовать СВЧ-воздействие для стерилизации. Однако многочисленные эксперименты с СВЧ-полем [1] (к которым смело можно отнести и многолетний эксперимент планетарного масштаба с мобильной телефонной связью) показывают, что излучение диапазона СВЧ (помимо эффектов, связанных с диэлектрическим нагревом мощным излучением) вряд ли способно воздействовать на организмы даже на информационном уровне. (Кстати, земная атмосфера практически прозрачна для микроволн, и организм животных «знаком» с ними с самого рождения; не удивительно, что живые организмы обладают «иммунитетом» к слабым случайным СВЧ-сигналам, доходящим до нас из космоса. Несколько иная ситуация наблюдается в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах, сильно поглощаемых атмосферой: для них доказана определенная информативность в сложных биологических средах - главным образом, как предполагается, за счет резонансного воздействия слабых электромагнитных излучений на воду.) Эксперименты по воздействию сверхвысоких частот на микрофлору (в том числе жидких сред) показали, что не существует какого-либо выраженного специфического (нетеплового, резонансного или иного типа) воздействия микроволн на микроорганизмы. Отсутствие на СВЧ заметных специфических (нетепловых) эффектов можно объяснить и малостью кванта СВЧ-излучения, если применить квантовый подход (например, при частоте $f = 3$ GHz энергия кванта микроволн равна всего лишь $E \sim 10^{-5}$ eV). “Мягкость” и однородность микроволновой термообработки даже способствует выживаемости микроорганизмов [1]. (Следует отметить, что СВЧ-газовая плазма определённого состава обладает уникальной стерилизующей способностью, но к поставленной задаче она отношения не имеет.)

Достоинством микроволнового нагрева, ощутимого в достаточно сильном СВЧ-поле, является его объемный характер, что можно с успехом использовать для обычной тепловой стерилизации любых диэлектриков (твердых или жидких). Электроды при СВЧ-нагреве никак не влияют на продукт – контакт нагреваемой среды с ними не требуется.

Таким образом, «традиционные» способы электрических воздействий не позволяют рассчитывать на осязаемый нетепловой, специфический эффект стерилизации.

Обоснование целесообразности применения для пастеризации высоковольтных электрических импульсов

Ниже приводится обоснование режимов, при которых с большей вероятностью возможно получение нетеплового эффекта при электрических воздействиях на жидкие среды с целью пастеризации (инактивации имеющихся в них вегетативных клеток микроорганизмов). Суть предложений состоит в минимизации эффекта омического разогрева, неизбежно присутствующего при пропускании тока через плодово-ягодные соки.

Плодово-ягодные соки – в данной работе предмет исследования электрических воздействий с целью пастеризации - представляют собой водные электролиты с различными включениями, обычно коллоидального размера. Из большого числа включений наибольший интерес, в контексте решаемой задачи, представляет поведение в электрическом поле дрожжевых клеток и плесеней, вызывающих порчу плодово-ягодных соков. Результат электрического воздействия определяется его параметрами, а также удельной электропроводностью и другими свойствами обрабатываемой среды (включая микроорганизмы). Электропроводность электролитной среды зависит главным образом от концентрации подвижных ионов противоположных знаков. Представление о порядке величины удельного сопротивления плодово-ягодных соков можно составить на основе анализа справочных данных из табл.1. Удельное сопротивление плодово-ягодных соков сильно зависит от концентрации ионообразующих компонентов и приближается по данному показателю к морской воде.

Таблица 1. Удельные сопротивления модельных жидких сред при комнатной температуре (20 °С)

Электропроводящая среда	Удельное сопротивление, $\Omega \times m$
Вода дистиллированная	$10^3 - 10^4$
Вода речная (водопроводная)	$10^1 - 10^2$
Плодово-ягодные соки	2–8
Вода морская	0,3

С ростом температуры удельные сопротивления плодово-ягодных соков уменьшаются примерно по линейному закону (что обусловлено главным образом увеличением степени диссоциации, а также разрушением сольватных оболочек). Способствует снижению удельного сопротивления плодово-ягодных соков и нарушение структуры вегетативных клеток микроорганизмов (что и является целью рассматриваемого воздействия), однако выделение (идентификация) данной составляющей роста проводимости среды представляет собой самостоятельную задачу.

Обработку продуктов целесообразно вести в плоском конденсаторе, проводящие обкладки которого (металлические, графитовые) контактируют с жидкостью. Однородность поля плоского конденсатора позволяет рассчитывать на соответствующую однородность (равномерность по объёму) обработки жидкого продукта.

На низких частотах и постоянном токе (в отличие от сверхвысоких частот) определяющее значение имеют процессы на контактирующих с жидкой средой электродах (образование двойного электрического слоя и электролиз).

Суммарное напряжение на ячейке (плоском конденсаторе) может быть представлено следующим образом:

$$U = \varphi_e^a + \varphi_e^c + \eta_a(i) + \eta_c(i) + I \times R, \quad (1)$$

где φ_e^a и φ_e^c – равновесные потенциалы соответственно анода и катода (определяются электрохимическими свойствами пары электрод-раствор, устанавливаются при наличии контакта электрода с раствором); $\eta_a(i)$ и $\eta_c(i)$ – потенциалы перенапряжения соответственно на аноде и катоде; $I \times R$ – падение напряжения в объёме обрабатываемой среды.

Компоненты правой части уравнения (1), исключая равновесные потенциалы, взаимозависимы. При подаче напряжения на ячейку по цепи течет емкостной ток формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах (рис. 3). Данный емкостной ток, имеющий наибольшее значение в момент включения напряжения, убывает по мере зарядки (формирования) двойного электрического слоя с постоянной времени $\tau \sim RC$, где R – удельное электрическое сопротивление току зарядки

двойного электрического слоя, C – удельная электрическая ёмкость ДЭС. Оценку значения удельной (в расчете на 1 cm^2 площади электрода) электрической емкости C двойного электрического слоя можно произвести по известной формуле для емкости плоского конденсатора:

$$C = \varepsilon_0 S / d = 0.885 \times 10^{-11} \text{ F/m} \times 10^{-4} \text{ m}^2 / 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ F} = 1 \text{ } \mu\text{F} \quad (2)$$

Таким образом, оценка приводит к весьма значительной величине удельной электрической емкости ДЭС – несколько микрофарад: $C \sim n \times 1 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$, что близко к реальности. (Измерение емкости двойного электрического слоя возможно, например, с помощью моста переменного тока, но выходит за пределы задач данного материала.) В специальных условиях емкость двойного электрического слоя может иметь и значительно большее значение, что сегодня активно используется при создании современных высокоёмких конденсаторов («суперконденсаторов») [6].

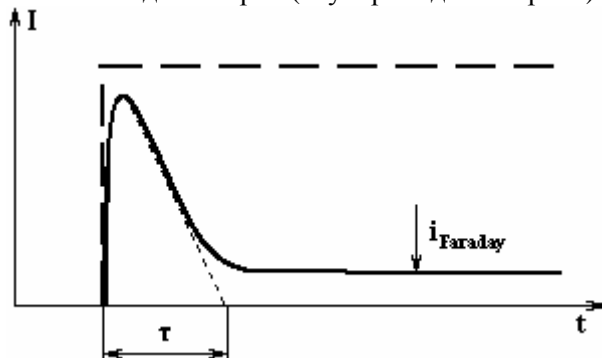


Рис. 3. Форма тока через ячейку при подаче на нее ступенчатого напряжения

Обычно постоянная времени формирования ДЭС τ составляет доли миллисекунды [7]. Это означает, что при подаче на ячейку монополярного импульса длительностью менее 1 миллисекунды (или импульсов переменной полярности с частотой выше 1 kHz) преобладающим будет ток формирования двойного электрического слоя, при минимальном фарадеевском токе электролиза.

С задержкой по фазе по отношению к реактивному току зарядки двойного электрического слоя происходит рост активного фарадеевского тока электролиза, образующего замкнутую цепь. При этом на катоде происходит восстановление ионов или молекул из раствора за счет поглощения ими электронов с катода (например, катионами: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$), а на аноде – окисление ионов или молекул за счёт передачи электронов аноду (например, анионами: $4\text{OH}^- = 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Упомянутый электролиз воды (основной компоненты плодово-ягодных соков) – это наиболее безвредный для продукта процесс, наблюдаемый на электродах. Однако нельзя не учитывать идущие на катоде процессы восстановления ионов (например, железа, остающегося в результате в растворе: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, или меди, осаждающейся на катоде из раствора: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$), а также идущие на аноде процессы окисления ионов и молекул, находящихся в электролите либо составляющих материал анода (например, растворение медного анода: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$). Если вышеупомянутый процесс растворения анода относительно легко блокируется применением инертных материалов при изготовлении анода (графита, окислов некоторых металлов, платины), то остальные процессы, влияющие на состав обрабатываемой среды и органически присущие процессу электролиза, сложно нейтрализовать.

Как следует из предыдущего изложения, уменьшить влияние электролиза можно за счёт роста частоты подаваемого на ячейку переменного напряжения (или укорочения длительности импульса – при использовании монополярного импульса). Для стерилизации жидкой среды (при этом целью является воздействие на микроорганизмы в объёме жидкости, а приэлектродные процессы электролиза являются вредными побочными процессами, лишь преобразующими часть электрической энергии в тепло и изменяющими состав соков) целесообразно применить достаточно короткие, с крутыми фронтами и максимально возможной амплитудой импульсы с изменяющейся полярностью. Между пакетами таких импульсов могут быть сознательно задаваемые перерывы – см. пример на рис. 4 (пары разнополярных импульсов, следующие друг за другом с определенной скважностью). Импульсы переменной полярности предпочтительны, так как они способствуют прохождению электролиза в обратном направлении (а значит, ликвидации ненужных образовавшихся продуктов электролиза), при одновременном росте перепада напряжения $I \times R$ и соответственно емкостного тока, протекающего через объем жидкого продукта.

Следует отметить, что вышеописанный рецепт избегания электролиза *de facto* апробирован при радиочастотной электрохирургии: диатермические установки (радиотомы) работают на частоте свыше 100 kHz (на практике это 300 kHz – 5 MHz) именно ввиду того, что меньшая частота воздей-

ствия вызывает заметный электролиз в клетках мышц и нервных окончаний, что проявляется в стимуляции и непроизвольных сокращениях. Естественно, что во избежание этих нежелательных и крайне опасных при электрохирургических вмешательствах эффектов выбираются соответствующие высокие частоты.

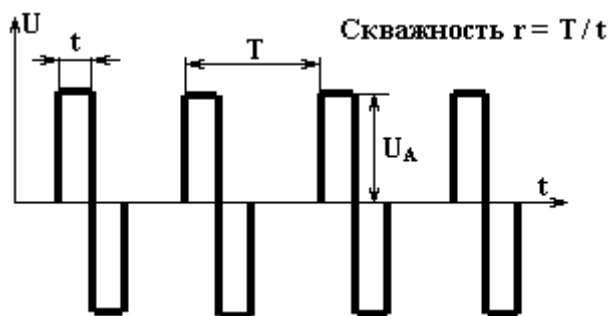


Рис. 4. Регулируемые параметры высоковольтных импульсов (амплитуда напряжения импульса, длительность импульса, период следования импульсов, общее время обработки)

Амплитуда напряжения импульса U_A должна выбираться максимально достижимой, на грани лавинообразных пробоев (во внешней цепи или в жидкости), что позволяет надеяться на порацию (пробой, повреждение) мембран клеток микроорганизмов: большое значение падения напряжения $I \times R$ в целом на ячейке означает одновременно и увеличение падения напряжения на любом микрообъекте в объеме жидкости, включая мембраны вегетативных клеток микроорганизмов.

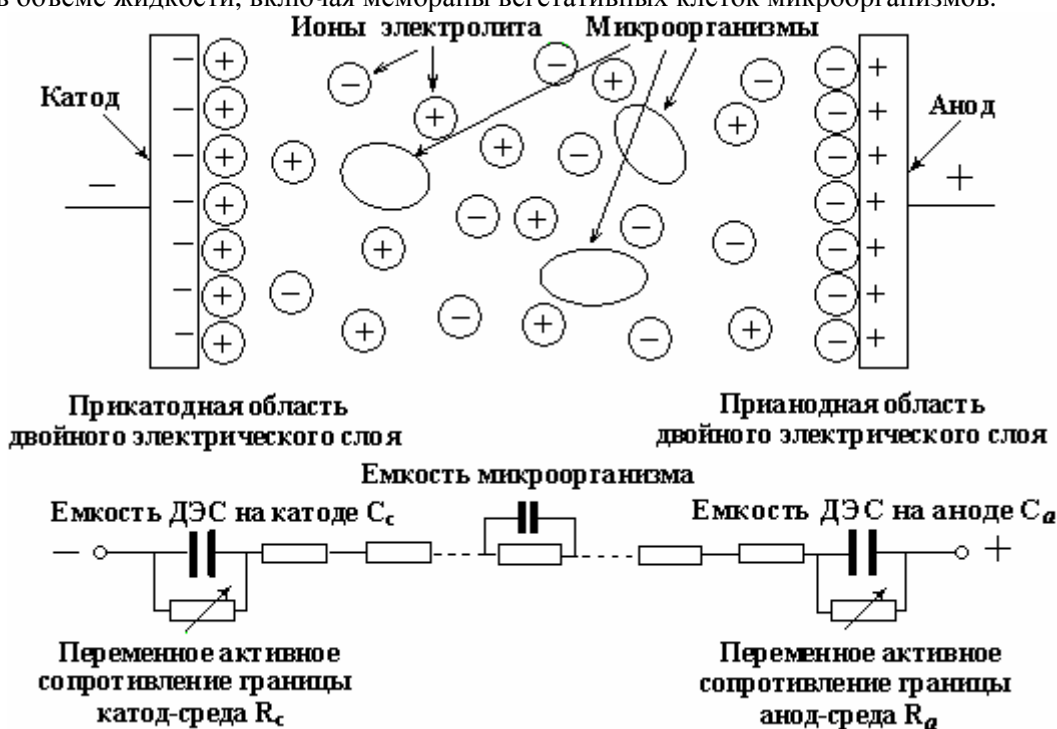


Рис. 5. Распределение зарядов на ячейке (соответствует сформированному ДЭС) и эквивалентная электрическая схема ячейки

Вышеприведенные рекомендации иллюстрируются рис. 5, где совместно представлены процессы в ячейке и эквивалентная электрическая схема ячейки. Применимость закона Ома к рассматриваемой цепи не вызывает сомнения, несмотря на наличие разрывов (токов смещения) на конденсаторах, ибо токи в цепи остаются квазистационарными — благодаря тому, что токи смещения концентрируются лишь между “обкладками” конденсаторов. Активное сопротивление объема продукта показано распределенным, причем в местах расположения микроорганизмов данное сопротивление шунтируется электрической емкостью клетки. Клетки дрожжей, использованные при экспериментах, представляют собой овальные (яйцевидные) структуры длиной 8–10 μm , шириной 2–7 μm , ограниченные плазматической мембраной с избирательной проницаемостью. При достаточно большой амплитуде и крутизне электрического импульса возможен пробой (порация) мембраны одноклеточного организма. Активное сопротивление границы электрод-среда (R_k и R_a соответственно на катоде и аноде) возрас-

тает от практически нулевого значения в момент подачи импульса до относительно большого постоянного установившегося значения после окончания зарядки конденсаторов двойного слоя (соответственно при этом практически все приложенное к ячейке напряжение падает вблизи электродов). Максимальная крутизна переднего и заднего фронтов импульсов – обязательное условие минимизации теплового эффекта (омического нагрева) в обрабатываемой среде. Уместно сравнить потенциальный эффект таких крутых импульсов с действием гармонических (синусоидальных) токов промышленной частоты: «мягкий» режим постепенного изменения напряжения с частотой колебаний 50 Hz гораздо более приемлем для выживания живых клеток, чем подача «шоковых» импульсов большой амплитуды.

Оптимальную длительность импульса t (см. рис. 4) можно обосновать, проанализировав форму тока через ячейку при подаче на неё ступенчатого напряжения (рис. 3). Как было отмечено выше, постоянная времени зарядки двойного электрического слоя $\tau \sim 10^{-4}$ секунды, или $\sim 100 \mu\text{s}$. Именно во время протекания емкостного тока зарядки «потери» на приэлектродный электролиз минимальны, при максимальном токе и падении напряжения в объеме образца. Однако значение $t_{\text{opt}} \sim 100 \mu\text{s}$ – ориентир, оценочное значение, которое следует уточнить (установить) экспериментально.

Оптимальный период следования импульсов T , а также общее время обработки, по-видимому, целесообразно определить экспериментально, так как они зависят от физиологических особенностей конкретных микроорганизмов.

Экспериментальный поиск режимов пастеризации плодово-ягодных соков высоковольтными электрическими импульсами

Следует отметить возросшее в последнее время число публикаций, посвященных применению высоковольтных импульсов для воздействий на биологические клетки [8–16].

При этом, на фоне многообразия форм клеток и обилия регулируемых параметров, механизм воздействий до конца не выяснен, чем и объясняется неоднозначность результатов, сообщаемых различными авторами, а также необходимость продолжения исследований.

Электрическая схема, примененная в экспериментах по обработке продукта (яблочного сока) высоковольтными монополярными импульсами, приведена на рис. 6 (конструкция ячейки-аппликатора для электрической обработки цилиндрических образцов показана на рис. 1). Она позволяет регулировать напряжение, подаваемое на аппликатор, в пределах от 0 до 6500 вольт. Как было аргументировано выше, рост амплитуды импульса при крутых переднем и заднем фронтах повышает вероятность повреждения вегетативных клеток микроорганизмов. Большее напряжение на ячейке (и соответственно напряженность электрического поля в обрабатываемой среде) технически достижимо, но с определенным усложнением установки (перспектива увеличения напряженности электрического поля, равно как и совершенствование формы импульса, в будущих экспериментах сохраняется). Однако уже при напряженности электрического поля в среде $E = 5 \text{ kV/cm}$, в режиме емкостного тока падение напряжения на микроорганизмах (их средний оценочный размер – около $10 \mu\text{m}$) составляет 5 вольт, что существенно больше естественной разности потенциалов на мембране клетки (она не превышает 100 mV , при этом внутренняя сторона мембраны в состоянии покоя заряжена отрицательно, внешняя – положительно). Такое превышение уже может привести к повреждению мембраны.

Ячейка гальванически развязана от сети с помощью повышающего высоковольтного трансформатора. Ограничительное сопротивление $R_{\text{огр}}$ подбирается из условий допустимого тока через высоковольтный выпрямительный диод D и приемлемой постоянной времени τ зарядки накопительного конденсатора $C_{\text{накоп}}$, при этом $\tau = R_{\text{огр}} \times C_{\text{накоп}}$. Амплитудное значение тока при прохождении импульса через ячейку (ее среднее сопротивление для выбранного объекта составляет около 200Ω) можно оценить в 25 ампер. Также несложно подсчитать количество энергии, выделяющейся в обрабатываемом образце за один импульс. При $C_{\text{накоп}} = 1 \mu\text{F}$, $U = 6,5 \text{ kV}$ получаем

$$E = C_{\text{накоп}} \times U^2 / 2 = 21 \text{ J.} \quad (3)$$

Такое тепловыделение (для $C_{\text{накоп}} = 1 \mu\text{F}$) соответствует темпу нагрева около 3 градусов за импульс, что и подтвердили экспериментальные данные. Мощность разряда в импульсе достигает больших величин ($P_{\text{max}} = U_{\text{max}} \times I_{\text{max}} = 6,5 \text{ kV} \times 25 \text{ A} = 162,5 \text{ kW}$), соответственно максимальная удельная мощность в опытах составляла $p_{\text{max}} = 162,5 \text{ kW/cm}^3$. Причем эта величина максимальной удельной мощности разряда – далеко не предел возможностей: с учетом того, что $p_{\text{max}} \sim U^2$, а значение напряжения на ячейке может быть увеличено по крайней мере в 10 раз (даже без создания специальной атмосферы), технически вполне достижимо значение $p_{\text{max}} \sim 10 \text{ MW/cm}^3$. Однако при чрезмерно больших p_{max} наблюдается явление «взрыва» ячейки (в тех случаях, когда из-за неравномерности распределения тока по площади электродов происходят локальный перегрев и газовыделение) с последую-

щим развитием лавинообразного пробоя. Такое одновременное адиабатическое выделение всей накопленной энергии в очень малом объеме приводит к резкому росту давления в ячейке.

(К счастью, механизм формирования двойного электрического слоя включает в себе и механизм выравнивания неоднородностей, что позволяет, при условии соблюдения достаточной параллельности электродов и подавлении газоотделения, создавать на ячейке большие напряженности - порядка 50 kV/cm.)

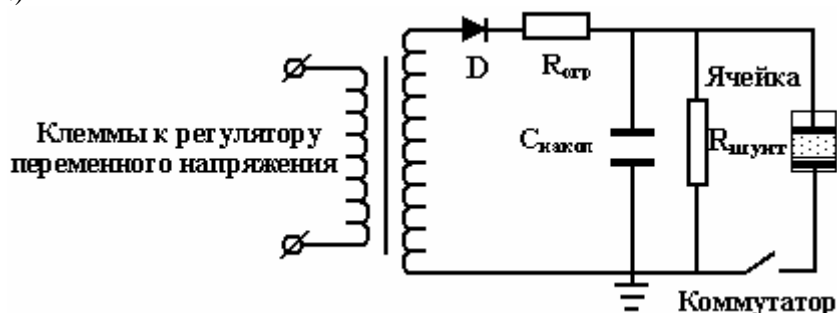


Рис. 6. Электрическая схема подключения ячейки-аппликатора к генератору униполярных импульсов

В момент замыкания коммутатора на ячейку подается напряжение, близкое к амплитудному значению переменного напряжения на вторичной обмотке повышающего трансформатора ($U_m \sim 6,5$ кV). Теоретическая форма импульса тока на образце показана на рис. 7. Она соответствует условно неизменному (среднему) значению $R_{ячейки} = 200 \Omega$. Легко убедиться, что при этом кривая убывания тока

$$I = \frac{U}{R_{ячейки}} \exp[-t/(R_{ячейки} \times C_{накоп})] \quad (4)$$

подчиняется экспоненциальному закону. На практике установлено, что удельное сопротивление среды в ячейке по мере прохождения тока (и соответственно разогрева) уменьшается. Этот факт отражен на реальной кривой тока через ячейку (на рис.7 показана тонкой линией). Постоянная времени разряда конденсатора $C_{накоп}$ через ячейку подсчитывается по формуле $\tau = R_{ячейки} \times C_{накоп}$, и при $R_{ячейки} = 200 \Omega$, $C_{накоп} = 1 \mu F$ получаем $\tau = 200 \mu s$. (Как следует из предшествующего анализа, при такой τ фарадеевский ток электролиза пренебрежимо мал.) Из приведенной формулы видно, что с ростом накопительного конденсатора $C_{накоп}$ время действия (длительность) импульса увеличивается, также возрастает и энергия импульса. Поэтому на практике возникает ограничение на величину накопительного конденсатора: при слишком большой ёмкости, ввиду развития неустойчивостей (неравномерностей) протекания тока в объеме образца, происходит лавинообразный пробой жидкой среды. (Наибольшее значение емкости накопительного конденсатора, которое удалось использовать в экспериментах, $C_{накоп} = 4 \mu F$.)

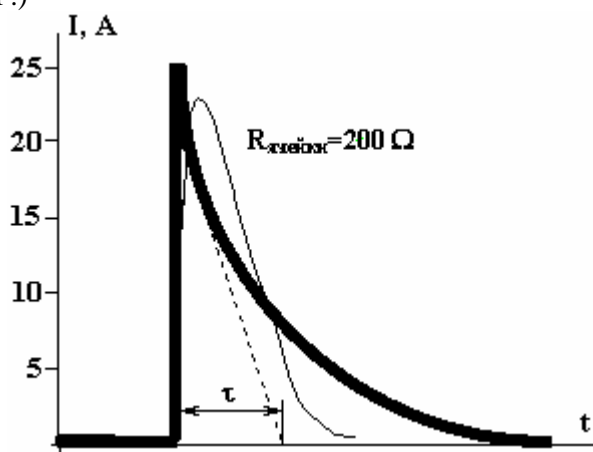


Рис. 7. Идеальная (теоретическая) кривая изменения тока через ячейку при $R_{ячейки} = 200 \Omega$ (экспонента, показана жирной линией) и полученная из экспериментов форма кривой тока

Непосредственно перед опытами стерильный яблочный сок инфицировался дрожжевыми клетками (*Saccharomyces vini*) до известной обсемененности. После проведения обработки, при разных степенях разведения, подсчитывалось число проросших колоний – по стандартной методике микробиологических исследований.

Результаты проведенных экспериментов по воздействию на яблочный сок электрическими импульсами высокого напряжения с большой крутизной переднего фронта сводятся к нижеследующему (см. типичный пример обработки – табл. 2).

Уже при температурах ниже 40⁰С заметно определенное угнетение микрофлоры. С ростом числа приложенных импульсов популяция микроорганизмов уменьшается, вплоть до полного отсутствия роста.

Заметим, что при традиционном нагреве на водяной бане при таких же температурах, напротив, наблюдается стимуляция роста дрожжей. При конечной температуре продукта ниже 50⁰С воздействием электрических импульсов удается получить стерильный продукт. (При традиционном нагреве такой эффект для дрожжей *Saccharomyces vini* наблюдается вблизи температуры 60⁰С и при значительно большей выдержке.)

Таблица 2. Результаты обработки осветлённого яблочного сока электрическими импульсами (период следования импульсов $T = 5$ s)

Амплитуда напряжения, kV	Число импульсов	Емкость накопит. конд. $C_{накоп}$, μF	Длительность экспер., s	Начальная темп., $^{\circ}C$	Конечная темп., $^{\circ}C$	Обсемененность, $КоЕ/см^3$	
						Дрожжи	Плесени
Титр инфицированного сока						3×10^5	1×10^3
6,5	10	0,125	50	21,1	26,3	3×10^4	$1,5 \times 10^2$
6,5	20	0,125	100	23,3	31,7	6×10^3	$1,0 \times 10^2$
6,5	32	0,125	160	20,5	29,7	$2,5 \times 10^3$	4×10^1
6,5	40	0,125	200	19,0	31,0	$2,3 \times 10^3$	3×10^1
6,5	50	0,125	250	20,5	33,1	$3,2 \times 10^2$	Нет роста
6,5	50	0,125	250	20,6	33,8	$2,2 \times 10^2$	Нет роста

С целью оптимизации режимов обработки и уточнения механизма воздействия были проведены эксперименты с переменными значениями накопительного конденсатора $C_{накоп}$ (переменными значениями энергии в импульсе и длительности импульса). Как следует из предыдущего изложения, увеличение $C_{накоп}$ позволяет увеличить мощность и суммарную энергию в импульсе, но одновременно сокращает возможное число подаваемых импульсов (и соответственно уменьшает время обработки). Против всяких ожиданий увеличение мощности импульса оказалось непродуктивным: микроорганизмы, по нашим данным, оказались более чувствительны к многократным, хотя и более коротким импульсам (при одинаковой суммарной вложенной энергии). Таким образом, уменьшение энергии импульса при соответствующем увеличении длительности обработки положительно сказывается на результате.

Исходя из приведенных результатов можно предположить, что, наряду с факторами температуры и времени обработки, важна крутизна фронтов импульса (правда, при этом, как видно на рис. 7, в вышеописанных опытах обеспечена крутизна лишь переднего фронта, что сохраняет перспективу улучшения показателей в последующем за счёт более крутого и заднего фронта). Прежде всего именно крутизной переднего фронта данная импульсная обработка отличается от ранее проведенной обработки токами промышленной частоты, при которой напряжение менялось плавно, по синусоидальному закону.

Можно констатировать определенное преимущество электрической обработки жидких сред с целью инактивации микроорганизмов высоковольтными импульсами в сравнении с обработкой токами промышленной частоты и традиционным нагревом. При этом необходимо выяснить точный механизм воздействий и оптимизировать их режимы.

Выводы. Обработка жидких сред высоковольтными электрическими импульсами позволяет добиться инактивации микроорганизмов при более низких температурах и за более короткое время

выдержки в сравнении с традиционными тепловыми методами пастеризации, что способствует лучшей сохранности термолабильных компонентов продуктов. Сказанное позволяет позиционировать воздействия высоковольтными электрическими импульсами на жидкие среды как перспективный метод инактивации микрофлоры жидких сред с минимальным термическим повреждением продуктов. Однако оптимизация воздействий (по амплитуде напряженности электрического поля, форме и длительности импульса, периоду следования импульсов, общему времени обработки) необходима для каждого продукта в отдельности, что обусловлено огромным разнообразием и соответственно различной чувствительностью клеточных структур к электрическим воздействиям. Заслуживает специального изучения чувствительность ферментов и других компонентов продукта к различным режимам. Недостаточно доказательных данных и для гарантирования безопасности (сертификации) продуктов, прошедших обработку высоковольтными импульсами. Для обеспечения внедрения метода необходимо продолжение исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kostak B.* Bacterial considerations in microwave foods // *Food Engineering*. June 1990.
2. *Sastry S.K.* Moderate electric field treatments for enhancement of bioprocesses. Proceedings of the International Conference // "Energy-saving technologies for drying and hygrothermal processing", Moscow, 2002, v.3, p. 40–47.
3. *Лазаренко Б.Р., Роцин В.П., Абрамова Р.В., Яворская Р.И.* Влияние электрических воздействий на микроорганизмы // *Электронная обработка материалов*. 1968. № 5. С. 79–84.
4. *Гулый И.С., Украинец А.И., Дебелинский С.Н., Ботошан Н.И., Чебану В.Г., Ковбаса В.Н., Берзой С.Е.* Воздействие электростатического поля высоких напряжений на физико-химические свойства пива // *Электронная обработка материалов*. 1991. № 4. С. 50–55.
5. *Яровой П.И., Чебану В.Г., Станку М.Л., Щеглов Ю.А., Ягина В.С., Григоращенко Т.В., Маркитан Л.И.* Обеззараживание сточных вод переменным электрическим током // *Электронная обработка материалов*. 1985. № 6. С. 76–78.
6. *Joel Schindall.* The Charge of the Ultra - Capacitors // *IEEE Spectrum*, November 2007.
7. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
8. *Barbosa-Canovas G.V., Qin B.L., Swanson B.G. (Eds.)*. Biological effects induced by pulsed electric fields of high intensity // *Rodrigo M., Martinez A., Fiszman S.M., Mateu A. (Eds.)*. *Technologias avanzadas en esterilizacion y seguridad de alimentos y otros productos*, p. 151-165, Spain, «Grafo ipresores», 1996.
9. *Wouters P.C., Smelt J.P.* Inactivation of microorganisms with pulsed electric fields: potential for food preservation // *Food Biotechnology*. 1997. V. 11. P. 193–239.
10. *Andersbach A, Heinz V, Knorr D.* Effects of pulsed electric fields on cell membranes in real food systems // *Innov. Food Sci. & Emerg. Technol.*, 2000, Nb.1, p. 135–149.
11. *Barbosa-Canovas G.V., Pierson M.D., Zhang Q.H., Schafner D.W.* Pulsed electric fields // *J. Food Sci.*, 2000, v.65 (supplement), p. 65–79.
12. *Ade-Omowaye B.I.O., Andersbach A, Taiwo K.A. and Knorr D.* Use of pulsed electric field pretreatment to improve dehydration characteristics of plant based foods // *Trends in Food Science & Technology*, 2001, v.12, p. 285–295.
13. *Васильев Г.М., Васецкий В.А., Васильева Э.М., Ганжа В.Л.* Электроимпульсная технология пастеризации молока // *Энергоэффективность*. 2001. №9. С.12–13.
14. *Hasegawa Hideo, Takeda Koji, Matsuzoe Soichi, Ueki Yutaka, Tamura Toshiuki.* Стерилизация с использованием пульсирующего высокого напряжения // *San'yo denki gihou= Sanyo Technical Rev.* 2001. V. 32. № 2. P. 92–100.
15. *Bendicho S., Barbosa-Canovas G.V. and Martin O.* Milk processing by high intensity pulsed electric fields // *Trends in Food Science & Technology*. 2002. V. 13. P. 195–204.
16. *Бажал М.И., Нгади М.О., Рагаван Ж.С.В.* Синергическое воздействие давления и импульсного электрического поля на прессование растительной ткани // *Электронная обработка материалов*. 2003. № 3. С. 59–66.

Поступила 11.08.08

Summary

High field-strength electric impulses of proper duration and frequency can affect vegetative microorganisms in liquid mediums. This method is a promising one for non-thermal treatment of thermolabile products. The optimal parameters of pulse processing are determined on the base of physical processes examination. Effect of non-thermal inactivation is confirmed experimentally.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОИНТЕНСИВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РОСТОВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАСТЕНИЙ. 1. ПЕРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОЛЯ И РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
ул. Р.Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, disfleur76@live.fr

В последние десятилетия наблюдается увеличение антропогенного пресса на живые организмы и среду их обитания. Техногенное загрязнение состоит из физических и химических факторов. К физическим относится в первую очередь электромагнитный фон в широком диапазоне частот. К химическим – бытовые отходы (~1000 кг мусора в год на одного городского жителя) и промышленное загрязнение, включая отходы производств, связанных с использованием радиоактивных элементов.

Как правило, с позиций экологической безопасности влияние на живое каждого фактора или группы факторов оценивается обособленно. Вместе с тем в ряде работ показано, что эффект химических загрязнителей (тяжелых металлов) значительно модифицируется при действии их одновременно с электромагнитными полями ЭМП [1–4]. В то же время известно, что ионы, необходимые для жизнедеятельности, при их избыточном поступлении в организм оказывают столь же сильное негативное воздействие, как и токсины. Примером этому являются солончаки, на которых биологическое разнообразие ограничено единицами видов. Исследование эффектов физиологических ионов совместно с ЭМП – цель настоящей работы.

Методика исследования. Выборки семян ячменя *Hordeum vulgare* L. по 100 шт. каждая замачивали в 10% растворах хлоридов натрия, калия, кальция и сульфата магния в течение четырех часов. В каждом растворе одну выборку помещали в электромагнитное поле $H=30$ Э с частотами $f=1,5; 8; 16; 24; 32; 40$ и 50 Гц, вторую – контрольную – замачивали в растворе без полевого воздействия. Дополнительно на 14 выборках определяли влияние 4-часовой экспозиции семян в ЭМП при набухании в чистой воде и на восьми выборках – влияние растворов солей по сравнению с водой при $H=0$.

После окончания замачивания семена контрольных и опытных выборок промывали проточной водой и помещали в ростовую камеру. После семи дней проращивания определяли всхожесть в опыте n_0 и контроле n_k и средние длины ростков l_0 и l_k . Для графических построений использовали относительные значения всхожести $N=n_0/n_k$ и длин ростков $L=l_0/l_k$.

Результаты и обсуждение. Как показала экспериментальная проверка, экспозиция в ЭМП в течение четырех часов при гидратировании семян в чистой воде дает при последующем проращивании нулевой эффект. Ростки семян, замоченных в растворах солей в отсутствие полевого воздействия, по всхожести также не отличаются от контрольных, а по средним длинам для солей калия, кальция, натрия и магния отстают от контрольных соответственно на 17, 19, 29 и 14%.

Полученные результаты говорят о том, что одноразовое кратковременное воздействие химическими лимитирующими факторами не представляет угрозы для жизни растений, но угнетает их осевой рост.

При действии ЭМП в период замачивания в растворах солей картина реакции растений резко меняется. Частотные зависимости влияния ЭМП на ростовые показатели ячменя, пророщенного из семян, набухавших в водных растворах хлоридов калия, натрия, кальция и сульфата магния, приведены на рис. 1. Во всех случаях получены сложные немонотонные зависимости $L(f)$ и $N(f)$, а ростовые характеристики колеблются и в зависимости от частоты могут превышать контрольные значения, быть ниже или равными им.

Для КС1 всхожесть при $f=1,5; 16$ и 40 Гц на 20–30% ниже контрольной, то есть действующий фактор из практически нейтрального преобразуется в лимитирующий. Очевидно, ЭМП на этих частотах усиливают проницаемость клеточных мембран и оказывают влияние на направленность биохимических реакций и, возможно, на их скорость. При $f=24$ и 50 Гц всхожесть увеличивается, однако не превышает достоверно ее уровень, получаемый в случае набухания семян в чистой воде. Частоты

8 и 32 Гц в данном эксперименте нейтральны (рис. 1,а). Продольный рост стеблей в этом эксперименте при $f=16$ и 24 Гц угнетался, а при 40 и 50 Гц – стимулировался. Здесь следует отметить, что увеличение l_{cp} на 65% сопровождалось снижением всхожести более чем на 30% ($f=40$ Гц), а рост l_{cp} на 54% происходил при одновременном возрастании всхожести на 27% ($f=50$ Гц). В данном случае на указанных частотах l_{cp} значительно превышает не только контрольные показатели, но и получаемые при замачивании в чистой воде (на 48 и 37%). Однако максимумы ростовых показателей в опытных выборках те же, что и в контрольных, но в то же время существенно ниже таковых, полученных из семян, замоченных в чистой воде.

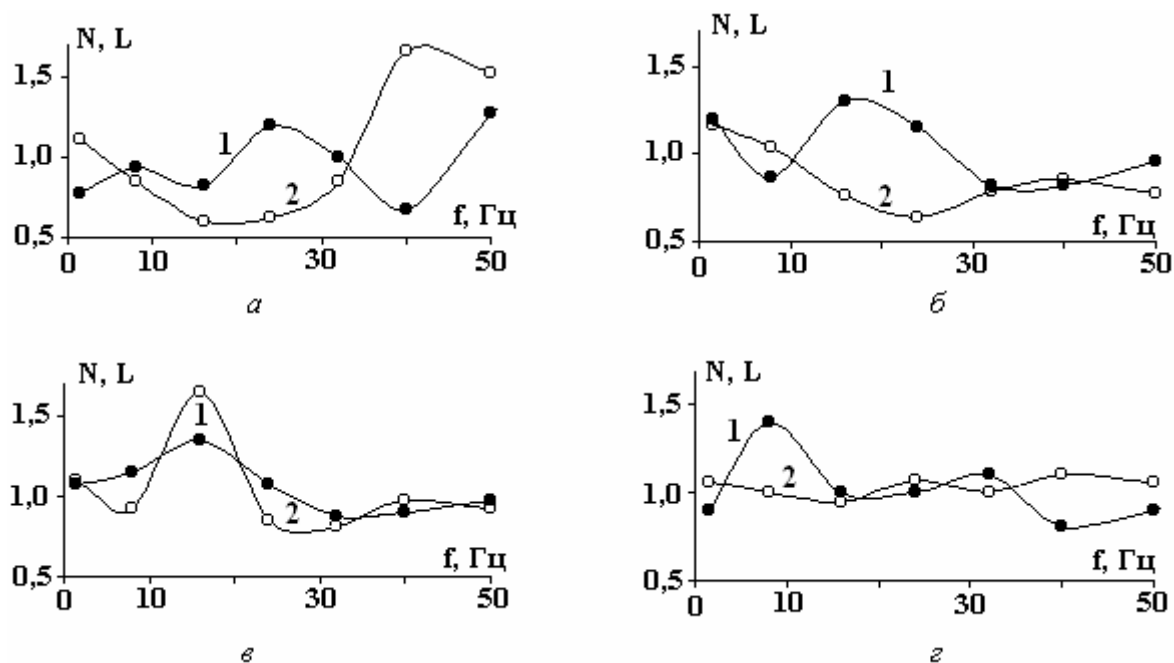


Рис. 1. Зависимости относительной всхожести N (1) и средних длин L (2) ростков после замачивания семян в растворах KCl (а), $NaCl$ (б), $CaCl_2$ (в), $MgSO_4$ (г)

В менее выраженном виде противофазность показателей N и L наблюдается при $f=1,5$ и 24 Гц. Приведенные для $f=40$ Гц экспериментальные результаты можно интерпретировать с позиций внутривидовых индивидуальных различий. При попадании внутрь семян избыточных концентраций ионов K^+ у способных к быстрому росту особей происходит также и быстрое уменьшение концентрации на единицу объема (или массы) всего организма. У медленно растущих избыточная концентрация сохраняется более длительное время, что приводит к гибели большинства из них. Данный вывод частично подтверждается сравнительным распределением ростков по интервалам длин, приведенным на рис. 2.

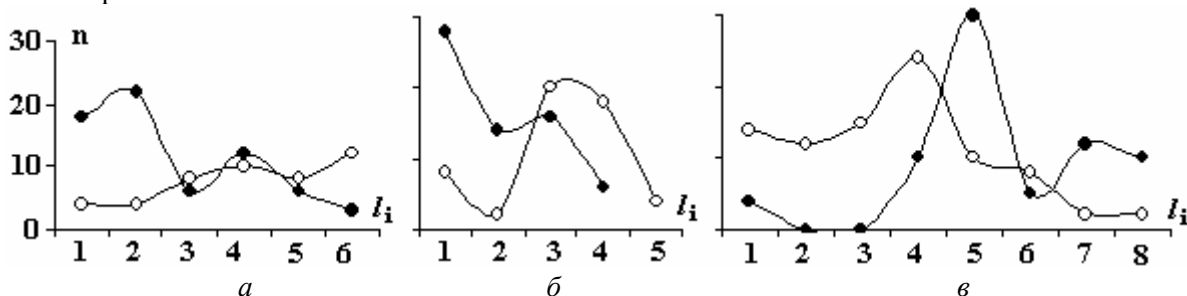


Рис. 2. Распределение ростков по интервалам длин l_i при замачивании в растворе KCl и полях с $f=40$ (а), 50 (б) и 24 Гц (в). Здесь и далее на рис. 3–6 длины ростков в интервалах, мм: 1–10 (1), 11–20 (2), 21–30(3) и т.д.; ● – контроль, ○ – опыт

Как видим, в интервалах 1–10 и 11–20 мм доля ростков опытной выборки в несколько раз меньше, чем контрольной. Что касается действия частоты 50 Гц, где оба ростовые показателя выше контрольных, можно предположить, что здесь основную роль играет эффект блокирования проницаемости мембран для ионов K^+ , и как результат – значительное сокращение его поступления внутрь клеток в сравнении со случаем, когда $H=0$. Обращает на себя внимание отличие в ходе контрольных

кривых распределений на рис. 2. Они находятся в противофазе. Однако учитывая, что здесь при $f = 50$ Гц отсутствуют ростки, соответствующие $l_i=5$ и 6, правильнее считать, что кривые распределения просто сдвинуты влево по отношению к распределению при $f=40$ Гц. Именно подобного рода отличия контрольных показателей (на каждой частоте опыты проводили в разные дни) и обуславливают необходимость использования относительных единиц. Изменения контрольных значений от опыта к опыту вызваны какими-то третьими причинами – колебаниями температуры и освещенности, магнитными бурями, атмосферным электричеством и т.д. Как бы ни изменялась максимальная длина ростков, в опыте и контроле занятыми практически всегда оказываются все интервалы. Третий из наблюдаемых эффектов касается $f=24$ Гц, носит обратный по отношению к первому ($f=40$ Гц) характер. Причиной инверсии может быть как относительное увеличение концентрации ионов калия внутри клеток, так и индуцированное полем изменение хода биохимических процессов. Этот вопрос пока остается открытым, как, впрочем, и для двух предыдущих случаев ($f = 40$ и 50 Гц). Контрольные показатели в опыте с $f=24$ Гц также отличаются от предыдущих, но, исходя из увеличения количества ростовых интервалов, можно говорить о сдвиге кривой распределения вправо на 3 интервала по сравнению с опытом при $f=40$ Гц. Распределения контрольных ростков по длинам в интервалах 2–5 для $f = 40$ Гц, 1–4 – для 50 Гц и 5–8 – для 24 Гц качественно не отличаются между собой (рис. 2).

При сравнении распределения опытных ростков в этих же интервалах подобное сходство не наблюдается. При замачивании семян в растворе NaCl и одновременном действии ЭМП зависимости $N(f)$ и $L(f)$ имеют качественное сходство с аналогичными для раствора KCl (сравните рис. 1, а и б), но отличаются по интенсивности, особенно на частотах 40 и 50 Гц. Противофазность отношений $N(f)$ и $L(f)$ здесь так же трудно объяснить, как и в случае замачивания семян в растворе KCl. Распределения длин ростков по интервалам l_i при $f=16$ и 24 Гц имеют определенное качественное сходство: в коротких и средних интервалах количественно преобладают опытные ростки, в интервалах максимальных длин – наоборот, контрольные (рис. 3). Однако отличия между данными распределениями ростков по l_i в экспериментах с хлоридами натрия и калия в условиях действия H_A с $f=24$ Гц исключают возможность единого механизма реагирования растения на одновременное действие магнитного поля и ионов K^+ в одном случае и поля и ионов Na^+ – в другом.

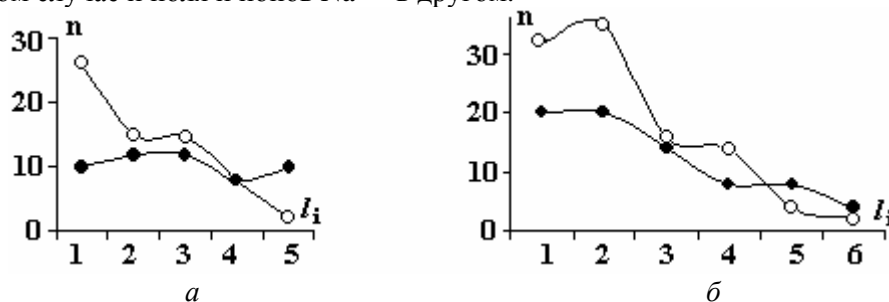


Рис. 3. Распределение n по l_i при замачивании в р-ре NaCl и полях с $f=24$ (а) и 16 Гц (б)

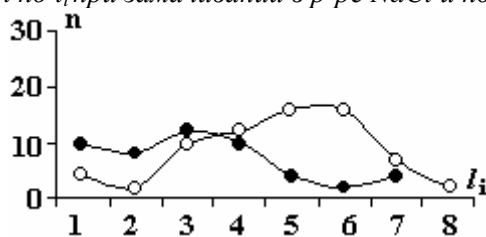


Рис. 4. Распределение n по l_i при замачивании в р-ре $CaCl_2$ и поле с $f= 16$ Гц

Наиболее простые и синфазные зависимости ростовых показателей от частоты действовавшего в период замачивания семян магнитного поля получены при использовании раствора $CaCl_2$ (рис. 1, в). Здесь наиболее эффективна частота 16 Гц, на которой действие ЭМП явно приводит к блокированию поступления избытка ионов Ca^{++} в организм. Этот вывод подтверждается также и количественным распределением ростков по длинам (рис. 4). В контроле количественно преобладают короткие ростки, а в опыте – длинные.

Использование для замачивания раствора $MgSO_4$ при $f=8$ Гц дает увеличение всхожести на 40%, а при 40 Гц снижение на 20%. На остальных частотах эффект либо нулевой (16 и 24 Гц), либо статистически не достоверный (32 и 50 Гц). Также не достоверны и изменения L во всем диапазоне исследованных частот (рис. 1, г). Поле с $f = 8$ Гц, очевидно, блокирует поступление ионов Mg^{++} в зерновку; в контроле и опыте максимальное количество ростков приходится на интервал 2 (рис. 5). Объяснить снижение N при $f=40$ Гц с позиций усиления проникновения магния внутрь семян не пред-

ставляется возможным, так как при этом в опыте максимум n , оставаясь довольно высоким, смещается на один интервал влево, в сторону меньших длин ростков.

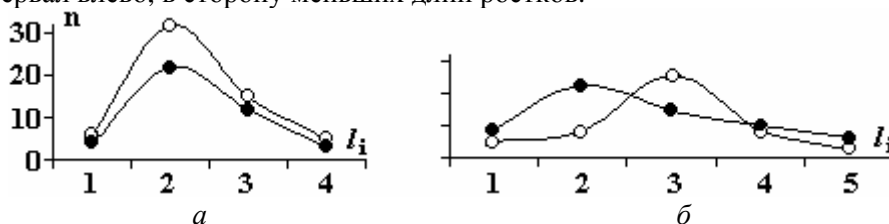


Рис. 5. Распределение n по l_i при замачивании в р-ре $MgSO_4$ и полях $f=8$ (а) и 40 Гц (б)

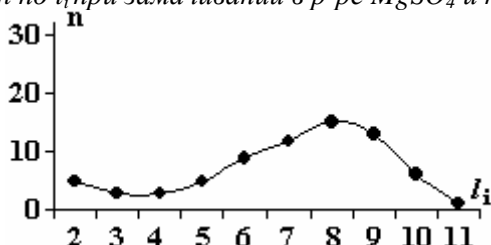


Рис. 6. Распределение n по l_i при замачивании семян в воде

На рис. 6. показано количественное распределение ростков по интервалам длин, полученное при проращивании семян в чистой воде. Как было сказано выше, одноразовая четырехчасовая экспозиция в ЭМП в этих условиях эффекта не дает. Отсутствие солей, подавляющих рост, приводит к общему увеличению средних длин ростков, максимальные размеры которых превышают 120 мм, а наибольшее количество ростков приходится на интервалы 7–9 ($\Sigma=45$ штук). Из сравнения рис. 2, 3, 4, 5 и б видно, что частоты ЭМП, стимулирующие рост, не приводят к компенсации негативного воздействия избытка солей в начальный период набухания семян.

Выводы

В условиях нестабильности электромагнитной обстановки изменяется усваиваемость металлов (К, Na, Ca, Mg) семенами в процессе набухания.

Эффективность сочетанного воздействия химических веществ и ЭМП максимальна для калия и минимальна для магния.

Направленность биологического действия ЭМП зависит от частоты поля: накопление химических веществ может возрастать, снижаться или оставаться неизменным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хиженьков П.К., Добрица Н.В., Нецветов М.В. Сочетанное действие переменных магнитных полей и некоторых химических веществ на проращивание ячменя // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 83–86.
2. Хиженьков П.К., Александрова Н.В., Нецветов М.В. Проницаемость мембран клеток семян растений для ионов тяжелых металлов в условиях действия переменных магнитных полей // Доп. НАН України. 1999. № 8. С. 166–169.
3. Хиженьков П.К., Добрица Н.В., Нецветов М.В., Дрибан В.М. Влияние низко- и сверхнизкочастотных переменных магнитных полей на ионную проницаемость клеточных мембран // Доп. НАН України. 2001. № 4. С. 161–164.
4. Хиженьков П.К., Нецветов М.В., Кисляк Т.П., Добрица Н.В. Изменение проницаемости клеток семян ячменя для отрицательных органических ионов в зависимости от частоты действующего переменного магнитного поля // Доп. НАН України. 2001. № 3. С. 179–180.

Поступила 21.11.08

Summary

In this paper there are treating barley seeds by electromagnetic field (EMF) simultaneously with potassium, calcium, sodium solutions. The acrospires grows depend on frequency of electromagnetic field. Among all treatments combinations the potassium and maximum biological effect EMF and potassium solution have a maximal biological effect.

ВЛИЯНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РОСТ И ЛИПИДООБРАЗОВАНИЕ *STREPTOMYCES CANOSUS* CNMN-Ас-02 И ЕГО ВАРИАНТОВ

Институт микробиологии и биотехнологии АН Молдовы,
ул. Академией, 1, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, oleseap@yahoo.com

Проблема взаимоотношения биосистемы и среды в биологии всегда была актуальной. В настоящее время, когда антропогенное загрязнение среды стало определяющим фактором дестабилизации биологических систем различного уровня организации, вопрос устойчивости всего живого в условиях ухудшающегося качества среды является одним из важнейших в современной экологии. К числу новых и недостаточно изученных биосферных факторов среды следует отнести электромагнитное поле (ЭМП) искусственного происхождения, существенно изменяющее на нашей планете экологическую обстановку и оказывающее интенсивное воздействие на живые объекты и среду их обитания [1, 2].

В масштабах эволюционного прогресса рост напряженности ЭМП рассматривается как одномоментный скачок со сложно предсказуемыми последствиями. Экспериментальные данные как отечественных, так и зарубежных исследователей свидетельствуют о высокой биологической активности ЭМП во всех частотных диапазонах [3–5].

На биологическую ответную реакцию живого организма влияют следующие параметры ЭМП: интенсивность, частота излучения, продолжительность облучения, модуляция сигнала, сочетание частот, периодичность действия. Сочетания вышеперечисленных параметров могут давать разные последствия для реакции облучаемого объекта [4].

При анализе и применении данных о воздействии ЭМП на разнообразные биологические системы необходимо учитывать адекватность выбираемых тест-объектов поставленным задачам и методологическим возможностям. Одной из удобных и полезных моделей являются клетки микроорганизмов в связи с относительной простотой их культивирования и поддержания в лабораторных условиях, а также коротким жизненным циклом. [2].

В последнее время пристальное внимание стало уделяться влиянию миллиметрового излучения (ММИ) на биологические объекты. Отмечена возможность использования ММИ волн в качестве средства получения информации о процессах жизнедеятельности различных организмов. В микробиологии положительный эффект действия ММИ выражается в стимуляции роста, ускорении процессов метаболизма, изменении биохимического состава клеток [6].

Данные по влиянию ММИ на липидообразование у микроорганизмов не встречались, поэтому целью исследований являлось изучение влияния ММИ на продуктивность биомассы и липидов у стрептомицетов.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований были выбраны три культуры стрептомицетов: *Streptomyces canosus* CNMN-Ас-02 и его два варианта: *Streptomyces canosus* CNMN-Ас-03 (полученный после γ -излучения) и *Streptomyces canosus* CNMN-Ас-04 (полученный после комбинированного γ +УФ излучения) [7].

Поддержание культур проводили путем периодического пересева на скошенную агаризованную среду Чапека с глюкозой. Культуры хранились в холодильнике при температуре +4С⁰. Перед началом эксперимента культуру пересевали из пробирок в чашки Петри с агаризованной средой того же состава. Рост стрептомицетов в чашках происходил в термостате при +27С⁰ в течение семи суток.

Облучение культуры проводили генератором электромагнитного излучения «Явь-1» с длиной волны 5,6 мм и выходной мощностью 100 мВт/см². Расстояние между рупором облучателя и объектом не изменялось в течение эксперимента. Время экспозиции – 0 (контроль), 1, 3, 5, 10, 15 и 30 минут.

Облученные культуры пересевали затем на жидкую среду М-1 (основной источник углерода – кукурузная мука 20,0 г/л). Дальнейшее культивирование осуществлялось на вибростолу в течение

пяти суток при 27С⁰. Биомассу отделяли от культуральной жидкости на центрифуге (5000 об/мин в течение 20 мин). Количество биомассы определяли взвешиванием. Внутриклеточные липиды экстрагировали из биомассы по методу Фолча [8], модифицированному в лаборатории [9]. Качественный и количественный составы липидов определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Сорбфил» и денситометрически [8].

Результаты и их обсуждение

В числе биологически активных веществ микробного происхождения липиды занимают особое место. Они участвуют в сложных метаболических процессах, входят в состав структурных элементов клетки, а также являются энергетически выгодным субстратом окисления [10–12].

Актиномицеты синтезируют и накапливают в своих клетках значительное количество жиров. Содержание липидов в мицелии актиномицетов колеблется от 5 до 40% и более в зависимости от состава питательной среды и индивидуальных особенностей организма [12, 13].

Известно, что физические и химические факторы влияют на количественный и качественный составы липидных компонентов мембран и путем изменения состава липидов мембран можно уменьшить их отрицательное воздействие [7, 13, 14].

Ранее было установлено, что штамм *S. canosus* CNMN-Ас-03 отличается от исходной культуры *S. canosus* CNMN-Ас-02 повышенной продуктивностью биомассы, а штамм *S. canosus* CNMN-Ас-04 – повышенным синтезом липидов и антимикробной активностью [7].

Анализ изменения продуктивности биомассы у стрептомицетов в зависимости от времени экспозиции показал, что у исходной культуры повышается продуктивность биомассы почти при всех экспозициях, достигая максимума (138,8%) при 5-минутном облучении (рис. 1). У вариантов *S. canosus* CNMN-Ас-03 и *S. canosus* CNMN-Ас-04 существенное увеличение количества биомассы замечено только при 15-минутной экспозиции и составляет 116,7 и 125,8% соответственно по сравнению с контролем. При остальных экспозициях количество биомассы у вариантов не превышает или находится на уровне контроля.

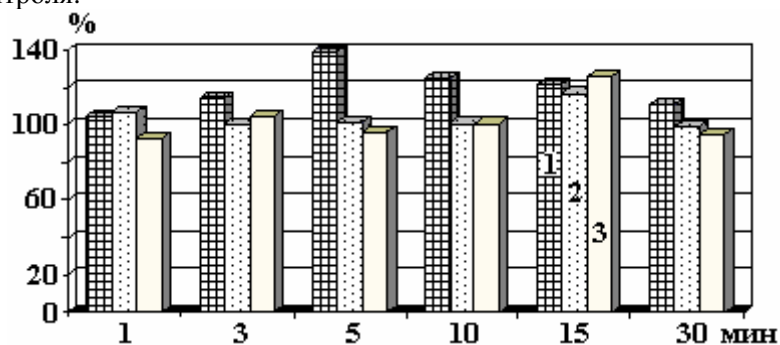


Рис. 1. Продуктивность биомассы у стрептомицетов в зависимости от времени воздействия миллиметровых волн. 1 – *S. canosus* CNMN-Ас-02; 2 – *S. canosus* CNMN-Ас-03; 3 – *S. canosus* CNMN-Ас-04

Определение количества липидов в биомассе трех исследуемых штаммов стрептомицетов показало, что под воздействием ММИ происходит ингибирование их синтеза (рис. 2). Так, у штамма *S. canosus* CNMN-Ас-02 замечено достоверное уменьшение количества общих липидов в биомассе, начиная с экспозиции 3 мин, а при 30-минутном облучении количество липидов составляет 80,8% от контроля. Тот же процесс наблюдается и у варианта *S. canosus* CNMN-Ас-03: минимальное количество липидов отмечено при воздействии ММИ в течение 1 мин – 70,34% к контролю. У *S. canosus* CNMN-Ас-04 под воздействием миллиметровых волн наблюдается нелинейный характер изменения количества липидов в биомассе, которое варьирует в пределах 35,6-102,0% по сравнению с контролем.

Изучение фракционного состава липидов, а именно таких биологически активных фракций, как фосфолипиды, стерины и триглицериды, показало, что их содержание в липидах изменяется в зависимости от продолжительности обработки ММИ. Так, существенное увеличение фосфолипидов на 134,0% к контролю было замечено у исходной культуры при экспозиции 1 мин (рис.3). При увеличении времени действия ММИ этот показатель уменьшается и при 30-минутной экспозиции составляет 89,6% от контроля. У штамма *S. canosus* CNMN-Ас-03 количество фосфолипидов во всех вариантах опыта превышает контроль, достигая максимума при 10-минутном облучении (на 57,8% больше, чем в контроле). У штамма *S. canosus* CNMN-Ас-04 при малых экспозициях количество фосфолипидов в биомассе превышает контроль. По мере увеличения времени воздействия ММИ на этот штамм количество фосфолипидной фракции в липидах уменьшается. Так, при 3-минутной экспозиции их

количество достигает максимума и превышает контроль (на 28,8%), а при 30-минутном облучении – их меньше, чем в контроле (на 16,4%).

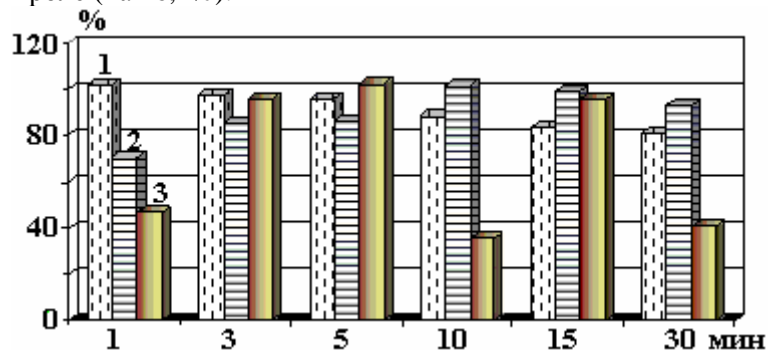


Рис. 2. Липидообразование у стрептомицетов в зависимости от времени воздействия миллиметровых волн. 1 – *S.canosus* CNMN-Ас-02; 2 – *S.canosus* CNMN-Ас-03; 3 – *S.canosus* CNMN-Ас-04

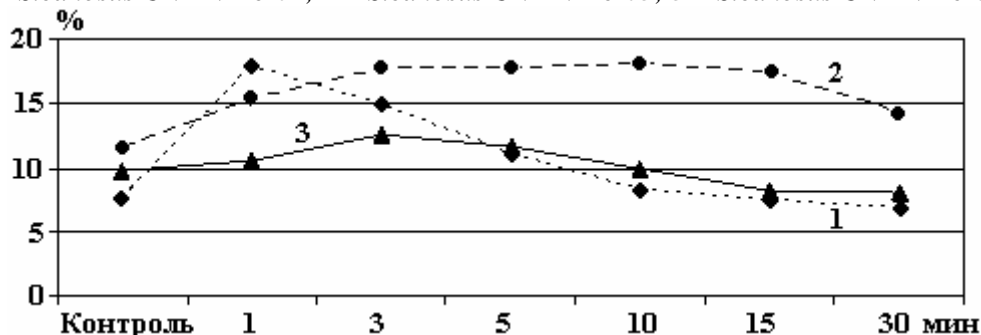


Рис. 3. Количество фосфолипидов в биомассе стрептомицетов, облученных миллиметровыми волнами (% к сумме липидов). 1– *S.canosus* CNMN-Ас-02; 2 – *S.canosus* CNMN-Ас-03; 3 – *S.canosus* CNMN-Ас-04

Опыты показали, что воздействие ММИ в промежутке времени 1–10 мин вызывает стимуляцию синтеза стерина штаммом *S. canosus* CNMN-Ас-02. Количество стерина в липидах достигает максимума при 3-минутном облучении. У штамма *S.canosus* CNMN-Ас-03 самый активный синтез стерина замечен также при 3-минутной экспозиции. Обратный эффект при воздействии ММИ в течение 3 мин наблюдается у штамма *S. canosus* CNMN-Ас-04: при этой экспозиции количество стерина уменьшается в липидах и составляет 82,7% к контролю. Максимальное количество стерина установлено при облучении *S.canosus* CNMN-Ас-04 в течение 15 мин (на 19,5%).

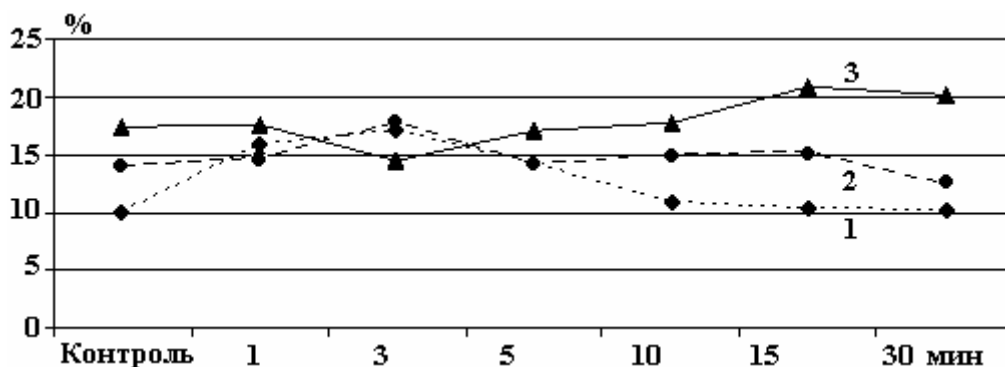


Рис. 4. Количество стерина в биомассе стрептомицетов, облученных миллиметровыми волнами (% к сумме липидов). 1 – *S.canosus* CNMN-Ас-02; 2 – *S.canosus* CNMN-Ас-03; 3– *S.canosus* CNMN-Ас-04

Изменение количества триглицеридов в липидах трех изучаемых штаммов стрептомицетов под воздействием ММИ происходило следующим образом: у *S.canosus* CNMN-Ас-02 оно существенно уменьшилось – на 40,0-80,0% по сравнению с контролем, а у *S.canosus* CNMN-Ас-03 и *S.canosus* CNMN-Ас-04 можно было заметить небольшую стимуляцию синтеза триглицеридов при экспозициях 5 и 10 мин.

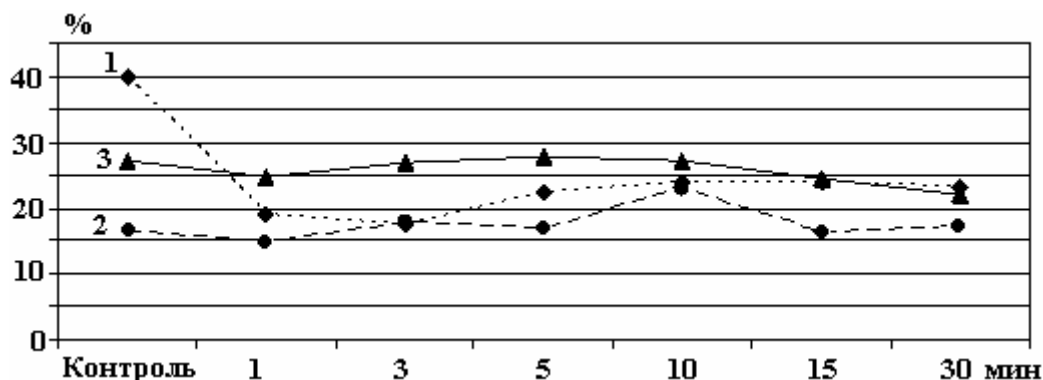


Рис. 5. Количество триглицеридов в биомассе стрептомицетов, облученных миллиметровыми волнами (% к сумме липидов). 1 – *S.canosus* CNMN-Ас-02; 2 – *S.canosus* CNMN-Ас-03; 3 – *S.canosus* CNMN-Ас-04

В заключение можно сказать, что под воздействием ММИ происходят существенные изменения роста и липидообразования у стрептомицетов. В зависимости от экспозиции каждый штамм реагирует индивидуально. Обнаружена общая закономерность: на фоне стимуляции продуктивности биомассы происходит уменьшение синтеза липидов. Повышение количества биологически активной фракции - фосфолипидов, по нашему мнению, свидетельствует об активизации защитной реакции микроорганизма на воздействие физического фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Betskii O.V., Deveatkov N.D.* Biological aspects of low intensity mm waves. M.: Seven plus, Moscow, 1994, 336 p.
2. *Гапочка Л.Д., Гапочка М.Д., Королев А.Ф.* Популяционные аспекты устойчивости одноклеточных организмов к действию электромагнитного облучения низкой интенсивности // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 2002. № 2 (26), С. 3–9.
3. *Тамбиев А.Х., Кирикова Н.А., Лукьянов А.А.* Применение активных частот электромагнитного излучения миллиметрового и сантиметрового диапазона в микробиологии // Научные технологии. 2002. № 1. С. 34–53.
4. *Егорова Е.И.* Влияние СВЧ-излучения на изменение численности и биомассы планктонных водорослей // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2006. № 1–2. С. 54–58.
5. *Ghițu D. I., Bețchiu O.V., Parhomenco V.F., Rotaru A.N., Rusu D.T.* Unele probleme fundamentale și aplicative ale radiațiilor electromagnetice de frecvență extrem de înaltă (milimetrice) a termice // Mat. I Межд. науч.-прак. конф. «Нетрадиционные методы в медицине, биологии и растениеводстве. Эниология. Экология и здоровье». 2005. Кишинев. С. 41–47.
6. *Гамаюрова В.С., Крыницкая А.Ю., Астраханцева М.Н.* Влияние ЭМИ КВЧ нетепловой интенсивности на рост дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* // Журнал радиоэлектроники. 2003. № 3.
7. *Растимешина И.О.* Изучение условий направленного синтеза биологически активных веществ штаммом стрептомицета *Streptomyces canosus* CNM-71, Автореф. дисс. док. биол. наук. Кишинев, 2001. 23 с.
8. *Кейтс Е.М.* Техника липидологии. М.: Мир, 1985. 304 с.
9. *Burțeva S., Usatîi A., Toderas A.* Variabilitatea formelor spontane a tulpinii *Streptomyces sp.* 36 – producătoare de substanțe bioactive // Buletinul AȘ RM. Științe biol. și chim. 1996. № 1. P. 27–32.
10. *Дятловицкая Э.В., Безуглов В.В.* Липиды как биоэффекторы. Введение // Биохимия. 1998. 62. Вып. 1. С. 3–5.
11. *El-Naggar M. Y., El-Kersh M.A., El-Sharaky A.S.* Correlation of actinomycin X₂ to the lipid profile in static and shaken cultures of *Streptomyces nastroi* strain YG 62 // Microbios. 1999. V. 100. № 396. P. 117–127.
12. *Lomtadze L., Shiukashvili T., Aneli G., Mamulashvili K.* Fatty acids of cell wall lipids of some actinomycetes // Bull. Georg. Acad. Sci. 2001. 163. № 1. P. 164.
13. *Бурцева С.А.* Биологически активные вещества стрептомицетов (биосинтез, свойства, перспективы применения). Автореф. дисс. док. хаб. биол. наук. Кишинев, 2002. 35 с.

14. Залашко М.В., Солохина Т.А., Королева И.Ф. Влияние стрессовых воздействий на состав липидов дрожжей // Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. № 1. С. 37–40.

Поступила 18.12.08

Summary

The influence of millimeter waves of low intensity on quantity of biomass and composition of lipids of initial strain *Streptomyces canosus* CNMN-Ac-02 and its variants *Streptomyces canosus* CNMN-Ac-03 and *Streptomyces canosus* CNMN-Ac-04, obtained as a result of γ and combined (γ and UV) irradiations, were investigated. The obtained results indicate that along the stimulation of biomass productivity of the streptomycetes (with 38,8 % at initial strain and with 16,7% and 25,8 % at variants), takes place a decrease of lipids generation. It has been noticed that the quantity of phospholipids, sterines and triglycerides is depending on exposure time. Expositions at which there is an increase in quantity of fosfolipids and sterines at initial culture and variants, was determinate.

Ш.М. Аббасов, Г.Т. Агавердийева, А.С. Байцар*, У.Ф. Фараджова**, Г.М. Мехдеви

СТРУКТУРА И ВАЖНЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_{1-x}\text{-Si}_x$

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф.Агаева, 9, г. Баку, АЗ-1143, Республика Азербайджан, shabbasov@rambler.ru*

**Львовский государственный университет им. И. Франко, Украина*

***Национальная академия авиации Азербайджана, г. Баку*

Введение

Ge и Si обладают неограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии, что хорошо согласуется с природой этих элементов. Они сходны по химическим свойствам, у них близкие размеры атомов, находятся рядом в электрохимическом ряду напряжений. Ge и Si имеют решетку типа алмаза, причем отношение $a_{\text{Ge}}/a_{\text{Si}} = 1,042$, то есть различие параметров решетки меньше 4,3% [1].

Авторы диаграммы состояния [2] указали, что кристаллизация сплава в обычных условиях проходит неравномерно. Выделяющаяся при охлаждении твердая фаза сохраняет при уменьшении температуры повышенную концентрацию по сравнению с равновесной.

Теоретически была исследована диаграмма состояния. Оказалось, что для согласования теоретических кривых ликвидуса и солидуса с наблюдаемыми следует принять, что взаимодействие одинаковых атомов Ge-Ge и Si-Si должно быть слабее атомов Ge-Si, поэтому в твердом растворе имеется тенденция к упорядочению.

Результаты работы [3] показали, что число атомов в междоузлиях в твердом растворе Ge-Si столь мало, что находится за пределами чувствительности рентгеноструктурного анализа.

По данным рентгеноструктурного анализа, постоянная решетки сплавов Ge-Si линейно изменяется с изменением состава. Атомы Si деформируют решетку Ge, уменьшая ее параметр.

Экспериментальная часть

В $\text{Ge}_{1-x}\text{-Si}_x$ ($x=0-0,15$) сплаве атомы кремния и германия размещены случайным образом в узлах решетки типа алмаза. Поскольку сплав является не идеальным кристаллом, а кристаллом с нарушениями периодической структуры решетки, у него нет энергетической данной структуры в строгом смысле слова. Однако можно говорить о некоторых чертах энергетической зонной структуры сплава.

Электронный энергетический спектр состоит из большого числа энергетических интервалов, в которых имеется высокая плотность разрушенных состояний. Энергетический спектр сплава также состоит из большого количества интервалов, в них есть низкая плотность разрушенных состояний, это главным образом запрещенные зоны. Можно представить себе электронный энергетический спектр сплава состоящим из большого числа разрушенных зон с высокой плотностью состояний, имеющих небольшие «хвосты» (области с низкой плотностью состояний), которые простираются в запрещенные зоны (области с пренебрежимо малой плотностью состояний). Поскольку постоянные решетки для идеальных кристаллов германия и кремния различаются только на несколько процентов и у атомов германия и кремния одинаковая валентность, то, вероятно, что «хвосты» в спектре энергий германиево-кремниевое сплава представляют скорее второстепенную, чем главную особенность энергетического спектра.

Большое внимание уделяется изучению электрических свойств сильно легированных и компенсированных твердых растворов [4].

Установлено, что подвижность в области $T=300-700$ К падала, как $T^{-1,1}$ и $T^{-0,9}$, соответственно для некомпенсированного и компенсированного образцов [4]. На основании этих данных определена ионная составляющая подвижности (рис. 1) [5]. При этом для рассеяния на неоднородностях твердого раствора была принята зависимость $\mu \sim T^{-0,8}$, а для рассеяния по колебаниям решетки $\mu \sim T^{-3,5}$, а в

области 50–100 К $\mu_r \sim T^2$ [6], и полагалось, что $\frac{1}{\mu_{u,n}} = \frac{1}{\mu_{эсп}} - \frac{1}{\mu_u} - \frac{1}{\mu_m}$ с учетом поправок согласно результатам [6]. В кристаллах твердых растворов Ge-Si с содержанием кремния до 15% подвижность дырок при рассеянии на колебаниях решетки в области 100-280 К изменяется при $\mu_p \sim T^{-2,33}$, как в чистом германии [7].

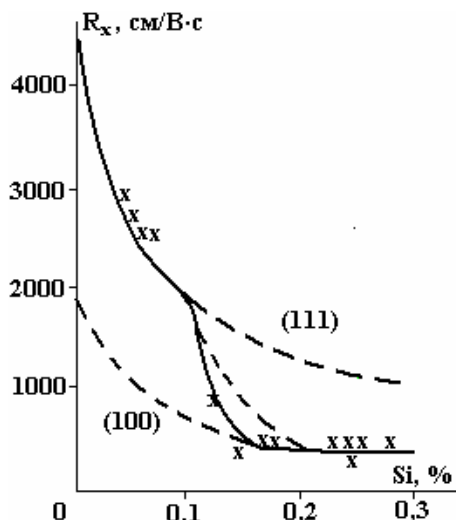


Рис.1. Зависимость величины Холловской подвижности от процентного состава твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$. Штриховая линия включает (111) и (100) зоны без междоузельного рассеяния. Жирная кривая включает в себя произвольный вид междоузельного рассеяния

Для проведения процесса испарения вещества в вакууме необходимо иметь испаритель, который содержал бы в себе испаряемое вещество и поддерживал его при температуре, достаточной для требуемого давления паров. Скорость осаждения пленок может меняться от величин, меньших 1 Å/с, до величин, больших 1000 Å/с.

Чтобы приблизительно оценить рабочую температуру испарителя, необходимо иметь установленное давление паров испаряемого материала твердого раствора германий-кремний порядка 10^{-2} мм рт.ст. для получения используемой скорости осаждения пленки порядка 4,5–5 нм/с. Материалом для испарителя служил вольфрам, температура испарителя поддерживалась на уровне 2100 К. Испаритель изготовили в лаборатории в виде лодочки длиной 4 см и шириной до 1 см. Трудность при изготовлении испарителя была связана только с хрупкостью вольфрама. Электрические контакты осуществлялись присоединением их концов к силовым зажимам из меди.

Конденсация молекулярного пучка, имеющего некоторую плотность (число атомов, достигающих единицу времени), происходит лишь при температуре, не превышающей некоторую критическую ($T_{кр}$). Причем всегда имеется критическая плотность потока и при определенной температуре $T_{кр}$ начинается конденсация (на данной подложке) [8].

По существующим представлениям, миграция адсорбированных частиц на поверхности подложки обладает свойством изотропности. Это положение справедливо для аморфных подложек, однако оно требует пересмотра для случая конденсации на кристаллической подложке.

Зарождение вакуумных конденсатов на нейтральной (в частности, аморфной) подложке осуществляется по двум основным механизмам: пар-кристалл [П→К], то есть конденсация переходит из парообразного состояния непосредственно в кристаллическое; пар-жидкость [П→(Ж→К)], то есть переход пара в жидкость. В дальнейшем жидкость может остаться в переохлажденном аморфном состоянии или закристаллизоваться [Ж→К].

Экспериментально установлена «критическая» температура $T_{кр1} \approx 2/3 T_n$, ниже которой реализуется механизм П→К, а выше П→Ж/ T_n – температура плавления конденсируемого вещества в массивном состоянии. Значения $T_{кр1}$ могут колебаться в некоторых пределах в зависимости от свойств вещества конденсата и подложки, энергии связи между ними, скорости конденсации и от других условий процесса конденсации. Некоторые авторы [9] высказали предположение о существовании второй «критической» температуры $T_n = T_{кр2} \approx 1/3 T_n$, выше которой осуществляется механизм П→К, а ниже – П→Ж. Это предположение основано на различных экспериментальных данных исследования конденсатов большого числа металлов, а также некоторых сплавов. Данные микроскопического и рентгенографического методов и измерения микротвердости указывают на наличие интервала $\Delta T_{кр}$

гетерогенной конденсации по обоим механизмам: П→К и П→Ж. Значения $T_{кр}$ и $\Delta T_{кр}$ могут изменяться в некоторых пределах в зависимости от условий конденсаций. В низкотемпературном интервале конденсаций ($T_{п} < T_{кр}$) осаждение по механизму П→Ж иногда приводит к образованию метастабильных кристаллических и аморфных (стеклообразных) фаз: П→Ж→К или П→Ж→А (А – аморфная фаза), которые при длительном хранении или же нагревании полностью или частично превращаются в более стабильные фазы [10].

В случае использования «активной» (монокристалльной) подложки, когда имеет место эпитаксиальный и автоэпитаксиальный рост монокристаллических слоев, при котором действуют сильные связи с подложкой, подавляется механизм конденсации П→Ж и расширяется температурный интервал ($T_{кр1} - T_{кр2}$) действия механизма П→К.

Рассмотренные механизмы конденсации относятся только к начальной стадии, а в последующих стадиях зародыши жидкой фазы не устойчивы и имеет место переход в кристаллическую фазу (Ж→К). Однако осуществленный механизм П→Ж оставляет в конденсате свой «след» в виде дефектов кристаллического строения, которые в свою очередь отражаются на структурно чувствительных свойствах, что частично было использовано для косвенного обнаружения механизма П→Ж при $T_{п} < T_{кр2} \sim 1/3 T_{п}$ в массивных конденсатах.

Считается, что при дискретном испарении имеет место чистый механизм конденсации П→К (без подплавления пленки). На практике удовлетворительная структура пленки может быть достигнута лишь после дополнительной перекристаллизации осажденной пленки.

Для достижения совершенной структуры методом дискретного испарения производят последовательную конденсацию П→К и П→Ж→К, который обеспечивается путем нагревания конденсата до $T > T_{п}$ (плавление) с помощью тепла, излучаемого испарителем.

В современной полупроводниковой технике важное значение имеет проблема термостабильности электрофизических свойств полупроводниковых материалов. Однако в каждой области технического применения полупроводников выдвигаются свои специфические требования к их основным характеристикам.

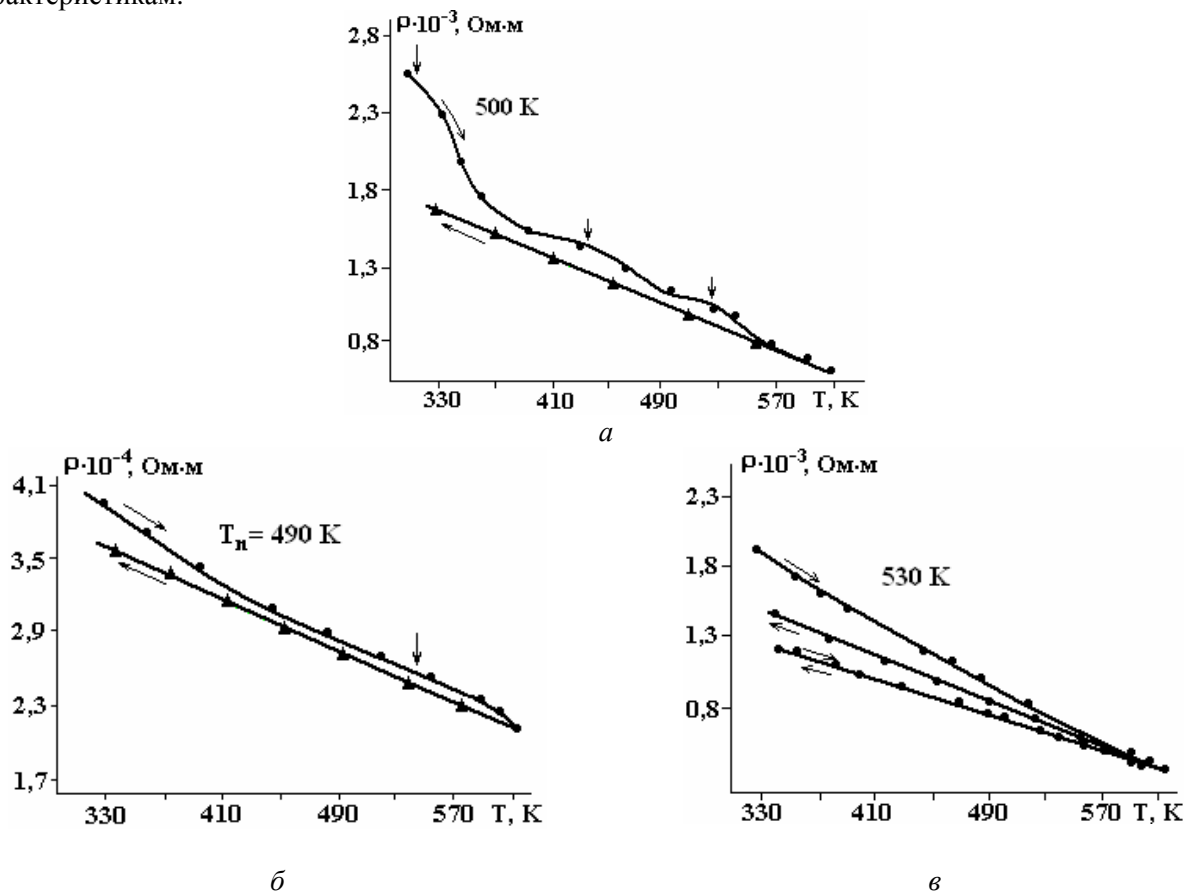


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$); $n - 100$ нм

В настоящее время довольно хорошо изучено влияние температуры на электрофизические свойства германия и кремния и установлено, что эти два элемента, содержащие кислород, проявляют термическую нестабильность. Дело в том, что кислород в германии и кремнии проявляет свой как нейтральный, так и электрически активный характер, и с изменением температуры существенно ме-

няет их электрофизические свойства [11]. Особенную чувствительность к окислению проявляют пленочные конденсаты твердых растворов германий-кремний как во время испарения, так и в процессе отжига.

При термической обработке осажденных пленок $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ был обнаружен ряд особенностей, связанных с характером проводимости. Пленки твердых растворов $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ весьма устойчивы к термическому отжигу. Конденсаты, полученные при $T_n=490K$ (рис. 2,а), носили квазиаморфный характер. В интервале 350–450K они имеют полупроводниковый характер проводимости с термической энергией активации 0,052 эВ. Эта величина определялась по наклону графика $lg\sigma=f(1/T)$, построенного по экспериментальным значениям (рис. 2). В температурных областях 450–550K, 550–680K полупроводниковый характер проводимости сохраняется, а энергия активации несколько возрастает и составляет 0,096 эВ. В этих температурных областях наблюдаются три участка с более резким изменением электропроводности (350–420K, 510–540K, 590–620K), которые отвечают за процессы кристаллизации, осуществляемые в конденсатах (рис. 4).

На зависимости $lg\sigma=f(1/T)$ (рис. 3) видно, что, начиная с 600K, электропроводность резко увеличивается с ростом температуры. Это обусловлено собственной проводимостью. Кривые 1 и 2 отличаются по температурам перехода к собственной проводимости. При этих температурах энергия активации составляет 0,22 и 0,26 эВ. Участок от 360 до 600K для кривых 1 и 2 соответствует величине энергии активации 0,054 и 0,022 эВ.

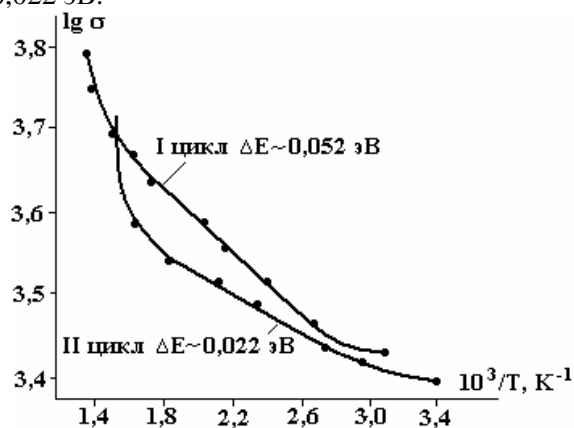


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности для пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$) при термоциклировании

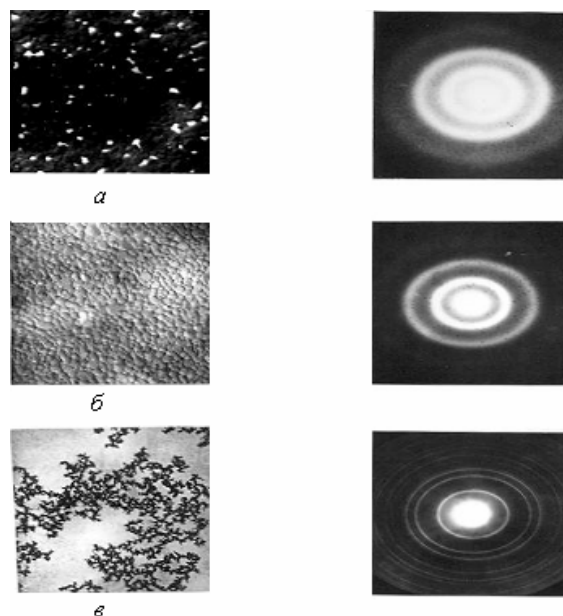


Рис. 4. Микрофотографии и электронограммы пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$), $n=100$ нм. T_n , K: а – 490; б – 500; в – 530 K \times 3500

Кинетика кристаллизации и термическая устойчивость изучались нагревом аморфных пленок непосредственно в колонне электронного микроскопа УЭМВ-100К с использованием приставки ПРОН-2 (рис. 5). При этом термическая устойчивость аморфного состояния определялась появлением на фоне размытых диффузных максимумов аморфной фазы наиболее интенсивных дифракцион-

ных рефлексов кристаллической фазы. Исследованиям на определение термической устойчивости аморфного состояния подвергались пленки, сформированные на подложках, находящихся в процессе осаждения при комнатной температуре и температуре 490К.

На примере, рис. 5 представлены последовательные стадии структурных преобразований в аморфных пленках. Аморфные пленки $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ в исходном состоянии не находятся в равновесии, а релаксируют к метастабильному состоянию. При этом с повышением температуры происходят отжиг дефектов, изменение свободного объема, топологического ближнего порядка. При этом композиционный порядок не изменяется.

Аморфные пленки обладают запасенным количеством теплоты, которая выделяется при кристаллизации аморфной фазы. При этом необратимо изменяются свойства пленки. Для практического применения аморфных пленок $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$) важно понимать механизм кристаллизации на микрокопическом уровне. Такие исследования позволяют сделать вывод о возможности расширения температурного интервала эффективного использования аморфных пленок, а управляемую кристаллизацию можно использовать для создания ультрадисперсных структур.

Аморфные пленки $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ кристаллизуются при температуре 565К. Скорость непрерывного нагрева непосредственно в колонне электронного микроскопа составляет 10К/мин. Начало кристаллизации регистрируется с появлением на электронограммах на фоне размытых диффузных гало наиболее интенсивных дифракционных линий (111), (220), (311) кристаллической фазы твердого раствора.

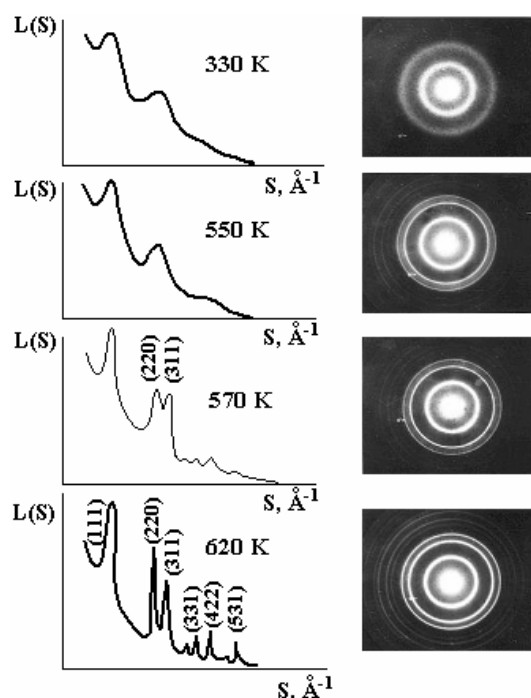


Рис. 5. Кинетика кристаллизации пленок твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ ($x=0,15$)

При этом рост кристаллической фазы происходит дендритообразно с формированием множества разветвлений в аморфной фазе. С повышением температуры на 15–20К кристаллизация завершается формированием сплошной поликристаллической пленки твердого раствора.

Температура кристаллизации аморфных пленок $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ всего на 15К выше температуры кристаллизации пленок аморфного германия. Этот факт свидетельствует о том, что механизм кристаллизации в обоих случаях одинаковый – бездиффузионный. То есть введение кремния в германий не приводит к существенному росту термической устойчивости аморфного состояния. Известно, что термическая устойчивость аморфного состояния может быть значительно повышена путем введения примеси, не образующей твердых растворов с основным веществом, а также введением примеси со значительно отличающимися атомными размерами. Исходя из этого, роста термической устойчивости аморфных пленок в системе $Ge-Si_{0,15}$ следует ожидать в области составов, при которых происходит распад твердого раствора. В этом случае определяющим процессом кристаллизации будет механизм диффузионного расслоения аморфного материала с повышением температуры, что существенно затормозит кристаллизационные процессы и приведет к росту термической устойчивости аморфного состояния.

Для выяснения механизма кристаллизации дополнительно проведена кристаллизация при непрерывном нагреве со скоростью 25К/мин. Практически неизменная температура начала кристалли-

зации в случае непрерывного нагрева при скоростях 10 и 25К/мин доказывает бездиффузионный характер межатомных перестроек в аморфных пленках $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$, а также указывает на высокую однородность межатомного распределения в аморфных пленках.

Влияние облучения на электропроводность и кристаллизацию пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

Методика облучения электронами включает в себя два основных элемента:

а) источник электронов – электронный микроскоп ЭМ-9 и линейный ускоритель электронов типа ЭЛУ-6;

б) специальную приставку, которая располагается вместо смотрового окна микроскопа (люминесцентного экрана).

Облучение образцов электронным пучком можно проводить расфокусированным или сфокусированным пятном (режим работы микроскопа «проектов» или «объектив») при ускоряющем напряжении 35 кВ. Приставка располагает возможностью использовать сменные вырезающие диафрагмы, то есть изменять размеры облучаемого участка объекта, проводить измерения удельного сопротивления образцов в процессе облучения, контролировать температуру образцов.

Образцы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$) облучали электронным лучом площадь 5×2 мм на протяжении 1,5 часа.

Температурная зависимость электропроводности Ge-Si показывает, что после облучения уменьшается электропроводность и растет наклон прямой $R=f(T)$ (рис. 6), что говорит о возрастании термической энергии активации. Особенно это проявляется на высокотемпературном участке. Такое поведение электропроводности аморфных пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ свидетельствует о расширении щели подвижности. По-видимому, действие потоков электронов приводит к ускоренной частичной кристаллизации, а также при этом происходит захват атомов кислорода.

Установлено, что по мере увеличения содержания кремния в образцах тонких пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ n -типа скорость введения радиационных дефектов увеличивается (рис. 7), доза, необходимая для $n \rightarrow p$ конверсии, уменьшается. Чем больше кремния в образцах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, облученных одинаковыми относительными дозами электронов, тем больше концентрация дырок после конверсии типа проводимости.

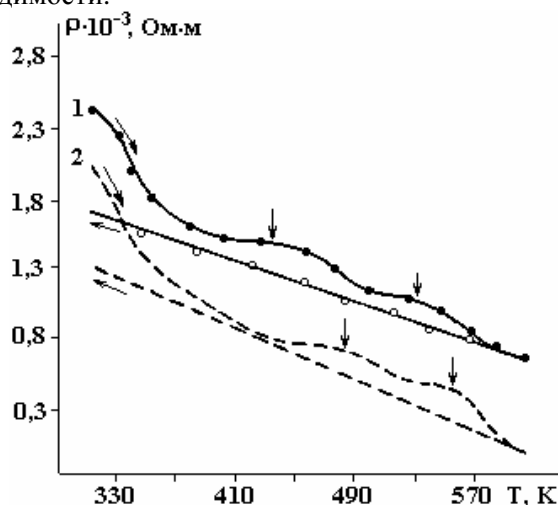


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$): 1 – до облучения; 2 – после облучения

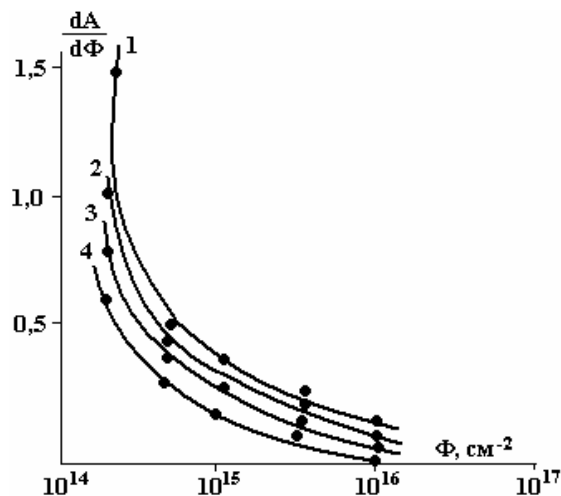


Рис. 7. Зависимость скорости введения дефектов от дозы облучения при различных значениях Si в $n\text{-Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (1 – $x=0$; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,10$; 4 – $x=0,15$)

Полученную в экспериментах совокупность результатов по исследованию действия потоков ускоренных электронов на механические свойства кристаллов на основе $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ представляется возможным объяснить, если предположить, что простейшими нарушениями кристаллической структуры, возникающими при облучении, являются дефекты решетки типа вакансий [12].

Предполагается, что пустой узел (вакансия) и смещенный атом вводят в запрещенную зону набор энергетических уровней. При наличии в кристалле неконтролируемых примесей происходит образование комплексов. Твердый раствор Ge-Si в отличие от чистых компонентов является неомогенным материалом и его можно представить в виде двухфазной системы. Граница между фазами является источником сильных упругих напряжений и характеризуется максимальной плотностью дислокаций.

На основе соображений для объяснения радиационных эффектов в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ предложена модель, базирующаяся на представлениях о структурных неоднородностях твердых растворов, состоящих из областей, обогащенных либо кремнием, либо германием.

Граница раздела между этими областями служит эффективным стоком для междоузельных атомов, образующихся в результате облучения. Интенсивное поглощение и обогащение объема свободными вакансиями определяют особенности радиационных процессов в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ и приборах на их основе [13].

Согласно данной модели точечные дефекты, возникающие в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, взаимодействуя со структурными дефектами, образуют комплексы, которые, играя роль центров рекомбинации, уменьшают концентрацию носителей заряда, в результате чего происходит изменение механических и электрических характеристик облученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кикоркин Н.Н. Рост кристаллов. Изд-во. АН СССР, 1959. С. 132–134.
2. Элиот Р.П. Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Metallurgizdat, 1970. 472 с.
3. Смит Р. Полупроводники. М.: Иностранлит, 1962. 305с.
4. Аждаров Г.Х., Ганиев А.С., Шахтагинский М.Г. Энергетический спектр основных состояний мелких акцепторных центров и эффективные массы дырок в кристаллах твердых растворов германия с кремнием. ДАН Азерб. ССР. 1981. Т. 37. № 8. С. 36–40.
5. Аббасов Ш.М., Мамедов В.С., Шаховцов В.И., Гасумов Г.М., Загайнова Л.И. Собственное и решеточное поглощения в твердых растворах Ge –Si при температуре 4,2 К. Доклад АН Аз. ССР, 1980. Т. 36. № 6. С. 33–36.
6. Голикова О.А., Иорданаивили Е.К., Петров А.В. Электрические свойства твердых растворов системы Si – Ge // ФТТ. 1966. Т. 8. В. 2. С. 500–507.
7. Агаев Н.А., Аждаров Г.Х. Подвижность дырок в кристаллах твердых растворов германий – кремний // Материалы докл. по исследованию и применению твердых растворов германий – кремний. Баку, 1990. С. 56–62.
8. Палатник Л.С., Папиров И.И. Ориентированная кристаллизация. М.: Metallurgiya 1967. 408 с.
9. Мецик М.С., Голубь Л.М., Шерманов Л.А. Изменение электрического рельефа поверхности твердых тел в процессе нейтрализации центров активности термической обработкой и деформацией // Активная поверхность твердых тел. М.: Изд-во ВИНТИ. 1976. С.170.
10. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 319 с.
11. Ткачев В.Д., Макаренко Л.Ф., Маркевич Л.Ф., Мурын Л.И. Перестраивающие термодоноры в кремнии // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 526–531.
12. Аббасов Ш.М. Влияние облучения на электрофизические, оптические и фотоэлектрические свойства твердых растворов германий–кремний. Баку: Элм, 2003. 208 с.
13. Abbasov Sh.M., Agaverdiyeva G.T., Ibrahimov Z.A., Farajova U.F. Investigation of electrophysical and photoelectrical properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Ge}$ heterostructures obtained by molecular – beam epitaxy method // The fifth Eurasian Conference on Nuclear science and its application // October 2008// Ankara–Turkey. P. 241–242.

Поступила 20.11.08

Summary

In this work the methodology of getting thin layers on the basis of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ was used. The thin layers formation speed is in $1 \text{ \AA}/\text{c}$ to $1000 \text{ \AA}/\text{c}$. The ability of the quasi – amorphous condition of thin layers on the basis of $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($h \sim 100\text{nm}$) to stay up to 565 K temperature was determined. It has been experimentally established that electron irradiation with stress leads to accelerated crystallization in the film and decrease of electro conductivity.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

*Бакинский государственный университет,
ул.З.Халилова,23, AZ1073, Баку, Республика Азербайджан, mbmuradov@gmail.com*

Полупроводниковые наночастицы на основе халькогенидных полупроводников – перспективные материалы для оптоэлектроники, медицины, высокоскоростных вычислительных систем [1–3], газовых сенсоров [4–7] и других отраслей индустрии. Наноконпозиты на основе полимеров и полупроводниковых частиц в последнее время являются объектом интенсивных исследований. Это связано с возможностью изменения физико-химических свойств материалов с помощью изменения соотношения полимер/полупроводник. Изучение электрических свойств [9–11] названных материалов позволит оценить физико-химические процессы, протекающие в этих системах, и выяснить перспективы их применения. На физико-химические свойства наноконпозита могут влиять различные факторы: межчастичное расстояние, межфазное взаимодействие, характер молекулярной структуры полимера, способ формирования наноконпозита и т.д.

Данная работа посвящена изучению электрических свойств наноконпозитов на основе наночастиц сульфида меди (CuS) и поливинилового спирта (ПВС).

Технология получения наноконпозитов CuS/ПВС

Наноконпозиты CuS/ПВС получали с помощью методики послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы, описанной в работах [12–16]. В качестве полимерной матрицы были использованы тонкие пленки поливинилового спирта. Источником катионов служили растворы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле, а анионов – растворы $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле. Концентрация всех растворов составляла 0,2 М. Время сорбции каждого иона – 30 минут. После сорбции каждого типа ионов осуществляли двойную промывку образцов в этиленгликоле для удаления остатков электролитов. Это позволяло предотвращать возможность спонтанного зародышеобразования в объеме полимерной матрицы. Процесс формирования наночастиц начинали с сорбции ионов меди. Как известно, при сорбции в объеме поливинилового спирта ионы меди образуют слабые связи с полимером [17] и способны мигрировать под действием двойного электрического слоя, который образуется на границе раздела раствор электролита-пленка ПВС.

Исследования морфологии образцов с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA (NT MDT) показали, что при пяти циклах роста средний размер частиц составляет 5,3 nm, а при 15 – 20 nm.

Подготовка образцов и методика измерения

Электрические свойства полученных образцов определяли измерителем иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 265 Hz до 1 MHz. Образцы CuS/ПВС помещались между металлическими электродами сэндвич-геометрии. Толщина пленок составляла 150, 508 и 280 нм соответственно для образцов 5, 10 и 15 циклов формирования. Подаваемое на образец напряжение составляло 1 V.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана зависимость изменения массы пленок от количества проведенных циклов при формировании наночастиц сульфида меди. Как видно из рисунка, при количестве циклов 2 массовая доля сульфида меди составляет 85%. Дальнейшее увеличение количества циклов не приводит к существенному изменению массовой доли сульфида меди. Это связано с тем, что поры полимера заполняются уже при первых двух циклах роста. При дальнейшем увеличении количества циклов формирование наночастиц CuS преимущественно происходит за счет увеличения толщины поверхностного слоя.

Были измерены зависимости диэлектрических проницаемостей образцов CuS/ПВС от частоты для различных циклов роста при температуре 348–378 K. Результаты проведенных измерений ϵ при различной температуре для пяти циклов роста показаны на рис. 2,а. Как видно из рисунка, с повышением температуры увеличивается диэлектрическая проницаемость образцов. С увеличением темпера-

туры увеличивается подвижность диполей, что облегчает процесс ориентации последних. При низких частотах ($\nu=265$ Hz) в зависимости от температуры диэлектрическая проницаемость меняется в диапазоне от 9,8 до 22,36. С увеличением частоты значение диэлектрической проницаемости уменьшается. При больших частотах с изменением температуры значение ϵ меняется незначительно и лежит в области от 7,7 до 9,2.

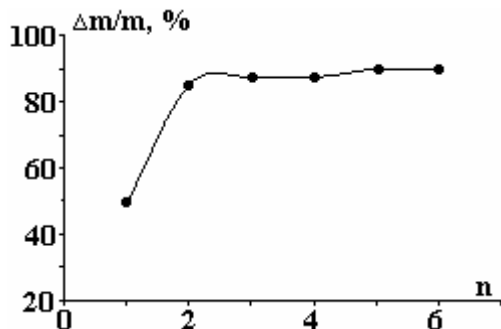


Рис. 1. Зависимость изменения массы пленки от количества циклов формирования

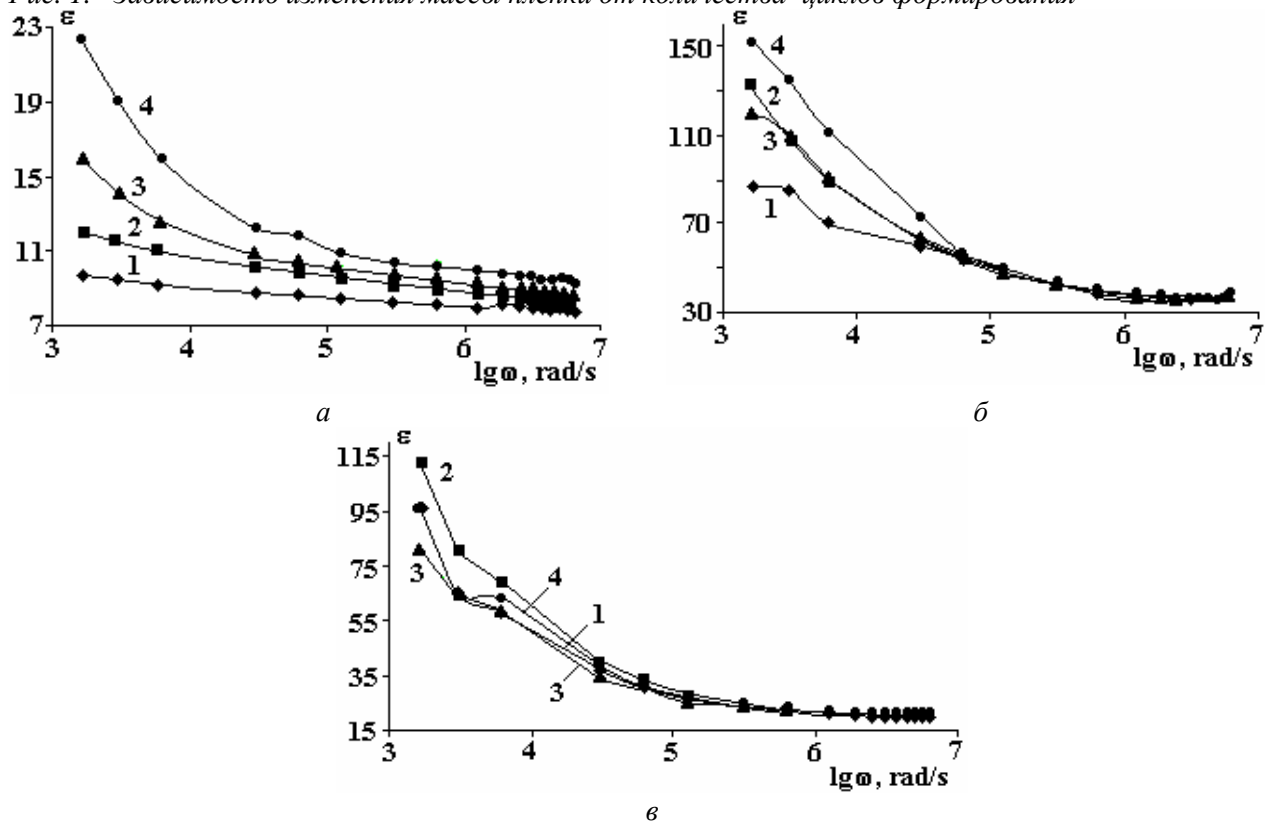


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов CuS/ ПВС от частоты для: а – 5 циклов; б – 10 циклов; в – 15 циклов формирования при различных температурах

На рис. 2,б показана зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для образцов с десятью циклами роста при различной температуре. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации наночастиц в полимере значение диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне $\nu = 265$ Hz – 1 МГц увеличивается и меняется в диапазоне 35–151,8. В отличие от образцов с пятью циклами роста, начиная с частоты 10 кГц, значение диэлектрической проницаемости не зависит от температуры и монотонно убывает до значения 35 при больших частотах.

На рис. 2,в показана зависимость диэлектрической проницаемости образцов CuS/ПВС с 15 циклами роста от частоты при различной температуре. Как видно из рисунка, значение диэлектрической проницаемости образцов при частоте 265 Hz меняется в диапазоне 80–118.

Изменение диэлектрической проницаемости ϵ образцов в зависимости от частоты при низких частотах связано с тем, что при малых частотах поляризация в образцах успевает менять ориентацию, а при высоких этого не происходит. Поэтому при высоких частотах после определенной частоты диэлектрическая проницаемость не меняется.

Как видно из рис. 2, диэлектрическая проницаемость для образцов с 15 циклами роста больше, чем для образцов с пятью циклами роста, но меньше, чем для образцов с десятью циклами роста.

Повышение диэлектрической проницаемости с увеличением количества циклов связано с заполнением полимера наночастицами сульфида меди. При дальнейшем росте (15 циклов) из-за электростатического взаимодействия наночастиц с ионами растворов электролита они мигрируют с объема полимера на приповерхностную область [17]. В результате этого уменьшается диэлектрическая проницаемость.

На основе изучения температурной зависимости проводимости (рис. 3) были рассчитаны энергии активации образцов по формуле [18] :

$$\Delta E = 0,2(\lg\sigma_2 - \lg\sigma_1) / (10^3/T_1 - 10^3/T_2). \quad (1)$$

Расчеты энергии активаций (рис. 3) и электропроводности показали, что они зависят от количества циклов и с его увеличением значение энергии активации уменьшается, а электропроводность увеличивается. Значения для образцов с пятью циклами роста $E_a = 0,47$ eV, для 10 циклов $E_a = 0,07$ eV. Уменьшение энергии активации с увеличением количества циклов (то есть с увеличением размеров частиц) можно объяснить квантово-размерными эффектами в наночастицах [19]. Увеличение размеров частиц приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны:

$$\Delta E_g = \hbar^2 \pi^2 / 2m_r a^2, \quad (2)$$

где ΔE_g – изменение ширины запрещенной зоны в наночастицах, m_r – приведенная эффективная масса носителей заряда, \hbar – постоянная Планка, a – радиус наночастицы.

Вследствие увеличения размеров частиц уменьшается энергетическое расстояние между донорным уровнем и зоной проводимости согласно формуле (2). Образование дефектных уровней может быть обусловлено различными факторами. По нашему мнению, при этом преобладающим является взаимодействие наночастиц с полимерной матрицей.

На рис. 3 приведены зависимости электропроводности композитов с пятью и десятью циклами формирования, измеренные при $\nu = 1$ kHz. Как видно из рисунка, проводимость образцов при пяти циклах роста больше, чем при десяти циклах. Для образцов с 5 циклами роста с увеличением температуры проводимость растет. После достижения температуры 55°C проводимость уменьшается. Начиная с температуры 85°C , проводимость снова увеличивается. Уменьшение проводимости с увеличением количества циклов связано с перераспределением наночастиц по толщине полимерной пленки [17]. В результате перераспределения концентрация полупроводниковых наночастиц увеличивается в приповерхностной области, из-за чего увеличивается поперечное сопротивление образца.

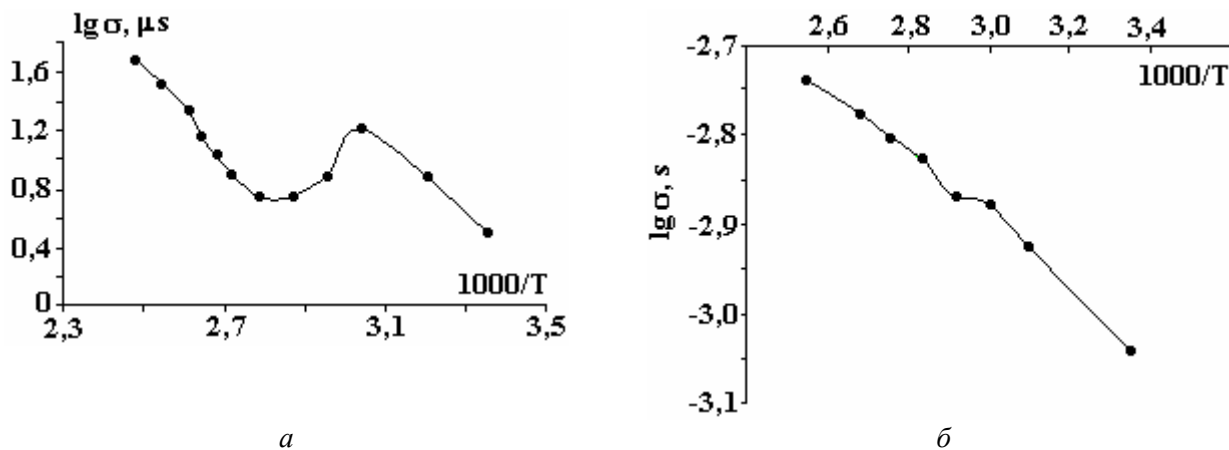


Рис. 3. Зависимость проводимости от температуры для образцов CuS/ПВС с пятью циклами (а) и десятью циклами (б) формирования

Заключение

Исследованы диэлектрическая проницаемость и проводимость нанокомпозитов на основе сульфида меди и ПВХ при различных частотах и температурах. Вычислены значения диэлектрической проницаемости и проводимости образцов в частотном диапазоне 265 Hz–1 MHz. Из температурной зависимости определено, что энергии активации для носителей заряда зависят от размеров частиц. Это объяснено квантово-размерными эффектами в наночастицах.

Авторы выражают свою благодарность Г.Ю. Мамедовой и Л.А. Биннатовой за помощь при выполнении данной работы.

Работа финансирована УНТЦ, грант № 3486.

ЛИТЕРАТУРА

1. Han J., Zhang W., Chen W., Thamizhmani L., Azad A.K., Zhu Z. Far-infrared characteristics of ZnS nanoparticles measured by terahertz time-domain spectroscopy // J. Phys Chem B. 2006.110. N 5. P. 1989–1993.
2. Zhang T.Y., Cao J. C. Optical absorption in semiconductor nanorings under a lateral terahertz electric field // J. Appl. Phys. 2005. 97. N 2. P. 024307-1-5.
3. Sigmund J., Sydlo C., Hartnagel H.L., Benker N., Fuess H., Rtz F., Kleine-Ostmann T., Koch M. Structure Investigation of Low-Temperature-Grown GaAsSb, a Material for Photoconductive Terahertz Antennas // Appl. Phys. Lett. 2005. 87. P. 252103.
4. Burda C., El-Sayed M. A. High-density femtosecond transient absorption spectroscopy of semiconductor nanoparticles. a tool to investigate surface quality // Pure and Appl. Chem. 2000. 72. N 1–2. P. 165–177.
5. Salomonsson S. Roy, Aulin Ch., Cerdà J., Käll P.O., Ojamäe L., Strand M., Lloyd Spetz A. Nanoparticles for long term stable, more selective MISiCFET gas sensors // Sensors and Actuators B. 2005. 107. P. 831–838.
6. Baraton M.I., Merhari L. Nanoparticles-based chemical gas sensors for outdoor air quality monitoring microstations // Mat. Science & Engineering B. 2004. 112. P. 206–213.
7. Hülser T.P., Wiggers H., Kruis F.E., Lorke A. Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO₂ nanoparticles in ambient gas atmosphere // Sensors and Actuators B. 2005. 109. P. 13–18.
8. Xu H., Liu X., Cui D., Li M., Jiang M. A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors // Sensors and Actuators B: Chem. 2006.114. P. 301–307.
9. Meirav U., Kastner M. A., Wind S. J. Single-electron charging and periodic conductance resonances in GaAs nanostructures // Phys. Rev. Lett. 1990. 65. P. 771–774.
10. Seto J.Y.W. The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films // J. Appl. Phys. 1975. 46. P. 5247–5254.
11. Conte G., Feliciangeli M.C., Rossi M.C. Impedance of nanometer sized silicon structures // Appl. Phys. Lett. 2006. N 89. P. 022118.
12. Nicolau F., Menard J.C. Solution Growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS Thin Films by the Successive Ionic-layer Adsorption and Reaction Process; Growth Mechanism // J. Cryst. Growth. 1988. 92. P. 128–142.
13. Ключковская В.В., Маслов В.Н., Мурадов М.Б., Семилетов С.А. Исследования процесса роста и структуры полупроводниковых пленок CdS, ZnS и твердых растворов на их основе, полученных по механизму послойной хемосорбции из растворов электролитов // Кристаллография . 1989. Т. 34. № 1. С. 182–186.
14. Lindroos S., Kanniainen T., Leskela M. // Thin Solid Films. 1995. N. 263. P. 79.
15. Агасиев А.А., Мурадов М.Б. Формирование частиц сульфида кадмия в объеме полимерной матрицы // Письма в ЖТФ. 1997. № 17. С. 54–57.
16. Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 183–199.
17. Волков А.В., Москвина М.А., Караченцев И.В., Лебедева О.В., Вольнский А.Л., Бакеев. Структура и электропроводность высокодисперсных композиций полимер-CuS, получаемых IN-SITU//ВМС. сер. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 970–976.
18. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.
19. Mao S.S. Nanolasers: Lasing from nanoscale quantum wires // Int. J. of Nanotechnology. 2004. 1. No 1/2. P. 42–85.

Поступила 24.11.08

Summary

The temperature dependence of dielectric permeability and conductivity of nanocomposites on the basis nanoparticles of copper sulfide and polymer matrix (polyvinyl alcohol) in the range of frequency 265 Hz – 1 MHz has been investigated. From the temperature depends of conductivity charge carriers activation energy has been identified. It has been established that the activation energy of charge carriers depends on the size of formed particle. The alteration of conductivity values from numbers of cycles is connected with repartition nanoparticles in the cross-section of polymer matrix.

ИНФОРМАЦИЯ

К 80-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК ИОСИФА АЛЕКСАНДРОВИЧА РОГОВА



И.А. Рогов родился 29 января 1929 г. в г. Астрахани. Трудовую деятельность начал во время Великой Отечественной войны в 1943 г. учеником токаря на Московском мясокомбинате; в 1948 г. экстерном окончил среднюю школу. С 1948 по 1953 г. – студент Московского химико-технологического института мясной и молочной промышленности (МХТИММП), с 1953 по 1954 г. – инженер Ленинградского мясокомбината им. С.М. Кирова. В 1954 г. переведен в МХТИММП (в настоящее время Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет прикладной биотехнологии»), в котором прошел путь от ассистента до заведующего кафедрой, декана, проректора по научной работе, ректора (с 1988 по 2006 г.) и избран президентом университета. В 1961 г. – кандидат технических наук, 1962 г. – доцент, 1968 г. – доктор технических наук, 1969 г. – профессор, 1988 г. – академик Российской академии сельскохозяйственных наук. Лауреат Государственных премий СССР (1989 г.) и РФ (1999 г.), Заслуженный деятель науки и техники РФ (1993 г.), Почетный работник высшего профессионального образования РФ (1999 г.).

И.А. Рогов – выдающийся ученый, талантливый педагог и организатор высшего профессионального образования, активно участвующий в формировании, развитии и практической реализации приоритетных научных направлений; основоположник инновационного научно-технического направления в области использования нетрадиционных электрофизических методов в технологии пищевых производств. Учитывая важное значение этого направления в решении задач повышения качества продукции и разработки прогрессивных технологий, ученый инициировал создание в 1971 г. Проблемной научно-исследовательской лаборатории электрофизических методов обработки пищевых продуктов, научным руководителем которой он является по настоящее время. С 1971 г. по поручению Государственного комитета по науке и технике Совета Министров СССР Иосиф Александрович был главным координатором развития этого направления, объединившего ученых и специалистов более чем из 150 научно-исследовательских, опытно-конструкторских и производственных организаций страны. В этот же период получил дальнейшее развитие созданный им постоянно действующий Всесоюзный научный семинар «Интенсификация и автоматизация технологических процессов обработки пищевых продуктов». Параллельно под руководством И.А. Рогова регулярно проходили Всесоюзные научно-технические конференции «Электрофизические методы обработки пищевых продуктов». Результаты теоретической проработки обсуждаемых научных проблем позволили создать принципиально новые инженерно-технологические решения, на основе которых был разработан ряд уникальных установок, впоследствии внедренных в различные отрасли пищевой промышленности.

И.А. Рогов – основатель и руководитель ведущей научной школы в области переработки белкового сырья животного происхождения, интенсификации физико-химических и биотехнологических процессов, разработки ресурсосберегающих технологий производства высококачественных биологических продуктов и создания экологически безопасных пищевых производств. Результатами этой деятельности стали технологии широкого спектра пищевых производств, в

том числе профилактического, специального и функционального питания; создано свыше 100 новых видов продуктов с последующим их производством на 250 предприятиях пищевой промышленности. Являясь с 1998 г. председателем Совета Мясного союза России, возглавил работы по разработке технического регламента «О требованиях к мясу и мясной продукции, их производству и обороту».

Как президент вуза и председатель Учебно-методического объединения вузов России по образованию в области технологии сырья и продуктов животного происхождения, которое объединяет 55 вузов, 14 объединений работодателей и ассоциированных членов, И.А. Рогов уделяет большое внимание становлению и развитию инженерного образования в России. Под его непосредственным руководством разработан ряд основополагающих направлений «Концепции развития инженерного образования России» на основе Биологизации; успешно реализуется система многоуровневой подготовки специалистов по схеме «бакалавр-специалист-магистр»; созданы новые факультеты – «Довузовской подготовки», «Гуманитарный» и «Пищевой биотехнологии»; открыты и введены 5 новых направлений и специальностей высшего профессионального образования, что послужило базой для формирования кадрового потенциала страны для пищевых отраслей, обеспечивающих биологическую безопасность продуктов питания.

В 2006 и 2008 гг. – победитель конкурса на соискание гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке научных исследований, проводимых ведущими научными школами России; в 2007 г. ведущая научная школа под руководством И.А. Рогова стала победителем конкурса в рамках Федеральной целевой программы Минобрнауки России.

В сфере приоритетных направлений научной деятельности И.А. Рогова – проблема получения пищевого белка с использованием методов клеточной технологии и тканевой инженерии на основе инновационных подходов (в 2007 г. получен патент).

Результаты научной деятельности И.А. Рогова нашли отражение в более чем 700 опубликованных трудах, в т.ч. 66 монографиях, справочниках, учебниках и учебных пособиях, а также в 165 авторских свидетельствах и 42 патентах, 18 из которых проданы за рубеж. И.А. Рогов большое внимание уделяет развитию творческого потенциала молодых ученых по подготовке кадров высшей квалификации. Под его научным руководством подготовлено 25 докторов и 75 кандидатов наук. Многие из его учеников стали академиками, членами-корреспондентами РАСХН, лауреатами Государственных премий РФ и премий Правительства РФ.

Технологические и технические разработки ежегодно экспонируются на Международных и Всероссийских выставках, отмечены многочисленными медалями и дипломами, доложены на Международных и Всероссийских форумах, конгрессах, конференциях.

В рамках развития международных и технических связей с 2007 г. возглавляет Российскую платформу «Пища для жизни» («Food for life»), деятельность которой направлена на развитие сотрудничества ведущих научных российских учреждений и перерабатывающих предприятий с научным сообществом Европейского содружества в области пищевой биотехнологии. Продолжается работа по 7-й рамочной программе – RBVE-2007-3-3-03, подписан проект «Tempris» в области методологии преподавания дисциплин пищевой биотехнологии.

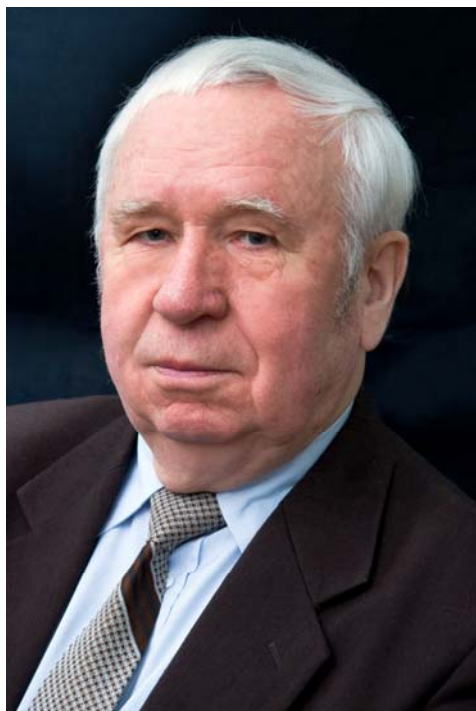
И.А. Рогов ведет большую всестороннюю общественную и научно-организационную работу: член бюро секции Президентов Совета ректоров России; Экспертного совета по правовым вопросам развития образования при Комитете Государственной Думы по образованию, Экспертного совета при Председателе Совета Федерации Федерального собрания РФ по вопросам агропромышленного и рыбохозяйственного комплекса России; бюро отделения хранения и переработки сельхозпродукции РАСХН; председатель Совета Мясного союза России, член редколлегий ряда научных журналов, в том числе международного «Электронная обработка материалов» (Республика Молдова, г. Кишинев).

Заслуги И.А. Рогова отмечены правительственными наградами: орден «За заслуги перед Отечеством» IV степени (1998 г.), благодарность Президента РФ В.В. Путина (2004 г.), Знак отличия «За безупречную службу городу Москве» XXX лет (2005 г.) и 10 медалей.

Поздравляя юбиляра, горячо желаем, чтобы из всего того, что дается с годами, почувствовать лишь приятную ношу творческой зрелости, яркой, плодотворной научной и педагогической деятельности. Пусть годы остаются невластными над стремлениями и ожиданиями Иосифа Александровича и пусть они исполнятся в полном единении жизни и мечты.

Коллеги

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА ДМИТРИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ГИЦУ



Говорят, что жизнь - это постоянное состязание с судьбой, состоящее из многочисленных раундов. Академик Д.В. Гицу побеждал в этих раундах много раз, но нынешней осенью, к сожалению, одержать победу не удалось даже с помощью чудесных микроволновых приборов, которые были разработаны под его руководством в последние годы. С уходом Дмитрия Васильевича останется огромная пустота в академии, институте и особенно в семье, которую он любил и поддерживал изо всех сил.

Ушел из наших рядов Ученый с мировым именем и Великий Человек.

Но остался он в своих делах. Остался – как остается свет во Вселенной после исчезновения его источника.

Академик Д.В. Гицу был человеком, целиком отдавшим себя науке и посвятивший ей всю свою жизнь. А ведь еще древние говорили, что наука и искусство делают Человека целостным.

Будем терпеливы и перелистаем некоторые страницы его активной жизни, полной добрых дел. Дмитрий Васильевич родился в семье крестьян 13 января 1931 года в селе Дрепкауць Бричанского района Республики Молдова. В тяжелые военные и послевоенные голодные годы он окончил школу, а потом Кишиневский государственный университет.

Трудовую деятельность начал в 1954 году как преподаватель Бельцкого и Тираспольского государственных университетов, а затем – Кишиневского госуниверситета. В конце 50-х годов снова едет учиться в аспирантуру Ленинградского педагогического университета, которую успешно окончил в 1961 году, с блеском защитив кандидатскую диссертацию. В этот же университет вернулся в 1973 году с докторской диссертацией, выполненной уже в кишиневской лаборатории.

В начале 60-х годов тридцатилетний кандидат наук Д.В. Гицу возвращается в Академию наук Молдовы, воодушевленный новым направлением исследований – физикой полуметаллов, дополняющей физику полупроводников, которая в то время уже изучалась в Институте прикладной физики и госуниверситете.

С момента основания АНМ (в 1961 году) и до последнего вздоха Дмитрий Васильевич трудился в ее стенах, где занимал должности: научный сотрудник ИПФ, основатель и заведующий лабораторией «Физика полуметаллов», заместитель директора ИПФ, главный ученый секретарь Президиума АНМ, академик-секретарь Отделения физико-математических

наук, директор Центра «Международная лаборатория сверхпроводимости и твердотельной электроники», директор Специализированного бюро твердотельной электроники, директор Института электронной инженерии и промышленных технологий.

Таким образом, Д.В. Гицу принадлежал к поколению физиков, которое сформировалось в первое десятилетие после войны. Уловив волну развивающейся физики тех лет, а также благодаря своему таланту, упорному труду и превосходным качествам руководителя, ученый поднялся на академический Олимп.

Те, кто были первыми, создали эпоху; академик Д. Гицу был среди них, с его уходом ушла и часть той эпохи.

Щедро одаренный исследовательским талантом и огромным трудолюбием, которые, как два бриллианта, шлифовались изо дня в день, Д.В. Гицу сумел реализовать очень многое на протяжении полувековой упорной деятельности. Научные интересы академика охватывали широкий спектр направлений: физика и технология полуметаллов, полупроводников, анизотропных материалов; физика размерно-ограниченных систем; разработка электронных приборов и медицинского оборудования.

Результаты плодотворной исследовательской деятельности сохранены в большом количестве научных трудов: опубликовано более 500 работ, большинство из которых – в престижных международных журналах, две монографии, около 30 авторских свидетельств. Учитель нового поколения физиков – Д.В. Гицу подготовил более 35 докторов наук, среди которых 6 стали докторами-хабилитат. И здесь уместно вспомнить слова Гете: «Учишься только у того, кого любишь». Академика Гицу любили все, с кем он сотрудничал.

Д.В. Гицу основал и развил подлинную научную школу и создал Центр исследования явлений транспорта и электрофизических свойств твердого тела, которые признаны и высоко оценены на мировом уровне. Множество международных связей, реализованное через внушительное количество международных проектов.

Особое уважение вызывает огромная работа Дмитрия Васильевича по организационному развитию АНМ. Он – инициатор организации в академии Центра проектирования и разработки в области твердотельной электроники, на базе которого были созданы Центр автоматизации и метрологии и Центр конструирования биологических приборов, а позже – Центр «Техмед». Д.В. Гицу – инициатор создания Криогенного центра, на базе которого начались систематические экспериментальные исследования при криогенных температурах. Заключительным аккордом в области организационного развития явилось создание в 2006 году Института электронной инженерии и промышленных технологий, директором которого он был еще совсем недавно.

На протяжении почти двух десятилетий академик Д. Гицу был президентом Союза научно-технических обществ Республики Молдова, председателем Ученого совета по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и доктора хабилитата в области физики конденсированных сред, членом Национального совета по аттестации научных и научно-педагогических кадров. Достигнув почтенного возраста, он мог бы стать спокойнее, просто созерцать и восхищаться содеянным. Но тогда это был бы не Дмитрий Васильевич.

Значительный вклад Д. Гицу в науку и организацию исследований высоко оценен почетными знаками отличия и званиями на государственном уровне. В 1976 году он был избран членом-корреспондентом, а в 1984-м – академиком АНМ. Награжден «Орденом Республики» и другими орденами и медалями, ему было присуждено звание «Заслуженный деятель науки» Республики Молдова; лауреат Государственной премии Республики Молдова в области науки и техники. Академик Д.В. Гицу не обделен и международными почетными званиями, а также знаками отличия. Был почетным членом Космической академии им. Циолковского, членом Международной академии электричества; ему присвоено звание профессора “Honoris Causa” трех университетов Румынии и Молдовы; был членом редакционной коллегии международного журнала “Thermoelectricity”. Неоднократно отмечен медалями на выставках в Брюсселе и Женеве.

Природа щедро одарила академика Гицу качествами, которые позволяют назвать его высокопорядочным Человеком.

Доброта и способность видеть настоящие ценности – это качества, благодаря которым академик Гицу навсегда останется в памяти близких, друзей и коллег, всех тех, с кем он работал и которых искренне любил, потому что Дмитрий Васильевич был человеком искренним и честным. Его жизненное кредо заключалось в следующем: с настоящими людьми и через настоящих людей можно долго существовать во времени.

Академик Д.В. Гицу был настоящим человеком, и имя ученого сохранится в памяти коллег и продолжателей его дела. Поклонимся еще раз с признательностью этому Великому Человеку и пронесем во времени память о нем.

Академик В.Г. Канцер