

С.В. Петриченко

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ОБЪЕМА РАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ КОНТАКТНОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ПРОЦЕССЕ В ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

### Введение

В последние годы интенсивно развиваются импульсные технологии получения новых субмикронных и наноструктурных материалов, основанные на использовании электроискрового разряда в неоднородных конденсированных средах. Наиболее широкую реализацию эти технологии нашли в современных электротехнических системах с реактором, содержащим слой токопроводящих гранул в жидкости (объемное электроискровое диспергирование). При проектировании таких систем приоритетными являются задачи уменьшения нестабильности режимов их работы и увеличения производительности. Это объясняется уникальной структурой и свойствами искроэрозионных микро- и наночастиц, что выводит на второй план удельные энергозатраты и эксплуатационные расходы. В направлении решения указанных задач существует комплекс эффективных мер по параметрической стабилизации напряжения или тока, регулированию частоты импульсов, средней за время импульса электрической мощности и т.д. Дальнейшее развитие метода объемного электроискрового диспергирования (ОЭИД) требует изучения взаимосвязи между технологическими и электрическими параметрами соответствующих установок в динамике и связано с необходимостью разработки специализированных физических моделей для анализа электроискровых процессов в слое гранул [1].

Одна из наиболее существенных динамических характеристик контактного электроискрового процесса – объем разрядной плазмы (при определенности структуры и формы разрядного канала), поскольку известно, что увеличение объема расплавленного металла приводит к росту производительности ОЭИД. Для уменьшения среднего размера получаемых искроэрозионных частиц следует определять условия, при которых будет максимальным объем паробразного металла [2]. Таким образом, как производительность ОЭИД, так и дисперсность продуктов обработки на уровне элементарного искрения характеризуются средним эффективным объемом плазменного образования  $q_{ЭФ}$ . Под  $q_{ЭФ}$  в данном случае подразумевается объем, занимаемый разрядной плазмой к моменту достижения максимума импульсной мощности. Вместе с тем  $q_{ЭФ}$  определяет площадь поверхности искро-разрядной плазмы и характеризует потери на излучение. Величину  $q_{ЭФ}$  детерминирует динамический параметр – скорость расширения плазменного канала. Анализ и разработка способов регулирования эффективного объема разрядной плазмы локального искроэрозионного канала невозможны без использования средств скоростной фоторегистрации единичного разряда совместно с синхронным осциллографированием разрядного тока и напряжения на межэлектродном промежутке. Реализация таких измерений и создание адекватных физических моделей элементарного искрения в слое – сложная научно-прикладная задача. Определение формы, структуры, закона расширения плазменного канала во взаимосвязи с импульсной мощностью процесса, зависимости  $q_{ЭФ}$  от электротехнических параметров разрядного контура обеспечит разработку новых методов и средств регулирования режимов электроимпульсной обработки гранулированных токопроводящих сред. Отдельной задачей является разработка способов регулирования  $q_{ЭФ}$ , основанных на воздействиях неэлектрической природы. На сегодняшний день открытым остается вопрос о влиянии пузырьков газа на формирование искрового канала в контактном промежутке, и в первую очередь на искроэрозионный процесс в активной стадии. Имеющиеся сведения о таких влияниях противоречивы и по большей части относятся к пузырьковой модели пробоя жидкостей [3].

Ранее нами была разработана и апробирована физическая модель элементарного искрения для процессов ОЭИД слоя алюминиевых гранул в воде. Принципы построения, исполнение и параметры модели, а также обоснования для выбора условий эксперимента подробно описаны в работе [4]. К основным преимуществам модели, основанной на трехэлектродной системе, относятся возможность точно воспроизводить контактные условия между гранулами, а фиксированную степень нагрузки на контактные узлы, обеспечение самопроизвольного перемещения гранул, возможность съёмки искрений на фоне подсветки и в режиме самосвечения, а также введения газовых пузырьков и др.

Стабилизированный, согласованный искровой разряд для такой модели применительно к решению поставленных задач и является объектом настоящих исследований.

### Условия эксперимента

Эксперименты проводились при величинах зарядных напряжений  $U_0$  от 50 до 350 В, что соответствует в пересчете для реального технологического узла при обработке слоя с малым количеством гранул (по методике [5]) напряжению, приложенному к электродным пластинам, приблизительно от 300 В до 2,8 кВ. Радиусы модельных электродов-гранул равнялись 3 мм. Емкость накопителя варьировалась от 10 до 100 мкФ. Индуктивность разрядной цепи  $L_{\text{Ц}}$  составляла около 2 мкГн. Разряд осуществлялся при прочих равных условиях в дегазированной жидкости и с введением в околосконтактную зону пузырьков газа.

Система диагностики эксперимента обеспечивала: 1) фотосъемку отдельными кадрами с частотой съемки до  $2 \cdot 10^6$  кадр/с (камера СФР); 2) регистрацию импульсов тока и напряжения с помощью коаксиального шунта, омического делителя и двухлучевого запоминающего осциллографа.

Известны различные способы введения газового пузыря в межэлектродный промежуток: через иглу, через отверстие в электроде, путем сброса давления. Для контроля и воспроизводимости условий эксперимента в отношении параметров пузырьков – их местоположения, размера, формы и количества – был применен предложенный в [3] способ создания пузырьков с помощью капилляра, который с этой целью временно вводился в околосконтактную зону, а также при помощи медицинского шприца. Отсутствие других пузырьков контролировалось визуально.

### Стабилизация и согласование разряда

Возможность существования нестабильных искровых разрядов между гранулами была показана в работе [4]. Нестабильность проявлялась в разбросе значений амплитуды и длительности, в резком спаде разрядного тока, в повторном пробое промежутка в ходе единичной коммутации (рис. 1,а). В настоящее время проведена более полная классификация режимов разряда и установлены диапазоны условий их осуществления (рис. 1,б). Так, зависимость  $U_0/C$  определяет границу между областями существования стабильных (рис. 1,б; поз.2, 3, 4) и нестабильных разрядов (рис. 1,б, поз.1). Для условий эксперимента область существования стабильных разрядов численно выражается соотношением

$$\frac{U_0 - 44}{0,56C} \geq 1. \quad (1)$$

При этом электромагнитные процессы в разрядной цепи протекают таким образом, что к моменту времени, соответствующему длительности полупериода разрядного тока для стабильных режимов, возможны такие ситуации:

а) на МЭП присутствует остаточное напряжение, ток обрывается на нулевом уровне (рис. 1,б, поз.2);

б) напряжение на МЭП выходит на нулевой уровень, ток обрывается также на нулевом уровне (рис. 1,б, поз.3);

в) режим приобретает выраженный колебательный характер (рис.1,б, поз.4), ток обрывается на отрицательном уровне (до 1/6 от амплитуды положительной полуволны), что происходит за счет конечной длительности запирающего тиристорного коммутатора.

Зависимость отношения  $W/W_0$  (выделившейся энергии к запасенной) от зарядного напряжения имеет максимум при условии равенства интегрального эквивалентного сопротивления разрядного канала  $R_{\text{ЭКВ}}$  [5] и волнового сопротивления разрядного контура  $\rho_e$ . Как видно из рис. 1,з, для меньших емкостей диапазона максимум  $W/W_0$  сдвинут в сторону более низких значений  $U_0$ , а при  $C = 10$  мкФ явно уже не выражен. Поскольку  $R_{\text{ЭКВ}}$  с ростом зарядного напряжения монотонно убывает (рис. 1,з), то этот максимум является оптимальным режимом при данных  $L_{\text{Ц}}$  и  $C$ . Дальнейшее увеличение зарядного напряжения приводит к перераспределению энергии между нагрузкой и подводимой линией в худшую сторону. Таким образом, экстремальная ситуация (рис. 1,з) для стабильных режимов разряда определяется волновым сопротивлением разрядного контура, а аналитические зави-

симости  $R_{ЭКВ}$  для слоя гранул, полученные в работе [5], могут быть использованы для согласования ГИТ с нагрузкой, что обеспечит максимальную энергоэффективность в разрядных цепях.

Дальнейшее рассмотрение динамики разрядной плазмы осуществлялось для стабилизированных и согласованных режимов контактных искровых разрядов.

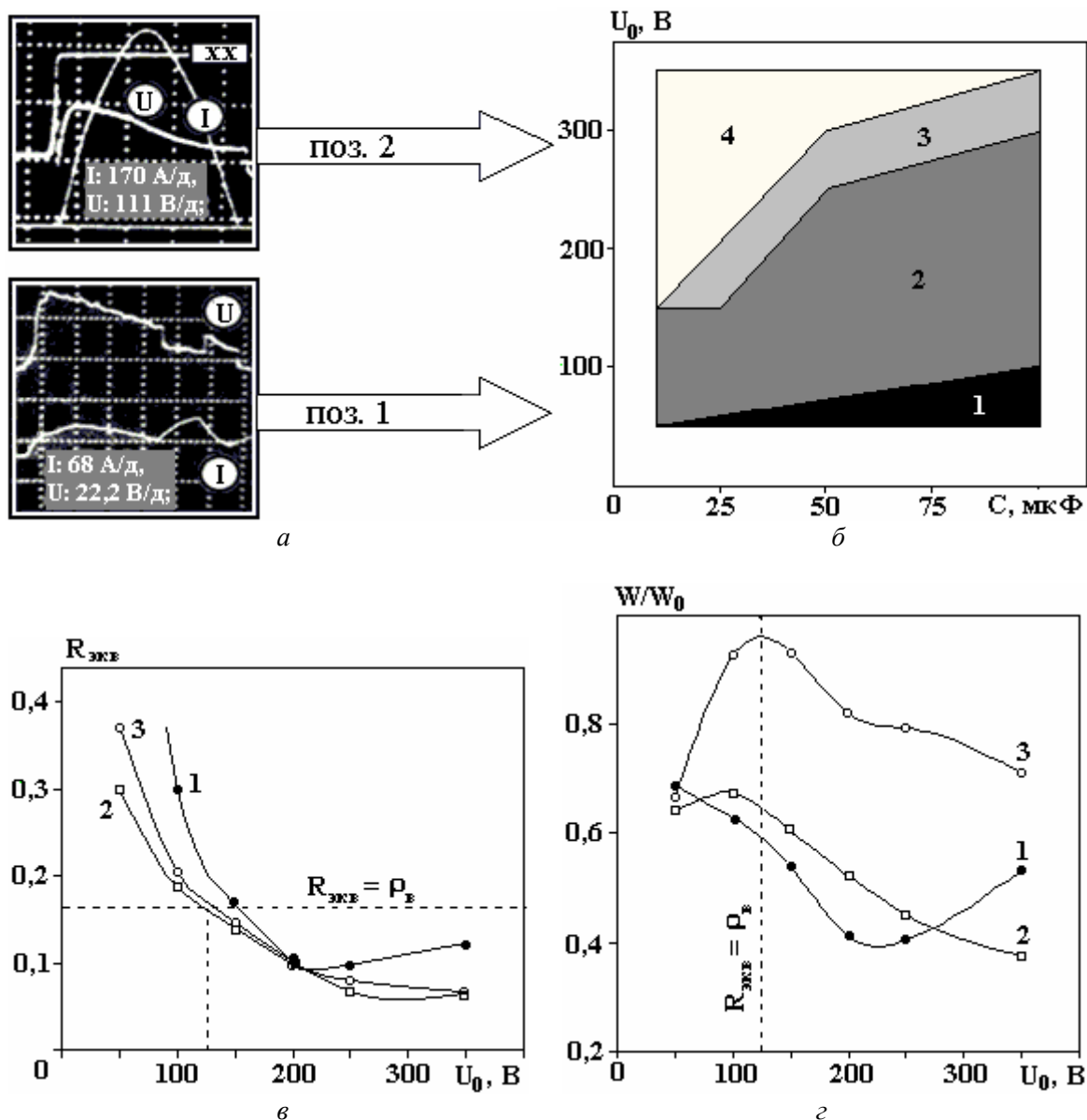


Рис. 1. Характерные режимы электроискровых разрядов (а), условия стабилизации (б) и согласования (в, г). 1 – 10; 2 – 25; 3 – 100 мкФ

### Форма, степень однородности и динамика канала

Как было показано ранее [6], чем длительнее разряд и больше введенная энергия при заданной длине межэлектродного промежутка, тем ближе конечная форма канала к сфере, даже если первоначальная форма канала была близка к цилиндрической. Тем более если первоначальная форма канала имела сферическую симметрию, то конечная форма сохранит эту симметрию.

Как показали наши опыты, канал искрящего контакта может быть составным, проявляя пространственную дискретность. Начиная с определенного момента времени  $t_1$  уже в первые микросекунды после формирования, вследствие интенсивного расширения канал разряда в дегазированной жидкости приобретает форму эллипса (рис. 2). Для условий эксперимента зафиксированное значение  $t_1$  не превышало 8 мкс при общей длительности токовой стадии стабильного разряда  $\tau = \pi \sqrt{L_{ц} C}$  (около 50 мкс). Длительность токовой стадии особо выделена в связи с тем, что в некоторых случаях наблюдались экзотермические реакции активированного алюминия со средой.

Судя по свечению разряда, плазма заполняет канал в процессе расширения однородно (до пика мощности). Подобная интерпретация фотограмм разряда в режиме съемки "лупа времени" предложена в такой авторитетной работе, как [6], где использовались аналогичные средства фоторегистрации. Вместе с тем авторы [6] на основании результатов щелевой фоторазвертки показали, что отслоение плазмы от стенок канала происходит лишь в конце разряда, что подтверждает такую интерпретацию.

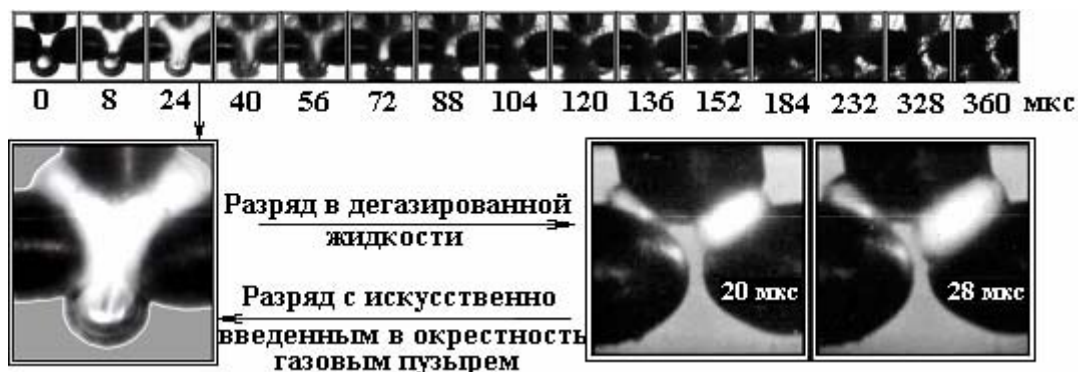


Рис. 2. Динамика разрядной плазмы и влияние на нее газового пузыря

До момента достижения максимума мощности канал расширяется равномерно (рис. 3,а), и средняя скорость его расширения на этом интервале  $v = 2(r_{ЭФ} - r_0)/\tau$ . Тогда закон расширения может быть представлен простой линейной зависимостью

$$r = r_0 + vt, \quad (2)$$

где  $r_0$  – радиус канала в начальный момент времени, м;  $v$  составляет от 50 до 70 м/с – для согласованных режимов разряда.

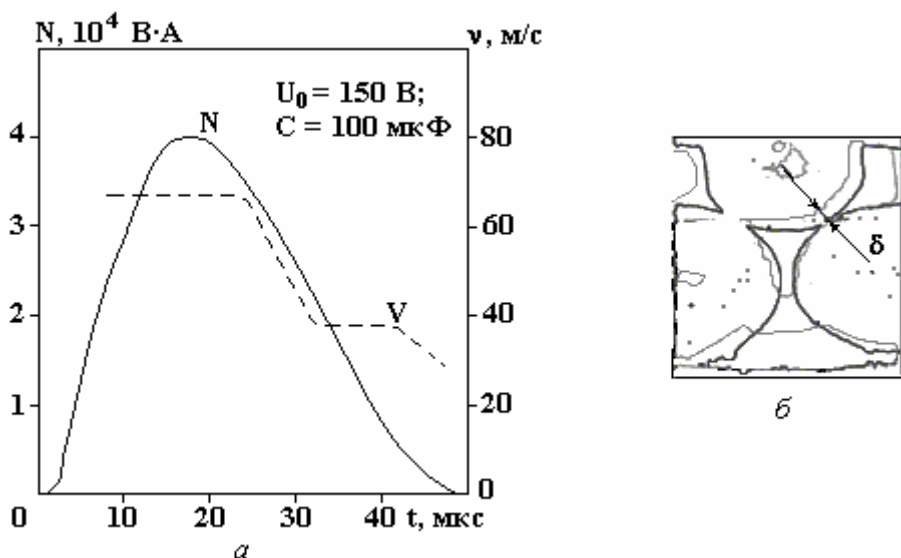


Рис.3. Взаимосвязь электрических и кинематических характеристик разряда (а), перемещение электродов-гранул в ходе процесса (б)

На участке спада мощности  $N - v$  резко падает, в два раза за первые 8 мкс от момента максимума. На фронте расширения – у поверхности соприкосновения плазмы с жидкостью – вещество начинает остывать, так как  $N$  уже недостаточно для поддержания однородности плазмы на периферии, что приводит к потемнению границы плазменной области. Подобное объяснение применимо и к интерпретации фотограмм сквозных каналов протекания тока.

Важным динамическим параметром, применимым для введения нового канала управления, является эффективный объем  $q_{ЭФ}$  плазменного образования. Он вычисляется в момент времени, соответствующий амплитуде скорости ввода энергии. Тогда для оценки эффективного объема может быть использовано следующее приближенное выражение:

$$q_{эф} \approx \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left( r_0 + v \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi \sqrt{L_{ц} \cdot C} \right)^3 - V_{ГР}, \quad (3)$$

где  $V_{ГР}$  – некоторый поправочный коэффициент, имеющий размерность объема и учитывающий наличие внутри плазменного облака перемещающихся поверхностей гранул (рис. 3,б). На величину  $V_{ГР}$  в первую очередь влияют высота слоя, то есть степень нагрузки на контакт, а также размер гранулы.

По мере уменьшения степени нагрузки на контакт, по всей вероятности, увеличивается перемещение гранул  $\delta$ , а форма разрядного канала от эллиптической стремится к сферической. Перемещение подвижного электрода-гранулы ( $\delta$  на рис. 3,б) за интервал времени, равный 100 мкс от начала процесса, составляло от 0,7 до 0,9 мм при его весе 7,5 г. Вес подвижного электрода отражал нагрузку реального слоя гранул. На основании данного результата определяется динамическое усилие, создаваемое микроплазменным каналом в точках его привязки к поверхности электродов-гранул.

Важные результаты получены в опытах, когда под промежуточный электрод на расстоянии 5 мм от него вводили газовый пузырь диаметром 5 мм (рис. 2). Через 16 мкс после образования плазменных каналов их границы достигали пузыря, еще через 8 мкс пузырь был заполнен разрядной плазмой (рис. 2). Суммарный объем плазменного образования увеличивался на 30%. В течение следующих 8 мкс свечение плазмы прекращалось, при этом в обычных условиях (без пузыря) оно продолжалось от 8–16 мкс. Искусственное увеличение объема плазмы приводит к ее более быстрому остыванию. Введение газовой фазы в реактор как фактора управления процессом преобразования энергии весьма актуально, поскольку изменяет характер электротепловых, газо- и гидродинамических процессов в разрядной зоне и слабо влияет на формирование искровых каналов в слое, как будет показано далее.

#### Влияние газовых включений на формирование искрового канала

Начальная напряженность электрического поля в микропромежутке между соприкасающимися гранулами при известном зарядном напряжении накопителя определяется в основном состоянием их поверхностей – наличием микровыступов, кратеров, дефектов оксидной пленки и другими факторами. Ее оценка расчетными и экспериментальными методами, а тем более контроль практически невозможны. При выборе диаметра пузырьков воздуха  $d_{п}$ , вводимых в окрестность контактного промежутка для определения их влияния на формирование разрядных каналов, исходили из соответствия диаметру видимых пузырьков, которые самопроизвольно образуются в среде вследствие серии разрядов. Вместе с тем исключали вероятность полного перекрытия искусственным пузырьком контактного промежутка. Таким требованиям удовлетворяли значения  $d_{п}$  от 0,5 до 1,5 мм. Использовались воздушные пузырьки.

Эксперимент показал, что введение газового пузырька диаметром 0,5 мм на расстоянии 0,5 мм от оси контакта (рис. 4) так, чтобы он соприкасался с поверхностями соседних гранул, не оказывает заметного влияния на процесс формирования плазменного канала.

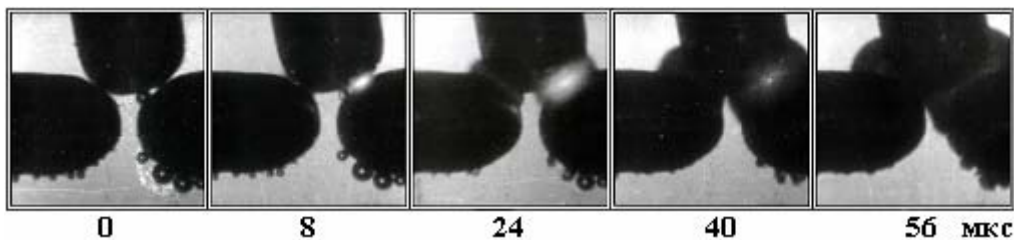


Рис. 4. Влияние газового пузыря на процесс формирования искрового канала

Введение таких же пузырьков на расстоянии 5 и 6,5 мм (последовательно на одной линии) от зоны, где формируется искровой канал (рис. 5), позволило по моменту времени, в который происходит деформация первого и второго пузырьков (схлопывание), оценить среднюю скорость распространения фронта волны сжатия  $\dot{r}_{ВСЖ}$  на промежутках до этих точек. Она составила приблизительно 310 и 270 м/с соответственно. Если учесть погрешность, связанную с конечной длительностью экспозиции и временным интервалом между кадрами, большего доверия заслуживает второе значение. Расстояние, которое пройдет волна сжатия в радиальном к оси контакта направлении до момента времени, соответствующего амплитуде тока, можно оценить из следующего выражения:

$$r_{\text{ВСЖ}} = r_0 + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \dot{r}_{\text{ВСЖ}} \cdot \sqrt{L_{\text{Ц}} \cdot C} \quad (4)$$

Значения получены для  $U_0 = 125$  В,  $C = 100$  мкФ – оптимального по энергетическому критерию  $W/W_0$  режима.

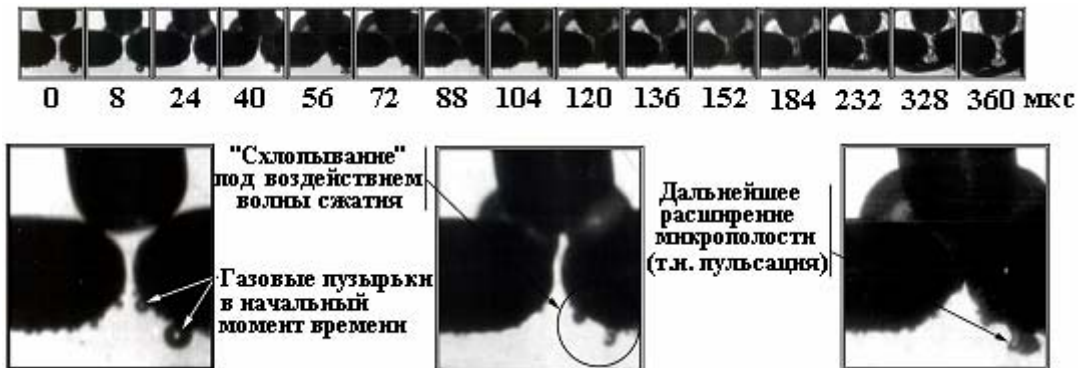


Рис. 5. Газо- и гидродинамические процессы в околоразрядной зоне при наличии в ней газовых включений

### Заключение

Таким образом, для стабильных (рис. 2,б, поз.2–4) согласованных (рис. 2,в,  $R_{\text{Э}} = \rho_{\text{В}}$ ) режимов контактного искрового разряда объем  $q_{\text{ЭФ}}$  определяется набором параметров  $U_0$ ,  $C$ ,  $L_{\text{Ц}}$ ,  $r_0$ ,  $v$  и коэффициентом  $V_{\text{ГР}}$ . Регулирование величины  $q_{\text{ЭФ}}$ , а следовательно, создание новых каналов управления технологическими процессами должно производиться в соответствии с эмпирическим выражением (3) и может осуществляться:

- комбинированием электротехнических параметров разрядного контура  $U_0$ ,  $C$ ,  $L_{\text{Ц}}$  в диапазоне изменения динамического параметра  $v$  от 50 до 70 м/с для согласованных режимов искрового разряда;

- путем изменения коэффициента  $V_{\text{ГР}}$  за счет варьирования диаметра гранул  $d_0$  и степени нагрузки на контакт, которая влияет на перемещение гранул. Функциональная зависимость

$$V_{\text{ГР}} = f \left[ d_0, \frac{2\delta}{\pi \sqrt{L_{\text{Ц}} C}} \right] \text{ определяется простыми геометрическими соотношениями;}$$

- введением газовых пузырьков диаметром, сопоставимым с  $d_0$  (для снижения вероятности полного перекрытия пузырьком контактного промежутка), что позволяет регулировать  $q_{\text{ЭФ}}$  и является новым независимым каналом управления технологическим процессом. Газовые включения, если они не перекрывают весь контактный промежуток, слабо влияют на процесс формирования искрений, однако их введение в МЭП позволяет на 30% увеличить  $q_{\text{ЭФ}}$  и скорость охлаждения вещества;

- путем изменения эффективного расстояния  $r_{\text{ВСЖ}}$ , пройденного волной сжатия в радиальном к оси контакта направлении. Регулирование  $r_{\text{ВСЖ}}$  осуществляется способами, описанными в п.1–2, при этом в выражение (4) следует ввести поправочный коэффициент  $V_{\text{ГР}}$ . Соотношение  $r_{\text{ВСЖ}}/d_0$  характеризует степень взаимодействия соседних контактных узлов. Такое взаимодействие можно рассматривать как благоприятный фактор, способствующий миграции искрений и удалению вещества из разрядных зон.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловський А.К. Розвиток досліджень по перетворенню та стабілізації параметрів електромагнітної енергії в Інституті електродинаміки НАН України / А.К. Шидловський, К.О. Липківський // Технічна електродинаміка. 2007. № 3. С. 11–26.
2. Shcherba A.A. Spark erosion of conducting granules in a liquid: analysis of electromagnetic, thermal and hydrodynamic processes / A.A. Shcherba, A.D. Podoltsev, I.N. Kucherjavaja // Технічна електродинаміка. 2004. № 6. С. 4–18.

3. *Скорых В.В.* Влияние пузырьков газа на зажигание разряда в воде // Журнал технической физики. 1986. Т. 56. В.8. С. 1569–1572.
4. *Щерба А.А.* Физическое моделирование и анализ динамики искроплазменных процессов при электроэрозионном диспергировании токопроводящих гранул в жидкости / А.А. Щерба, С.В. Петриченко // Техническая электродинамика. 2004. № 3. С. 27–32.
5. *Щерба А.А.* Регулирование динамических параметров технологических систем объемной электроискровой обработки гетерогенных токопроводящих сред / А.А.Щерба, А.Д. Подольцев, С.Н.Захарченко // Праці ІЕД НАНУ. Електротехніка. 2001. Київ, 2001. С. 3–17.
6. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М., 1971.

*Поступила 27.11.07*

### **Summary**

The new experimental results that allow to execute stabilized critical discharges between metallic granules in a liquid by combination of electrotechnical parameters of discharge contour are obtained. The form of channel and law of its extension, taking to consideration the momentary electrical power, were determined. This has allowed to offer dependences for regulation of an affective volume of discharged plasma. Different diameter gas inclusions influence on the processes of formation and development of discharge were estimated.

---

Т.В. Борцой

## УПРОЧНЯЮЩИЕ И РАЗУПРОЧНЯЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ ОСАДКАХ ПРИ ИЗНАШИВАНИИ ТРЕНИЕМ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, М -2028, Республика Молдова, [bortzoi\\_tudor@yahoo.com](mailto:bortzoi_tudor@yahoo.com)*

Одним из важнейших функциональных свойств железных гальванических осадков (а также сплавов железа и композиций) является их износостойкость. В связи с этим для выбора оптимальных составов железных осадков, которые могли бы наилучшим образом работать в заданных условиях эксплуатации, необходимо исследовать отличительные особенности механизма их изнашивания.

Поверхностные слои материала в результате изнашивания претерпевают различные изменения, определяющие его сопротивление к износу. В связи с этим для исследования изнашивания металлических материалов на практике чаще всего применяют косвенные методы: оценку микротвердости, микроструктуры и тонкой структуры в приповерхностных слоях; шероховатость поверхности и другие физико-механические характеристики [1–4 и др.].

Отметим, что процессы, протекающие в приповерхностных слоях, по их влиянию на сопротивление материалов к изнашиванию, подразделяются на две группы: упрочняющие – повышающие износостойкость и разупрочняющие – снижающие износостойкость [3, 4 и др.]. Однако упрочняющие и разупрочняющие процессы по своей природе весьма многообразны, и в реальных условиях возможно одновременное их протекание [3].

Упрочняющие и разупрочняющие процессы, протекающие при трении в приповерхностных слоях в железных гальванических осадках, исследовались в работах [1, 2 и др.]. В [1] установлено, что при трении гальванического железа в приповерхностных слоях протекающие процессы вызывают изменения микротвердости, шероховатости и тонкой структуры. В то же время покрытия, которые в процессе испытания приобретали значительный наклеп, характеризовались большим износом.

Исследование тонкой структуры матрицы железной композиции с высокопрочными частицами дисперсной фазы, такими как окись алюминия и карбид бора, испытанные в разнообразных условиях, показало, что в процессе трения размеры блоков мозаики матрицы практически не изменялись [2]. Таким образом, несмотря на многочисленные исследования в данной области, прямой связи между износостойкостью железных осадков и упрочняющими и разупрочняющими процессами приповерхностных слоев не установлено. В связи с этим исследование механизма изнашивания железных осадков является весьма актуальной задачей и имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Исследования, направленные на более глубокое изучение механизма изнашивания, должны позволить обоснованно произвести выбор оптимального состава железных осадков и технологических параметров процессов упрочнения или восстановления трущихся поверхностей деталей машин.

В некоторых работах по трибологии [3–5 и др.] установлено, что при отсутствии в приповерхностных слоях трения каких-либо структурных или иных изменений сопротивление их изнашиванию пропорционально нагрузке. Например, при установившемся режиме абразивного изнашивания материалов каких-либо изменений свойств в приповерхностных слоях не наблюдается, и износ характеризуется равномерной и линейной зависимостью от нагрузки [5 и др.].

Очевидно, проявление неоднородности изменения сопротивления износу металлического материала может указывать на преобладание в приповерхностных слоях трения процессов упрочнения или разупрочнения.

Неоднородность изменения сопротивления износу можно выявить испытанием материалов на изнашивание, задавшись условиями трения, определяемыми: рядом нормальных нагрузок с одинаковым интервалом значений, установившимся режимом и количественным показателем износа. В таком



случае степень и направленность неоднородного изменения сопротивления изнашиванию материала можно установить и оценить на основе анализа значений относительных отклонений рядомстоящих единиц  $\delta_j$  статистической совокупности экспериментальных результатов процесса изнашивания [6, 7].

Для статистического ряда значений совокупности  $X$   $\delta_j$  определяются из выражения

$$\delta_j = \frac{(h_j - \bar{h})}{\varepsilon_x}, \quad (1)$$

где  $h_j = x_i - x_{i+1}$  – разница между отклонениями статистической единицы  $x_i$  от рядомстоящей (смежной)  $x_{i+1}$ ;  $\bar{h} = \sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}] / m = \sum_{j=1}^m h_j / m$  – средняя величина для  $m = n - 1$  отклонений ря-

домстоящих единиц в совокупности  $X$ ;  $\varepsilon_x = \sqrt{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]^2 / m}$  – среднее квадратичное отклонение рядомстоящих (смежных) единиц совокупности  $X$ , составленной из  $m = n - 1$  рядомстоящих (смежных) отклонений.

Отметим, что относительные отклонения рядомстоящих единиц  $\delta_j$  являются универсальными, так как с их помощью можно сравнивать степень изменения значений единиц разных совокупностей одного параметра (например, сопротивления изнашиванию) или совокупностей различных параметров (микротвердости, шероховатости, значения параметров тонкой структуры и т.д.).

#### Методика исследования

Объектом исследования были гальванические осадки на основе железа, сформированные из различных растворов при оптимальных условиях электролиза, испытываемые при трении скольжения с рядом нормальных нагрузок. Осадки железа и их композиции формировали согласно рекомендациям, представленным в работе [1], сплавов железо-кобальт и железо-никель – в [2, 8]. Дисперсная фаза в железных композициях представляла собой частицы окиси алюминия зернистостью М7, М14 и М20. В качестве эталонного материала была использована закаленная сталь 45.

Железные гальванические осадки подвергались испытанию при трении скольжения способом малоциклового усталостного изнашивания, который характеризуется физической определенностью процесса изнашивания, интенсивностью истирания, хорошей воспроизводимостью и несложной техникой его осуществления [9, 10].

Результаты испытаний обрабатывались общеизвестными в трибологии методами, а также с применением относительных отклонений рядомстоящих единиц для совокупностей значений.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Исследования показали, что характер изменения сопротивления изнашиванию  $K$  от нормальной удельной нагрузки  $N$  для выбранных железных гальванических осадков имеет определенные особенности и различия (см. рис. 1,а – рис. 4,а).

Гальванические сплавы характеризуются тем, что с увеличением нормального удельного давления  $N$  с 1 до 2 МПа их сопротивление изнашиванию (см. рис. 1,а, кривые 2 (железо-кобальт) и 3 (железо-никель)) уменьшается быстрее, чем у чистого железа (кривая 4) и закаленной Ст.45 (кривая 1). Самые низкие значения показателя сопротивления изнашиванию  $K$  имеет Ст. 45 (см. рис. 1,а, кривая 1), которую испытывали до нормального давления 1,5 МПа, так как при более высоких нагрузках изменяется характер изнашивания контртела.

У железных осадков (кривая 4) характер изнашивания контртела также изменяется, но при нагрузках выше  $N=1,75$  МПа. Изнашивание железных осадков при малых условиях нагружения (до  $N=1,25$  МПа) характеризуется меньшим значением показателя сопротивления изнашивания  $K$ , чем у сплавов железо-кобальт (кривая 2) и железо-никель (кривая 3). С увеличением нагрузки ( $N=1,25-1,75$  МПа) сопротивление изнашиванию  $K$  железных осадков становится больше, чем у сплава железо-никель, и достигает значений, равных полученным для сплава железо-кобальт.

Зависимость относительных отклонений рядомстоящих единиц  $\delta_j$ , сопротивления изнашивания  $K$  для материалов Ст.45 и осадка железо-никель указывает на то, что направление и характер из-

менения  $\delta_j$  одинаковы – от наибольших значений к наименьшим (см. рис. 1,б, соответственно – кривые 1 и 3).

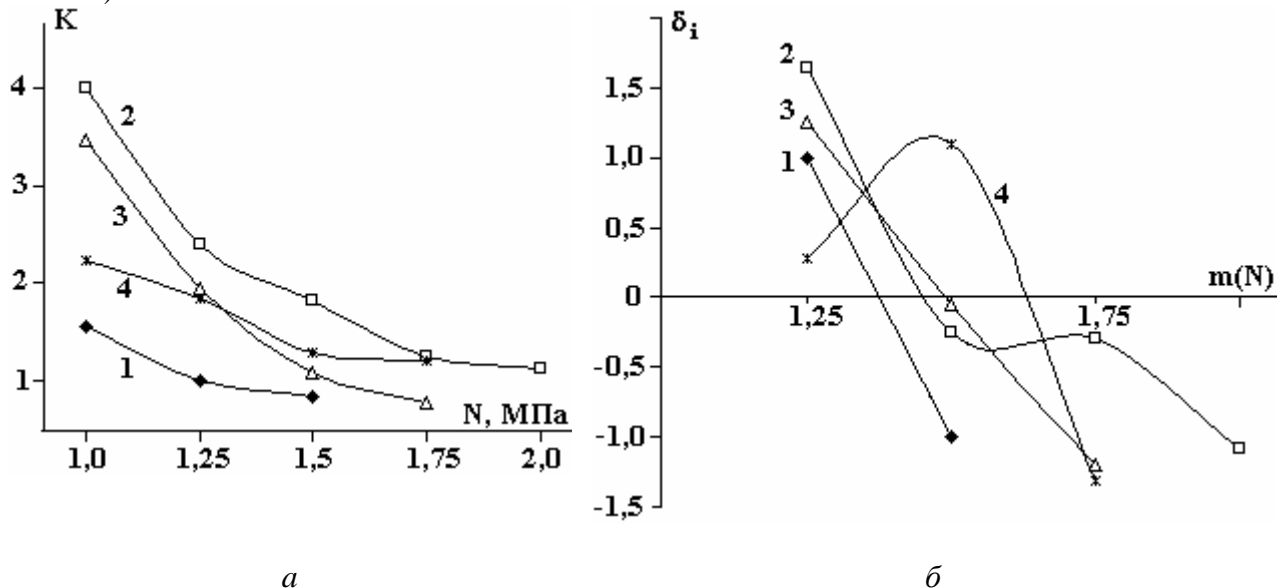


Рис. 1. Зависимость износостойкости  $K$  от нагрузки  $N$  (а) и относительных отклонений  $\delta_i$  (б) от интервала нагрузки  $m$  для Ст.45(1), сплава Fe-Co(2), сплава Fe-Ni(3) и Fe (4)

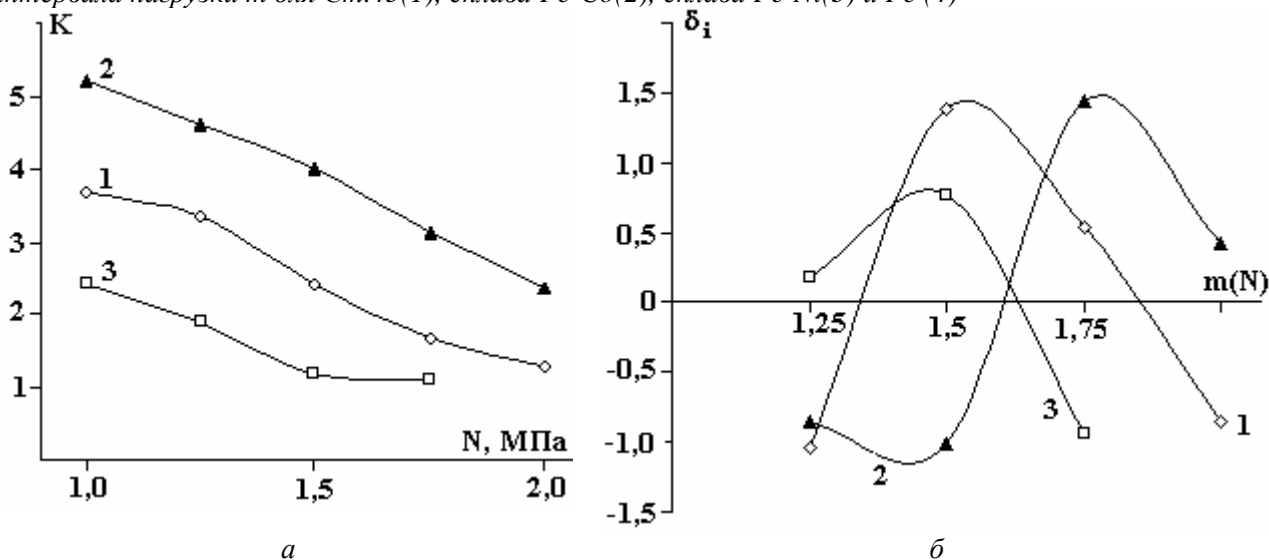


Рис. 2. Зависимость износостойкости  $K$  от нагрузки  $N$  (а) и относительных отклонений  $\delta_i$  (б) от интервала нагрузки  $m$  для ЭКМ на основе железа при концентрации частиц окиси алюминия зернистостью М7(в % масс.) 3,46;(1), 17,9 (2); 22,1(3)

Очевидно, что согласно предложенному методу с ростом нагрузок испытания в поверхностных слоях данных материалов преобладают упрочняющие процессы, а их вклад в значения сопротивления изнашиванию возрастает.

При трении железных осадков (см. рис. 1,б, кривая 4) в области низких нагрузок (до  $N=1,5$  МПа) значения  $\delta_j$  возрастают. В данной области нагружения в поверхностных слоях преобладают разупрочняющие процессы. В области более высоких нагрузок значения  $\delta_j$  снижаются, что указывает на преобладание упрочняющих процессов. В точке смены направления изменения значений  $\delta_j$  на кривой 4 вклады процессов упрочнения и разупрочнения в значения сопротивления изнашиванию уравниваются.

Для железокобальтовых осадков (см. рис. 1,б, кривая 2) вклад упрочняющих процессов при трении доминирует во всем диапазоне нагрузок. Однако в области нагрузок  $N=1,5-1,75$  их значения уравниваются с разупрочняющими процессами.

Анализ результатов испытания композиционных осадков показал, что их сопротивление изнашиванию зависит от зернистости (М) и концентрации (%) дисперсной фазы, а также от интервала  $t$  нагрузок испытания  $N$  (см. рис. 2,а – 4,а).

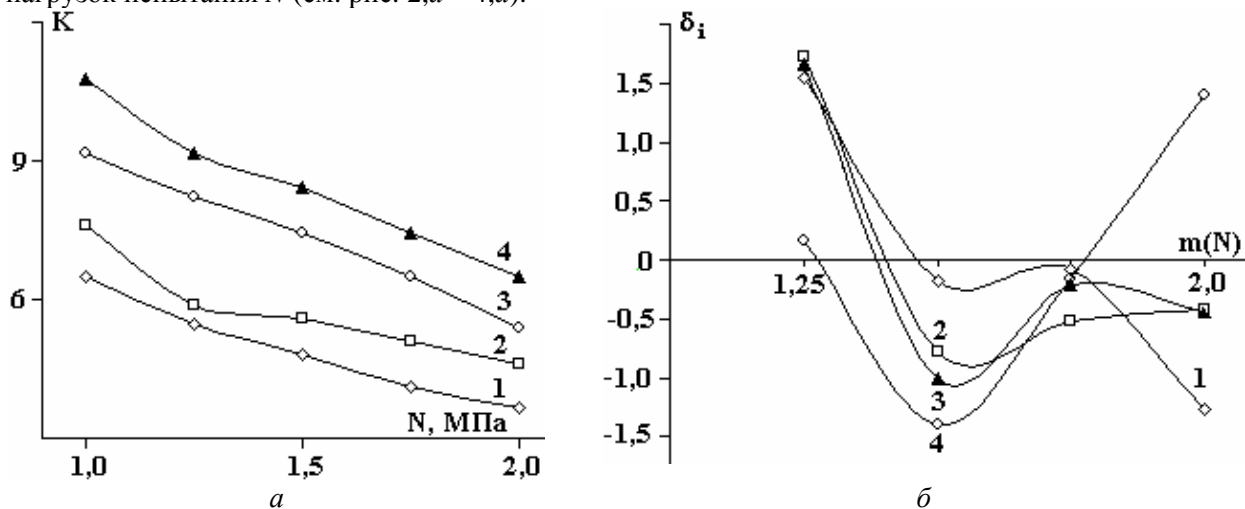


Рис. 3. Зависимость износостойкости  $K$  от нагрузки  $N$  (а) и относительных отклонений  $\delta_i$ (б) от интервала нагрузки  $t$  для ЭКМ на основе железа при концентрации частиц окиси алюминия зернистостью М14(в %) 1,8(1), 17,9 (2); 14,2 (3) и 19,5 (4)

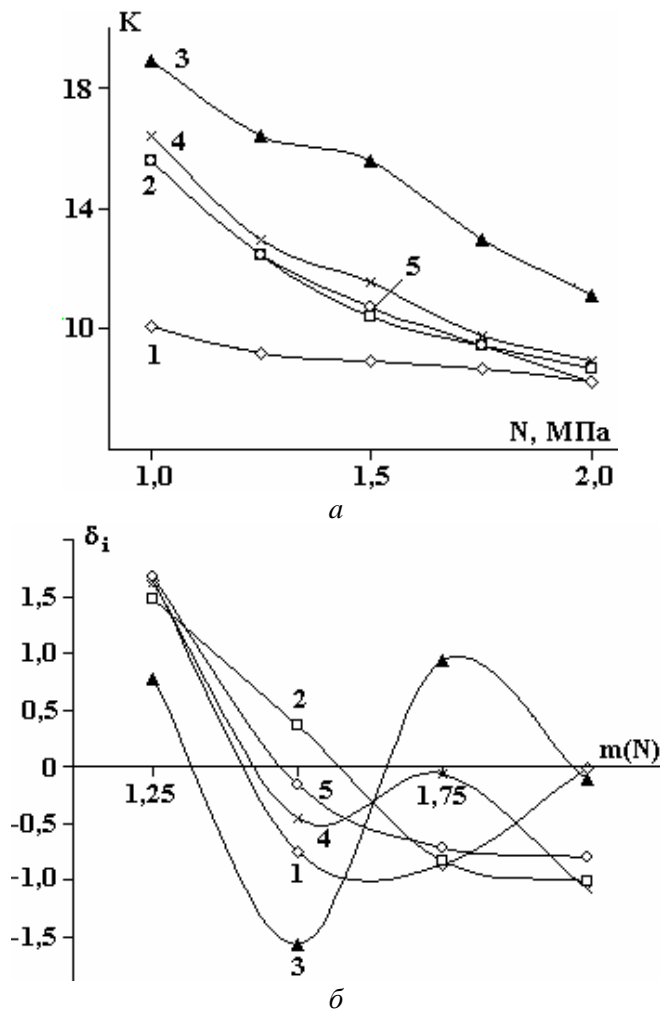


Рис. 4. Зависимость износостойкости  $K$  от нагрузки  $N$  (а) и относительных отклонений  $\delta_i$ (б) от интервала нагрузки  $t$  для ЭКМ на основе железа при концентрации частиц окиси алюминия зернистостью М20 (в %) 7,0 (1), 9,6(2), 14,5(3), 18,2 (4) и 20,3(5)

Высококонтрированные композиции с частицами дисперсной фазы (ДФ) 22,1% масс. и зернистостью М7 (см. рис.2,а, кривая 3) имели сопротивление изнашиванию  $K$  на уровне железных осадков (рис. 1,а, кривая 4). Для низкоконтрированных композиций с частицами М7 3,46% характерны более высокие значения сопротивления изнашиванию  $K$  (см. рис. 2,а, кривая 1), чем для высококонтрированных (кривая 3). Наибольшее сопротивление изнашиванию имеют композиции с концентрацией частиц ДФ 17,9% (кривая 2).

Зависимость относительных отклонений рядомстоящих единиц  $\delta_j$  от интервала  $m$  нагрузок испытания  $N$  для композиций с частицами М7 показывает, что для низкоконтрированных (см. рис. 2,б, кривая 1) и высококонтрированных осадков (кривая 3) в области нагрузок  $N=1-1,5$  МПа в приповерхностных слоях преобладают разупрочняющие процессы. А при дальнейшем увеличении нагрузки испытания преобладают упрочняющие процессы. Для композиций с самыми высокими значениями сопротивления изнашиванию (см. рис. 2,а, кривая 2) выявлена цикличность в преобладании в приповерхностных слоях процессов упрочнения и разупрочнения.

У композиций с частицами зернистостью М14 отмечено наибольшее сопротивление изнашиванию при концентрации 14,2% (см. рис. 3,а, кривая 3), а наименьшее – при 1,8% (кривая 1).

Характер изменения относительных отклонений  $\delta_i$  сопротивления изнашиванию от интервала нагрузок испытания  $m$  для композиций с частицами М14 неоднозначен (см. рис. 3,б). Для исследуемых композиций с частицами М14 при трении отмечено преобладание упрочняющих процессов в диапазоне нагрузок 1–1,5 МПа. Дальнейшее повышение нагрузки испытания (1,5–2,0 МПа) композиций с 19,5% частиц в поверхностных слоях преобладают разупрочняющие процессы (см. рис. 3,б, кривая 4). При трении композиций с наибольшим сопротивлением износу поверхностным слоям характерно цикличное преобладание процессов упрочнения и разупрочнения (см. рис. 3,б, кривые 1 и 3).

Для испытуемых материалов наиболее высокое сопротивление изнашиванию отмечено у композиции с частицами зернистостью М20 (см. рис. 4,а). Кроме этого, у композиции с концентрацией 7,0% отмечены и наиболее стабильные значения износостойкости в зависимости от нагрузки (см. рис. 4,а, кривая 1). Композиционный материал с концентрацией 14,5% частиц дисперсной фазы зернистостью М20 имеет наивысшую износостойкость (см. рис. 4,а, кривая 3).

Исследование зависимости относительных отклонений рядомстоящих единиц  $\delta_j$  интервала  $m$  нагрузок испытания  $N$  для композиций с частицами М20 показывает, что композиции с 7% дисперсной фазы характеризуются поверхностными слоями, у которых при малых нагрузках преобладают процессы упрочнения, а при более высоких нагрузках – процессы разупрочнения (см. рис. 4,б, кривая 1). Композиции с более высокими концентрациями характеризуются в основном поверхностными слоями, у них при трении преобладают процессы упрочнения во всем диапазоне нагрузок (см. рис. 4,б, кривые 2 и 5) или явления цикличности процессов упрочнения и разупрочнения (см. рис. 4,б, кривые 3 и 4).

Отметим, что для композиций с частицами дисперсной фазы М7, М14, М20 и с концентрациями, близкими к оптимальным [8], проявляется аналогичный характер поведения упрочняющих и разупрочняющих процессов (см. рис. 2,б–4,б), то есть в испытуемом диапазоне нагрузок эти материалы при трении характеризуются цикличностью процессов упрочнения и разупрочнения поверхностных слоев.

По результатам исследования можно сделать заключение, что, применяя способ испытания материалов на изнашивание с равномерным рядом нагрузок и метод оценки относительных отклонений рядомстоящих единиц  $\delta_j$  сопротивления материалов на износ, можно оценить степень и направление преобладания процессов упрочнения или разупрочнения в их поверхностных слоях. В этом случае отпадает необходимость в применении косвенных способов исследования физико-механических свойств гальванических осадков.

### **Выводы**

1. Экспериментально установлено, что, задавшись условиями трения, определяемыми рядом нормальных нагрузок с одинаковым интервалом значений, установившимся режимом и количественным показателем изнашивания, можно выявить неоднородность изменения сопротивления на износ металлических материалов.

2. Выявлено, что степень и направленность неоднородного изменения сопротивления изнашиванию металлического материала можно установить и оценить на основе анализа значений относительных отклонений рядомстоящих единиц  $\delta_j$  статистической совокупности экспериментальных ре-

зультатов изнашивания. При этом вклад упрочняющих и разупрочняющих процессов в значение сопротивления изнашиванию можно оценить по закономерности изменения значений относительных отклонений рядомстоящих единиц статистической совокупности значений сопротивления изнашиванию.

3. Установлено, что при изнашивании сплавов гальванических железных осадков вклад упрочняющих и разупрочняющих процессов в сопротивление износу зависит от состава сплава и нагрузки испытания. При изнашивании композиций на основе железа с частицами окиси алюминия и с концентрациями, близкими к оптимальному составу, вклад упрочняющих и разупрочняющих процессов характеризуется цикличностью и зависит от нагрузки в сопряжении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгурян В.Н. Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: Штиинца, 1979. 112 с.
2. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
3. Тененбаум М.М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин при абразивном изнашивании. М.: Машиностроение, 1966. 332 с.
4. Волков Ю.В., Волкова З.А., Кайгородцев Л.М. Долговечность машин, работающих в абразивной среде. М.: Машиностроение, 1964. 220 с.
5. Григоркин В.И. Аустенитная марганцовистая сталь и рельсовая проблема. // *Металловедение, термообработка и физические свойства металлов и сплавов*. Липецк: МИСИС, 1970. Ч. 1. Вып. 7. С. 159–169.
6. Борцой Т.В. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 4. С. 24–36.
7. Борцой Т.В. Возможности развития статистических методов оценки рассредоточенных параметров электрохимических осадков на макроуровне // *Электронная обработка материалов*. 2007. № 5. С. 67–74.
8. Андреева Л.Н. Электроосаждение сплава железо-кобальт // В кн. Восстановление и упрочнение деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев: Штиинца, 1995. С. 9–16.
9. Borțoi T. Procedeu de încercare la uzură abrazivă și metodă de determinare a concentrației fazei disperse a materialului compozițional cu rezistență maximă la uzură. В.І. MD, nr. 3087. BOPI nr.6/2006.
10. Борцой Т.В. Износостойкость и оптимальный состав гальванических композиций // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 4. С. 19–23.

*Поступила 22.10.07*

## Summary

The method of revealing and estimation of hardened and lossed of strength processes in galvanic deposits on the basis of iron at wear process by their friction by sliding is submitted. Thus the contribution hardened and lossed of strength processes in values of resistance of wear process can be estimated on law of change of values of relative deviations row standing units of statistical set of values of resistance of wear process. It is established, that at wear process of alloys of galvanic iron deposits the contribution hardened and lossed of strength processes in resistance to deterioration depends on structure of an alloy and loading of test. At wear process of compositions on the basis of iron, with particles aluminium oxide and with concentration close to optimum structure, the contribution hardened and loss of strength processes is characterized by cyclicity and depends on loading in interface.

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ С ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА

Одесская национальная академия пищевых технологий,  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина, [kapitoskay@rambler.ru](mailto:kapitoskay@rambler.ru)

### Введение

Ионно-плазменные покрытия из нитрида титана и их аналогов в последние 25–30 лет получили широкое распространение для повышения износостойкости деталей машин, а также работоспособности и долговечности металлорежущего инструмента [1–4].

В 80–90-е годы XX столетия появились первые работы, посвященные изучению возможностей использования покрытий из нитрида титана для защиты малоуглеродистых сталей от коррозии [5–7]. Отмечено, что ионно-плазменные покрытия из TiN по своим коррозионно-электрохимическим параметрам во многих агрессивных средах являются катодными. Это в свою очередь определяет общую закономерность в ожидаемом характере коррозионно-электрохимического поведения покрытий, а именно: коррозионные разрушения стали локализованы в порах покрытия, а само покрытие выступает в роли слабо поляризуемого катода [8–10], механизм разрушения определяется пористостью покрытий [11, 12], размерами пор [13–15] и соотношением "диаметр пор – толщина покрытия" [10, 15].

Несмотря на определенные успехи в нанесении катодных покрытий, остается открытым вопрос о взаимосвязи режимов нанесения покрытий и их функциональных характеристик (коррозионно-электрохимических и защитных).

### Методика эксперимента

Цель настоящей работы – изучение влияния параметров нанесения покрытий из TiN на их защитные свойства и коррозионно-электрохимические характеристики в некоторых нейтральных и кислых водных растворах (водопроводная вода, 3% раствор NaCl, водные растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> различной степени разбавления). Материал подложки – стали 08кп и У8А, коррозионно-электрохимические характеристики которых достаточно близки; поэтому характер коррозионных разрушений будет определяться только материалом покрытия [8, 10, 13, 16].

Нанесение покрытий из TiN осуществляли на установке "Булат–3Т". Исходным материалом электродуговых испарителей служил сплав ВТ1–0. Регулируемыми параметрами были давление азота в вакуумной камере  $P$ , ускоряющее напряжение на подложке  $U$  и ток дуги испарителя  $I$ . Диапазоны варьирования каждого параметра приведены в табл. 1. При обработке результатов наблюдений применялся метод планирования эксперимента и статистической обработки данных, изложенный в [17]. Применительно к задачам изучения защитных свойств конденсированных пленок и покрытий обобщенность подобного подхода приведена в работах [10, 14–16].

Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий из TiN оценивалось по результатам потенциодинамических исследований. Исследованы потенциодинамические кривые при помощи потенциостата ПИ-50-1. Отчет данных проводили через 10–12 минут после погружения образцов в исследуемый раствор при скорости наложения потенциала 12 мВ/мин. Образцы для исследований получены при фиксированных параметрах  $I = 100$  А,  $U = 220$  В;  $T = 770–820$  К, варьируемыми параметрами были давление в вакуумной камере  $P$  и толщина покрытия  $h$ . При расчете параметров процесса электрохимической коррозии использовались метод линейной поляризации и уравнение Стерна-Гири [18]. Методика проведения подобных исследований применительно к конденсированным системам впервые описана в работе [16] и получила дальнейшее развитие в работах [10, 15, 19, 20].

Таблица 1. Уровни факторов и интервалы варьирования

Наименование и обозначение факторов	Код факторов	Уровни варьирования		Интервал варьирования, 2ε
		+ 1	- 1	
Ускоряющее напряжение на подложке $U_{II}$ , В	$X_1$	220	50	170
Давление азота в камере $P$ , Па	$X_2$	0,665	0,0665	0,5985
Ток дуги пушки $I$ , А	$X_3$	120	80	40

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Электродные потенциалы образцов стали с покрытиями из TiN изменяются во времени. Наиболее сильное влияние на характер временного изменения электродных потенциалов образцов стали с покрытиями из TiN оказывает толщина покрытий. Изменение параметров осаждения (давления азота в камере  $P$ , тока дуги пушки  $I$ , температуры конденсации  $T_K$  и ускоряющего напряжения на подложке  $U_{II}$ ) в диапазоне их оптимальных значений сказывается на характере зависимости  $\varphi = f(\tau)$  значительно слабее. Параметры  $T_K$ ,  $I$ ,  $U$  оказывают определенное влияние на абсолютные значения электродных потенциалов данных систем (табл. 2).

Типичный характер кривых  $\varphi = f(\tau)$  в нейтральных средах (3% раствор NaCl) приведен на рис. 1 и может быть описан функцией

$$\varphi = A \cdot \tau^n, \quad (1)$$

которая является более типичной для вакуумных катодных покрытий [9, 10, 15]. Обработка данных наблюдений показала, что в диапазоне 5–120 мин кривые 3 и 4 (рис. 1) с высокой точностью (93–95%) описываются эмпирическими формулами,  $\varphi = -20 \cdot t^{0,48}$  и  $\varphi = -45 \cdot t^{0,32}$  соответственно. В диапазоне времени испытаний 120–420 мин характер временной зависимости  $\varphi = f(t)$  близок к линейному. В окончательном виде математическая запись зависимостей  $\varphi = f(\tau)$  в данной среде имеет вид

$$\text{а) тонкие покрытия } \varphi = \begin{cases} -45\tau^{0,32} & (5-120 \text{ мин}), \\ -180(1 + 3 \cdot 10^{-3} \tau) & (120-420 \text{ мин}); \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{б) толстые покрытия } \varphi = \begin{cases} -20\tau^{0,48} & (5-120 \text{ мин}), \\ -220(1 + 2,6 \cdot 10^{-3} \tau) & (120-420 \text{ мин}). \end{cases} \quad (3)$$

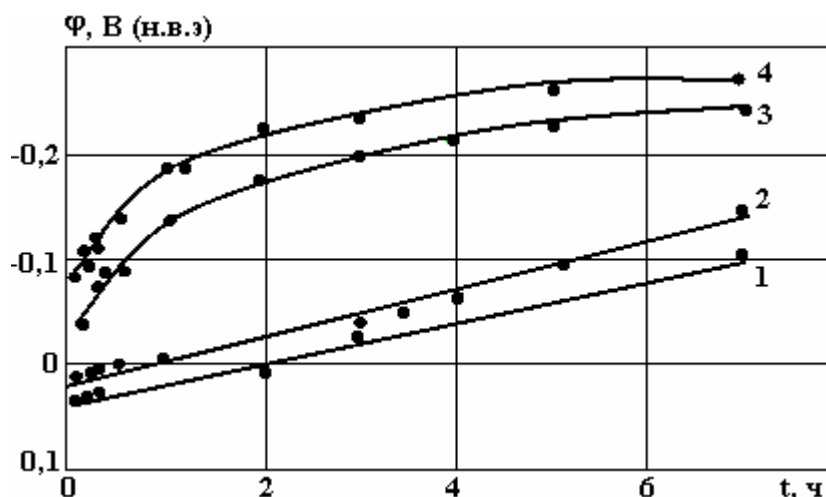


Рис. 1. Изменение во времени электродных потенциалов образцов стали с покрытиями из нитрида титана в водопроводной воде (1, 2) и в 3% растворе NaCl (3, 4).  $h, \text{мкм}$ : 1 и 3 – 7–8 (толстые покрытия), 2 и 4 – 3–8 (тонкие покрытия),  $P = 0,4 \text{ Па}$ ,  $I = 100 \text{ А}$ ,  $T_K = 825 \text{ К}$ ,  $U_{II} = 200 \text{ В}$

В отсутствие агрессивных ионов в воде (кривые 1 и 2) зависимость  $\varphi = f(\tau)$  в диапазоне 5–240 мин хорошо описывается линейной функцией и для исследованных покрытий имеет вид

$$\varphi = 16(1 - 2 \cdot 10^{-2} t) \quad (\text{тонкие покрытия}), \quad (4)$$

$$\varphi = 35(1 - 9 \cdot 10^{-3} t) \quad (\text{толстые покрытия}); \quad (5)$$

причем этот характер зависимости сохраняется и при дальнейшей выдержке образцов (до 10–15 часов).

Из анализа данных рис. 1 и формул (2)–(5) видно, что скорость изменения электродных потенциалов в 3% растворе NaCl в начальные моменты испытаний значительно выше, чем в отсутствие активных компонентов в растворах. В дальнейшем ситуация изменяется: в агрессивных средах практически наступает стабилизация потенциала, а в слабоактивных отмечается сдвиг потенциала в отрицательную область с той же скоростью. В последнем случае стабилизация потенциалов наступает значительно позднее (через 15–18 часов). Основываясь на известных данных о влиянии среды на число "работающих" очагов коррозии в катодных вакуумных покрытиях [10, 15, 16], а также учитывая основные положения о взаимосвязи стационарных потенциалов с пористостью покрытий [12, 13], можно утверждать, что установленные экспериментально различия зависимостей  $\varphi = f(\tau)$  (рис. 1, формулы (2)–(5)) свидетельствуют как о различном числе очагов коррозии в порах катодных вакуумных покрытий в различных агрессивных средах, так и о различной скорости нарастания во времени их числа. Последнее обстоятельство обусловлено, по-видимому, влиянием геометрических параметров пор на характер процессов в системе "покрытие-подложка". Физико-химическая ситуация в данной системе может быть оценена с позиций, предложенных в [9].

В кислых средах зависимости  $\varphi = f(\tau)$  хорошо описываются линейными функциями. В частности, в 3% растворе  $\text{HNO}_3$  можно выделить четыре характерные области на кривых зависимости  $\varphi = f(\tau)$ . В самом начале испытаний (до 10 мин) вне зависимости от условий осаждения для всех образцов отмечаются положительные значения потенциалов со слабым сдвигом в отрицательную область (рис. 2). Исключение составляют образцы, полученные при низком давлении азота (рис. 2, кривые 3 и 4). Второй временной промежуток испытаний (от 10 минут до 1,5 часа) характеризуется резким сдвигом потенциалов в область отрицательных значений. Выделить какие-либо характерные зависимости скорости изменения  $\varphi$  от режимов осаждения не представляется возможным, но все зависимости описываются линейными функциями.

В промежутке 2–6 часов существует зависимость электродных потенциалов от ускоряющего напряжения на подложке  $U_{II}$ . Так, для  $U_{II} = 50$  В и  $U_{II} = 220$  В временные зависимости описываются уравнениями

$$\varphi = -300 - 12 \tau (U_{II} = 50 \text{ В}); \quad (6)$$

$$\varphi = -250 - 15 \tau (U_{II} = 220 \text{ В}). \quad (7)$$

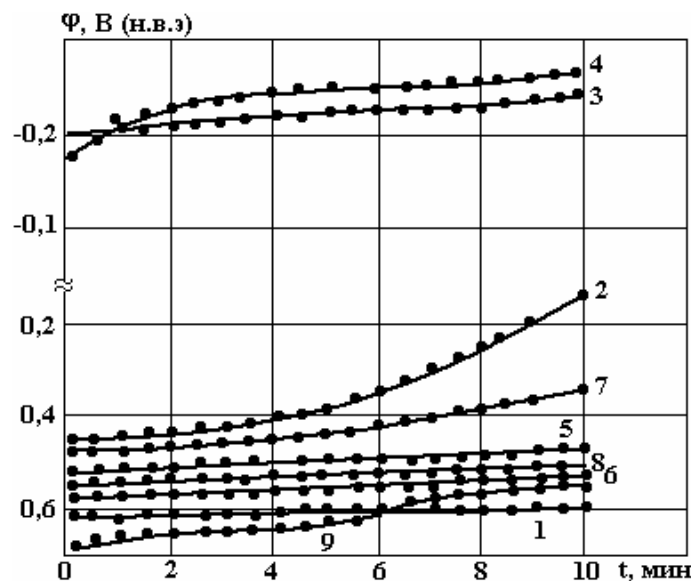


Рис. 2. Изменение во времени электродных потенциалов стали с покрытиями из нитрида титана в 3% растворе азотной кислоты. Кривые 1-8 соответствуют режимам осаждения в табл. 2, кривая 9 – средним режимам ( $P = 0,13$  Па,  $I = 100$  А,  $U_{II} = 135$  В)



В четвертом временном промежутке (6–24 часа) закономерности, определяемые формулами (6) и (7), приобретают вид

$$\varphi = -375 - 0,5 t (U_{II} = 50 \text{ В}); \quad (8)$$

$$\varphi = -325 - 2,0 t (U_{II} = 220 \text{ В}). \quad (9)$$

Различия в абсолютных значениях электродных потенциалов, а также в скорости изменения во времени потенциалов образцов, полученных при различных  $U_{II}$ , свидетельствуют о влиянии режимов осаждения на характер протекания электродных процессов в порах покрытий. Отметим, что в растворе  $\text{HNO}_3$  влияние  $I$  и  $P$  на зависимость  $\varphi = f(t)$  выражена слабо.

Мы использовали метод планирования эксперимента с целью получения уравнения регрессии, связывающего такой электрохимический параметр, как потенциал, либо скорость изменения потенциала с соответствующими факторами. Применено планирование первого порядка с варьированием факторов на двух уровнях [17]. С учетом специфики нанесения покрытий на установке "Булат–3Т" варьировемыми параметрами были выбраны  $U_{II}$ ,  $P$  и  $I$ , уровни варьирования и интервалы варьирования которых приведены в табл. 1.

Уравнение регрессии в нашем случае имеет вид

$$Y = b_0 + \sum b_i \cdot x_i + \sum b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad (10)$$

где  $Y = \varphi$ ;  $b_0$  – свободный член уравнения регрессии;  $b_i$  – линейные коэффициенты регрессии;  $b_{ij}$  – коэффициенты двойного взаимодействия факторов;  $x_i$  – кодированные значения факторов, определяемые следующим образом:

$$x_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\varepsilon}; \quad x_{i0} = \frac{x_{i\max} - x_{i\min}}{2}; \quad (11)$$

$x_i$  – текущее значение фактора,  $x_{i\max}$  и  $x_{i\min}$  – значения факторов на уровнях варьирования. Матрица полного факторного эксперимента типа  $2^3$  и результаты наблюдений приведены в табл. 2. Данные приведены для различных моментов времени, а статистическая обработка проводилась для конкретного времени наблюдений в соответствии с табл. 2.

На основании выполненных экспериментов можно сделать некоторые предварительные выводы о влиянии параметров осаждения на защитные свойства покрытия. С учетом значимости коэффициентов регрессии (табл. 3) отмечается определенное влияние  $U_{II}$  на значения  $\varphi$ , причем наиболее четко это влияние проявляется при достаточной выдержке образцов в растворе (более двух часов). В начальные моменты испытаний выделить характерные закономерности в изменении  $\varphi$  от какого-либо из исследованных параметров осаждения невозможно.

После преобразования уравнений регрессии к именованному виду с учетом (11) получаем

$$\varphi = -320 - 0,3 \cdot U_{II} - 7,2 \cdot 10^3 \cdot P - 0,52 \cdot I + 53 \cdot U_{II} \cdot P + 4 \cdot 10^{-3} \cdot U_{II} \cdot I. \quad (12)$$

Уравнение (12) приведено в качестве примера для  $t = 6$  часов. Его анализ и данные табл. 2 и 3 показывают, что с возрастанием ускоряющего напряжения на подложке электродные потенциалы сдвигаются в область положительных значений (рис. 3), что является показателем повышения защитных свойств покрытий. С позиций чисто электрохимического механизма коррозии это может быть интерпретировано как снижение пористости покрытий. Вывод хорошо коррелирует с известными данными о влиянии режимов осаждения, в частности ускоряющего напряжения на пористость покрытий [5, 10].

Как следует из рис. 3, характер зависимости  $\varphi = f(U_{II})$  определяется и двумя другими параметрами, однако сделать окончательное заключение о природе этого влияния по результатам настоящего исследования довольно сложно.

Можно лишь предположить, что сочетание высоких значений  $P$  и  $I$  обуславливает увеличение числа ионизированных частиц реактивного газа и испаряемого металла. Это также способствует повышению стойкости покрытий и улучшению их защитных свойств. Физические процессы, характерные для выбранного способа получения покрытий, детально анализируются в литературе, например в [21].

Более достоверную информацию о влиянии параметров осаждения на защитные свойства покрытий и их коррозионно-электрохимическое поведение мы получили на основании потенциодинамических исследований и обработки поляризационных кривых по методикам, описанным выше. На

специально изготовленной серии образцов проводилась оценка влияния условий испытаний на коррозионно-электрохимическое поведение покрытий из TiN на стали.

Таблица 2. Результаты исследования влияния режимов осаждения на электродные потенциалы образцов стали с покрытиями из нитрида титана

№ опы- тов	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Значения электродных потенциалов (в мВ) через t					
				0	2 мин	10 мин	2 ч	6 ч	24 ч
1	+	+	+	+610	+610	+595	-250	-315	-345
2	+	+	-	+525	+520	+375	-275	-340	-370
3	+	-	+	-180	-220	-250	-280	-350	-375
4	+	-	-	-205	-235	-265	-290	-340	-390
5	-	+	+	+560	+550	+540	-360	-410	-420
6	-	+	-	+580	+560	+540	-325	-370	-365
7	-	-	+	+535	+525	+480	-345	-365	-365
8	-	-	-	+570	+570	+535	-280	-370	-400

Таблица 3. Результаты расчетов коэффициентов регрессии (уравнение 10)

№ опыта	Значения коэффициентов регрессии для момента t					
	0	2 мин	10 мин	2 ч	6 ч	24 ч
b <sub>0</sub>	+374	+258	+214	-300	-358	-379
b <sub>1</sub>	-187	-89	-100	+27	+22	+8,75
b <sub>2</sub>	+194	+98	+89	-	-	-
b <sub>3</sub>	+69	+109	+128	-8,0	-	-
b <sub>12</sub>	+186	+299	+167	+13,0	+20,0	+8,75
b <sub>13</sub>	+21	-82	-69	+17,0	+6,75	+16,0
b <sub>23</sub>	+9,4	+116	+138	-	-	-

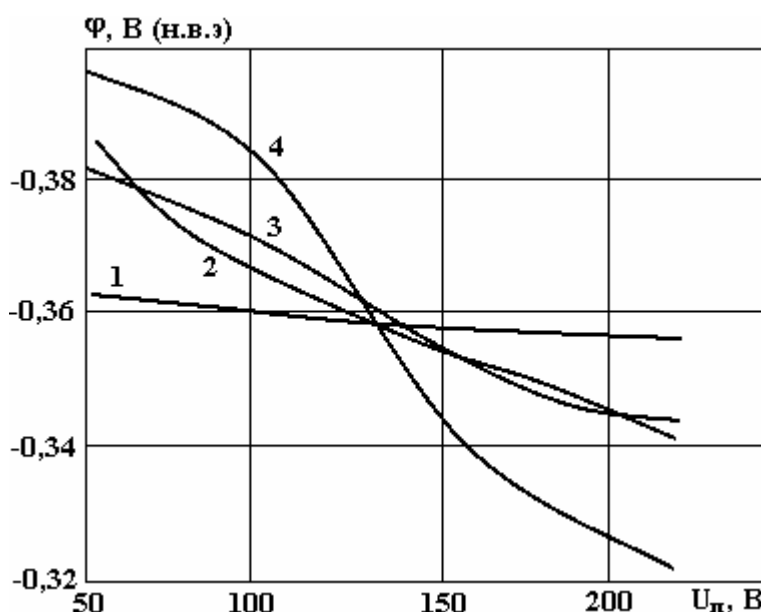


Рис. 3. Зависимость электродных потенциалов от величины ускоряющего напряжения на подложке (формула (12)). Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют комбинации P в табл. 1: 1 (-1, -1), (-1, +1), (-1, +1), (+1, +1)

С учетом вышеприведенных зависимостей  $\varphi = f(\tau)$  и уравнения (12) варьируемыми параметрами были давление в вакуумной камере и толщина покрытий; параметры  $I$ ,  $U_{\text{п}}$  и  $T_K$  во всех опытах оставались постоянными ( $I = 100$  А,  $U_{\text{п}} = 220$  В,  $T_K = 500-550^\circ\text{C}$ ).

Выборочные потенциодинамические кривые и результаты обработки экспериментальных данных приведены на рис. 4 и в табл. 4. Наилучшие защитные свойства покрытия показывают в нейтральных дехлорированных средах. Общей, но не четко выраженной тенденцией являются снижение токов коррозии и возрастание поляризационного сопротивления с увеличением толщины покрытия. Следует отметить различие в  $R_{\text{л}}$  на образцах, полученных при различных давлениях: при высоких P

величина  $R_L$ , как правило, больше. Это является подтверждением высказанного ранее предположения о положительном влиянии высокого давления азота на защитные свойства покрытий.

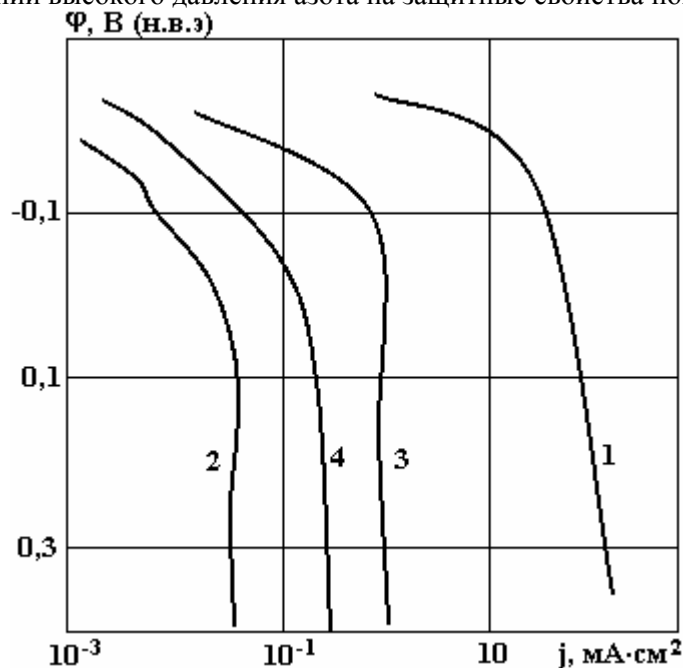


Рис. 4. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые стали 08кп (1) и покрытий из нитрида титана на стали (2–4) в 3% растворе серной кислоты. Номера кривых соответствуют порядковым номерам опытов в табл. 4

Сопоставление численных значений параметров коррозии на одном виде покрытий по различным средам дает информацию о влиянии степени агрессивности среды на стойкость покрытий.

Зависимости  $\varphi - j$  для всех толщин покрытий и режимов осаждения сходны. В начальные моменты поляризации они свидетельствуют об относительно свободном протекании анодного процесса (пологий ход кривой по отношению к оси плотности тока), с увеличением  $\varphi$  токи возрастают. Начиная с некоторого значения  $\varphi_L$  образцы переходят в пассивное состояние (за исключением 3% раствора NaCl), экстремальных точек на кривых  $\varphi - j$  не обнаружено. Это объясняется накоплением продуктов коррозии железа в порах покрытия и экранированием коррелирующей поверхности от раствора. В 3% растворе NaCl область пассивности на кривых анодной поляризации не обнаружена, что свидетельствует о высокой активности хлор-ионов.

Второй характерной особенностью является закономерное смещение поляризационных  $\varphi - j$  кривых в зависимости от толщины покрытий (рис. 4). В области малых токов располагаются кривые, соответствующие образцам с тонкими покрытиями, причем с увеличением толщины они смещаются в область более высоких плотностей тока. При этом отмечены различные варианты взаимного расположения кривых в зависимости от среды: в растворе HNO<sub>3</sub> кривые 3 и 4 меняются местами, в 3% растворе NaCl располагаются очень близко. Однако общая тенденция сдвига кривых в область высоких значений  $j$  сохраняется. Мы объясняем этот факт проявлением механохимического механизма развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий, возможность реализации и условия протекания которого рассматриваются в [10, 14, 15]. Поскольку переход от электрохимического механизма коррозии стали в порах покрытий к процессу коррозионного разрушения по механохимическому механизму зависит от многих факторов и в известной степени носит случайный характер, становятся понятными некоторые отклонения в закономерностях изменения параметров коррозии, описанных выше при обсуждении данных табл. 4.

В заключение отметим еще один важный в практическом отношении факт. При получении серии образцов для проведения потенциодинамических исследований (табл. 4) их толщина задавалась временем нанесения покрытий и для пар опытов 2–5, 3–6 и 4–7 оно было одинаковым. Сопоставление численных значений по  $h$  для соответствующих пар опытов указывает на наличие определенной зависимости скорости осаждения покрытий от величины давления в камере – при низком давлении скорость осаждения выше.

Исследования влияния параметров осаждения на кинетику роста покрытий из TiN, выполнен-

ные с применением метода планирования эксперимента, показали, что в диапазоне технологически обоснованных параметров осаждения (см. табл. 1) взаимосвязь толщины покрытия с параметрами нанесения определяется эмпирической формулой

$$h = -28,1 - 2,38 \cdot 10^{-2} U_{II} - 10 \lg P + 0,295I - 6,2U_{II} \lg P + 4,24 \cdot 10^{-4} U_{II} \cdot I + 8,25 \cdot 10^{-2} I \cdot \lg P + 1,3 \cdot 10^{-4} U_{II} \cdot I \cdot \lg P, \quad (13)$$

откуда следует, что с возрастанием давления толщина покрытия, полученного за определенное время, снижается. Причем характер этого снижения определяется и другими факторами. Соответственно снижается и скорость осаждения. Это объясняется частичным распылением формирующегося покрытия, интенсивность которого возрастает с увеличением числа ионизированных молекул и атомов газа при повышении давления [21, 22].

Таблица 4. Параметры процесса электрохимической коррозии стали с вакуумными покрытиями из нитрида титана

Исследуемый образец и параметры осаждения ( $P$ и $h$ )	Параметры корр. процесса	Значения параметров коррозионного процесса в разных средах			
		3 % раствор $HNO_3$	3 % раствор $H_2SO_4$	3 % раствор $NaCl$	Дистиллированная вода
1. Сталь 08кп	$\beta_a$	0,044	0,033	0,143	0,066
	$\beta_k$	0,033	0,067	0,111	0,045
	$R_{II}$	440	74	1430	10500
	$j_k$	0,022	0,13	0,019	0,0011
2. Покрытие TiN $P = 0,4$ Па $h = 3$ мкм	$\beta_a$	0,077	0,052	0,067	0,090
	$\beta_k$	0,100	0,087	0,605	0,80
	$R_{II}$	1800	10450	25000	120000
	$j_k$	0,01	0,00135	0,0011	0,0003
3. Покрытие TiN $P = 0,4$ Па $h = 5$ мкм	$\beta_a$	0,065	0,090	0,042	0,090
	$\beta_k$	0,042	0,067	0,29	0,154
	$R_{II}$	7200	9500	400000	400000
	$j_k$	0,0015	0,0018	0,00004	0,0006
4. Покрытие TiN $P = 0,4$ Па $h = 8,4$ мкм	$\beta_a$	0,049	0,050	0,067	0,086
	$\beta_k$	0,040	0,050	0,065	0,200
	$R_{II}$	15750	19250	45750	208000
	$j_k$	0,0006	0,00057	0,00027	0,0001
5. Покрытие TiN $P = 0,13$ Па $h = 3,5$ мкм	$\beta_a$	0,015	0,020	0,065	0,040
	$\beta_k$	0,042	0,042	0,030	0,040
	$R_{II}$	2475	4950	44000	55000
	$j_k$	0,002	0,001	0,0002	0,00016
6. Покрытие TiN $P = 0,13$ Па $h = 5,5$ мкм	$\beta_a$	0,050	0,067	0,065	-
	$\beta_k$	0,030	0,067	0,068	
	$R_{II}$	2600	5500	60000	
	$j_k$	0,0033	0,0265	0,00024	
7. Покрытие TiN $P = 0,13$ Па $h = 9,0$ мкм	$\beta_a$	0,167	0,167	0,336	0,110
	$\beta_k$	0,074	0,200	0,154	0,060
	$R_{II}$	2050	27800	57400	118000
	$j_k$	0,011	0,0014	0,0008	0,00015

Примечание:  $\beta_a$  и  $\beta_k$  – константы Тафеля для анодной и катодной реакций соответственно, В;  $R_{II}$  – поляризационное сопротивление, Ом  $\cdot$  см<sup>2</sup>;  $j_k$  – ток коррозии, мА/см<sup>2</sup>.

### Выводы

Показана принципиальная возможность использования покрытий из TiN, получаемых методами вакуумной технологии, для защиты малолегированных сталей от коррозии в нейтральных и кислых средах. Надежность защиты определяется режимами осаждения и толщиной покрытий. Количественные данные о параметрах процесса электрохимической коррозии и влиянии режимов осаждения покрытий на значения электродных потенциалов позволяют оптимизировать режимы нанесения покрытий с учетом ожидаемых условий эксплуатации и требований, предъявляемых к назначению обрабатываемой металлопродукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреев В.Н.* Исследование эффективности применения износостойких покрытий на резцах из быстрорежущей стали. Станки и инструмент. 1982. № 9. С. 18–20.
2. *Ханзаров Г.Н., Магомедов Б.Р., Абдуллаев Э.Г.* Повышение износостойкости деталей литерных машин плазменным нападением // Защита металлов, 1982. Т. 18. № 3. С. 453–454.
3. *Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Паскал В.В.* Методы нанесения износостойких покрытий на детали машин и конструкций. Киев, УкрНИИНТИ, 1986. № 23. Ук86. 49.
4. *Карпов В.Ф., Костржицкий А.И.* Нанесение износостойких покрытий на инструмент из быстрорежущей стали. Киев, УкрНИИНТИ, 1985. № 2699. Ук85. 13 с.
5. Защитные свойства стали 40Х с покрытиями из нитрида титана/В.М. Голубец, В.Г.Процик и др. Физико-химическая механика материалов. 1983. № 3. С. 105–106.
6. Влияние плазменного вакуумного покрытия на коррозионно-усталостную прочность среднеуглеродистой стали /В.М.Голубец, В.Г.Процик и др. Физико-химическая механика материалов. 1983. № 5. С. 117.
7. *Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Паскал В.В., Гусарева О.Ф., Терземан Е.Ф.* Формирование и защитные свойства вакуумных покрытий из нитрида титана на стали. Киев, УкрНИИНТИ, 1986. № 486. Ук 86. 37 с.
8. *Ройх И.Л., Лебединский О.В., Костржицкий А.И.* О защитных свойствах ионных покрытий на стали // Доклады АН СССР. 1978. Т. 242. № 6. С. 1386–1389.
9. *Костржицкий А.И.* Электрохимия местной коррозии в порах катодных вакуумных покрытий на стали // Физико-химическая механика материалов. 1985. № 3. С. 48–54.
10. *Костржицкий А.И.* Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий // Автореф.дисс... докт. техн. наук. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988.
11. Влияние условий осаждения на пористость медных вакуумных покрытий на стали /А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский и др. Физика и химия обработки, материалов. 1980. № 1. С. 103–107.
12. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В., Ройх И.Л.* Электрохимическое доведение покрытий, полученных методом ионного осаждения в вакууме // Защита металлов. 1979. № 3. С. 343–345.
13. *Костржицкий А.И.* О роли электрохимической гетерогенности в развитии коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий. УкрНИИНТИ, 1984. № 633Ук-84Деп от 10.04.84.
14. *Костржицкий А.И.* О механизме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 1. С. 64–68.
15. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В.* Многокомпонентные вакуумные покрытия. М.: Машиностроение, 1987. 208 с.
16. *Костржицкий А.И.* Исследование медных и медно-цинковых вакуумных покрытий на стали // Автореф.дисс.... канд. техн. наук. М., МВМИ, 1978. 24 с.
17. *Тихомиров В.Б.* Планирование и анализ эксперимента. М.: Легкая индустрия, 1974.
18. Коррозия. Справочник под ред. Л.Л. Шрейера. Пер с англ. под ред. В.С.Синявского. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
19. *Костржицкий А.И.* Электрохимия сплавов на основе меди. Характер электродных процессов при внешней поляризации. УкрНИИНТИ, 1985, № 526Ук-85Деп от 12.03.85. 21 с.
20. *Ляпіна О.В.* Фізико-хімічні процеси на поверхні плівок мідних сплавів // Автореф.дис...канд.хім.наук, Івано-Франківськ, ПНУ ім.В.Стефаніка, 2006. 20 с.
21. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Лебединский О.В.* Защитные свойства покрытий, полученные методом ионного осаждения в вакууме // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 6. С. 549–661.
22. *Лебединский О.В., Костржицкий А.И., Приббе С.А.* Влияние параметров тлеющего разряда на скорость распыления стальной подложки // Электронная обработка материалов. 1979. № 3. С. 42–45.

Поступила 27.10.07

После доработки 26.02.08

## Summary

The influence of aggressive environment on the behaviour of nitrid-titanium coated steel has been researched. The kinetic of electrode potentials is was studied. The electrochemical corrosion parameters for different aggressive environment are determined. The nitrid-titanium coatings are recommended for corrosion protection of steels.

Ф.П. Гросу \*\*, М.К. Болога \*

## ЭЛЕКТРОИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕКЦИЯ И ЕЕ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛООБМЕНА

\*\**Государственный аграрный университет Молдовы,  
ул. Мирчеица, 44, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова*

\**Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [mbologa@phys.asm.md](mailto:mbologa@phys.asm.md)*

**Введение.** Интенсифицирующее воздействие электрических полей на конвективный теплообмен в жидких диэлектриках обнаружено давно [1, 2] и обусловлено электрической конвекцией [3], возникающей под воздействием внешних электрических пондеромоторных сил объемной плотностью [4, 5]:

$$\vec{f} = \rho \vec{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon + \frac{1}{2} \nabla \left[ \gamma \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma} \right)_T E^2 \right], \quad (1)$$

где  $\gamma, \rho$  – плотности среды и свободных электрических зарядов;  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость;  $\vec{E}$  – вектор напряженности электрического поля.

Движущими силами конвекции могут быть лишь вихревые, ротор которых отличен от нуля [6], и отсюда следует, во-первых, последнее слагаемое в (1) может быть упущено при анализе указанных сил, во-вторых, в локально электронейтральной среде ( $\rho \equiv 0$ ), в частности в идеальном диэлектрике, существование конвекции требует не только неоднородности среды по  $\varepsilon$  ( $\nabla \varepsilon \neq 0$ ), но и неоднородности поля ( $\nabla E^2 \neq 0$ ).

В задачах по теплообмену источником неоднородностей среды по  $\varepsilon$  является термическая неоднородность ввиду зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\nabla \varepsilon = (d\varepsilon/dT) \cdot \nabla T \neq 0$ . Неоднородные электрические поля удобно создавать с помощью цилиндрической системы электродов со всех точек зрения, в том числе их расчета. В целях обнаружения чисто “диэлектрического” эффекта ( $\nabla \varepsilon \neq 0$ ), то есть исключения электрической зарядки жидкости, опыты желательно провести в переменных полях с периодом колебаний поля, существенно меньшим времени электрической релаксации  $\tau \equiv \varepsilon/\sigma$ , где  $\sigma$  – удельная электропроводность диэлектрика [6]. Наблюдаемые в таких условиях приращения относительного коэффициента теплоотдачи нагретых проволок, соосно натянутых цилиндрическому противозлектроду, составляют  $\Delta\alpha/\alpha_0 \equiv (\alpha_E - \alpha_0)/\alpha_0 \leq (10-20)\%$ . Возникающую при этом электроконвекцию называют “электротермической” (ЭТК).

В то же время в постоянных полях и сходных условиях относительный прирост коэффициента теплоотдачи достигал 100% и выше. Следовательно, такая существенная интенсификация теплообмена в электростатическом поле объяснима чисто кулоновскими силами  $\rho \vec{E}$ , то есть электризацией жидкости с появлением объемных электрических зарядов  $\rho \neq 0$ . При этом оказалось возможным объяснить появление зарядов, оставаясь в рамках электротермических концепций, правда, с учетом хотя и слабой, но все же отличной от нуля электропроводности жидкости ( $\sigma \neq 0$ ), согласно цепочке равенств [7, 6]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}; \quad \nabla \vec{j} = 0 \Rightarrow \rho = \nabla(\varepsilon \vec{E}) = \vec{j} \nabla \tau = \frac{d\tau}{dT} \cdot \vec{j} \cdot \nabla T, \quad (2)$$

ввиду известных зависимостей  $\varepsilon(T)$ ,  $\sigma(T) \Rightarrow \tau(T)$ . Учет этого обстоятельства привел к существенному продвижению в части как физического осмысливания рассматриваемого вопроса, так и обобщения экспериментальных данных с помощью критериальных уравнений теории подобия [8].

Тем самым начался второй этап исследований в области электрогидродинамики, который можно назвать термоэлектрогидродинамикой (ТЭГД) слабопроводящих жидкостей (СПЖ), охватывающий 60–70-е годы прошлого столетия, в отличие от первоначального – ТЭГД идеальных жидкостей (ИД), относящегося к 30-м годам.

Однако полного согласия между опытными и теоретическими результатами, основанными на ТЭГД представлениях, не было достигнуто главным образом в части зависимости  $\alpha_E / \alpha_0 = f(\theta_s)$ , где  $\theta_s$  – температурный перепад, с уменьшением которого должно наблюдаться сильное уменьшение теплоотдачи, в то время как указанная зависимость оказалась неожиданно слабее [8].

Поиски выхода из этого затруднения привели к однозначному выводу о том, что в конвективном теплообмене значительную, а иногда даже решающую роль, может играть изотермическая электроконвекция, или электроизотермическая (ЭИТК), названная так в связи с тем, что наблюдается как при наличии, так и отсутствии градиентов температуры.

И несмотря на то, что этот тип конвекции обнаружен и изучен еще М. Фарадеем [9], а несколько позже О. Лешанком [10] и Е. Варбургом [11], затем А. Гемантом [12] и Р. Гофманом [13], сведения об ЭИТК для объяснения и расчета электроконвективного теплообмена стали привлекаться в основном после 70-х годов [8, 14–18], когда начала формироваться “электрогидродинамика” как научное направление, изучающее взаимодействия электрических и гидродинамических полей [19–22].

Задачи ЭГД связаны с центральной проблемой – электризацией жидких диэлектриков во внешних электрических полях в изотермических и электрогидростатических условиях (первоначально). Решению этой проблемы посвящены работы [3, 8–22], а также [23], в которой приводится определенная классификация механизмов электризации жидкостей, и прежде всего – равновесных и неравновесных, в зависимости от того, существует или нет динамическое равновесие между процессами диссоциации нейтралов и рекомбинации носителей зарядов. В первом случае выполняется закон сохранения плотности полного и парциальных токов:

$$\vec{j} = \vec{j}^+ + \vec{j}^-; \quad \text{div} \vec{j} = 0; \quad \text{div} \vec{j}^\pm = 0,$$

в то время как во втором – парциальные токи не сохраняются, а именно:

$$\text{div} \vec{j}^\pm \neq 0. \quad (3)$$

В дальнейшем, как правило, будем рассматривать ЭИТК применительно к первому классу механизмов электризации. Кроме того, пренебрегаем плотностью токов конвекции, рассматривая электрогидростатическое приближение для поля, принятое во многих задачах электрогидродинамики. Благодаря изотермичности плотности сил электрогидродинамическая задача становится независимой от тепловой (уравнения конвективной теплопроводности), а в силу гидростатичности ( $\vec{v} = 0$ ) и ЭГД-задача распадается на независимую электрическую и зависимую от последней – гидродинамическую. Такое расщепление общей системы ТЭГД является характерной особенностью рассматриваемого класса задач электроконвективного теплообмена в условиях электроизотермической конвекции. Несмотря на то что решение гидродинамической задачи предполагает знание плотности сил, рассмотрим эту задачу ввиду общности.

**1. Особенности электроизотермической конвекции и ее интенсивность.** Гидродинамическая часть задачи имеет вид

$$\gamma \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla P + \vec{f} + \eta \nabla^2 \vec{v}; \quad (4)$$

$$\nabla \vec{v} = 0; \quad \vec{v}|_r = 0; \quad P|_r = 0,$$

где  $\vec{f}$  – известная плотность сил; давление отсчитывается от граничных значений, предполагаемых постоянными, поэтому граничное значение так же однородно, как и для скорости, в силу условия прилипания.

Вводим масштабные и безразмерные единицы:

$$t = t_0 \cdot t_1; \quad \vec{r} = l \cdot \vec{r}_1; \quad \nabla = \frac{1}{l} \nabla_1; \quad \vec{v} = v_0 \cdot \vec{v}_1; \quad P = P_0 \cdot P_1; \quad \vec{f} = f_0 \cdot \vec{f}_1, \quad (5)$$

отмеченные индексами “0” и “1”.

Выбрав  $t_0 = l^2 / \nu$ ,  $v_0 = \nu / l$ ,  $P_0 = \gamma l^2 / \nu^2$ , где  $\nu = \eta / \gamma$ , и сократив на  $\gamma \nu^2 / l$ , получим

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t_1} + (\vec{v}_1 \nabla_1) \vec{v}_1 = -\nabla_1 P_1 + \pi \cdot \vec{f}_1 + \nabla_1^2 \vec{v}_1; \\ \nabla_1 \vec{v}_1 = 0; \quad \vec{v}_1|_r = 0; \quad P_1|_r = 0, \end{cases} \quad (6)$$

где безразмерное произведение

$$\pi \equiv \frac{f_0 \cdot l^3}{\gamma \nu^2} \quad (7)$$

выступает в роли критерия подобия ЭГД-явлений, описываемых системой (6), а масштаб  $f_0$  выбран таким образом, что  $\vec{f}_1$  от него не зависит.

Ищем решение в виде

$$\vec{v}_1 \equiv \pi^m \cdot \vec{u}_1; \quad P_1 \equiv \pi P, \quad (8)$$

где  $m$  – некий параметр, по-видимому, незначительно отличающийся от единицы;  $\vec{u}$  и  $P$  – новые искомые функции. Подстановка (8) в (6) дает

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t_1} + \pi^m (\vec{u} \nabla_1) \vec{u} = \pi^{1-m} (-\nabla_1 P + \vec{f}_1) + \nabla_1^2 \vec{u}; \\ \nabla_1 \vec{u} = 0; \quad \vec{u}|_r = 0; \quad P|_r = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Видно, что задача становится автомодельной по параметру  $\pi$  в двух предельных случаях: в ламинарном режиме при  $m = 1$  ( $(\vec{u} \nabla_1) \vec{u} \sim 0$ ) и турбулентном – при  $m = 1/2$   $\left( \frac{\partial \vec{u}}{\partial t_1} \sim 0, \nabla_1^2 \vec{u} \sim 0 \right)$ .

Следовательно, из (8) имеем

$$\vec{v}_1 = \begin{cases} \pi \cdot \vec{u}(\vec{r}_1, t_1) & \text{при } \pi \ll 1; \\ \sqrt{\pi} \cdot \vec{u}(\vec{r}_1, t_1) & \text{при } \pi \gg 1. \end{cases} \quad (10)$$

Для размерной скорости можно написать

$$\vec{v} = \frac{\nu}{l} \pi^m \cdot \vec{u}(\vec{r}_1, t_1), \quad (11)$$

где  $1 \geq m > 1/2$ , причем  $m$  убывает от 1 до  $1/2$  по мере развития конвекции от ламинарного режима до турбулентного.

Как следует из (11),

$$\text{Re}_s \equiv \pi^m \quad (12)$$

играет роль числа Рейнольдса, характеризующего интенсивность конвективных движений, обусловленных сторонней движущей силой. Заметим, что переход ламинарного режима в турбулентный может носить скачкообразный характер, например, при течении по прямой трубе, когда  $(\vec{v} \nabla) \vec{v} \equiv 0$  при сколь угодно больших  $\text{Re}$ , или непрерывный характер, как в случае инфильтрации (закон Дарси), когда с самого начала течение носит хаотичный характер, хотя оно и ламинарно в смысле  $(\vec{v} \nabla) \vec{v} \sim 0$ .

Аналогичная ситуация возможна в случае электроконвективных течений, когда  $f_0 = \rho_0 E_0$  – масштаб электрической силы, а  $\text{Re}_s$  становится “электрическим” числом Рейнольдса:



$$\text{Re}_E \equiv \left( \frac{f_0 l^3}{\gamma v^2} \right)^m, \quad (13)$$

характеризующим интенсивность изотермических электроконвективных движений в зависимости от конкретных величин  $f_0(E)$ . При этом следует иметь в виду, что равновесная плотность сил  $\vec{f}_0$  должна удовлетворять необходимому условию возникновения конвекции – антипараллельности векторов  $\vec{E} \uparrow \downarrow \nabla \rho$  или  $\vec{E} \cdot \nabla \rho < 0$  [8].

Таким образом, с математической точки зрения основная особенность электрофизических конвективных явлений состоит в том, что электрогидродинамическая часть задачи отделяется от тепловой, а в электрогидростатическом (ЭГС) приближении – электрическая часть приобретает самостоятельный характер. С физической точки зрения это означает, что пондеромоторная электрическая сила приобретает чисто кулоновский характер сторонней изотермической силы, что позволяет ввести число, аналогичное числу Рейнольдса, но электроконвективной природы. Одновременно стало возможным без решения электрической части задачи установить зависимость этого критерия подобия от основного силового  $\pi$ , а именно  $\text{Re}_E \sim \pi$  в ламинарном режиме конвекции и  $\text{Re}_E \sim \sqrt{\pi}$  в турбулентном. На этой основе можно продвинуться в части установления общих закономерностей (ЭКТО), используя арсенал задач и их решений по теплопередаче при вынужденном движении теплоносителя [24, 25].

## 2. Общие закономерности теплообмена в условиях электроизотермической конвекции.

Общие закономерности конвективного теплообмена основываются на представлениях пограничного слоя, в частности число Нуссельта, пропорциональное коэффициенту теплоотдачи, обобщается формулой

$$Nu = F(\text{Pr}) \cdot \text{Re}^n = F(\text{Pr}) \cdot \text{Re}^{0,5-0,8} \quad (14)$$

вследствие обратной пропорциональности теплового потока толщине гидродинамического пограничного слоя и соотношений с толщиной теплового пограничного слоя [24, 25], причем  $n = 0,5$  – в случае ламинарного пограничного слоя и  $n = 0,8$  – турбулентного, который в задачах ЭК практически не встречается;  $F(\text{Pr})$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от числа Прандтля  $\text{Pr} \equiv \nu/a$ , где  $a$  – коэффициент температуропроводности среды. Это число появляется в тепловой части задачи, описываемой уравнением конвективной теплопроводности [24]:

$$\bar{v} \nabla T = a \nabla^2 T, \quad (15)$$

которое после приведения к безразмерному виду с помощью подстановок

$$\bar{v} = v_0 \bar{v}_1 = \frac{v}{l} \cdot \bar{v}_1; \quad T = \theta_s \cdot T_1; \quad \nabla = \frac{1}{l} \nabla_1,$$

где  $\theta_s$  – температурный перепад (напор), приобретает вид

$$\text{Pr} \cdot (\bar{v}_1 \nabla_1) T_1 = \nabla_1^2 T_1.$$

Так как удельный тепловой поток пропорционален градиенту температуры  $\bar{q} \sim \nabla T$ , то понятным становится появление коэффициента  $F(\text{Pr})$ , зависящего от числа  $\text{Pr}$  в формуле (14). При наличии электрического поля в условиях изотермической электроконвекции в (14) следует заменить  $\text{Re} \rightarrow \text{Re}_E$  по формуле (13):

$$Nu_E = F(\text{Pr}) \cdot \text{Re}_E^n = F(\text{Pr}) \cdot \left( \frac{f_0 l^3}{\gamma v^2} \right)^{nm} = F(\text{Pr}) \cdot \pi^{0,5-0,25}, \quad (16)$$

показатель степени  $0,5 \geq mn \geq 0,25$  (принято  $n = 0,5$ ). Сравнительная узость данного интервала в широком диапазоне режимов конвекции – одна из общих закономерностей теплоотдачи тел к диэлектрическим жидкостям в условиях ЭИТК.

**3. Общая задача об изотермической электризации жидкого диэлектрика применительно к теплообмену.** Первые три равенства цепочки (2) представляют собой часть из фундаментальных уравнений электродинамики Максвелла в стационарном случае ( $\partial/\partial t = 0$ ), причем если второе и третье точные, то первое требует, вообще говоря, дополнения плотностями тока конвекции  $\rho\vec{u}$  и диффузии в соответствии с уравнениями Нернста-Планка [20, 26]; в приближении бионной системы и идентичности коэффициентов диффузии ( $D^\pm \equiv D$ ) и подвижности ( $k^\pm \equiv k$ ) носителей зарядов будем иметь

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} + \rho\vec{u} - D\nabla\rho. \quad (17)$$

Появление в (17) слагаемого, содержащего скорость  $\vec{u}$ , принципиально, ибо делает гидродинамическую и электрическую части задачи взаимозависимыми, что ставит под сомнение возможность выбора масштаба  $f_0$  для силы так, чтобы безразмерная сила  $\vec{f}_1$  была независима от него, что может сказаться на точности формул (10), (11) в смысле независимости  $\vec{u}$  от параметра  $\pi$  и других безразмерных параметров. Однако применительно к задачам теплообмена в конечном итоге указанные недочеты поправимы с учетом в критериальной зависимости (16) критерия подобия, характеризующего меру отношения плотности тока сквозной проводимости к плотности конвективного тока в соответствии с формулами

$$\frac{\sigma E}{\rho u} \sim \frac{\sigma E}{(\varepsilon E/l) \cdot (v/l)} \equiv \frac{l^2}{v\tau} \equiv \pi_1. \quad (18)$$

Менее принципиально добавление в (17) диффузионного тока, поскольку оно не нарушает независимости электрической части задачи от гидродинамической. Применительно к критериальным обобщениям по теплообмену можно ввести один критерий диффузионный, отражающий отношение токов сквозной проводимости к диффузионным, согласно соотношениям

$$\frac{|\sigma\vec{E}|}{|D\nabla\rho|} \sim \frac{\sigma El^2}{D\varepsilon E} \equiv \frac{l^2}{D\tau} \equiv \pi_2. \quad (19)$$

Заметим, что  $l^2/v \equiv \tau_v$  есть время механической релаксации,  $l^2/D \equiv \tau_D$  – диффузионной, поэтому критерии  $\pi_1$  и  $\pi_2$  допускают и другую физическую трактовку, как отношение соответствующих времен релаксаций:

$$\pi_1 \equiv \tau_v / \tau; \quad \pi_2 \equiv \tau_D / \tau. \quad (20)$$

При  $\pi_1, \pi_2 \rightarrow \infty$  имеет место вырождение по данным критериям, означающее быстрые электрические модификации системы на фоне медленных гидродинамических и диффузионных, что выражается в пренебрежении в (17) токами конвекции и диффузии. Однако более точное и общее критериальное обобщение опытных данных по теплообмену по сравнению с (16) должно быть:

$$Nu_E = F(\text{Pr}) \cdot \pi_1^p \cdot \pi_2^q \cdot \pi^{nm}, \quad (21)$$

где показатели  $p, q$  подлежат определению опытным путем, а  $nm$  – уточнению согласно предсказанному интервалу.

Другие частные особенности теплообмена при ЭИТК установим при конкретных выборах основного масштаба для силы  $f_0$  на конкретных примерах.

**4. Частные случаи ЭКТО.** Рассмотрим отдельные модели ЭКТО на основе задач об изотермической электризации диэлектрических жидкостей [23].

**4.1. Теплообмен в условиях электромеханической конвекции,** то есть в гетерогенных системах типа эмульсий, суспензий и т.д., – типичное электроизотермическое конвективное явление. В данном случае заряды накапливаются на поверхности дисперсных частиц, причем поверхностная плотность зарядов на границе раздела фаз определяется формулой

$$\gamma = j_n (\tau_2 - \tau_1) \equiv j_n \cdot \{\tau\}, \quad (22)$$

где  $\{\tau\} \equiv \tau_2 - \tau_1$  – скачок времени релаксации на границе фаз, индекс “1” относится к дисперсной фазе, “2” – к замкнутой. Масштаб для сил найдем из соображений, учитывающих специфику процесса, в данном случае – дисперсность системы

$$f_0 = q_0 n_0 E_0,$$

где  $q_0 n_0 \equiv \rho_0$  – плотность объемных зарядов, обусловленная дисперсными частицами, несущими заряд  $q_0$  при концентрации  $n_0$ , который согласно (22) обусловлен различием времен релаксации [8]:

$$\rho_0 = q_0 n_0 \sim \varepsilon_2 E_0 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right) n_0 r^2,$$

где  $r$  – радиус частиц, предполагаемых сферическими и одинакового размера. Концентрация частиц  $n_0 = c / \nu_1 \sim c / r^3$ , где  $c$  – массовая концентрация,  $\nu_1$  – объем одной частицы.

В итоге

$$f_0 \equiv \frac{c \varepsilon_2 E_0^2}{r} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right). \quad (23)$$

В практически важных случаях  $\tau_1 \ll \tau_2$  и вторым слагаемым в скобках (23) можно пренебречь. Тогда из (7) с учетом (23) получим (опущены индексы при  $\varepsilon$  и  $E$ ):

$$\pi = \frac{\varepsilon E^2 l^2}{\gamma \nu^2} \cdot \frac{cl}{r}. \quad (24)$$

В этой задаче с большой точностью диффузией можно пренебречь ввиду  $\pi_2 \rightarrow \infty$ , но появилось еще одно безразмерное произведение –  $cl/r$ . Учитывая, что при сколь угодно отличных от нуля значениях концентрации  $c$  этот критерий вырождается, ввиду очень больших значений  $l/r \gg 1$ , число Рейнольдса в соответствии с (24) должно определяться формулой

$$\text{Re}_E = \left(\frac{\varepsilon E^2 l^2}{\gamma \nu^2}\right)^{1-0,5} \cdot \left(\frac{cl}{r}\right)^{1-0}. \quad (25)$$

С учетом (25) для числа  $Nu_E$  из (21) найдем

$$Nu_E = F(\text{Pr}) \cdot \left(\frac{\varepsilon E^2 l^2}{\gamma \nu^2}\right)^{0,5-0,25} \cdot \left(\frac{lc}{r}\right)^{0,5-0}, \quad (26)$$

причем показатели степеней уменьшаются по мере развития электроконвективного процесса. Критерий  $\pi_1$  в данной задаче оказался лишним. Экспериментальные данные по теплоотдаче поверхности плоского диска к эмульсиям в однородном поле обобщены зависимостью [8]:

$$Nu_E = 5,8 \cdot \left(\frac{\varepsilon E^2 d^2}{\gamma \nu^2} \cdot \text{Pr}\right)^{0,26},$$

которая согласуется с теоретически предсказанной (26). Близость показателя степени к “турбулентному” краю интервала  $0,5 \geq mn \geq 0,25$  свидетельствует о том, что в эмульсиях происходит бурное электроконвективное перемешивание среды, отчетливо наблюдаемое визуально [27]. Этим объясняется и исчезновение (вырождение) зависимости от концентрации  $c$ , то есть от симплекса  $ld/r$ .

В аналогичных условиях в суспензиях установлена критериальная экспериментальная зависимость [8]:

$$Nu_E = 0,46 \cdot c^{0,33} \cdot \left( \frac{\varepsilon E^2 d^2}{\gamma v^2} \cdot Pr \right)^{0,36} \cdot \left( \frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст.}} \right)^{0,25},$$

которая также согласуется с теоретически ожидаемой (26). Более высокое значение показателя степени 0,36, чем в случае эмульсий ( $mn = 0,26$ ), указывает на менее интенсивные электрогидродинамические эффекты. Об этом говорит и появление зависимости от  $\sim c^{0,33}$ .

Таким образом, полученная на основе общих теоретических соображений зависимость (26) полностью подтверждается экспериментально, что свидетельствует о состоятельности физических представлений относительно механизма изотермической электроконвекции в гетерогенных средах.

**4.2. Теплообмен при униполярной проводимости (коронном разряде).** При коронном разряде в газах имеет место униполярная проводимость, обусловленная ионами знака коронирующего электрода за пределами коронирующего слоя [28]:

$$\vec{j} = \kappa \rho \vec{E}, \quad (27)$$

где  $\kappa$  – подвижность ионов знака коронирующего электрода. Эта формула позволяет найти масштаб для силы

$$f_0 = j / \kappa. \quad (28)$$

Подстановка (28) в (16) приводит к теоретически ожидаемой зависимости

$$Nu_E = F(Pr) \cdot \left( \frac{j l^3}{\kappa \gamma v^2} \right)^{0,5-0,25}. \quad (29)$$

Для газов  $Pr \approx 1$ , поэтому  $F(Pr) = \text{const}$ .

Эта зависимость тщательно проверена для теплоотдачи коронирующей проволоки, соосно натянутой цилиндрическому электроду (как в горизонтальном, так и вертикальном расположении) к различным газам (воздуху, углекислому газу, аргону, гелию) при различных давлениях, допустимых условием существования коронного разряда, например в He от 0,2 до 20 атм. Зависимость (29) полностью подтверждается [29].

Есть основания полагать, что явление “электрического ветра”, сопровождающее коронный разряд, реализуется и в диэлектрических жидкостях в резко неоднородных полях, поэтому зависимости, близкие к (29) с теми же показателями степеней, должны наблюдаться и в жидкостях [30].

**4.3. Обобщение случая униполярной проводимости.** Для парциальных плотностей электрических токов проводимости можно записать:

$$\vec{j}^+ = \kappa^+ \rho^+ \vec{E}; \quad \vec{j}^- = \kappa^- \rho^- \vec{E}. \quad (30)$$

Отсюда следует

$$\rho \vec{E} = \frac{\vec{j}^+}{\kappa^+} - \frac{\vec{j}^-}{\kappa^-} \Rightarrow \rho E = \frac{j^+}{\kappa^+} - \frac{j^-}{\kappa^-}, \quad (31)$$

где учтена коллинеарность входящих в (30), (31) векторов. Так как измеряемыми величинами являются силы токов, то (31) удобнее представить через сумму и разность  $\vec{j}^\pm$  и  $\kappa^\pm$  по формулам

$$\begin{cases} \vec{j}^+ + \vec{j}^- \equiv \vec{j}; & \kappa^+ + \kappa^- \equiv \varkappa; \\ \vec{j}^+ - \vec{j}^- \equiv \vec{\delta}_j; & \kappa^+ - \kappa^- \equiv r. \end{cases} \quad (32)$$

Решив систему (32) относительно  $\vec{j}^\pm, \kappa^\pm$  и подставив эти величины в (31), найдем

$$\rho \vec{E} = \frac{2(\vec{\delta}_j \varkappa - \vec{j} r)}{\varkappa^2 - r^2} \Rightarrow \rho E = \frac{2(\delta_j \varkappa - jr)}{\varkappa^2 - r^2}. \quad (33)$$

Формулы (30) и все остальные являются общими в случаях наличия только токов сквозной проводимости, когда

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = \kappa^+ \rho^+ + \kappa^- \rho^-, \quad (34)$$

а формулы (31), (33) являются обобщением частного случая коронного разряда (униполярной проводимости), когда одна из парциальных плотностей тока выпадает, например, при  $j^- = 0 \Rightarrow \delta = j \Rightarrow$ :

$$\rho E = \frac{2j(r_0 - r)}{(r_0 - r)(r_0 + r)} = \frac{j^+}{\kappa^+} \equiv \frac{j}{\kappa} = f_0$$

в соответствии с формулой (28).

Здесь и в дальнейшем будем ограничиваться моделью ЭКТО в плоскопараллельном конденсаторе, одна из обкладок которого служит теплоотдающей поверхностью. Тогда все полевые характеристики, рассматриваемые в ЭГС-приближении могут быть функциями нормальной к обкладкам координаты  $x$ , однако  $j^\pm$  и  $j$  в принятом приближении, динамического равновесия (п.1) должны быть постоянными, следовательно, постоянной будет и сила, представленная выражением (33), которую и примем в качестве масштаба для  $f_0$ . В предположении  $\kappa^+ = \kappa^- = \kappa$  будем иметь:

$$f_0 = \delta_j / \kappa. \quad (35)$$

Проверим необходимое условие возникновения конвекции. Для этого найдем распределение напряженности электрического поля, решив уравнение (31):

$$\varepsilon E' E \equiv A; \quad A \equiv (j^+ / \kappa^+) - (j^- / \kappa^-) = \text{const.}$$

Найдем:

$$E = \sqrt{\frac{2Ax}{\varepsilon} + c} \Rightarrow \vec{E} \cdot \nabla \rho = \varepsilon E E'' = -\frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{A}{E} \right)^2 < 0 \quad (36)$$

при любом знаке  $A$ . Следовательно, равновесие неустойчиво и электроконвекция возможна.

Уравнение теплоотдачи (29) изменится только тем, что вместо плотности тока  $j$  будет фигурировать разность парциальных токов  $\delta_j = j^+ - j^-$ , которую следует принимать по абсолютной величине.

В этом механизме зарядки проблемным является экспериментальное определение  $j^+$  и  $j^-$  порознь. Один путь решения, возможно, состоит в определении плотностей токов в системе электродов “игла-плоскость” при разных полярностях напряжения и заранее заданном его значении.

**4.4. Выделение “заряженной составляющей” в электропроводности.** Другим обобщением случая униполярной электропроводности является представление удельной электропроводности в виде

$$\sigma = \sigma^0 + \kappa \rho, \quad (36a)$$

где  $\kappa$  – подвижность избыточных зарядов (обуславливающих объемный заряд), которую можно назвать “заряженной” составляющей;  $\sigma_0 = \text{const}$  – “фоновая”, “электронейтральная” составляющая. В частном случае  $\sigma^0 = 0$  получаем униполярную проводимость п.4.2. Модель проводимости (36a) применяется также в релаксационных задачах [31]. Подставляя в (2)  $\tau = \varepsilon / \sigma$ , где  $\varepsilon = \text{const}$ , а  $\sigma$  выражено формулой (36a), получаем дифференциальное уравнение для  $\rho$  [23]:

$$\varepsilon \kappa \bar{j} \nabla \rho = -\rho \left( \sigma^{(0)} + \kappa \rho \right)^2, \quad (37)$$

решение которого для плоскопараллельного конденсатора при граничном условии на теплоотдающей поверхности

$$\rho(x) \Big|_{x=0} = \rho_0 \quad (38)$$

имеет вид [23]:

$$\ln \frac{\theta(1+\beta)}{1+\beta\theta} + \frac{1}{1+\beta\theta} - \frac{1}{1+\beta} = -\xi, \quad (39)$$

где обозначено:

$$\theta \equiv \rho / \rho_0; \quad \xi \equiv x / \delta_p; \quad \beta \equiv \kappa \rho_0 / \sigma^0; \quad \delta_p \equiv \varepsilon \kappa j / (\sigma^0)^2. \quad (40)$$

Ограничимся приближением  $\beta \ll 1$ , когда из (39) получим формулу

$$\rho = \rho_0 l^{-\frac{x}{\delta_p}}, \quad (41)$$

которая свидетельствует о быстром убывании плотности зарядов  $\rho$  по мере удаления от поверхности электрода. Напряженность электрического поля получается интегрированием (41):

$$E(x) = E_\infty - \frac{\rho_0 \delta_p}{\varepsilon} l^{-\frac{x}{\delta_p}}, \quad (42)$$

где  $E_\infty$  – напряженность вдали от поверхности электрода ( $x \gg \delta_p$ ).

В качестве масштаба для силы  $f_0$  логично принять среднее значение в пределах  $0 \leq x \leq \delta$  толщины гидродинамического слоя, то есть

$$f_0 \equiv \bar{f} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \rho(x) E(x) dx = \frac{1}{\delta} \left[ \rho_0 \delta_p E_\infty \left( 1 - l^{-\frac{x}{\delta_p}} \right) - \frac{\rho_0^2 \delta_p^2}{2\varepsilon} \left( 1 - l^{-\frac{2x}{\delta_p}} \right) \right].$$

Оценки показывают, что  $\delta \gg \delta_p$  и второе слагаемое в квадратных скобках пренебрежимо по сравнению с первым, поэтому принимаем

$$f_0 = \frac{\rho_0 \delta_p E_\infty}{\delta}.$$

Подставляя  $\delta_p$  из (40),  $E_\infty = u / l$ ,  $u$  – напряжение на конденсаторе, получаем:

$$f_0 = \frac{\rho_0 \kappa j u \tau^2}{\delta \varepsilon l}. \quad (43)$$

Для числа  $Re_E$  из (13) согласно (43) найдем

$$Re_E = F(\text{Pr}) \cdot K^{\frac{m}{1-0,5m}}; \quad K \equiv \frac{\rho_0 \kappa j u \tau^2 l}{\varepsilon \gamma v^2}, \quad (44)$$

где учтено, что толщина гидродинамического пограничного слоя  $\delta$  с точностью до коэффициента пропорциональности, зависящего от числа  $\text{Pr}$  [24],  $\delta \sim Re_E^{1/2} \cdot l$ . С учетом формул (44) для числа  $Nu_E$  в рассматриваемой модели электризации (36а) можно прогнозировать следующую обобщенную зависимость:

$$Nu_E = F(\text{Pr}) \cdot K^{\frac{nm}{1-0,5m}} = F(\text{Pr}) \cdot K^{\frac{0,5m}{1-0,5m}} = F(\text{Pr}) \cdot K^{1-\frac{1}{3}}, \quad (45)$$

причем показатель степени критерия  $K$  убывает от 1 до 1/3 по мере развития конвекции от слабых до сильных конвективных течений. Заметим, что зависимость (45) допускает дополнения симплексными множителями типа  $\pi_1, \pi_2$  (20).

**4.5. Диффузионная модель.** Рассмотрим еще модель, когда учитывается ток диффузии согласно (17), где  $\vec{v} \equiv 0$  (ЭГС – приближение) и  $\sigma = \text{const}$  – некоторое среднее по объему значение. Математическая постановка задачи следующая:

$$E'' - E / \delta_D^2 = j / \varepsilon D; \quad E(x)|_{x=l} = E_0; \quad E'(x)|_{x=l} = 0, \quad (46)$$

где  $\delta_D$  – толщина дебаевского слоя  $\equiv \delta_D = \sqrt{\tau D}$ ;  $0 \leq x \leq 2l$ ;  $x = l$  – середина конденсатора.

Напряженность поля в центре конденсатора  $E_0$  может быть выражена через потенциалы обкладок ( $\pm u$ ) согласно начальным условиям для  $\varphi(x)$ :

$$\varphi(0) = u; \quad \varphi(l) = 0; \quad \varphi(2l) = -u.$$

Окончательное решение имеет вид [23]:

$$E(x)/\bar{E} \equiv r(x) = \omega + \frac{1-\omega}{a} \cdot chv(x), \quad (47)$$

где обозначено

$$\omega \equiv j/\sigma\bar{E}; \quad a \equiv \frac{sh\mu}{\mu}; \quad \mu \equiv l/\delta_D; \quad v(x) = \frac{l-x}{\delta_D}; \quad \bar{E} = \frac{u}{l}. \quad (48)$$

Как и в предыдущем примере, усредним силу  $\rho E$  по гидродинамическому ПС, предварительно вычислив:

$$\rho = \varepsilon\bar{E} \cdot r'(x) = -\frac{\varepsilon u \mu^2 (1-\omega)}{l^2 \cdot sh\mu} \cdot shv(x). \quad (49)$$

Далее,

$$f_0 = \bar{f} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \rho E dx = \frac{\varepsilon\bar{E}^2}{2\delta} [r^2(\delta) - r^2(0)]. \quad (50)$$

Оценим разность ( $r(\delta) - r(0)$ ) и сумму ( $r(\delta) + r(0)$ ):

$$r(\delta) - r(0) \cong \left( \frac{dr}{d\delta} \right)_0 \cdot \delta = \frac{\delta}{\delta_D} \cdot \mu(\omega - 1) \equiv \Delta; \quad (51)$$

$$r(\delta) + r(0) \cong 2[\omega - \mu(\omega - 1)cth\mu] \cong 2[\omega - \mu(\omega - 1)] \equiv S, \quad (52)$$

так как  $\delta_D \ll \delta \ll l$ .

В случае гомозарядов у электрода [23]  $\omega > 1 \Rightarrow \Delta > 0$ , а для возникновения конвекции должно быть и  $S > 0$ , ибо  $f_0 \sim \Delta \cdot S$ . Отсюда получаем еще одно условие для возникновения ЭК:

$$\omega > \frac{\mu}{\mu - 1} \cong 1 + \frac{1}{\mu} \Rightarrow \omega - 1 > \frac{1}{\mu}, \quad (53)$$

так как  $\mu \gg 1 \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot S = \omega - \mu \cdot \omega + \mu \cong \omega - \mu + \mu = \omega$ .

Следовательно,  $S = 2\omega \approx 2$  и масштаб силы

$$f_0 = \frac{\varepsilon\bar{E}^2}{2\delta} \cdot \frac{\delta}{\delta_D} \cdot \mu(\omega - 1) \cdot 2\omega \Rightarrow f_{0\min} = \frac{\varepsilon\bar{E}^2}{\delta_D}. \quad (54)$$

Подстановка (54) в (16) дает:

$$Nu_E = F(\text{Pr}) \cdot \left( \frac{\varepsilon l u^2}{\delta_D \gamma V^2} \right)^{0,5-0,25} \sim u^{1-0,5}, \quad (55)$$

то есть при реализации данной модели теплоотдача линейна по напряжению в ламинарном режиме и корневая – в турбулентном.

### Выводы

Рассмотрены гидродинамические аспекты явлений изотермической электризации жидкостей с точки зрения равновесных механизмов токопрохождения, а также влияние этих явлений на процессы конвективного теплообмена. Полученные результаты представляют интерес для прикладных целей и дальнейшего изучения ЭГД-явлений термодинамическими методами. Заслуживают внимания исследования с учетом неизотермичности, негидростатичности процессов электризации при неравновесных механизмах этих процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Sentleben H.Z.* // *Phys.*, 1931. 32. 550.
2. *Аладьев И.Т., Ефимов В.А.* // *ИФЖ*. 1963. 6. № 8. С. 125–132.
3. *Остроумов Г.А.* Электрическая конвекция (обзор) // *ИФЖ*. 1966. 10. № 5. С. 683.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматгиз, 1957.
5. *Пановский В., Филипс М.* Классическая электродинамика. М.: Физматгиз, 1963.
6. *Гросу Ф.П., Болога М.К.* Силы, обуславливающие электрическую конвекцию слабопроводящих жидкостей // *Электронная обработка материалов*. 1970. № 2. С.
7. *Стрэттон Дж.* Теория электромагнетизма // М. – Л.: Гостехиздат, 1948.
8. *Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А.* Электроконвекция и теплообмен // Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
9. *Фарадей М.* Экспериментальные исследования по электричеству. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
10. *Leshann O.* Effect of the Electric Forces on the Liquids. *Macular* // *Phys.*, 1888. 54. № 3.
11. *Varburg E.* // *Annal. Phys.*, 1895. 54.
12. *Guemant A.* // *Electrot Z.*, 1929. 32. 1225.
13. *Hofmann R.Z.* // *Phys.*, 1934. 92. 759.
14. *Jones T.B.* Electrohydrodynamically Enhanced heat transfer in liquids. A review. *Advances in heat transfer*. V. 14, 104–148, 1978.
15. *Mocluskey F.M., Atten P., Perez A.T.* Heat transfer enhancement by electroconvection resulting from an injected space charge between parallel plates // *Int. J. Heat Mass Transfer*, V. 34, № 9, 2237–2250, 1991.
16. *Кожухарь И.А.* Теплообмен в условиях электрической конвекции / Автореферат диссертации доктора технических наук. Киев, 1992.
17. *Zhakin A.I.* Electrohydrodynamics: basic concepts, problems and applications. Kursk University Press. Kursk, 1996.
18. *Апфельбаум М.С.* О распределениях электрических полей в некоторых типах стационарных слабоионизованных струй // *Электронная обработка материалов*. 2007. № 1. С. 31–46.
19. *Гогосов В., Полянский В. и др.* // *ПММ*, 1969. 33. № 2. С. 232–241.
20. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979.
21. *Рубаиов И.Б., Бортников Ю.С.* Электрогазодинамика М.: Гостехиздат, 1971.
22. *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л.: Изд. ЛГУ, 1989. 174 с.
23. *Гросу Ф.П., Болога М.К. и др.* Зарядообразование в жидких диэлектриках под воздействием электростатического поля // *Электронная обработка материалов*. 2007. № 5. С. 16–38.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. М., 1954.
25. *Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.Е.* Теплопередача. М.: Энергия, 1969.
26. *Plank M.* Uber die Efreugung von Elektricitat und Wärme in Elektrolyten // *Ann. Phys. Chem.*, 1890, 39. S. 161–186.
27. *Lazarenco B.R., Kozhukhar I.A., Bologa M.K.* // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1975. 18. 589–596.
28. *Капцов Н.А.* Электрические явления в газах и вакууме. М.: Гостехиздат, 1950.
29. *Lazarenco B.R., Grosu F.P., Bologa M.K.* Convective Heat Transfer Enhancement by Electric Fields // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1975. 18. P. 1433–1441.
30. *Петриченко Н.А.* Электрический ветер в изолирующих жидкостях. Диссертация. Л., 1973.
31. *Цырлин Л.А.* О нестационарных токах в телах с малой собственной проводимостью // *Вопросы математической физики*. Л.: Наука, 1976. С. 143–151.

Поступила 29.02.08-

## Summary

Isothermal electrohydrodynamic phenomena in three important approximations: isothermal, hydrostatic and electrohydrodynamic equilibrium of dissociation–recombination processes of charge transfer in liquids, are considered. For known mechanisms of isothermal charge formation the influence of electrohydrodynamic phenomena on heat transfer is estimated by means of criterion dependencies, obtained on the basis of determination of the scale of moving force of electroconvection. Results may be used for calculations of electroconvective heat exchangers and further study of isothermal electrohydrodynamic phenomena.



## ОДНОМЕРНЫЕ НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА ПРЕДПРОБОЙНЫХ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛАБОИОНИЗОВАННЫХ СРЕД

*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](mailto:msa@ihed.ras.ru)*

### **Введение**

Достаточно сильные отклонения от закона Ома для твердых слабопроводящих сред в предпробойных постоянных по времени приложенных полях плоского конденсатора экспериментально обнаружил Пуль [1]. Позже нелинейные отклонения от этого закона как в однородном, так и в сильно неоднородном предпробойном приложенном электрическом поле наблюдались для жидких и газообразных слабопроводящих сред.

Теоретически рост проводимости рассматриваемых сред с ростом модуля напряженности электрического поля обосновал Френкель [2], используя уравнение Аррениусовского типа для объемной скорости ионизации с учетом снижения потенциала такой ионизации сильным электрическим полем. Аналогичное снижение работы выхода в предпробойном поле определено Шоттки Онзагером, получившим математически близкое к френкелевскому выражение для зависимости предпробойной скорости диссоциации слабых электролитов от модуля напряженности электрического поля методами физической кинетики. Однако при получении аналитически по таким скоростям стационарных зависимостей проводимости от ограниченной полем пробоя величины напряженности электрического поля Онзагером и Френкелем не учитывалось влияние дрейфа зарядов в этом поле, их гидродинамического (газодинамического) переноса (отметим, что твердые слабопроводящие среды в настоящей статье не рассматриваются) и обусловленной градиентом их объемных концентраций диффузии на пространственное распределение этих концентраций. Не исследовались в их работах, а также в ряде других (более поздних) временные изменения предпробойных электродинамических характеристик, наблюдаемые в опытах с высоковольтным источником постоянного приложенного напряжения режимов (случай использования источника переменного по времени высокого напряжения с теоретическим описанием соответствующих экспериментов в настоящей работе тоже не рассматривается).

Автором настоящей статьи из выведенных им ранее электрогидродинамических дифференциальных уравнений предпробойного образования зарядов в слабопроводящих средах показано (например, в [3, 4]), что для применения формул Френкеля и Онзагера при расчете установившейся проводимости исследуемых сред достаточно сохранения условия их электрической (плазменной) квазинейтральности. При этом плотность образующегося в предпробойных полях объемного заряда должна быть гораздо меньше плазменной плотности самонейтрализующегося фона зарядов разных знаков. Тогда по [4] система электродинамических уравнений зарядообразования может решаться независимо от системы гидродинамических при соизмеримости скоростей течений среды и дрейфа ионов в электрическом поле, причем в гидродинамических уравнениях движения достаточно плотных и теплопроводных сред в сильном электрическом поле, которые тоже отмечаются в настоящей работе, влияние вязкости следует учитывать, например, согласно [5]. Считается также, что свободные электроны в таких средах в основном прилипают к нейтралам, поэтому дополнительная макроскопическая электронная компонента в данной статье не рассматривается.

В случае плоского высоковольтного конденсатора стационарная (установившаяся) экспоненциальная вольт-амперная характеристика достаточно легко получается из френкелевской формулы для проводимости и уравнения сохранения заряда в дифференциальной форме. В случае сферического конденсатора распределение установившегося потенциала электрического поля в его межэлект-

родном промежутке удовлетворяет получаемому из этого закона сохранения заряда и френкелевской проводимости достаточно сложному обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка с условием равенства разности этих потенциалов на обкладках конденсатора приложенному напряжению.

Из аналитического решения этого уравнения, полученного нами впервые в [4] и удовлетворяющего такому условию, следуют омическая линейность вольт-амперной характеристики в слабых полях и ее квадратичность в предпробойных, наблюдаемые в сильно неоднородных полях. Полученное решение описывает также математически и физически более строго, чем униполярные решения в случае разреженных газов типа Таунсендовского, переходной от линейного к квадратичному участок вольт-амперной характеристики. Именно вместо эмпирической константы напряжения зажигания короны, в данном случае в предпробойной зависимости тока от напряжения имеется справочная или аккуратно определяемая по вольт-амперным характеристикам, а в некоторых случаях рассчитываемая по составу молекул среды константа – ее низковольтная проводимость. Кроме того, в полученной автором теоретической высоковольтной вольт-амперной характеристике учтено, в отличие от Таунсендовских, влияние температуры и зарядового состава молекул среды на эти предпробойные характеристики. Отметим также, что константу типа напряжения зажигания короны для рассматриваемых сред использовать при получении расчетных вольт-амперных характеристик менее целесообразно, чем для разреженных газов, ввиду имеющихся трудностей по экспериментальной регистрации такого напряжения в достаточно плотных, вязких и теплопроводных средах.

При наблюдаемых отклонениях от закона Ома актуальными являются и решаемые в настоящей работе нестационарные задачи расчета таких электродинамических характеристик, как высоковольтные проводимость и ампер-временные характеристики до установления токов (случай источника переменного по времени приложенного высокого напряжения не рассматривается). Результаты измерений таких характеристик описаны, например, в [6]. Ниже будут получены аналитическое решение электрогидродинамических дифференциальных уравнений для такой нестационарной задачи в случае плоско-параллельных электродов с межэлектродным расстоянием  $d \ll \sqrt{S}$  (здесь  $S$  – площадь поверхности пластины конденсатора) и численное решение уравнений электродинамического приближения для аналогичной задачи в случае коаксиальных цилиндрических электродов с межэлектродным расстоянием гораздо меньшим, чем длина  $l$  их образующих. Из расчетов полных электрических токов по полученным решениям выходит, что с ростом приложенного напряжения (до пробойного) усиливаются их временные изменения до установления, что согласуется с результатами измерений [6].

### Теоретическая модель и исходные уравнения

Для объемных концентраций зарядов и, возможно, имеющихся примесей в случае слабопроводящих сред выполняются следующие неравенства:

$$\begin{cases} n_{\pm} \ll n_a; \\ n_p \ll n_a. \end{cases} \quad (1)$$

Первое из них (1) можно считать одним из условий слабой ионизации или диссоциации, а следовательно, и проводимости рассматриваемых сред. Предполагаем, что скорость объемной ионизации или диссоциации в таких средах является известной термодинамической функцией концентрации их нейтральных молекул и примесей, а также температуры и величины напряженности электрического поля. Кроме того, рекомбинацию зарядов предполагаем только двухчастичной:

$$W_1 = W_1(n_a, n_p, T, |\vec{E}|) = W_1(n_a, n_p, T, 0) f(|\vec{E}|); \quad (2)$$

$$\begin{cases} W_r = K_r n_+ n_-, \\ K_r = \frac{(b_+ + b_-) |e|}{\varepsilon \varepsilon_0}. \end{cases} \quad (3)$$

Выражение, используемое для  $K_r$  при отсутствии приложенных электрических полей, было получено Ланжевром. Онзагер с помощью методов физической кинетики обосновал слабое влияние макроскопических электрических полей вплоть до полей пробоя на величину ионного коэффициента рекомбинации, определяемого по (3), а также их достаточно сильное влияние на величину константы (коэффициента) диссоциации рассматриваемых им слабых жидких электролитов. При этом для коэффициента рекомбинации им также получено второе из уравнений (3), а для монотонно возрастаю-

щей зависимости константы диссоциации от модуля напряженности макроскопического электрического поля выражение в виде аналитической и в нуле функции Бесселя первого порядка мнимого аргумента, близкой в предпробойных полях к неаналитической в нуле экспоненте от корня этого модуля, полученной Френкелем из уравнения аррениусовского типа в [2]. Здесь рассматривается, помимо диссоциации молекул с ионными связями, и ионизация сред с прилипанием электронов к молекулам с ковалентными связями.

Для коэффициента диффузии свободных зарядов запишем соотношение Нернста-Таунсенда-Эйнштейна:

$$D_{\pm} = \frac{k_B T b_{\pm}}{|e|}. \quad (4)$$

Для непрерывной, скалярной функции  $f$  векторного аргумента, вводимой в (2) и описывающей зависимость скорости роста объемной ионизации или диссоциации молекул очищенной среды либо диссоциации примесей, имеющихся в неочищенной среде, от модуля напряженности электрического поля, используем, как и в предыдущих работах, выражение, полученное Френкелем [2]:

$$f(\vec{E}) = \exp(\beta |\vec{E}|^{1/2}); \quad \beta = \frac{|e|^{3/2}}{\sqrt{\pi \varepsilon \varepsilon_0} k_B T}. \quad (5)$$

В этих условиях уравнения зарядообразования согласно [4] выглядят так:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla q) - \frac{k_B T b}{|e|} \Delta q + (\vec{E}, \nabla \sigma) = -\frac{q \sigma}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad \Delta \phi = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (6A)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla \sigma) + b^2 (\vec{E}, \nabla q) - \frac{k_B T b}{|e|} \Delta \sigma - \frac{\sigma^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \exp(\beta |\vec{E}|^{1/2}) + \frac{\sigma^2}{\varepsilon \varepsilon_0} = 0. \quad (6B)$$

Систему электродинамических уравнений (6), где учтены диффузионный и конвективный переносы ионных компонент в движущейся среде и уравнение Пуассона для потенциала макроскопического электрического поля, следует замкнуть математически гидродинамическими или газодинамическими уравнениями для ее нейтральной компоненты, близкими к уравнениям для всей смеси при выполнении соотношений (1). При этом дифференциальное уравнение сохранения массы несжимаемых сред в достаточно близких к изотермическим условиям имеет вид [5]:

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0. \quad (7)$$

К уравнению неразрывности (7), согласно, например [5], следует добавить в случае несжимаемости рассматриваемых достаточно вязких и плотных сред уравнение сохранения импульса, не рассматривая при этом уравнения сохранения энергии ввиду слабых Джоулева нагрева и диссипации энергии из-за вязкости. Выпишем импульсное уравнение в виде уравнения переноса вихрей [5], считая, что безвихревое поле сил электрической поляризации связанных зарядов только перераспределяет давление рассматриваемой среды:

$$\vec{\chi} = \operatorname{rot} \vec{V}, \quad (8)$$

$$\rho \frac{d\vec{\chi}}{dt} - \rho (\vec{\chi}, \nabla) \vec{V} - \rho \nu \Delta \vec{\chi} = [\nabla q, \vec{E}]. \quad (9)$$

Начальные общие условия для выписываемых уравнений следующие:

$$q(t=0) = V(t=0) = 0; \quad \sigma(t=0) = \sigma_0. \quad (10)$$

Аналитическое решение для установившегося распределения потенциала высоковольтной сферы выписанных выше уравнений получено в [4] при выведенных там же условиях квазинейтральности рассматриваемых слабопроводящих сред. Уравнение примет вид

$$\phi(r) = \left( \frac{I}{4\pi \sigma_0} \right)^{1/2} \left[ \frac{8}{\beta} - \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\tau \sigma_0}} \left( |\vec{E}|^{1/2} + \frac{8}{\beta} \right) \right] \cdot \operatorname{sign}(\phi(r_0)). \quad (11)$$

$$|\vec{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\vec{E}|^{1/2}\right) = \frac{I}{4\pi \sigma_0 r^2}; \quad |\phi(r_0)| = U.$$

Аналогично выглядит решение в случае сферического высоковольтного конденсатора с заданной разностью потенциалов  $U$  между его обкладками. Вышеупомянутая линейность вольт-амперной характеристики слабых полей и квадратичность сильно неоднородных предпробойных получаются из (11) соответствующими предельными переходами. Распределение же предпробойного установившегося потенциала сферической симметрии по (11) сильно отличается от лапласовского ввиду влияния поля объемного заряда. Вместе с тем в случае плоского высоковольтного конденсатора электрическое поле вне приэлектродных погранслоев, где нарушается квазинейтральность электрических зарядов, остается однородным, что получается из закона сохранения заряда. Зависящая от граничных условий на электродах неоднородность пространственного распределения полей наряду с объемным зарядом образуется при наложении предпробойного напряжения только в таких слоях. Для этих случаев результаты разных экспериментов в поле плоского конденсатора подтверждают формулу расчета стационарной (установившейся) предпробойной вольт-амперной характеристики в условиях френкелевской квазинейтральности рассматриваемых сред, которая теоретически получается из соответствующего интеграла одномерного уравнения сохранения заряда в дифференциальной форме. Тогда в случае определения константы такого интегрирования по электрическому току эта зависимость имеет следующий вид:

$$\sigma_0 \frac{U}{d} \exp \left[ \frac{\beta}{2} \left( \frac{U}{d} \right)^2 \right] = \frac{I}{S}. \quad (12)$$

Нестационарные решения: аналитическое для случая плоского высоковольтного конденсатора и численное для цилиндрического.

Независимо от вихревых характеристик предпробойных (рис. 1) течений рассматриваемых сред в межэлектродном промежутке плоского конденсатора электродинамическим уравнениям (6) и начальным к этим уравнениям условиям (10) удовлетворяет достаточно простое частное решение:

$$\begin{aligned} I &= \sigma S U / d, \quad q = 0, \quad |\vec{E}| = U / d, \\ \sigma &= \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \left[ \sigma_0 \tau + \varepsilon \varepsilon_0 - (\varepsilon \varepsilon_0 - \sigma_0 \tau) e^{-2t/x} \right]}{\tau \left[ \sigma_0 \tau + \varepsilon \varepsilon_0 + (\varepsilon \varepsilon_0 - \sigma_0 \tau) e^{-2t/x} \right]}, \\ \tau &= \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma_0 \exp \left( 0,5 \beta |\vec{E}|^{1/2} \right)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Решения уравнений (6), удовлетворяющие электрохимическим (в случае диссоциации) или ионизационным граничным условиям на пластинах конденсатора, а также интегральному условию независимости разности потенциалов между обкладками пластин от времени, близки за пределами неквазинейтральных погранслоев к решению (13). Теоретически это может быть обосновано описанными, например в [9], методами асимптотических погранслоевых разложений по малым параметрам, соответствующим режимам квазинейтральности, при членах уравнений (6) со старшими пространственными производными. Скорости предпробойных течений слабопроводящей среды при этом могут быть и малыми, и соизмеримыми по сравнению со скоростями дрейфа ионов в электрическом поле. Выражения для таких критериев подобия описываемых явлений выписаны, например, в [4, 7, 8]. Там же проведены оценки величин этих параметров для исследуемых предпробойных режимов. При этом показано, что для достаточно широкого класса сред условия электрической (плазменной) квазинейтральности могут выполняться и при наложении сильных электрических полей. Тогда независимо от характеристик ячеистых вихревых электрогидродинамических течений в межэлектродном промежутке (рис. 1) и граничных условий на электродах ампер-временную характеристику плоского конденсатора в случае источника постоянного по времени высокого напряжения можно в одномерном приближении рассчитывать по (13). Из (13) следует, что с ростом приложенного напряжения (до пробоя) усиливаются и временные отклонения предпробойных токов до установления, что согласуется с результатами опытов [6]. При установлении из (13), как и следовало ожидать, для проводимости соответствующим предельным переходом по времени к бесконечности получается известная формула Френкеля, в которой скалярная непрерывная функция  $f$ , введенная в (1) для описания скорости роста

предпробойной ионизации (диссоциации), определяется по (5). При этом формула (12) для стационарной вольт-амперной характеристики следует в соответствии с законом сохранения заряда именно из нее. Кроме того, из (13) следует, что при переходе от слабопроводящих сред к идеальным диэлектрикам эта известная формула перестает быть практически применимой, ибо максвелловское время релаксации среды при этом становится достаточно большим.

Как следует из результатов [7], в условиях квазинейтральности формулу (13) можно получить также при разных подвижностях положительных и отрицательных зарядов. Аналитического аналога формулы (13) в случае цилиндрического и сферического конденсаторов, а тем более для двумерных конфигураций высоковольтных электродов типа “провод над плоскостью” и трехмерных типа “игла-плоскость” из уравнений (6) получить не удастся даже без учета влияния гидродинамики на электродинамические характеристики. В этих случаях расчет ампер-временных характеристик до установления можно проводить численно, используя упрощенную для внешних задач по [9] систему уравнений (6) с начальными условиями (10). Аналог же формулы (13) для сильных неоднородных электрических полей любой сложной конфигурации может быть получен только при сохранении их лапласовости (при этом соответствующая (13) общая формула, в которой  $f$  определяется не обязательно по (5), была выписана в предыдущей статье [8]).

Для получения простейшего численного решения в случае цилиндрического конденсатора и последующих расчетов соответствующих ампер-временных характеристик использовалась система нестационарных одномерных электродинамических уравнений [10], получаемая из векторных уравнений (6А) с применением в одномерных случаях уравнения Гаусса для напряженности электрического поля цилиндрической симметрии вместо уравнения Пуассона для ее потенциала:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{E \cdot \partial \sigma}{\partial r} &= -\frac{q \cdot \sigma}{\epsilon \epsilon_0}, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= \frac{\sigma_0^2 \exp\left(\beta \cdot E^2\right) - \sigma^2}{\epsilon \epsilon_0}, \\ \frac{\partial E}{\partial r} + \frac{E}{r} &= \frac{q}{\epsilon \epsilon_0}. \end{aligned} \quad (14)$$

При получении системы уравнений (14) в левых частях (6А) сохранены члены, описывающие нестационарные изменения квазинейтральной проводимости от низковольтной к высоковольтной френкелевской, впервые полученной в [2], и образование объемного заряда от нулевого к установившемуся. Исключенные члены с пространственными старшими производными влияют при выполнении критерия квазинейтральности только на изменение искомых распределений электродинамических характеристик в неквазинейтральных, приэлектродных погранслоях. При получении численного решения системы уравнений (14) использовались начальные условия (10) для проводимости и плотности объемного заряда, а также условия лапласовости электрического поля цилиндрического конденсатора в начальный момент времени:

$$E(r, 0) = \frac{U}{r \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}. \quad (15)$$

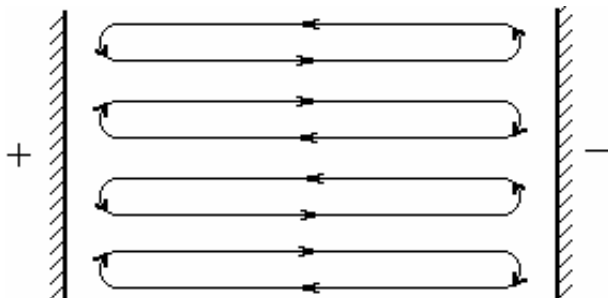


Рис. 1. Простейшая схема предпробойных течений слабопроводящих сред в межэлектродном промежутке плоского конденсатора

В (15)  $r_1$  и  $r_2$  – внутренний и внешний радиусы коаксиальных цилиндров. При выборе шага сетки по радиальной координате считалось, что толщины образующихся погранслоев нарушения квазинейтральности малы по сравнению с этим шагом. При этом счет проводился от внутреннего цилиндра к внешнему. Внутренний электрод считался анодом (при смене его знака задача сводится к предыдущей со сменой знака по напряженности поля и плотности объемного заряда). Последнее утверждение обосновано численно в [11], где с использованием обобщений уравнений типа (14) на неизотермический случай рассматривалась аналогичная нестационарная задача об электрическом поле в окрестности остывающей дисперсной сферической частицы. Но в отличие от той неизотермической задачи при решении описываемой в настоящей работе изотермической нестационарной интеграл уравнения сохранения заряда при комнатных температурах  $T$

$$\varepsilon\varepsilon_0 \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + \sigma E = \frac{I}{2\pi r l} \quad (16)$$

не удастся использовать для понижения порядка системы уравнений (14). При расчетах, результаты которых будут представлены ниже, интеграл (16) использовался для контроля численного счета разностных уравнений, получаемых из дифференциальных уравнений (14) в безразмерной форме. Кроме того, по (16) определялась искомая зависимость тока от времени до установления. Переход к безразмерным уравнениям осуществлялся при следующем обезразмеривании искомых и исходных величин:

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= \frac{t}{\tau}, \tilde{E} = \frac{Ed}{U}, \tilde{q} = \frac{qd^2}{\varepsilon\varepsilon_0 U}, \\ \tilde{\beta} &= \beta \left( \frac{U}{d} \right)^{1/2}, \tilde{r} = \frac{r}{d}, \\ \tilde{\sigma} &= \frac{\sigma}{\sigma_0 \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Тогда получаемая из (14) система обезразмеренных уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{r}} + \frac{\tilde{E}}{\tilde{r}} &= \tilde{q}, \\ \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tilde{E} \tilde{\sigma}}{\partial \tilde{r}} &= -\tilde{q} \tilde{\sigma}, \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial \tilde{t}} &= \exp\left\{ \tilde{\beta} \left( \sqrt{\tilde{E}} - 1 \right) \right\} - \tilde{\sigma}^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Обезразмеренные начальные условия примут вид

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(\tilde{r}, 0) &= \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right), \\ \tilde{q}(\tilde{r}, 0) &= 0, \\ \tilde{E}(\tilde{r}, 0) &= \frac{1}{\tilde{r} \ln\left(\frac{\tilde{r}_1}{\tilde{r}_2}\right)}. \end{aligned} \quad (19)$$

Кроме того, для получения ампер-временных характеристик высоковольтного цилиндрического конденсатора, заполненного рассматриваемой средой, по численному решению уравнений (18) с начальными условиями (19) предварительно обезразмеривался интеграл (16), который выглядит так:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\sigma} \tilde{E} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{r}},$$

$$\tilde{I} = \frac{I}{2\pi l \sigma_0 U \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right)}. \quad (20)$$

Из аналогичной задачи для плоского конденсатора и ее аналитического решения (13) следует, что установление происходит при  $\tilde{t} \approx 1$ . Поэтому для получения искомого численного решения выбирался шаг по времени  $\Delta \tilde{t} = 0,02$ . Установление происходило примерно за 50 шагов. Для проведения конкретных численных расчетов по радиальной координате выбирался такой же высоковольтный цилиндрический конденсатор длиной 5 см, что и для предыдущих расчетов [12] его вольт-амперных характеристик после установления, а именно с внутренним радиусом 1,2 мм и внешним – 2 мм ( $d = r_2 - r_1$ ). Такими же, как и в [12], выбирались диэлектрическая проницаемость среды (2,24) и ее низковольтная проводимость ( $_{10-11} \frac{\text{Sm}}{\text{m}}$ ). Среди сред с такой низковольтной проводимостью и диэлектрической проницаемостью можно указать, например, очищенное трансформаторное масло.

Температура ввиду слабого Джоулевого нагрева считалась комнатной. Приложенное к конденсатору напряжение выбиралось равным 10 кВ. При счете по пространственной координате шаг выбирался равным 0,1. Дифференциальные уравнения (18) заменялись соответствующими разностными. Отметим, что ранее [3, 8] при описании физического механизма образования объемного заряда в высоковольтном поле цилиндрической симметрии такие разностные уравнения и их нестационарные решения для первых шагов по  $t$  уже выписывались и поэтому здесь не приводятся. По таким разностным уравнениям на каждом следующем временном шаге рассчитывались сначала пространственное распределение проводимости, затем плотности объемного заряда, после чего распределение напряженности электрического поля в межэлектродном промежутке. Рассчитывались из уравнения Гаусса. После выполнения этих расчетов на каждом временном шаге по разностному аналогу интеграла (20) рассчитывались временные изменения полного тока до установления. На каждом шаге пересчитывались соответствующие матричные массивы пространственно-временных распределений искомых переменных. После чего они подставлялись в разностный аналог интеграла (20). Отметим, что результаты расчетов на первых шагах по времени уже описывались в [3, 8]. При этом там описано отличие результатов по расчетам  $q$  и  $E$  для начальных лапласовских высоковольтных полей плоского и цилиндрического конденсаторов. Кроме того, в [3, 8] отличие искомых электродинамических характеристик в случае однородности предпробойного приложенного поля от случая его сильной неоднородности проанализировано в [8] и при установившихся  $q$  и  $E$ . Отличие же структуры течений в сильном неоднородном приложенном поле от ячеистых течений в плоском конденсаторе также описано ранее. Поэтому в настоящей работе, исходя из полученных аналитических и численных решений, опишем сходство искомых характеристик для случая однородного и сильно неоднородного приложенных полей. Оно состоит в достаточно быстрой в обоих случаях временной эволюции низковольтной проводимости к установившейся высоковольтной. Это следует как из формулы (13), касающейся  $\sigma$  при плоском конденсаторе, так и из графика рис. 2 в случае цилиндрического. На графике рис.2 представлено пространственно-временное изменение  $\sigma$ , построенное по результатам описанных выше численных расчетов. Отметим, что счетная устойчивость описанной в настоящей статье разностной схемы не исследовалась. Но это может быть сделано по аналогии с анализом устойчивости [14] для близких одномерных задач. Изменение  $\tilde{\sigma}$  обусловлено влиянием предпробойного поля на скорость реакции диссоциации (ионизации) рассматриваемых сред. При этом для исходных данных, при которых проводились численные расчеты, схема которых описана выше, достаточно быстрое установление проводимости происходит за время, близкое к 1 с. Такие же времена установления проводимости получаются и из аналитического решения (13). Кроме того, это сходство касается и ампер-временных характеристик.

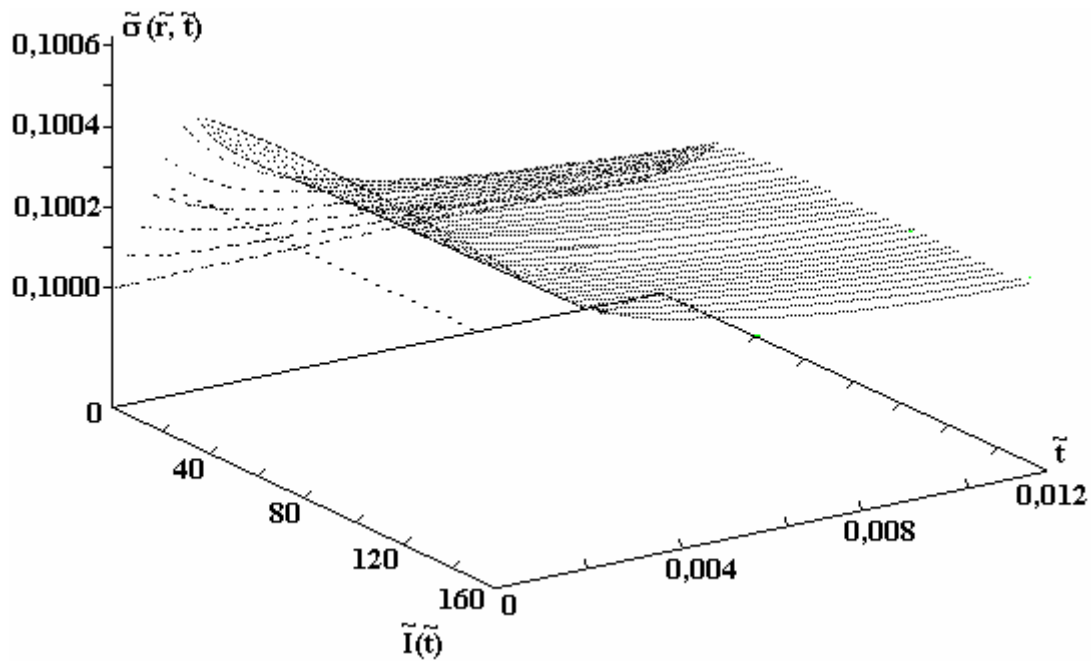


Рис. 2. Пространственно-временное распределение предпробойной проводимости слабопроводящей среды в межэлектродном промежутке цилиндрического конденсатора (пояснения в тексте)

На графике рис. 3 представлена временная эволюция предпробойного тока до установления с учетом результатов численных расчетов уравнений (18) и их интеграла (20). Этот график геометрически близок к кривым предпробойных нестационарных токов плоского конденсатора, построенных по формуле (13) и представленных в предыдущей работе [13]. Такие графики свидетельствуют о монотонности роста предпробойного тока от времени до его установления, начиная с подачи высокого напряжения от источника постоянного тока на электроды. Среда при этом достаточно сильно электризуется. Степень же ее зарядки можно определить по установившемуся току. А именно по аналогии с (11), (12) для распределения напряженности поля цилиндрической симметрии из закона сохранения заряда следует формула:

$$|\bar{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\bar{E}|^2\right) = \frac{I}{2\pi\sigma_0 lr}, \quad (21)$$

где  $I$  – установившийся ток.

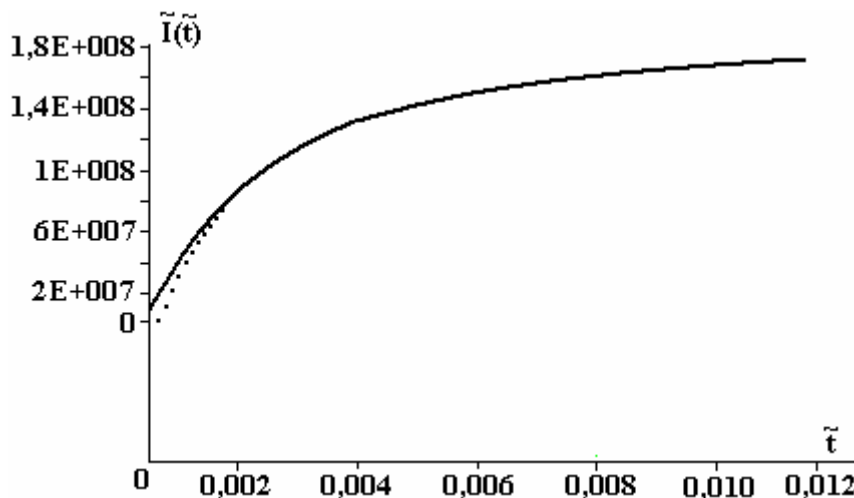


Рис. 3. Предпробойная ампер-временная характеристика цилиндрического конденсатора, заполненного слабопроводящей средой (пояснения в тексте)



Интегральный заряд  $Q$  вне приэлектродных слоев нарушения квазинейтральности:

$$Q = \int_V q dV, \quad (22)$$

где  $q$  определяется из последнего уравнения (14), и (21) вычисляется аналитически. При этом получается

$$Q = \tau I \left[ \exp\left(\frac{-\beta\sqrt{E_2}}{2}\right) - \exp\left(\frac{-\beta\sqrt{E_1}}{2}\right) \right]; E_1 = E(r_1), E_2 = E(r_2). \quad (23)$$

Тогда по (23) для данных, при которых проводились описанные численные расчеты при установлении, получается  $Q \approx 10^{-9}$  Кл. Этот теоретический результат свидетельствует о высокой степени зарядки в высоковольтных установках, что подтверждается экспериментально. Поэтому при разработке конструкций таких установок для внедрения следует предусматривать дополнительные устройства нейтрализации такого заряда или его отводки.

В заключение автор благодарит своего дипломника Б.А. Шутова за помощь при проведении численных расчетов в случае цилиндрического конденсатора.

Основные обозначения:

$\sigma_0$  – низковольтная проводимость среды;

$U$  – приложенное электрическое напряжение;

$d$  – межэлектродное расстояние;

$e$  – заряд протона или иона;

$k_B$  – постоянная Больцмана;

$D$  – коэффициент диффузии;

$b$  – коэффициент подвижности;

$q$  – объемная плотность заряда;

$V$  – скорость движения среды;

$n$  – концентрация;

$E$  – напряженность электрического поля;

$S$  – площадь поверхности электрода;

$r$  – радиальная координата;

$t$  – время;

$\tau$  – время релаксации заряда;

$\chi$  – завихренность;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;

$I$  – сила электрического тока;

$T$  – абсолютная температура;

$f$  – функция скалярного или векторного аргумента;

$W$  – объемная скорость образования зарядов или нейтралов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Poole H.H.* On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense field // *Philosophical magazine*. 1916. S. 6. V. 2. N 187. P. 112–129.
2. *Френкель Я.И.* К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1938. Т. 8. Вып. 12. С. 1291–2001.
3. *Апфельбаум М.С.* Уравнения равновесной ионизации продуктов горения в электрическом поле // *Физика горения и взрыва*. 1988. № 2. С. 60–65.
4. *Апфельбаум М.С.* Об одной расчетной схеме электрогидродинамических течений // *Электрохимия*, 1986. Вып. 11. С. 1463–1471.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидромеханика. М., 1989.
6. *Dikarev B., Karasev G., Romanets R., Shimon N.* Modeling and experimental research of the non-stationary processes of conduction and space charge accumulation in dielectric liquids // *Proceedings of the 13th ICDL, Nara*, 1999. P. 33–36.
7. *Апфельбаум М.С., Козыренко В.Е.* Физическое моделирование и расчёт электрогидродинамических течений // *Электрохимия*. 1991. Вып. 7. С. 855–863.

8. *Апфельбаум М.С.* Ионизация и течение слабопроводящей жидкости в неоднородном электрическом поле // *Электронная обработка материалов.* 1988. № 1. С. 60–65.
9. *Найфэ А.Х.* Введение в методы возмущений. М., 1984.
10. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
11. *Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M.* On electric field distribution in the vicinity of particles in a weakly ionized disperse medium // *Chem.Phys. Report.* 2000. Vol. 18. P. 2313–2328.
12. *Апфельбаум М.С.* Одномерные стационарные задачи расчета предпробойных вольт-амперных характеристик слабоионизованных сред // *Электронная обработка материалов.* 2005. № 2. С. 50–53.
13. *Апфельбаум М.С.* Одномерные задачи расчета предпробойных ампер-временных характеристик слабоионизованных сред // *Электронная обработка материалов.* 2006. № 1. С. 37–43.
14. *Марчук Г.И.* Методы вычислительной математики. М., 1970.

### Summary

A theoretical model of electrohydrodynamic pre-breakdown phenomena in a weakly ionized media is proposed. Differential equations and initial conditions for describing are written. The 1D analytical and numerical solutions of these equations for calculations current time characteristics are given.

---

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ НЕРАВНОВЕСНОМ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, [kav@isc-ras.ru](mailto:kav@isc-ras.ru)  
\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия

При горении тлеющего разряда с электролитным катодом наблюдается перенос в газовую фазу как растворителя, так и растворенных веществ. Ранее были произведены исследования кинетики такого неравновесного испарения растворителя и экспериментально доказано накопление в конденсате переносимых из раствора ионов калия, хлора, нитрита и нитрата [1, 2].

Цель данной работы – исследование переноса растворенного вещества путем сопоставления спектров поглощения конденсата и исходного раствора.

### Методика эксперимента

Электрическая схема установки представлена на рис. 1. Для исследования была изготовлена ячейка, схема которой приведена на рис. 2.

Рабочий объем ячейки составлял 230 мл. Материалом для катода служила медная проволока, для анода – медный и ниобиевый стержни. В ходе экспериментов обрабатывались окрашенные растворы NiSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>. Концентрации растворов изменялись в пределах 0,1–1,0 моль/л. Ток разряда варьировался от 15 до 35 мА. Межэлектродное расстояние составляло 1–1,5 мм. В ходе эксперимента собирался конденсат, который анализировался спектрофотометрически, а также методами качественного анализа на присутствие ионов.

Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометрах SPECOLL – 11 с диапазоном длин волн 330–750 нм и СФ-103 – 190–1100 нм.

### Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов с использованием качественного анализа конденсата на катионы и анионы показали, что действие тлеющего разряда на растворы электролитов приводит к накоплению в конденсате анионов и катионов растворенных нелетучих соединений (см. таблицу).

*Данные качественного анализа конденсата, собранного в процессе неравновесного испарения под действием тлеющего разряда*

Исходный раствор, концентрация, ток разряда, время обработки	Качественные реакции на соответствующий ион
FeCl <sub>3</sub> 0,2 моль/л, I=25 мА, t = 40 мин	Fe <sup>3+</sup> + nSCN <sup>-</sup> → Fe(SCN) <sub>3</sub> ↓ красный осадок
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2Ммоль/л, I=20 мА, t = 45 мин	Co <sup>2+</sup> + 4SCN <sup>-</sup> → [Co(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ↓ синее окрашивание
BaCl <sub>2</sub> 1 моль/л, I=25 мА, t = 40 мин	Ba <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → BaSO <sub>4</sub> ↓ белый осадок
NiCl <sub>2</sub> 0,5 моль/л I=25 мА, t = 40 мин	Ni <sup>2+</sup> + (CH <sub>3</sub> CNOH) <sub>2</sub> → Ni(CH <sub>3</sub> CNO) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> сине-фиолетовое окрашивание
BaCl <sub>2</sub> 1моль/л, NiCl <sub>2</sub> 0,5 моль/л, I=25 мА, t=40 мин	Cl <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup> → AgCl ↓ белый осадок

Влияние тлеющего разряда на спектр поглощения раствора неорганической соли показано на примере хлорида никеля (рис. 3). Как видно из приведенных данных, спектры исходного раствора и раствора, подвергнутого действию разряда, отличаются незначительно. В то же время спектр поглощения конденсата, полученного неравновесным испарением, принципиально отличается как от спектра конденсата, полученного равновесным испарением, так и от спектра исходного раствора. Очевидно, что различия спектров исходного раствора и неравновесного конденсата нельзя объяснить только лишь малой концентрацией растворенного вещества в конденсате. Аналогичные соотношения наблюдались и при исследовании других окрашенных растворов солей.

Следует отметить, что у конденсата, собираемого при неравновесном испарении, всегда более кислая среда, чем у исходного раствора. Так, например, исходный раствор  $\text{NiCl}_2$  имеет начальное значение  $\text{pH}=5,5$ , а конденсат –  $\text{pH}=1,5$ . Вероятно, основной вклад в увеличение кислотности конденсата вносят образующиеся в зоне плазмы оксиды азота  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Предполагается, что этот факт может быть причиной существенного отличия спектра поглощения конденсата от спектра исходного раствора.

Однако непосредственное добавление азотной кислоты в раствор к таким изменениям спектра не приводит. В то же время воздействие тлеющего разряда на раствор азотной кислоты является причиной накопления ее конденсата, спектр поглощения которого в коротковолновой области резко отличается от спектра исходной кислоты (рис. 4). Следовательно, изменением спектров поглощения конденсата, наблюдающихся при неравновесном испарении, как растворов солей, так и кислоты, является различие в структурных состояниях водных растворов при этом процессе, приводящее к изменениям характеристик гидратации ионов, а значит, и их спектров.

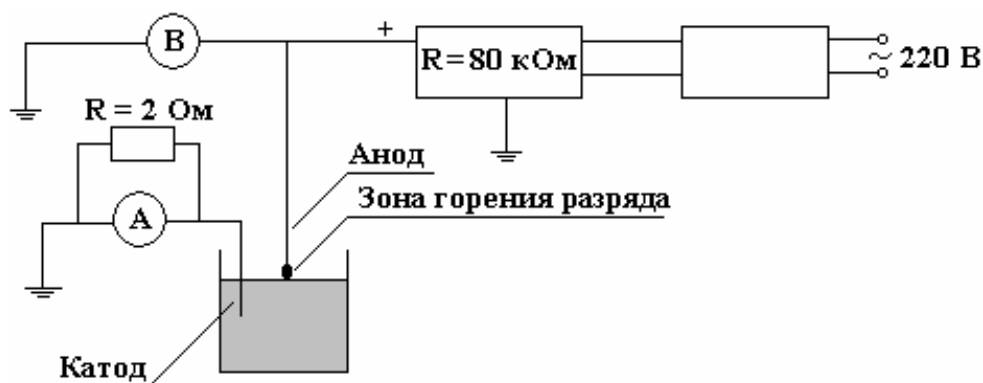


Рис. 1. Электрическая схема рабочей установки для исследования процессов переноса с использованием фотометрических методов

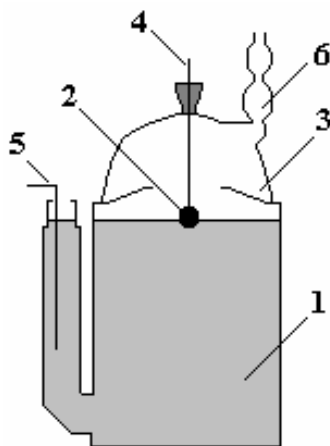


Рис. 2. Вид рабочей ячейки для исследований процессов переноса. 1 – раствор; 2 – зона горения разряда; 3 – место сбора конденсата; 4 – анод; 5 – металлический катод; 6 – обратный холодильник

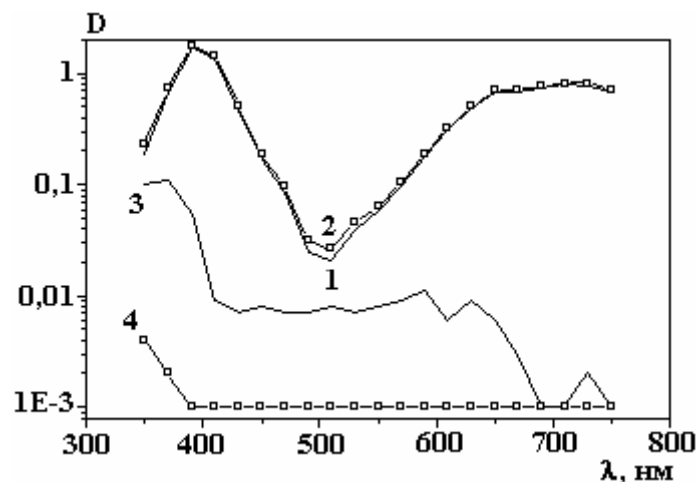


Рис. 3. Спектры поглощения необработанного (кривая 1), обработанного (кривая 2) и неравновесного конденсатов (кривая 3), а также конденсата при равновесном (термическом) испарении (кривая 4) раствора  $NiCl_2$  с начальной концентрацией 0,5 моль/л. Ток разряда 20 мА

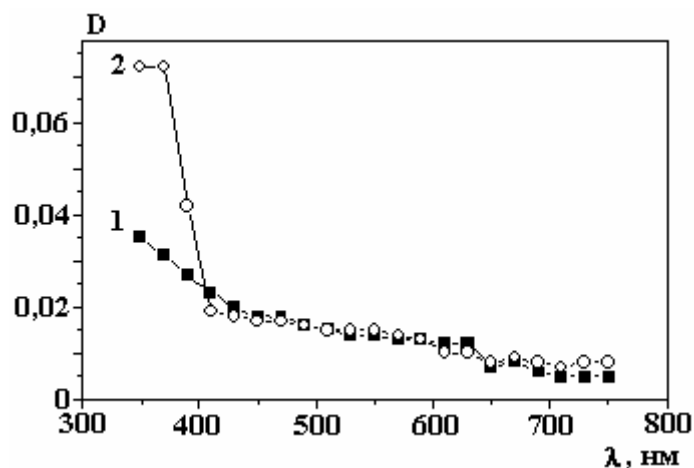


Рис. 4. Спектры поглощения азотной кислоты до воздействия на нее тлеющего разряда (кривая 1) и конденсата (кривая 2), который образовался в процессе горения разряда. Значение рН раствора до воздействия и в конденсате составляло 1,5. Ток разряда 25 мА

### Выводы

В ходе неравновесного испарения водных растворов электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления происходят перенос в газовую фазу и последующая конденсация не только растворителя (воды), но и нелетучих растворенных веществ. При этом состояние конденсата отличается от исходного раствора в связи с инициируемыми разрядом структурными изменениями растворителя. Это проявляется в качественном изменении спектров поглощения растворов окрашенных неорганических солей.

Работа выполнена на базе Ивановского государственного химико-технологического университета.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Хлюстова А. В., Максимов А. И. Перенос компонентов раствора в зону плазмы в условиях тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 44–47.

2. Хлюстова А. В., Дыдыкин М. Г., Максимов А.И., Поляков М.С. Исследование кинетики переноса растворителя весовым методом в условиях тлеющего разряда атмосферного давления // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 48–51.

*Поступила 16.11.07*

### **Summary**

The spectrophotometric studies of colored solution of the inorganic salts before and after glow discharge action and condensates obtained at non-equilibrium evaporation are presented in that paper. Experimental results showed that absorption curves of the condensates are to differ from absorption curves of the initial and treated solutions. These absorption spectra of the non-equilibrium condensates are differ from absorption spectrum of the condensate obtained at equilibrium (thermal) evaporation.

---

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ ТЕРМООБРАБОТАННЫМИ ОКСИГИДРАТАМИ АІ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [vzelen@yandex.ru](mailto:vzelen@yandex.ru),  
[tatianadatsko@phys.asm.md](mailto:tatianadatsko@phys.asm.md)*

### Введение

Высокая селективность оксигидроксидов алюминия по отношению к фтору хорошо известна [1–4]. Всегда желательно найти сорбент обладающий и наиболее высокой емкостью и кинетической скоростью. Многочисленные исследования посвящены решению этого вопроса [5–7]. Однако, для того, чтобы применять оксигидратные сорбенты для удаления фторид-ионов, должны быть хорошо изучены механизмы адсорбции. Равновесие и кинетика – два аспекта адсорбционного процесса. Важную информацию можно получить, изучая температурные зависимости константы адсорбционного равновесия и скорости процесса адсорбции [8–12]. В связи с этим нами было исследовано влияние температуры раствора на равновесие и кинетику адсорбции ионов фтора термообработанными продуктами электрохимической размерной обработки (ЭХРО) [13] алюминиевого сплава АМГ-6. Ранее нами была изучена пористая структура этих образцов [14], для них были сняты изотермы адсорбции, рассчитаны константы обмена, параметры уравнения Ленгмюра, высказано предположение о механизме адсорбции [15]. Целью данной работы явилось исследование влияния температуры раствора при проведении экспериментов по адсорбции на скорость поглощения фтора и емкость сорбентов по фтору, а также их зависимости от природы поверхности сорбентов (температуры термообработки шламов АМГ).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полученные в процессе ЭХРО алюминиевого сплава АМГ-6 осадки подвергали обработке согласно [14] (далее они обозначаются АМГ-100, АМГ-200, АМГ-400 и АМГ-600). Чтобы определить стадию, отвечающую за скорость процесса, было исследовано влияние скорости перемешивания раствора на скорость процесса адсорбции, построены кинетические кривые при трех температурах раствора 293, 303 и 313К (рис. 1), которые явились основой для вычисления констант скорости, коэффициентов диффузии и энергий активации адсорбции. Кривые имеют характерную форму для сильного взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Вначале величина адсорбции практически пропорциональна времени, так как поверхность адсорбента свободна от адсорбтива. После установления равновесия адсорбция перестает зависеть от времени и соответствующие участки кривых идут почти параллельно оси времени.

Кинетический анализ адсорбционного взаимодействия фторид-ионов с образцами, прошедшими термообработку при разных температурах показал, что процесс адсорбции можно описать уравнением реакции псевдо-первого порядка, поскольку один из реагентов представляет собой твердую фазу.

Уравнение скорости адсорбции 1-го порядка обычно имеет вид [16]:

$$da/dt = k(a_e - a_t) \quad (1)$$

где  $a_e$  – количество адсорбированного вещества, отвечающее адсорбционному равновесию при данных условиях,  $a_t$  – количество вещества, адсорбированного к времени  $t$ ,  $k$  – константа уравнения.

Физический смысл константы  $k$  этого уравнения вполне понятен: чем ближе система к равновесию (то есть чем больше насыщение поверхности, характеризуемое множителем  $(a_e - a_t)$ ), тем медленнее идет адсорбция. Константа  $k$  зависит от размера адсорбирующей поверхности и от коэффициента диффузии адсорбата.

Интересно влияние температуры раствора на скорость адсорбции: с повышением температуры раствора скорость адсорбции возрастает, так как нагревание всегда способствует ускорению установления равновесия в системе. Значения констант скорости адсорбции фторид-ионов термообработанными образцами шлама, полученные при разных температурах раствора (20, 30 и 40<sup>o</sup>C), были использованы для расчета энергии активации адсорбции  $E_a$  (кДж/моль) по известному уравнению Аррениуса:

$$k = B \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2)$$

Исследования зависимости адсорбции фтора образцами от скорости перемешивания показали, что на нее практически не влияет скорость перемешивания. Это служит указанием на то, что внешне-диффузионный фактор не играет существенной роли в изучаемом процессе и, по-видимому, процесс определяется внутренней диффузией ионов в гранулах сорбента.

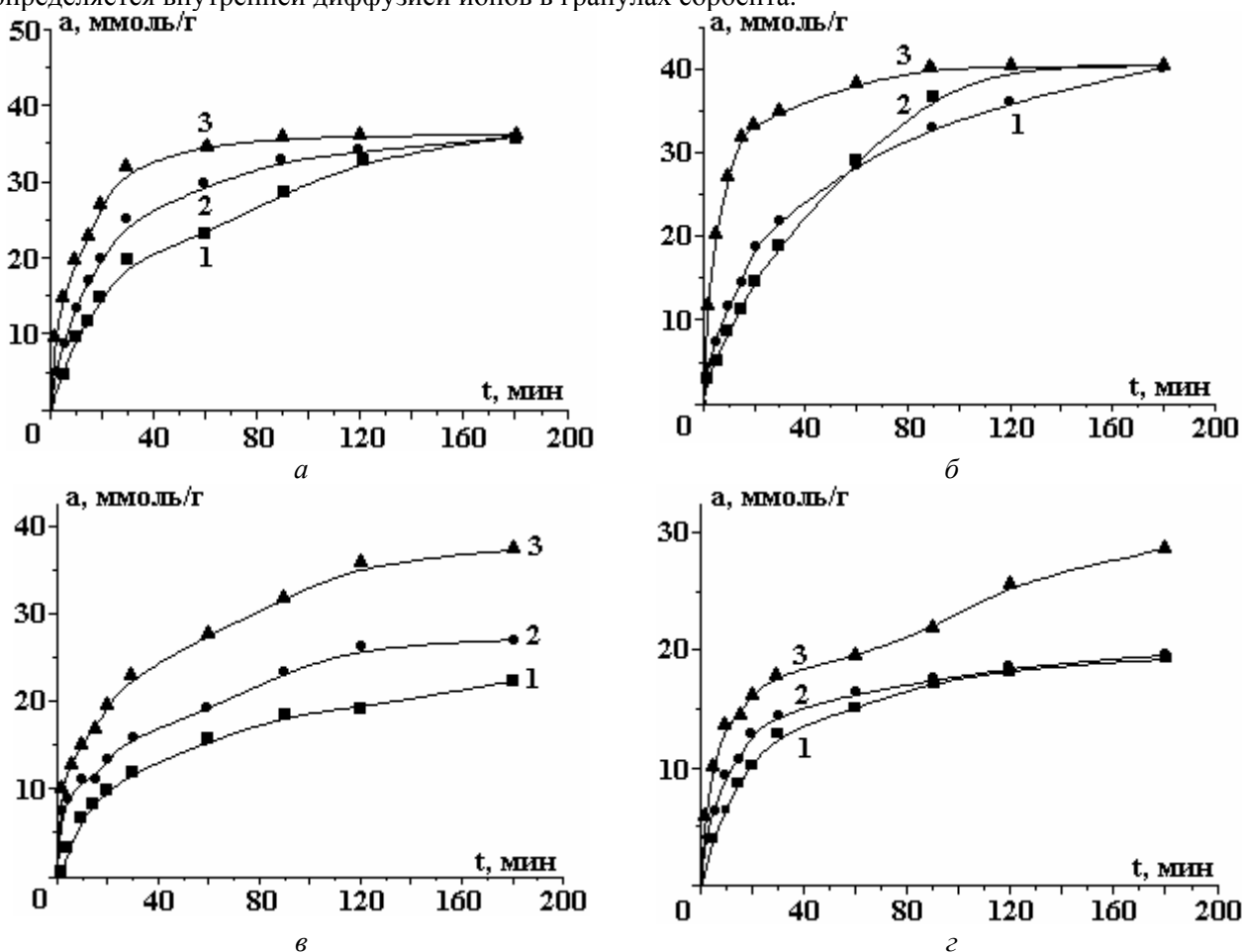


Рис. 1 Кинетика адсорбции фторид-ионов образцами АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600(г) при температурах раствора, <sup>o</sup>C: 1–20, 2 – 30, 3 – 40

Значения эффективных коэффициентов диффузии были рассчитаны по модифицированному уравнению Фика [17]:

$$\ln[1 - F(t)^2] = -\frac{\pi^2 D^2}{r^2} t, \quad (3)$$

где  $F(t)$  – степень достижения равновесия для времени  $t$ ;  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup>/сек);  $r$  – радиус частиц (см) в предположении их сферической формы.

Значения  $F(t)$  получали из графической зависимости степени достижения равновесия  $F$ , % от  $\sqrt{t}$  (рис. 2). Прямолинейный характер зависимости свидетельствует о том, что процесс сорбции контролируется в основном внутренней диффузией.

Коэффициенты диффузии определяли из наклона кривых, построенных по уравнению (3) (рис. 3). Из зависимости коэффициентов диффузии от  $1/T$  рассчитывали кажущееся значение энергии



активации адсорбции в порах (энергии активации диффузии)  $E_a^D$  (кДж/моль). Значения вычисленных констант скорости, коэффициентов диффузии, энергий активации адсорбции и диффузии, а также адсорбционной емкости изученных образцов представлены в табл. 1.

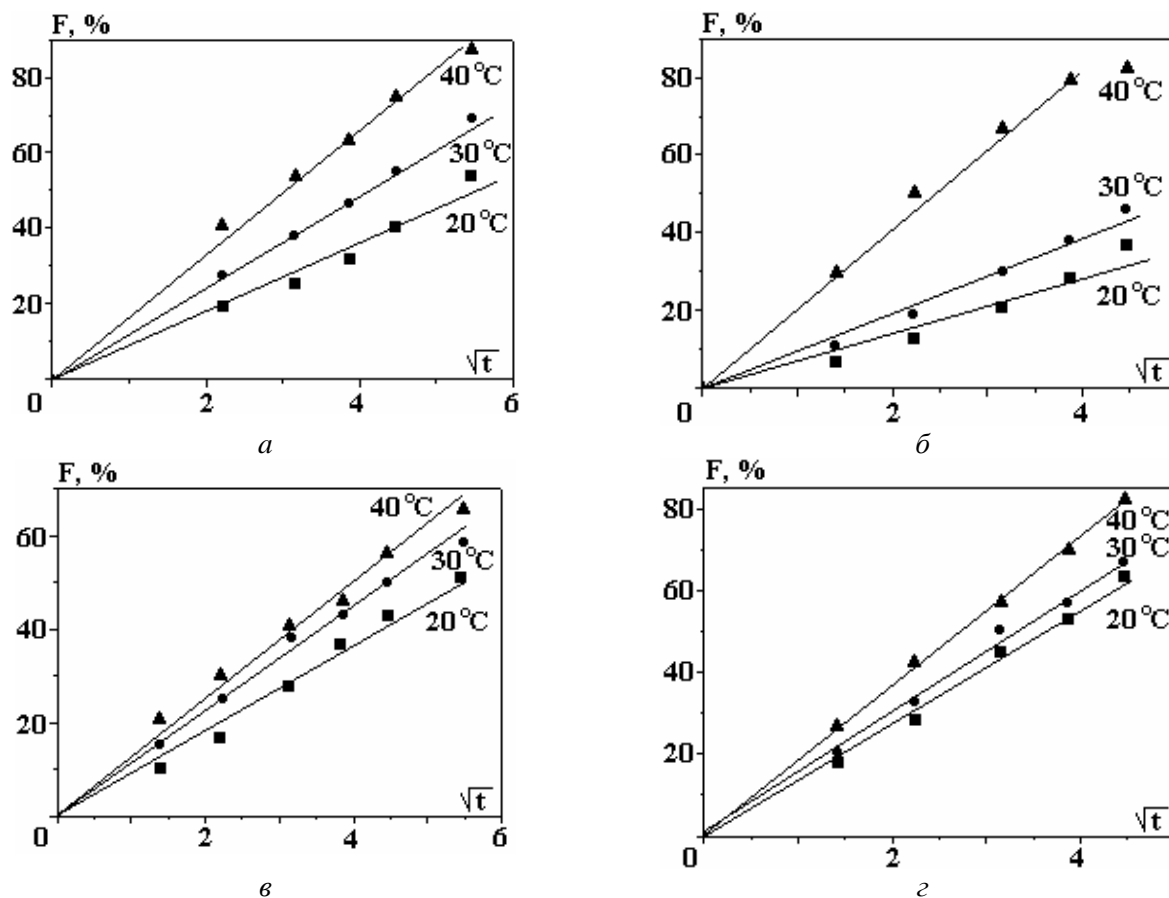


Рис. 2. Зависимость  $F$  от  $\sqrt{t}$  для разных температур раствора образцов АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600(з)

Таблица 1. Константы скорости  $k$ , коэффициенты диффузии  $D$ , энергия активации  $E_a$  процесса адсорбции, энергия активации диффузии  $E_a^D$ , адсорбционная емкость  $a_m$  термообработанных продуктов ЭХРО сплава АМГ-6 по отношению к фторид-ионам

Образец	Температура раствора, К	$k \cdot 10^4$ , л/(моль·сек)	$D \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /сек	$E_a$ , кДж/моль	$E_a^D$ , кДж/моль	$a_m$ , мм/г
АМГ-100	293	3,00	0,282	41,42	26,8	35,96
	303	4,67	0,405			-
	313	9,33	0,570			36,4
АМГ-200	293	2,73	0,096	61,9	44,1	36,0
	303	3,45	0,139			-
	313	3,47	0,302			40,0
АМГ-400	293	3,00	0,123	32,3	20,4	26,8
	303	4,67	0,152			-
	313	6,17	0,166			34,8
АМГ-600	293	4,00	0,153	19,2	11,2	19,2
	303	4,52	0,177			-
	313	5,06	0,206			28,9

Как замечено, для всех образцов константы скорости  $k$  с увеличением температуры раствора растут, что закономерно для химических реакций. Значения коэффициентов диффузии имеют тот же порядок, что и для сорбции ионов металлов на поверхности оксида алюминия [18]. Коэффициенты диффузии и адсорбционная емкость образцов растут с повышением температуры раствора во всех

случаях. Это можно приписать тому, что при повышении температуры увеличиваются кинетическая энергия движения ионов фтора и их быстрее доставка к центрам адсорбции – гидратированным ионам алюминия на поверхности. Химическое взаимодействие между фторид-ионами и центрами поверхности с повышением температуры раствора может возрастать, так как могут вносить свой вклад электростатические взаимодействия.

Увеличение температуры раствора приводит к изменению электрических свойств поверхности сорбента: за счет сдвига ТНЗ уменьшаются электростатическое отталкивание фторид-ионов и потенциал-определяющих гидроксил-ионов, а также с ростом температуры происходит сжатие диффузной части ДЭС [19]. Значения коэффициентов диффузии внутри частиц особенно заметно возрастают, когда температура раствора становится выше 30<sup>0</sup>С, указывая на то, что сопротивление диффузии фтора внутри гранул сорбента при повышении температуры ослабевает. Наибольшие значения коэффициентов диффузии характерны для образца АМГ-100 (0,28–0,57·10<sup>-8</sup>см<sup>2</sup>/сек). Это может быть связано с тем, что у указанного образца наибольший эффективный диаметр пор, рассчитанный из адсорбционных данных (70Å) [14]. Коэффициенты диффузии остальных образцов изменяются соответственно их величинам эффективных диаметров пор. Значения коэффициентов диффузии образца АМГ-200 при температуре 20<sup>0</sup>С ниже, чем у остальных образцов (так как  $d_{эф}=52\text{Å}$ ), и только при температуре раствора выше 30<sup>0</sup>С с увеличением подвижности ионов фтора коэффициент диффузии увеличивается. По-видимому, диаметр пор перестает быть определяющим фактором в этих условиях.

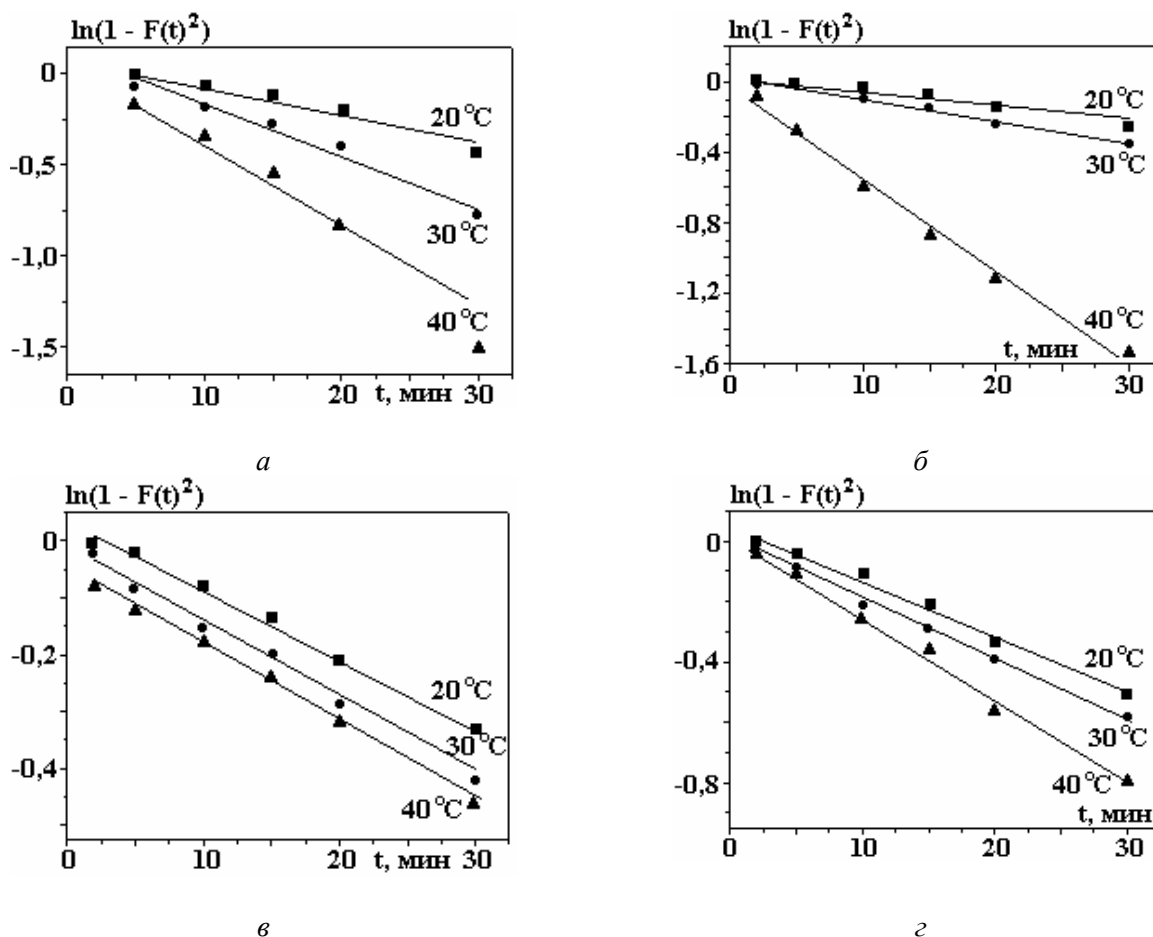


Рис.3. Зависимость  $\ln(1 - F(t)^2)$  от времени для разных температур раствора образцов АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600(г)

Адсорбционная емкость термообработанных образцов по отношению к фтору с повышением температуры раствора от 20 до 40<sup>0</sup>С возрастает (табл. 1), что указывает на то, что процесс адсорбции фтора образцами оксигидратов алюминия – эндотермический по природе. Значения  $E_a^D$  уменьшаются в ряду АМГ-100>АМГ-400>АМГ-600. Энергия активации диффузии образца АМГ-200 является наибольшей. Это значит, что ионам фтора нужно больше энергии для того, чтобы продиффундировать

внутри образца АМГ-200, чем внутри образцов АМГ-100, АМГ-400 и АМГ-600. Это поведение хорошо согласуется с поведением, предполагаемым из величин коэффициентов диффузии внутри частиц.

Однако величины энергии активации адсорбции  $E_a$ , изменяющиеся симбатно величинам предельной адсорбционной емкости образцов и характеризующие природу процесса адсорбции, не для всех образцов отражают химическую природу адсорбции. Так, для образца АМГ-600 энергия активации равна 19,2 кДж/моль, что более характерно для физической адсорбции.

Изотермы адсорбции фторид-ионов снимали из растворов с концентрацией  $F^-$  - иона от  $10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л при температурах раствора 293, 303 и 313К [15].

Равновесные состояния при адсорбции компонентов из раствора выражаются уравнением адсорбции, устанавливающим взаимосвязь между величиной адсорбции  $a$ , концентрацией  $C$  и температурой  $T$ . Одной из основ термодинамической функции равновесного состояния системы является дифференциальная свободная мольная энергия адсорбции  $\Delta F$  [20, 21]:

$$\Delta F = -RT \ln K, \quad (4)$$

где  $K$  – кажущаяся константа адсорбционного равновесия.

Мы будем пользоваться величиной  $-\Delta F$ , поскольку в наших опытах температура, объем и масса системы, в которой достигалось адсорбционное равновесие, постоянны.

Таблица 2. Зависимость теплоты адсорбции фторид-ионов образцами адсорбентов от степени заполнения поверхности  $\theta$

Образец	$a$ , ммоль/г	$C_p$ , ммоль/л	$\theta$	$C_p$ , ммоль/л	$\theta$	$\bar{Q}$ кДж/моль
АМГ-100	293К			313К		
	28	17	0,77	2	0,77	81,33
	30	36	0,82	4	0,82	82,16
	32	58	0,88	9	0,88	70,79
	34	82	0,93	18	0,93	57,66
$a_m=36,4$ ммоль/г			$a_m=36,4$ ммоль/г			
АМГ-200	293К			313К		
	26	42	0,72	2	0,64	115,80
	28	51	0,78	3	0,69	107,88
	30	66	0,83	5	0,74	98,00
	32	85	0,89	7	0,78	94,91
$a_m=36,0$ ммоль/г			$a_m=40,8$ ммоль/г			
АМГ-400	303К			313К		
	16	14	0,66	1	0,46	207,39
	18	20	0,67	2	0,52	180,92
	20	30	0,75	4	0,57	158,34
	22	42	0,82	8	0,63	130,29
	24	58	0,90	13	0,69	117,49
$a_m=26,8$ ммоль/г			$a_m=34,8$ ммоль/г			
АМГ-600	293К			303К		
	12	20	0,62	5	0,65	101,61
	14	50	0,73	13	0,76	99,10
	16	84	0,83	30	0,87	75,77
$a_m=19,2$ ммоль/г			$a_m=18,4$ ммоль/г			

Адсорбцию проводили из бинарного раствора (вода-NaF), и поскольку концентрация воды была более чем на два порядка больше основного адсорбирующегося компонента NaF, то, проводя аналогию с адсорбцией из газовой фазы [20], можно записать выражение для стандартного уменьшения свободной мольной энергии адсорбции  $-\Delta F$  в виде:

$$-\Delta F = RT \ln C_s / C_e, \quad (5)$$

где  $C_s$  – концентрация насыщенного раствора NaF (ммоль/л),  $C_e$  – равновесная концентрация фторида натрия (ммоль/л) при температуре  $T$ .

Из экспериментальных изотерм адсорбции фторида натрия в координатах адсорбция (или степень заполнения адсорбционного слоя  $\theta$ ,  $\theta = a/a_m$ ) – равновесная концентрация NaF при двух температурах раствора –  $T_1$  и  $T_2$  для всех исследованных образцов были рассчитаны значения уменьшения мольной энергии адсорбции фторида по уравнению (5) при равновесных концентрациях  $C_1$  и  $C_2$ , отвечающих определенному значению  $\theta$ . Из графической зависимости  $-\Delta F$  от  $\theta$  при  $\theta \rightarrow 0$  находили стандартные величины мольной энергии адсорбции NaF ( $-\Delta F^0$ ).

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции  $\bar{Q}$  при разных степенях заполнения  $\theta$  были вычислены по уравнению [21]:

$$\bar{Q} = -RT^2(d \ln C_e / dT)_\theta. \quad (6)$$

В табл. 2 и на рис. 4 представлены величины изостерической теплоты адсорбции фтора образцами адсорбентов в зависимости от степени заполнения поверхности адсорбентом.

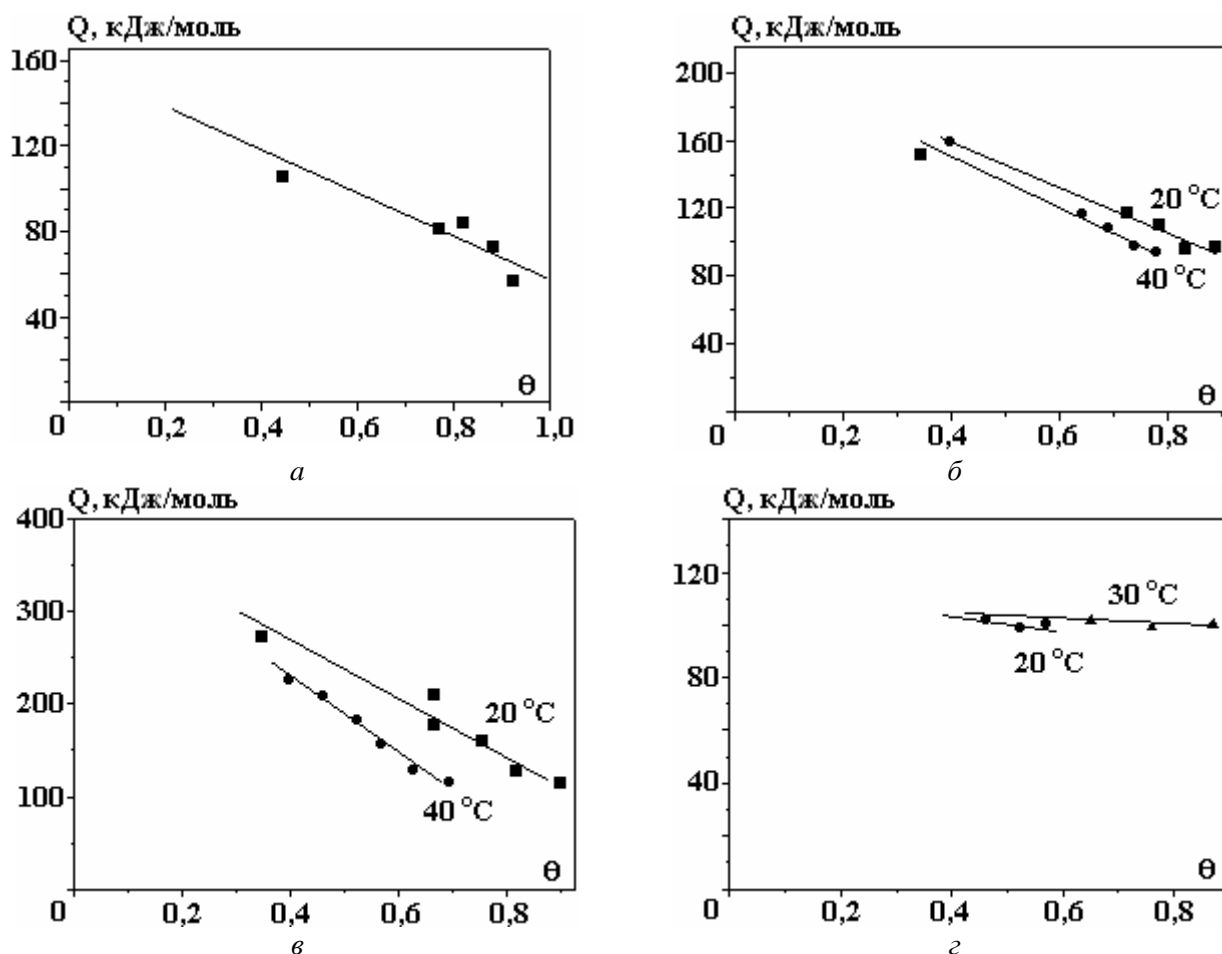


Рис. 4. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции фтора из водных растворов от степени заполнения поверхности образцов АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600 (г)

Данные табл. 2 и рис. 4 позволяют проанализировать зависимость дифференциальной изостерической теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности: ее абсолютное значение для всех образцов постепенно уменьшается с ростом  $\theta$ . Это уменьшение связано как с увеличением растворимости фторида натрия с ростом температуры, так и вследствие уменьшения химического потенциала раствора. Его также можно отнести за счет неоднородности поверхности сорбентов – вначале фтор адсорбируется на самых активных центрах, соответственные теплоты адсорбции больше по величине, затем, по мере заполнения адсорбционного слоя, вступают во взаимодействие все менее активные центры поверхности, что отражается в уменьшении теплот адсорбции.

Из графической зависимости  $\bar{Q}$  от  $\theta$  экстраполяцией к  $\theta \rightarrow 0$  находили стандартные изостерические теплоты адсорбции  $\bar{Q}^0$  фтора для всех исследованных образцов.

Уменьшение стандартной мольной энтропии адсорбции  $\Delta S^0$  связано с величинами  $\Delta F^0$  и стандартной энтальпией адсорбции ( $\Delta H^0 = -\Delta \bar{Q}^0$ ) фундаментальным соотношением [22]:

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (7)$$

из которого находили значения  $\Delta S^0$ .

Рассчитанные значения  $-\Delta F^0$ , кажущиеся константы адсорбционного равновесия ( $\lg K$ ), стандартные изостерические теплоты и энтропии адсорбции представлены в табл. 3.

Таблица 3. Величины стандартных уменьшений свободной энергии адсорбции  $-\Delta F^0$ , изостерических теплот адсорбции  $\bar{Q}^0$  и стандартных уменьшений энтропии  $\Delta S^0$  при адсорбции фторид-ионов термобработанными образцами

Образец	Температура раствора, К	$\lg K$	$-\Delta F^0$ , кДж/моль	$\bar{Q}^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , кДж/моль
АМГ-100	293	3,69	20,70	156,40	-0,463
	303	3,50	20,30	-	-
	313	3,51	21,04	156,40	-0,432
АМГ-200	293	3,92	22,02	203,20	-0,620
	303	4,24	24,60	202,80	-0,588
	313	5,42	32,50	201,96	-0,541
АМГ-400	293	3,54	19,80	-	-
	303	3,74	21,70	364,60	-1,13
	313	4,15	24,90	336,20	-0,994
АМГ-600	293	3,75	21,06	174,40	-0,523
	303	3,87	22,50	186,50	-0,541
	313	4,25	22,50	177,70	-0,486

Отсюда видно, что величины логарифмов констант адсорбционного равновесия для исследованных образцов в интервале изученных температур находятся в пределах 3,5–5,4. Повышение температуры раствора приводит к росту константы адсорбции и, следовательно, к росту свободной энергии адсорбции фторида натрия. Необходимо отметить, что  $-\Delta F^0$  образца АМГ-200 для всех температур раствора больше, чем у всех остальных образцов. Это является отражением изменения пористой структуры этого образца в результате термической обработки, которая, как было отмечено [14], приводит к аморфизации его структуры и, как следствие, – к развитию максимальной удельной поверхности. Значения  $\bar{Q}^0$  мало зависят от температуры раствора, но сильно различаются для всех исследованных образцов, изменяясь от 156,5 до 364 кДж/моль.

Значения  $\Delta S^0$  для адсорбции фторид-ионов из водных растворов на исследованных образцах (табл.3) свидетельствуют, что они мало изменяются с повышением температуры раствора для одного и того же образца, но отличаются в 1,5–2 раза для разных образцов. Тем не менее по абсолютной величине стандартное изменение энтропии адсорбции не столь значительно (0,43–1,13 кДж/(моль·К)). Значения  $\Delta S$  при этом отрицательны, то есть подвижность адсорбированного фтора меньше таковой в объеме раствора при равновесии. Таким образом, поглощение фторид-ионов образцами сорбентов определяется убыванием энтропии системы. По мере заполнения адсорбционного слоя дифференциальные энтропии несколько возрастают, оставаясь все время в области отрицательных значений, что свидетельствует об увеличении подвижности фторид-ионов в адсорбционном слое при приближении к монослойному покрытию. Из полученных данных следует, что избирательность образцов к ионам фтора увеличивается с повышением температуры, то есть процесс обмена фтора, присутствующего в растворе в виде гидратированных фторид-ионов, на гидроксил-ионы – эндотермический. Увеличение адсорбции фтора с повышением температуры может быть связано прежде всего с увеличением растворимости фторида натрия, а также с изменением заряда поверхности [19] и, возможно, за счет вхождения фтора во внутреннюю координационную сферу алюминия (фторид-ионы способны конкури-

ровать с ОН<sup>-</sup>-группами оксигидроксидов Al за внутреннюю координационную сферу ионов алюминия) [23].

### Выводы

Исследовано влияние температуры раствора на скорость и равновесие процесса адсорбции фтора на термообработанных образцах шламов, полученных при ЭХРО сплава – АМГ-6. Процесс адсорбции подчиняется уравнению кинетики реакции псевдопервого порядка. Изменение температуры раствора при проведении адсорбции приводит к двум важным последствиям: 1 – увеличивается скорость диффузии ионов фтора внутрь частиц сорбента, 2 – повышение температуры приводит к увеличению адсорбционной емкости сорбентов по отношению к фторид-ионам. Термодинамические параметры процесса адсорбции позволяют предсказать, как адсорбция может изменяться с изменением температуры. Изучение влияния температуры раствора на равновесие и кинетику процесса поглощения анионов фтора позволило определить значения кажущихся термодинамических параметров процесса адсорбции ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ ).

Полученные результаты подтверждают высказанное предположение о возможных механизмах сорбции ионов фтора. Так, кажущееся изменение энтальпии при адсорбции фторид-ионов изученными образцами составляет 109–350 кДж/моль, что свидетельствует о протекании в процессе сорбции химической реакции.

Полученные значения  $E_a$  (20–62 кДж/моль) соответствуют значениям энергии активации, характерным для процессов, контролируемых внутренней диффузией.

Преобладающий механизм удаления фтора, по-видимому, заключается в реакции обмена хемосорбированных лигандов, включающей образование внутрисферного комплекса фтора с алюминием. Низкие значения  $E_a$  для образцов АМГ-400 и АМГ-600 указывают, что адсорбция этими образцами может быть физической. Это значит, что лимитирующая стадия адсорбции фтора этими образцами включает в себя преимущественно физический процесс. Эти данные вместе с прямолинейными зависимостями степени достижения равновесия  $F(\%)$  от  $\sqrt{t}$  показали, что кинетика сорбции фторид-ионов на исследуемых образцах определяется диффузией внутри частиц, а значения коэффициентов диффузии находятся в пределах 0,10–0,57 см<sup>2</sup>/сек.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко В.А., Апельцын И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
2. Yeun C. Wu, Anan Nitya. Water Defluoridation with Activated Alumina, Journal of the Environmental Engineering Division, 1979, 105, No. 2, pp. 357–367.
3. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Высшая школа, 1986.
4. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. и др. Очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами. Кишинев, 1985. 180 с.
5. Maurice S. Onyango and Hitoki Matsuda. Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique, Advances in Fluorine Science, Volume 2, 2006, 1–48.
6. Meenakshi, and R.C. Maheshwari. Fluoride in drinking water and its removal Journal of Hazardous Materials, 2006, 137, 1, 456–463.
7. Krishna Biswas, Sanat Kumar Saha, and Uday Chand Ghosh. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by a Synthetic Iron(III)-Aluminum(III) Mixed Oxide, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46 (16), 5346–5356.
8. Hiemstra T.; Van Riemsdijk W.H. Fluoride. Adsorption on Goethite in Relation to Different Types of Surface Sites Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 225, 1, pp. 94–104.
9. Akbar Eskandarpour Maurice S. Onyango, Aoyi Ochieng and Shigeo Asai. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite, Journal of Hazardous Materials, 2008, 152, 2, 571–579.
10. Subhashini Ghorai and K.K. Pant. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina, Separation and Purification Technology, 2005, 42, 3, 265–27.
11. Fan X., Parker D. J. and Smith M.D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, Water Research, 2003, 37, 20, 4929–4937.

12. *Sushree Swarupa Tripathy, Jean-Luc Bersillon and Krishna Gopal.* Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina, *Separation and Purification Technology* 2006, 50, 3, 310–317.
13. *Давыдов А., Козак Е.* Выходное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
14. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.* Пористая структура продуктов ЭХРО алюминиевого сплава, подвергнутого термообработке // *Электронная обработка материалов.* 1999. № 4. С. 59–65.
15. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я., Дворникова Е.Е.* Адсорбция фтора термообработанными оксигидратами алюминия // *Электронная обработка материалов.* 2008. № 1. С. 75–81.
16. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Химическая кинетика. М.: Высшая школа, 1969. 431 с.
17. *Hajjaji M., Kacim S., Alami A., El Bouadili A., El Mountassir M.* *Appl. Clay Sci* 2001, 20, 1–8.
18. *Papelis C, Roberts P.V., and Leckie J.O.* Modelling the rate of Cadmium and Selenite Adsorption on Micro- and Mesoporous Transition Aluminas. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 1099–1108.
19. *Bleza M.A., Figliolia N.M., Maroto A.J.G. and Regazzoni A.E.* The influence of Temperature on the Interface Magnetite-Aqueous Electrolyte Solution *J. of Colloid and Int. Sci.*, 1984, 101, 2, 410–418.
20. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М., 1972, 126 с.
21. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977.
22. *Герасимов Я.И. и др.* Курс физической химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. 623 с.
23. *Catherine V. A. Duke and Jack M. Miller, James H. Clark and Adrian P. Kybett.*  $^{19}\text{F}$  mas NMR and FTIR analysis of the adsorption of alkali metal fluorides onto alumina. *Journal of Molecular Catalysis* 1990, 62, 2, 233–242.

*Поступила 20.12.07*

*После переработки 26.03.08*

### Summary

The effect of temperature on fluoride adsorption behavior of adsorption by thermo treated samples of aluminum alloy AMG-6 electrochemical machining products has been studied. Kinetic curves and adsorption isotherms at solution temperatures 20, 30, and 40°C have been received and the adsorption velocity constants, diffusion coefficients and the values of activation energy have been determined. The  $E_a$  value obtained corresponds to values of activation energy characteristic for ion exchange processes controlled by internal diffusion. Thermodynamic functions of the adsorption process –  $\Delta F^0$ ,  $\Delta H^0$ , and  $\Delta S^0$  have been calculated. Differential free molar energy changes, isosteric heat and entropy of fluorine adsorption have been analyzed versus the filling degree of samples surface with fluorine-ions. The absence of process rate dependence on mixing velocities as well as the character of dependences of  $F$  (equilibrium degree reaching, %) on  $\sqrt{t}$  demonstrate that the process under consideration is controlled by internal diffusion step. The mechanism of fluorine ions fixation on the modified surface of aluminum oxyhydrates has been discussed.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТИ ПМС-20 И КАСТОРОВОГО МАСЛА, НАСЫЩЕННЫХ АЗОТОМ**

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

В настоящее время в ИИПТ НАН Украины ведутся работы по созданию погружных электро-разрядных комплексов с улучшенными энергетическими параметрами. В качестве накопителя электрической энергии в них применяются высоковольтные импульсные конденсаторы, в которых для компенсации температурного расширения жидкого диэлектрика используется электрически прочный газ, являющийся сжимаемым веществом. Однако часть газа, растворяясь в жидком диэлектрике конденсатора, изменяет электрофизические характеристики жидкости.

При работе конденсатора в составе погружного электроразрядного комплекса при температуре окружающей среды до 100°C внутри него создается избыточное давление, в результате которого в соответствии с законом Генри [1] увеличивается концентрация газа, растворенного в жидком диэлектрике. Вместе с тем жидкий диэлектрик, насыщенный газом, является одним из основных компонентов диэлектрической системы твердый многослойный диэлектрик – пропитывающая жидкость высоковольтного импульсного конденсатора. Долговечность ее в большей мере зависит от электрической прочности жидкости, как наиболее чувствительного к воздействию частичных разрядов компонента диэлектрической системы.

В ИИПТ НАН Украины ранее были проведены исследования по оценке влияния электрически прочных газов на электрофизические характеристики жидких диэлектриков. Оказалось, что электрическая прочность жидких диэлектриков, за исключением касторового масла, снижается при насыщении их газами при атмосферном давлении.

В [2, 3] приводятся сведения о повышении электрической прочности газов при избыточном давлении, в [4, 5] на примере полярных и неполярных жидких диэлектриков показано влияние избыточного давления на увеличение напряжения частичных разрядов, что в свою очередь ведет к повышению электрической прочности жидкости. Однако как для газов, так и для жидкостей повышение избыточного давления сверх определенной величины нерационально, так как незначительно повышается электрическая прочность и для каждого из этих веществ величина оптимального избыточного давления индивидуальна.

В связи с этим цель данной работы – оценка влияния повышенных температур и давления на электрическую прочность жидкостей, насыщенных электрически прочным газом.

Для проведения исследований выбраны жидкие диэлектрики, применяемые в конструкциях высоковольтных импульсных конденсаторов:

- полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20 ГОСТ 13032-77;
- касторовое масло ГОСТ 18102-94.

Электрически прочным газом для исследований служил азот, широко используемый в электротехнике.

Предварительно жидкости подвергались очистке и стабилизации. В табл. 1 представлены характеристики очищенных и стабилизированных жидкостей: относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v$  и электрическая прочность жидкости  $E_{\text{пр}}$ .



Таблица 1. Данные измерений характеристик полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла после очистки и стабилизации

Жидкий диэлектрик	$\epsilon$	$\text{tg } \delta$	$\rho_v$ , Ом·см	$E_{\text{пр}}$ , кВ/мм
Полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20	2,65	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	17,5
Касторовое масло	4,51	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^{11}$	26,5

Жидкости заливались в герметичные испытательные камеры с учетом их коэффициентов объемного расширения, камеры заполнялись азотом без избыточного давления при температуре окружающей среды. Все это выдерживалось в течение 24 часов, после чего производилось определение электрической прочности жидкостей. После этого испытательные камеры с жидкостями и азотом прогревались при температуре  $(80^{+5})^\circ\text{C}$  в течение четырех часов. Снимались показания манометров, установленных на испытательных камерах, и производилось определение электрической прочности. Температура поднималась до  $(100^{+5})^\circ\text{C}$  и образцы жидкостей с азотом прогревались в течение четырех часов. Снимались показания манометров и определялась электрическая прочность жидкостей.

Аналогично измерялись давление и электрическая прочность жидкостей в испытательных камерах при заполнении их азотом с избыточными давлениями  $1 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^5$  и  $3 \cdot 10^5$  Па.

Данные измерений электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных азотом, при различных температурах и давлении газа приведены в табл. 2.

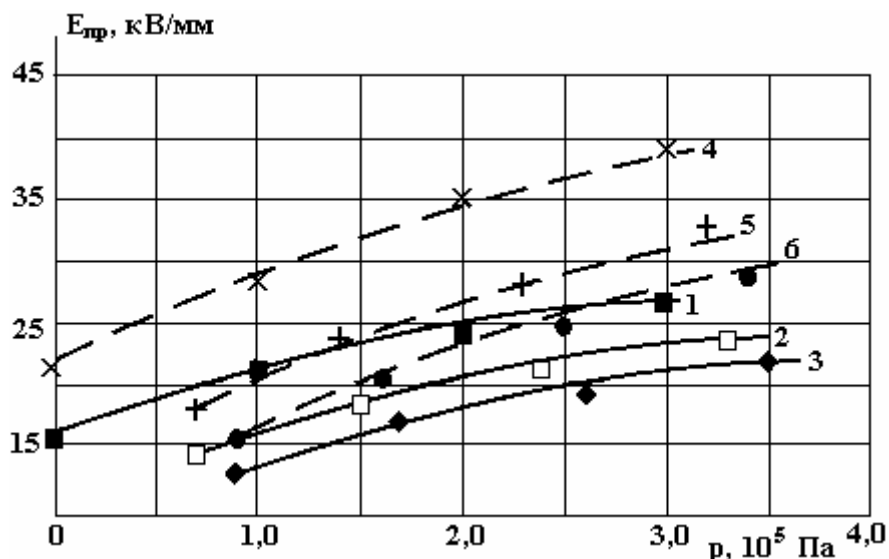
Таблица 2. Данные измерений электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных азотом, при различных температурах и давлении газа

Жидкий диэлектрик	При температуре 15 °С		При температуре 80 °С		При температуре 100 °С	
	Избыточное давление, Па	$E_{\text{пр. ср}}$ , кВ/мм	Избыточное давление, Па	$E_{\text{пр. ср}}$ , кВ/мм	Избыточное давление, Па	$E_{\text{пр. ср}}$ , кВ/мм
Полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20	0	15,4	$0,7 \cdot 10^5$	13,9	$0,9 \cdot 10^5$	12,6
	$1 \cdot 10^5$	21,6	$1,5 \cdot 10^5$	18,0	$1,7 \cdot 10^5$	16,4
	$2 \cdot 10^5$	23,2	$2,4 \cdot 10^5$	20,9	$2,6 \cdot 10^5$	19,0
	$3 \cdot 10^5$	25,5	$3,3 \cdot 10^5$	23,0	$3,5 \cdot 10^5$	20,9
Касторовое масло	0	21,4	$0,7 \cdot 10^5$	17,9	$0,9 \cdot 10^5$	15,3
	$1 \cdot 10^5$	27,7	$1,4 \cdot 10^5$	23,3	$1,7 \cdot 10^5$	21,3
	$2 \cdot 10^5$	33,2	$2,3 \cdot 10^5$	27,8	$2,6 \cdot 10^5$	23,8
	$3 \cdot 10^5$	38,9	$3,2 \cdot 10^5$	33,2	$3,5 \cdot 10^5$	28,4

По результатам измерений построены кривые зависимости электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных азотом, в зависимости от температуры и давления, которые приведены на рисунке.

При анализе этих зависимостей видно, что в герметичных объемах при повышенных температурах до  $100^\circ\text{C}$  с увеличением давления газа электрическая прочность возрастает по экспоненте. Установлено, что с ростом температуры до  $100^\circ\text{C}$  электрическая прочность жидкостей снижается. Экспериментально получено, что компенсацию температурного снижения электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла можно обеспечить за счет повышения давления газа. Так, при  $100^\circ\text{C}$  с повышением давления газа до  $3 \cdot 10^5$  Па электрическая прочность жидкостей возрастает:

- полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 в 1,65 раза;
- касторового масла в 1,85 раза.



Зависимость электрической прочности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 при температурах 15, 80 и 100 °С (кривые 1, 2, 3 соответственно), а также касторового масла при температурах 15, 80 и 100 °С (кривые 4, 5, 6 соответственно), насыщенного азотом, от давления

С научной точки зрения, проведенные исследования позволяют установить особенности кратковременной, а следовательно, длительной электрической прочности изоляции при насыщении ее электрически прочным газом, оценить условия, приводящие к ужесточению возникновения частичных разрядов в жидком диэлектрике при повышенных температурах и давлении. С практической стороны – их результаты могут служить основой для проектирования внутренней изоляции высоковольтных электротехнических устройств (конденсаторов, трансформаторов и т.д.), эксплуатирующихся в сильных электрических полях при повышенных температурах и давлении, с учетом обеспечения высоких показателей долговечности и удельных энергетических характеристик изделий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая энциклопедия: в 5 томах. Т.1 / Под ред. А.М. Прохоров. М., 1988.
2. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. Л., 1968.
3. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплотехника. М., 1975.
4. Кучинский Г.С. Высоковольтные импульсные конденсаторы. Л., 1973.
5. Кучинский Г.С. Высоковольтные импульсные конденсаторы / Г.С. Кучинский, Н.И. Назаров, Г.Т. Назарова, И.Ф. Переселенцев. М., 1975.

Поступила 09.01.08

## Summary

In article are resulted results of researches of influence of the heightened temperatures and pressure on electric strength of polymethylsiloxane liquid PMS-20 and castor oil, saturated by nitrogen. Data of researches it is possible to apply at creation of electrotechnical devices, in particular high-voltage pulse capacitors.

## SURFACE PROPERTIES AND MODELLING POTENTIOMETRIC TITRATION OF AQUEOUS ILLITE SUSPENSIONS

<sup>\*</sup>*Département de Chimie, Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis.*

*Rue Taha Hussein- Montfleury Tunis, Tunisia*

<sup>\*\*</sup>*Unité matériaux, Technopole Borj Cedria, BP 95-2050 Hammam lif, Tunisia*

[kriaa1993@yahoo.fr](mailto:kriaa1993@yahoo.fr)

### Introduction

Over the past several decades, significant advances have been achieved in the understanding of the chemistry of mineral surfaces and the mineral-water interface. One of the major developments is the successful application of surface complexation models (SCMs) to enhance understanding of surface interactions involving simple minerals as well as synthesized single metal oxide and hydroxide minerals [1–5]. Among SCMs commonly used in the literature, the diffuse layer, constant capacitance model and the triple layer model, based on their ability to simulate the acid-base titration behaviour of oxide surfaces. These three models are similar in their descriptions of surface reactions, each treating the surface as if it were composed of amphoteric hydroxide functional groups which are capable of reacting with sorbing cationic or anionic species to form surface complexes. However, these models differ in complexity and descriptions of the electrical double layer and the manners in which changes in the background electrolyte concentration are incorporated in model computations. Some authors have given a schematic representation of the electrical properties of the interfacial region [1] where the three SCMs in terms of adjustable parameters, including surface chemical reactions and the charge-potential relationships, are summarized in Table 1.

*Table 1. Surface complexation reactions and model parameters*

	DLM	CCM	TLM
Surface chemical reactions	$\equiv \text{SOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{SOH}_2^+ \quad K_{a1}$ $\equiv \text{SOH} \rightleftharpoons \equiv \text{SO}^- + \text{H}^+ \quad K_{a2}$ $K_{a1}^{\text{int}} = K_{a1} \exp(F\Psi_0/RT)$ $K_{a2}^{\text{int}} = K_{a2} \exp(-F\Psi_0/RT)$	Same as DLM	Same as DLM  Ion pair complexes $\equiv \text{SOH} + \text{Cat}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{SO}^- - \text{Cat}^+ + \text{H}^+ \quad K_{\text{Cat}}$ $\equiv \text{SOH} + \text{An}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{SOH}_2^+ - \text{An}^- \quad K_{\text{An}}$
Charge-potential relationships	$-\sigma_0 = \sigma_d = -0,1174\sqrt{I} \text{Sinh}(ZF\Psi_d/2RT)$	$\sigma_0 = C_1\Psi_0$	$\sigma_d = -0,1174\sqrt{I} \text{Sinh}(ZF\Psi_d/2RT)$ $\sigma_0 = (\Psi_0 - \Psi_\beta) C_1$ $\sigma_0 + \sigma_\beta = (\Psi_\beta - \Psi_d)C_2$
Adjustable parameters	$K_{a1}^{\text{int}}, K_{a2}^{\text{int}}, D_s$ (total surface site density)	$K_{a1}^{\text{int}}, K_{a2}^{\text{int}}, C_1$ and $D_s$	$K_{a1}^{\text{int}}, K_{a2}^{\text{int}}, K_{\text{Cat}}, K_{\text{An}}, D_s, C_1, C_2$

In the other side, because of their complex chemical composition, application of SCMs to complex natural clay minerals as well to purified phyllosilicate clay minerals is relatively rare. We can cite some studies on kaolinite [6,7], on montmorillonite [8,9], on bentonites [10], on natural illite and glauconite [11–14]. We must notice that some experimental studies based on surface complexation modelling on natural and complex clay minerals, taking into account considerable aqueous dissolution, has been carried out by some authors [7, 11, 14]. But as mentioned by these authors, the correction for dissolution effects yielded a modest improvement in model simulation. The complexity of the model calculations were found to be increased greatly when the numerous additional chemical reactions are considered. Also, the inclusion of ion exchange interactions produced no substantive improvement in the model fit, by using the NEM and CCM. In general, the involvement of the CEC sites in proton adsorption has been most frequently neglected. Some authors emphasised that the exchange reactions between alkali or alkaline earth cations and protons is important only at low pH [15]. Other studies have corrected for the contribution of the CEC, because the reached pH was low enough [16, 17].

In this study, potentiometric titration experiments were used to investigate the acid-base chemistry of different illitic complex clay minerals. A new simple model approach based on derived parameters of Gran method titration was proposed in order to determine the surface ionisations constants. And the well-known SCMs with different formulations and assumptions were applied neither to model the experimental data nor to compare with pKas values obtained from Gran parameters analysis.

It is well known that illite occupy half or more of the clay minerals in the earth's crust. Some works on different aspects of its behaviour have been studied [11, 12], e.g., electrochemical properties and adsorption of contaminants.

Structurally, illite is a 2:1 layer-type clay mineral composed of one gibbsite sheet ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) sandwiched between two silica sheets (SiO<sub>4</sub>) and the illite solution systems have only two kinds of surfaces: a siloxane surface and an edge surface [12]. Moreover, Katari and Tauhe [18], reported that certain clays like illite could acquire a permanent negative charge on the face due to isomorphic substitution of Al<sup>3+</sup> for Si<sup>4+</sup> in the layer with tetrahedral coordination. A cloud of oppositely charged counter ions forming a diffuse double layer surrounds this negative surface. In addition, the flat basal surface of clay minerals is negatively charged due to cation exchange, but the edge surface behaves like an oxide. On their edges ( $\approx$  10 % of total surface area), charges arise from the breaking of Al-O and Si-O bonds resulting in amphoteric Al-OH and Si-OH surface function groups. These surface hydroxyls can be protonated or deprotonated depending on the pH of the suspension and the PZC of the edge of the clay particles. At a pH below PZC, there will be an excess of Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> relative to Al-O, resulting in a net positive charge for the edges. Some crystallographic considerations, done by Keren and Sparks [19], concerning the structure of pyrophyllite show that the most reactive surface functional group on the edge surfaces is the hydroxyl exposed on the periphery of the clay mineral. This functional group is associated with the structural cations Al(III) and Si(IV) which are located in the octahedral and tetrahedral sheets, respectively. At the edge of the octahedral sheet, the Al(III) OH is a Bronsted acid site. The hydroxyl group associated with this site can interact with a proton at low pH values. At the edge of the tetrahedral sheet, hydroxyl groups are singly coordinated to Si<sup>4+</sup> cations.

The major purposes of the study are (i) to investigate the surface charge characteristics of three illitic clay minerals provided from different locations by potentiometric titration, using Gran method and fast titration technique (ii) to implement a new simple model in order to determine pKas values using derived parameters of Gran plot method and (iii) to confirm these pKas values by implementing the SCMs to characterize the acid-base chemistry of the complex illite samples. These aspects have not been widely studied in the literature in relation to the few studies concerning illite clay mineral [11–14]. We think in agreement with [13]; that in order to acquire more details on acid-base properties at illite surface binding sites, a comparative study, concerning illite samples collected from different locations, would be conducive to obtain a comprehensive understanding of adsorption. Furthermore, a unified thermodynamic model can be set up to describe the general behaviour of surface acid-base properties over a group of illitic minerals.

## **Materials and Methods**

### *Clays*

The solid samples were gathered from three sources: (1): an American illite sample from Montana (USA), (light green colour specimen), (2) an illite sample (glauconite) from Gafsa, in southern Tunisia, (dark green colour specimen) and (3) an illite-chlorite mixed-layer sample from El Hamma, in southern Tunisia too (red colour specimen) (hereafter abbreviated to It (Mo), It (Ga) and It (Ha), respectively). The clay fraction (particle size < 2 micrometers) was purified by classical methods [20], transformed into the sodium

form with 1M NaCl solution. After washing, sedimentation and dialysis, the fine clean sediment was freeze dried.

### Chemical analysis

The chemical analysis of purified samples is summarized in table2. It follows from this analysis that:

Table 2. Chemical composition of the samples

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Ignition loss
It (Mo)	50,24	24,38	5,58	2,13	1,21	9,39	0,05	7,53
It (Ga)	53,34	3,41	24,98	4,04	0,5	7,58	0,19	7
It (Ha)	53,42	15,82	9,44	3,49	2,08	7,04	0,89	8,05

Comparatively to American illite, the Tunisian glauconite, It (Ga), contains a higher content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a low ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. One can notice that our samples contain a high amount of K indicating that all samples are illitic clay minerals.

The peak surfaces of the d<sub>001</sub> reflections of illite and chlorite respectively were determined using 'PANalytical X'Pert High Score plus' software. The amount of chlorite in illite was estimated as 20%.

The average structural formulas of the purified It (Mo) and It (Ga) samples are:



The structural formula of It (Ha) has not been determined; the presence of chlorite makes the formula more complicated.

It follows from these formulas, that illite samples used in this study, presented two types of substitutions (octahedral and tetrahedral substitutions). The charge per unit cell is 1,61 for It (Ga) and 1,98 for It (Mo). As can be noticed, the It (Ga) sample contains essentially Fe in the octahedral sheet, but in the It (Mo) sample, Al (III) occupies the octahedral sheet. Moreover, the tetrahedral substitution rate is more important for It (Mo) than for It (Ga).

The cationic exchange capacities (CEC) and the specific surface areas (SSA) for the three purified samples are summarized in table 3. It appears that all CEC values are relatively lower than other clay minerals (smectite) confirming that these solid samples belong to illitic minerals. The S<sub>BET</sub> values of these samples are close.

Table3. CEC cationic exchange capacity and SSA specific surface area values of the three illitic samples

Specimen	CEC(meq/100g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
It (Mo)	27	45
It (Ga)	24	60
It (Ha)	34	51

### PZC determination by fast titration

Potentiometric titrations of the illite samples are conducted in a reactor pyrex cell, a microburette of very fine tip containing the titrant (HCl) and a HI 9321 Microprocessor pH meter (Hanna Instruments) combination electrode, calibrated with two commercial pH buffers at ambient temperature and aerated medium.

The acid base potentiometric titration curves at different salt concentrations were used to measure the proton adsorption or proton charge. The experimental method employed was similar to that used by Boisset [21], for "alumine, hematite and rutile" and Kriaa [22] for Kaolinite. 30 ml of background electrolyte (NaCl) solution of concentration (0.1, 0.01, 0.001) containing 0.05 g sample was equilibrated for 15 mn with continuous stirring in order to reach an equilibrium pH value. When a small amount of HCl was added to protonate a significant part of the surface sites, the pH stabilized quickly ( $\Delta\text{pH} < 0.03$  unity pH) and was red within 30 s. During the titration and after addition of HCl, the pH rapidly reached a constant value and

remained invariable with time. The titration was stopped when the pH was around 4 in order to avoid possible occurring chemical phenomena such as dissolution of illite clay mineral. All the experiments were repeated at least in duplicate to confirm the results. The blank titrations were also performed with similar solutions in the absence of the clay suspensions.

*Potentiometric titration curves using Gran plot method*

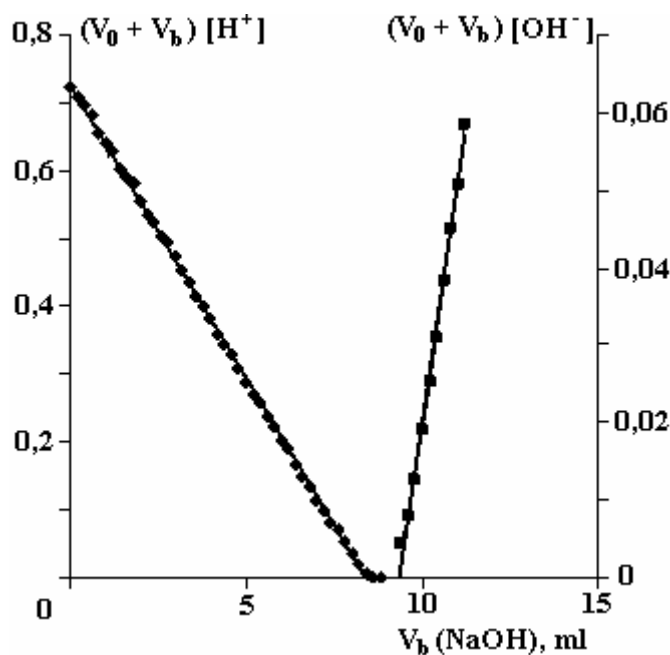
The experimental method was similar to that used by Du [11] for illite suspensions. For all the acid-base titrations, illite suspensions were firstly acidified by HCl  $10^{-2}$ M at pH approximately 2 and then titrated immediately with hydroxide solution ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) to an alkaline pH range. For each titration, a certain amount of 0.1 g illite stock suspension was added to a 15 ml water flask and stirred during 24 hours in order to attain equilibrium criteria. NaCl solution was used to stabilize the system at a given ionic strength. Distilled water was added to bring the total initial volume of the suspension to 50 ml. The temperature is being held constant at  $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Afterwards,  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaOH in 0,2 ml increments was used to titrate the suspension up to a pH approximately 11. The equilibrium criterion for each addition of the titrant was the stability of pH value measured.

Concerning the blank system for each sample, we have used the supernatant of the corresponding sample system as the titration blank. The procedure for obtaining the supernatant was as follows: an illite sample suspension with the same composition as the one used in the corresponding sample titration was prepared. The suspension was centrifugated at 3 000 rpm during 10 mn. The supernatant thus obtained was titrated according to the procedure described above. The controlling condition during the titration was the same as that for the sample titration.

The NaCl electrolyte concentration was adjusted to a 0.1, 0.01 and 0.001 mol/l. For all experiments potentiometric titration curves and before each titration, the aqueous suspensions and their corresponding supernatant blank systems were equilibrated for about 10mn in order to reach an equilibrium pH value.

*Data treatment*

For the titration of solid / water systems and their corresponding supernatant, we have choose the Gran titration method, as used by some researchers [11,12,23,24], to determine accurately the equivalence points of potentiometric titrations in aqueous solutions and the net number of protons reacted per surface site ( $Z_{\text{net}}$ ). Then, the point of zero charge is evaluated by determining the common intersection points of illite suspensions. For each studied system, Gran plot was made, from experimental data, for the hydroxide titration. The  $V_{e1}$  and  $V_{e2}$  values determined by linear regression in the corresponding Gran plot are shown in the Fig. 1.



a

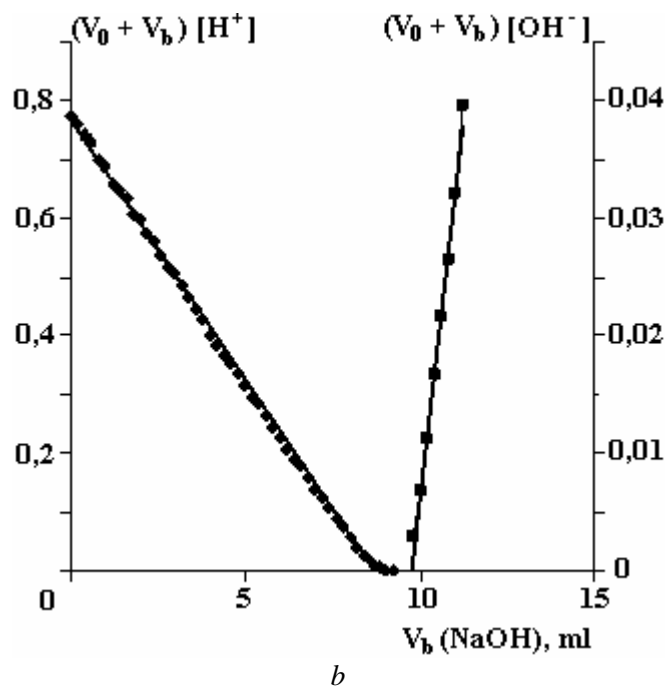


Fig.1. Gran plot of *It* (Mo) suspension in 0,1M NaCl solutions. a – blank system,  $Ve_1 = 8,416$ ,  $Ve_2 = 9,348$ ; b – aqueous suspension,  $Ve_1 = 8,687$ ,  $Ve_2 = 9,748$

#### Parameters of Gran method

Therefore, for each titration point, the concentration of the total protons added to the system was calculated by:

$$\text{TOT H} = - (V_b - Ve_1)C_b / (V_0 + V_b), \text{ mol / l} \quad (1)$$

Where:  $V_b$  is the volume of NaOH added in the hydroxide titration,  $V_0$  is the initial volume of the suspension and  $C_b$  is the concentration of NaOH.

The determination of the total surface site concentration ( $H_s$ ) was calculated from the two equivalence points in the Gran plot of the hydroxide titration (see figure 1,  $Ve_1$  and  $Ve_2$ ) after subtracting the hydroxide consumed by the blank solution, as shown in the equation below:

$$H_s = [Ve_2 - Ve_1]C_b]_{\text{sample}} - [(Ve_2 - Ve_1)C_b]_{\text{blank}} / V_0, \text{ mol/l} \quad (2)$$

The calculation of average number of protons reacted per surface site ( $Z$ ) was determined at each titration point by:

$$Z = [\text{TOT H} - 10^{-\text{pH}} + 10^{-(\text{pK}_w - \text{pH})}](V_0 + V_b) / H_s V_0. \quad (3)$$

TOT H and  $H_s$  were calculated by equations (1) and (2) respectively. For each illite system, the net number of surface reacted protons per surface site,  $Z_{\text{net}}$  (pH, I) was obtained from the difference between the  $Z$  values of the sample titration and the corresponding blank titration at the same pH:

$$Z_{\text{net}} (\text{pH}, I) = Z_{\text{sample}} - Z_{\text{blank}}$$

The surface site density ( $D_s$ ) was calculated at a given ionic strength, from  $H_s$  value, using equation:

$$D_s = (H_s \cdot N_A) / (S \cdot C_s \cdot 10^{18}) \text{ sites / nm}^2 \quad (4)$$

Where:  $N_A$  the Avogadro's number ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $S$  the  $N_2$  / BET surface area and  $C_s$  is the illite solid concentration (g/l).

### *Determination of surface acidic constants*

The two most common methods for determining surface equilibrium constants from titration data are by using objective curve fitting routines or by graphical extrapolation methods, on pure mineral oxides [15,25,26], on synthetic mixed oxides of iron and silicon [4], on kaolinite [7], by computing the proton adsorption according to surface complexation models (nonelectrostatic model and constant capacitance model), on glauconite [14] and on illite [11–13], by using non linear least-square optimisation program FITEQL. In this study, graphical methods were mainly selected. From the derived parameters of Gran plot data, the surface constants ionisation were computed using the method based on Hasselbach equation [24] on colloidal aqueous solution of soils. In order to confirm these pKas values, the surface complexation models (SCMs) were used to describe titration data and thus to calculate these equilibrium constants. The nonelectrostatic model (NEM), The constant capacitance model (CCM) and the triple layer model (TLM) were implemented without dissolution correction approach.

## **Analysis and Discussion**

### *Titration curves*

The proton adsorption or proton surface charge density  $\sigma_H$  (mol/m<sup>2</sup>), determined from potentiometric titration was calculated as the difference between total amounts of H<sup>+</sup> or (OH<sup>-</sup>) added to the dispersion and that required to bring a blank solution of the same NaCl concentration to the same pH [27]

$$\sigma_H \text{ (mol/m}^2\text{)} = \frac{V}{m} S \left\{ \left( [\text{H}^+]_b - [\text{H}^+]_s \right) - \left( \frac{K_w}{[\text{H}^+]_b} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]_s} \right) \right\}, \quad (1)$$

Where V is the volume of electrolyte solution equilibrated with illite sample (30 ml), [H<sup>+</sup>] is the solution proton concentration (mol/l), K<sub>w</sub> is the dissociation product of water (10<sup>-14</sup>) and the subscripts s and b refer to sample and blank solutions respectively. M is the mass of sample used (0,05g), S is the specific surface area (m<sup>2</sup>/g)

Sensitivity estimations: Based on the calibration titration and on the readings of the electrode potentials, the uncertainty in the measured pH is estimated to be ± 10%.

Furthermore, in our titration experiments, because of short equilibration time (15 mn), the release of Si and Al caused by illite dissolution (generally at pH 3-4) into the aqueous solution was not significant and assumed negligible during the titration experiments. This observation is supported by some authors cited by Duc [28] who found that two major processes occur simultaneously during titration: surface site dissociation / complexation and dissolution. At ambient temperature, dissolution is kinetically slower than acid-base surface site reactions.

For all the illite samples, equilibrium data were used to plot  $\sigma_H$  vs pH curves. We have verified that the data obtained with HCl superimposed well with those obtained with NaOH indicating good reversibility of the H<sup>+</sup> adsorption process, in agreement with some authors for montmorillonites [29, 30].

Our experimental titration curves demonstrate that the studied illite samples does not present a net crossing point in the proton adsorption curves (see for example fig. 2 for It (Mo)) comparatively to classical curves of pure simple oxides at different ionic strengths [25,31]. The absence of intersection point for montmorillonite was attributed to the combined effect of both variable charges and permanent negative charges [29].

In the absence of any specific adsorption, the PZNPC is equivalent to the pH of zero point of charge [27]. Their values for illites samples are situated at pH ~7.5-8.4; ~8.2- 8.7 and ~9.1-9.3 for It (Mo), It (Ha) and It (Ga) respectively. It reveals that the presence of chlorite has an effect on the shifting PZC value of It (Ha) toward higher pH value. In this case, no experimental studies dealing with H<sup>+</sup> adsorption of chlorite were found in the literature. Hendershot and lavkulich [32] found PZC value in the range ~7.5-8 for Na<sup>+</sup> illite in different NaCl solutions; I varying from 0.002M to 0.1M. Comparatively to others published experimental data for illite, these values are higher; this is probably due to the basic character of our illite samples (the stability pH of the equilibrium suspensions in distilled water is in the range 7.9-9.5)



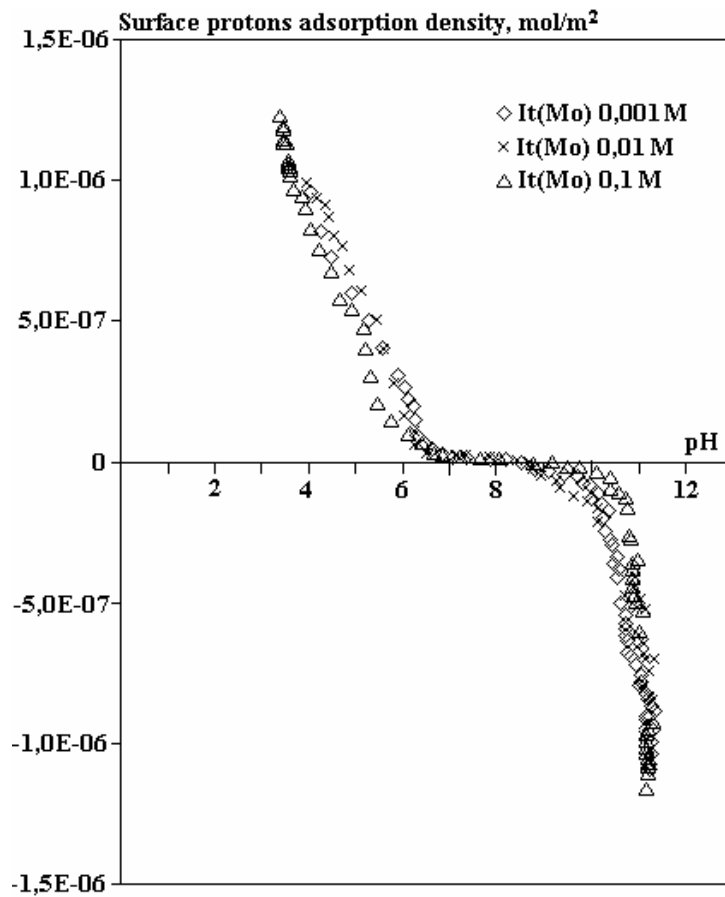
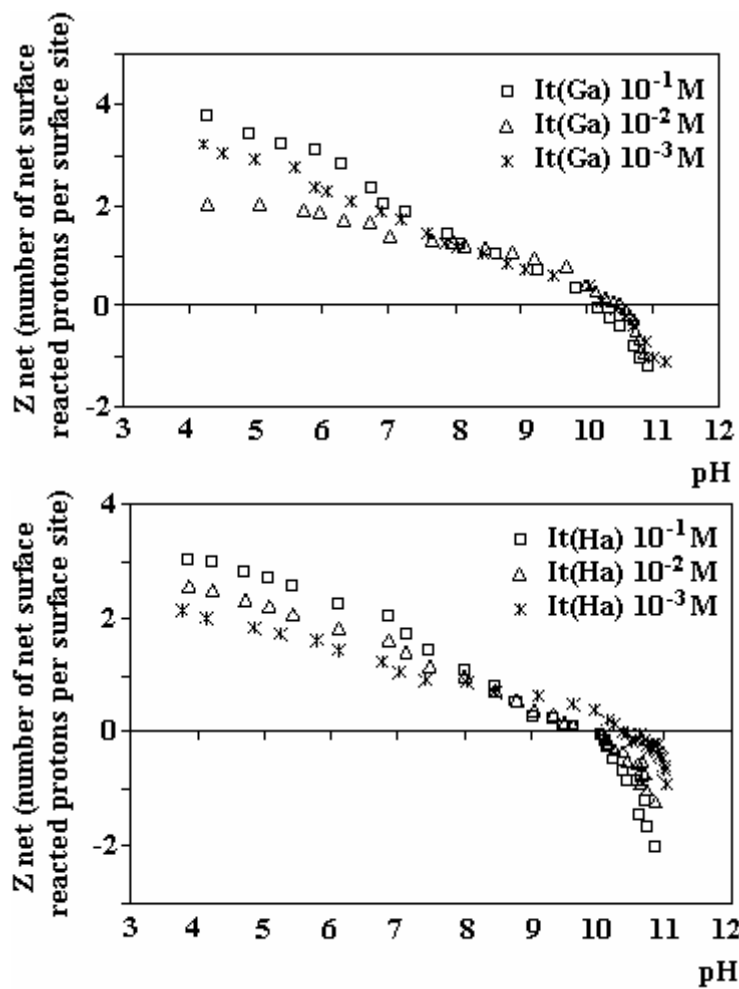


Fig. 2. Experimental acid-base of pure It (Mo) obtained at various ionic strengths, in aerated medium, at 25°C



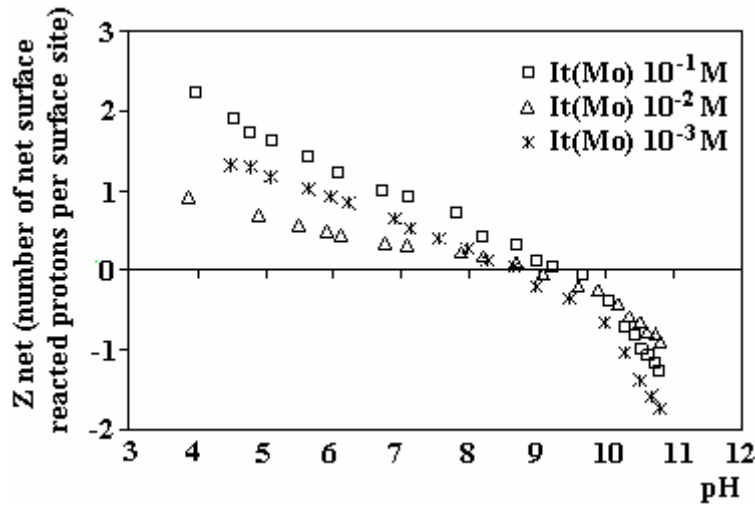


Fig. 3. pH-dependent net number of surface- reacted protons per surface site. (a) It(Ga), (b) It(Ha), (c) It(Mo)

On the other hand, our acid–base titration results, determined from Gran plot method (Znet vs pH), are presented in fig. 3, for It (Mo), It (Ga) and It (Ha) respectively. The curves do not show also a crossing point corresponding to pH PZC. They demonstrate clearly that pH PZCs for illitic samples are nearly similar to those determined by fast titration technique (table 4 ). One may deduce that there is a very good agreement between acid-base potentiometric curves and fast titration technique.

Table 4. Point of zero charge determined by Gran method and fast titration technique

Sample	PZC		pH in distilled water
	Gran Method	Fast titration technique	
It(Mo)	~ 8,2	~ 8,5	7,9
It(Ga)	~ 8,8	~ 9,2	9,5
It(Ha)	~ 8,3	~ 8,6	8,2

#### Simple model approach

From experimental data and the derived parameters of Gran plot, we suggest that the determination of the surface acidic constants can be determined, using the two sites two pKas model. One can notice that the one-site two pKas model can be chosen for the following reasons (see below).

In the two sites two pKas model, we assume the existence of two kinds of sites as shown in the following equations: The weak acidic sites which dissociates at pH between 4–8, having a concentrate of sites [Wa] and weak basic sites which dissociates at pH ~ 8.5 and having a concentration of sites [Wb] [24].



Where  $\equiv\text{SOH}$  is amphoteric surface hydroxyl group for the surface protonation model.

Moreover, when the interface clay mineral / water has many different acidic sites, the successive dissociation can be defined by their dissociation coefficients  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  corresponding to  $\text{pKa}_1$  and  $\text{pKa}_2$  respectively:

$$\alpha_1 = [\equiv\text{S}_I\text{OH}_2^+] / [\text{Wa}] \quad \text{and} \quad \alpha_2 = [\equiv\text{S}_{II}\text{O}^-] - [\text{Wa}] / [\text{Wb}] + [\text{Wa}].$$

Where  $[\text{Wa}] = (\text{V}_{\text{eq}} - \text{V}_{\text{e}_1}) \times \text{Cb} / (\text{V}_0 + \text{V}_{\text{e}_1})$  and  $[\text{Wb}] = (\text{V}_{\text{e}_2} - \text{V}_{\text{eq}}) \times \text{Cb} / (\text{V}_0 + \text{V}_{\text{e}_2})$ .

With  $\text{V}_{\text{eq}}$  is the equivalence point determined by the maximum of the differential curve  $\text{dpH} / \text{dV}$ . From (1),  $1 / \text{Ka}_1 = [\equiv\text{S}_I\text{OH}_2^+] / [\equiv\text{S}_I\text{OH}] \times [\text{H}^+]$  or  $\text{pH} = \text{pKa}_1 - \log [\equiv\text{S}_I\text{OH}_2^+] / [\equiv\text{S}_I\text{OH}]$ . If  $\alpha_1 = [\equiv\text{S}_I\text{OH}_2^+] / [\equiv\text{S}_I\text{OH}_2^+] + [\equiv\text{S}_I\text{OH}]$ , then  $\text{pH} = \text{pKa}_1 - \log \alpha_1 / 1 - \alpha_1$ : Hasselbach equation By extrapolating the linear regression curve  $\text{pH}$  vs.  $\log \alpha_1 / 1 - \alpha_1$  to zero, we can access to  $\text{pKa}_1$  value. For determining  $[\equiv\text{S}_I\text{OH}_2^+]$  concentration, we have used the charge balance equation and the Gran plot data:



With  $[Na^+] = C_b \times V_b / V_0 + V_b$  and  $[Cl^-] = C_b \times V_{e1} / V_0 + V_b$

$$[≡S_I OH_2^+] = [OH^-] - [H^+] + C_b (V_{e1} - V_b) / V_0 + V_b$$

$$[≡S_I OH_2^+] = TOT H + 10^{(pH - pK_w)} - 10^{-pH}$$

From (2);  $\alpha_2 = [≡S_{II} O^-] - [Wa] / [Wb] + [Wa]$ . Also, we have determined the  $[≡S_{II} O^-]$  concentration from charge balance equation:

$$[≡S_{II} O^-] + [OH^-] + [Cl^-] = [H^+] + [Na^+] + [≡S_I OH_2^+]$$

After  $pH > 8.5$ , we can neglect the concentration of  $[≡S_I OH_2^+]$

$$\text{Then, } [≡S_{II} O^-] = [H^+] - [OH^-] + C_b (V_b - V_{e1}) / V_0 + V_b$$

$$[≡S_{II} O^-] = 10^{-pH} - 10^{(pH - pK_w)} + C_b (V_b - V_{e1}) / V_0 + V_b$$

$$[≡S_{II} O^-] = -TOT H + 10^{-pH} - 10^{(pH - pK_w)}$$

For each illite sample and at a given ionic strength, the  $pK_{a1}$  and  $pK_{a2}$  values are determined by extrapolation  $pH$  vs.  $\log \alpha / (1 - \alpha)$  to zero (fig.4) and are reported in Table 5.

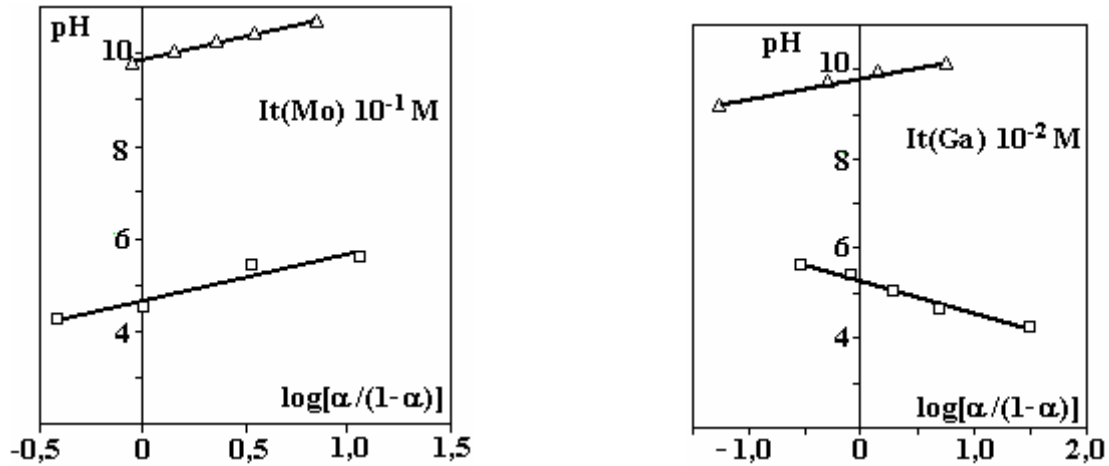


Fig.4. Plots of  $pH$  vs.  $\log \alpha / (1 - \alpha)$  for It (Mo) and It (Ga) at  $10^{-1}M$  and  $10^{-2}M$  NaCl solutions at ambient temperature

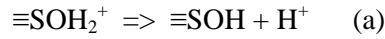
Table 5.  $pK_{a1}$  and  $pK_{a2}$  values determined from parameters of Gran plot method

Sample	It (Mo)			It (Ga)			It (Ha)		
	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
I (M)	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
$pK_{a1}$	4.72	4.87	4.5	4.78	5.27	4.56	5.15	5.52	5.44
$pK_{a2}$	9.78	9.95	10.17	10.29	9.82	10.03	10.42	10.34	10.24
Ds(sites/nm <sup>2</sup> )	0.864	0.98	2.46	0.984	1.39	1.22	0.242	1.39	1.22

The overall surface ionization constants for protonation (AlOH groups) and deprotonation (SiOH groups) reactions of our illite edge sites are in the range ( $4.5 < pK_{a1} < 5.52$  and  $9.78 < pK_{a2} < 10.42$ ). It may be interesting to compare these values with those reported in the literature for other complex clay minerals. For example, Lu and Smith [14] listed  $pK_{a1}^{int} = 4.77-5.115$  and  $pK_{a2}^{int} = 7.63-7.56$  for glauconite without dissolution correct; Du [12], by using two sites-two  $pK_a$  model for illite from China found  $pK_{a1}^{int} = 4.17-4.44$  and  $pK_{a2}^{int} = 6.35-7.74$ ; Avena and De Pauli [29] listed for illite  $pK_{a1}^{int} = -3.90$  and  $pK_{a2}^{int} = -7.60$ . Our  $pK_{a1}$  values are not significantly different from that reported in [10] but our  $pK_{a2}$  values seem to be much higher. The basic character of our complex clay minerals is likely the origin of the shifting of  $pK_{a2}$  values to

more basic region (see stability pH values in distilled water, table 4). This discrepancy might be due to the differences in the sources of the sample and /or in the experimental method, in agreement with [12].

On the other side, the one site two pKas model can also be used to describe our titration data since we assume that the illite surface is homogeneous and that two acidic reactions, one protonation and one deprotonation, analogous to that used in CCM model (see below), occur at the illite surface (as shown in equation a and b). It should be pointed out that [13], by using this surface protonation model on illite complex mineral listed two acid-base constants in the neutral and alkaline regions ( $pK_{a1}^{int}=7.5$  and  $pK_{a2}^{int}=11.7$ ).



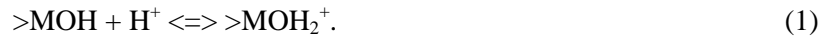
#### Implementation of surface complexation models (SCMs)

The surface complexation models (SCM) were used to describe and interpret the titration behaviour of illite samples.

#### NEM model

The simplest SCM is the nonelectrostatic model (NEM), whose formulation is similar to the classical adsorption isotherms. It assumes an ideal behaviour of the surface species. Thus the electrical double layer is ignored and the electrostatic terms in the mass law expressions of surface reactions are excluded [33]. We must emphasize that the NEM has been applied in some studies of surface speciation of kaolinite [7], montmorillonitic clays [34] and on glauconite [14], respectively. It assumes that adsorption is a reversible process that can be described by a simple mass action law, where the activity coefficients of the surface species remain constant during the experiments. Our approach to describe the behavior of illitic aqueous suspension is similar to that used by Huertas et al. [7] on kaolinitic sample. We have assumed that one protonation / deprotonation reaction occurs at the illite surface and then the surface site density was estimated by fitting the sections of the potentiometric titration curves using least-square non-linear regression analysis.

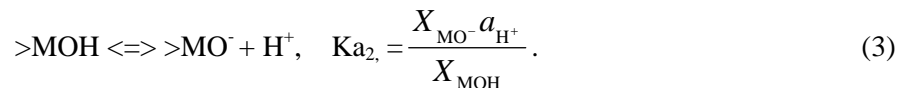
The protonation reaction of a surface site  $>\text{MOH}$  is represented by the following reaction:



And the equilibrium constant, considered as the first equilibrium constant of the acid.

$$>\text{MOH}_2^+, \text{ is: } K_{a1} = \frac{X_{\text{MOH}} a_{\text{H}^+}}{X_{\text{MOH}_2^+}} \quad (2)$$

Where  $X_i$  denotes the molar fraction of the surface species and  $a_{\text{H}^+}$  is the aqueous proton activity. In the case of deprotonation of the  $>\text{MOH}$  sites, the reaction is given by the following equation:



Where  $K_{a2app}$  is the second apparent equilibrium constant of  $>\text{MOH}_2^+$ .

The surface density of any complex,  $\theta_i$  is defined as the number of complexes per unit of surface area ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  or  $\text{sites}/\text{nm}^2$ ). If  $\theta_M$  is the total surface density of  $>M$  site, the surface density of any species can be obtained by:

$$\theta_i = \theta_M X_i \quad (\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ or } \text{sites}/\text{nm}^2) \quad (4)$$

Where,  $\theta_i$  is the surface density of any site. The mass balance for each kind of surface sites will be given by the sum of the positive, neutral and negative species.

$$\theta_M = \theta_{\text{MOH}_2^+} + \theta_{\text{MOH}} + \theta_{\text{MO}^-} = \theta_M (X_{\text{MOH}_2^+} + X_{\text{MOH}} + X_{\text{MO}^-}) \quad (5)$$

On the other hand, one may, as a first approximation assumes that the positive and negative complexes are the only charged species respectively below and above  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Equation (5) may be simplified as follows:

$$\theta_M \approx \theta_{\text{MOH}_2^+} + \theta_{\text{MOH}} = \theta_M (X_{\text{MOH}_2^+} + X_{\text{MOH}}), \text{ pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}, \quad (6)$$

$$\theta_M \approx \theta_{MOH} + \theta_{MO^-} = \theta_M (X_{MOH} + X_{MO^-}), \text{pH} > \text{pH}_{PZC}. \quad (7)$$

Rearranging the expression (2) and (3), the molar fractions of the charged sites can be obtained:

$$X_{MOH_2^+} = \frac{a_{H^+}}{(K_{a1} + a_{H^+})} \quad (8) \quad \text{and} \quad X_{MO^-} = \frac{K_{a2}}{(K_{a2} + a_{H^+})}. \quad (8)$$

We have analyzed distinctively each potentiometric titration curve at a given ionic strength in order to determine surface site density. Then, the apparent equilibrium constants ionization ( $K_{a1app}$  and  $K_{a2app}$ ) for each reaction described above, were calculated. From these curves, one can assume that going from acidic to basic conditions, i.e, from positive to negative surface charges; the clay mineral samples of our study undergo two successive reactions. The weak acidic sites ( $\theta_1$ ) release the adsorbed proton at approximately 4–8. At pH PZNPC, the sites ( $\theta_2$ ) start to deprotonate forming negative complexes up to pH ~ 8.5. The main results concerning surface site densities and calculated apparent equilibrium constants for the three-illitic clay minerals are given in Table 6.

*Table 6. Surface site densities,  $\theta$  ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) and calculated equilibrium constants for protonation and deprotonation surface reactions for It (Mo), It (Ga) and It (Ha), respectively. (Subscripts 1 corresponds to protonation and subscript 2 to deprotonation reaction, equilibrium constants are expressed as the surface dissociation constant of the acid  $>MOH_2^+$ , using pK scale.*

It(Mo)							
I(M)	$\theta_1$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	pKa <sub>1</sub>	$\theta_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	pKa <sub>2</sub>	$\theta$ total ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	PZC=1/2 (pKa <sub>1</sub> +pKa <sub>2</sub> )	PZC observed
It (Mo)							
0.1	0.89	6.73	0.64	10.32	1.53	8.5	8.5
0.01	0.93	6.82	0.75	9.99	1.67	8.4	
0.001	1.02	6.32	0.68	10.62	1.7	8.46	
It (Ga)							
0.1	6.6	6.43	5.7	10.01	12.3	8.22	9.3
0.01	4.3	5.88	7.08	9.98	11.35	7.93	
0.001	7.2	6.91	3.05	10.67	10.25	8.8	
It (Ha)							
0.1	2.34	6.20	3.46	9.66	5.8	7.93	8.6
0.01	2.81	6.24	2.65	9.71	5.46	7.97	
0.001	3.98	6.59	4.78	9.84	8.76	8.21	

#### *Constant capacitance model*

The constant capacitance model was also used by some authors on complex clay minerals like illite [12], kaolinite [7] and glauconite to model titration data and to compare NEM calculations with CCM simulations [14]. The model assumes that the EDL at the mineral / water interface behaves as a flat capacitor, whose capacitance C is the proportionality constant ( $\text{F}/\text{m}^2$ ) between the charge  $\sigma_H$  (Coulombs /  $\text{m}^2$ ) and the surface potential  $\psi$ (volt):

$$\sigma_H = C \psi$$

$$K_{a1}^{int} = K_{a1} e^{(-F \psi)/RT}$$

$$K_{a2}^{int} = K_{a2} e^{(-F \psi)/RT}$$

Where F is the Faraday constant (coulombs/ mol), R and T are the gas constant (cal /  $\text{K}^\circ$  mol) and temperature ( $\text{K}^\circ$ ) respectively.

The intrinsic constants for the surface groups were calculated by extrapolating the linear regression curve pKa vs.  $\sigma_H$  to zero surface charge (fig.5 ). The total site density was estimated by extrapolating the

sections of the titration curves to low or high pH values. The intrinsic equilibrium constants of illite samples were computed from potentiometric titration data by employing polynomial of the fourth degree equation (table 7).

Concerning determination of capacity values, no methods exist for independently measuring electrical double layer capacitance parameters for complex clay water systems. Some researchers have suggested that values for  $C$  can be obtained from titration data [1, 5]. Since no methods are currently available for measuring interfacial capacitance, we have also used extrapolation method to determinate capacity values.

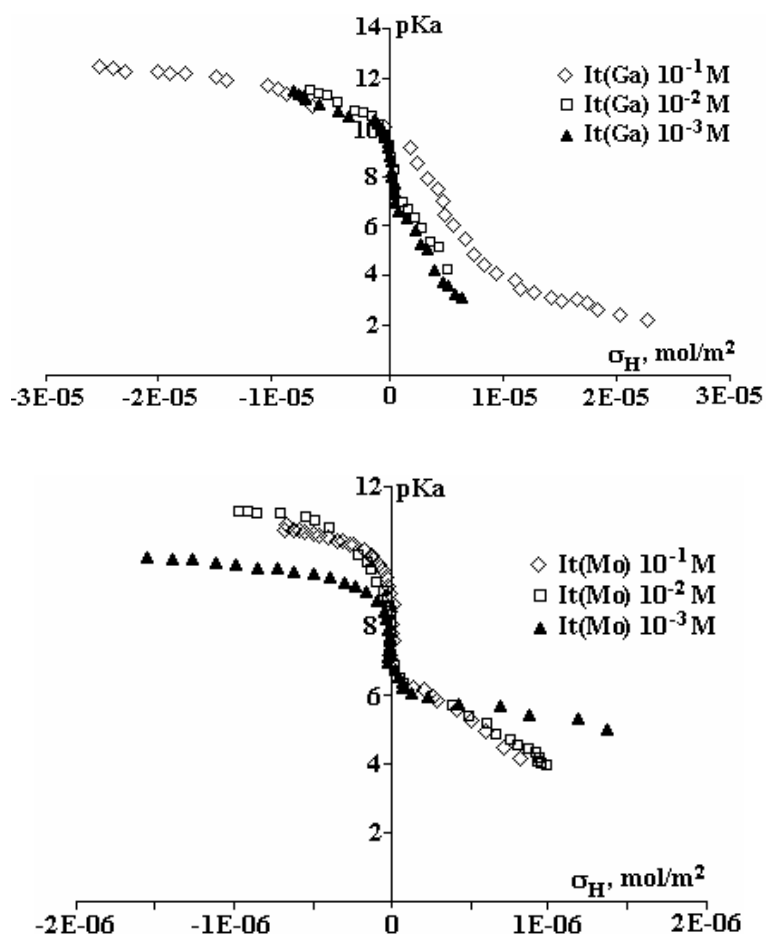


Fig.5. plots of  $pK_a$  vs.  $\sigma_H$  for It (Ga) and It (Ha), respectively, at different ionic strength and ambient temperature

Table 7. Surface site densities  $\theta$  ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) and intrinsic equilibrium constants for protonation and deprotonation surface reactions calculated according to the CCM, for It (Mo), It (Ga) and It (Ha), respectively. The capacitance ( $C$ ) is in  $\text{F}/\text{m}^2$

It (Mo)

I(M)	$\theta_1(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	$pK_{a1}^{\text{int}}$	$C(\text{F}/\text{m}^2)$	$\theta_2(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	$pK_{a2}^{\text{int}}$	$C(\text{F}/\text{m}^2)$	$\theta_{\text{total}}(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$
0,1	1.23	6,69	0,54	1.21	9.96	1,3	2.44
0,01	1.2	6.56	0.53	1.14	9.71	2.71	2.34
0,001	1.56	6	2.086	1.63	9.25	3.76	3.19

It (Ga)

I(M)	$\theta_1(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	$pK_{a1}^{\text{int}}$	$C(\text{F}/\text{m}^2)$	$\theta_2(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	$pK_{a2}^{\text{int}}$	$C(\text{F}/\text{m}^2)$	$\theta_{\text{total}}(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$
0,1	10.6	5.78	8.35	8.09	10.37	11.76	18.69
0,01	9.74	6.7	5.32	2.66	10.43	14.98	12.4
0,001	9.32	6.46	4.9	4.09	10.26	13.32	13.41

It( Ha)

I(M)	$\theta_1(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	$\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$	$C(\text{F}/\text{m}^2)$	$\theta_2(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	$\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$	$C(\text{F}/\text{m}^2)$	$\theta_{\text{total}}(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$
0,1	3.67	6.11	3.15	4.53	9.33	3.59	8.2
0,01	3.31	7.6	2.53	3.45	10.04	7.32	6.76
0,001	5.08	7.06	2.33	7.2	9.95	8.97	12.28

The  $\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$  intrinsic values are in the range 5.78-7.6 and  $\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$  are in the range 9.25-10.43, respectively. Comparatively to surface equilibrium constants determined by NEM, we conclude that the inclusion of electrostatic term, does not improve much the description of the adsorption reactions, in agreement with [7, 14, 17].

#### Triple Layer Model (TLM)

The intrinsic acidity constants  $\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$  and  $\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$  of the illite samples were also computed from the potentiometric titration data by employing polynomial of the fourth degree equation by using the triple layer model (TLM) described in the literature [1, 35] in the forms:

$$\text{pK}_{a1}^{\text{int}} = \text{pH} + \log [\alpha^+ / 1 - \alpha^+] + [F\psi_0 / 2.3RT]$$

$$\text{pK}_{a2}^{\text{int}} = \text{pH} - \log [\alpha^- / 1 - \alpha^-] + [F\psi_0 / 2.3RT],$$

where  $\alpha^+(\sigma_{\text{H}^+}/\text{Ds})$  and  $\alpha^-(\sigma_{\text{H}^-}/\text{Ds})$ ,  $\sigma_{\text{H}^+}$  and  $\sigma_{\text{H}^-}$  represent the surface charge densities ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) below and above the PZC of the sample, respectively, Ds is the total density of sites determined by extrapolation method, F is the Faraday constant ( $\text{Cmol}^{-1}$ ),  $\psi_0$  is the potential mean in the plane of the surface and T is the absolute temperature (K).

The plots of  $\text{pH} + \log [\alpha^+ / 1 - \alpha^+]$  versus  $\alpha^+$  and  $\text{pH} - \log [\alpha^- / 1 - \alpha^-]$  versus  $\alpha^-$  were extrapolated to  $\alpha^\pm = 0$  using MS EXCEL 5 (fig.6). The values of intrinsic acidity constants, thus obtained are listed in table 8, which are comparable to the values reported for other complex clay minerals [14].

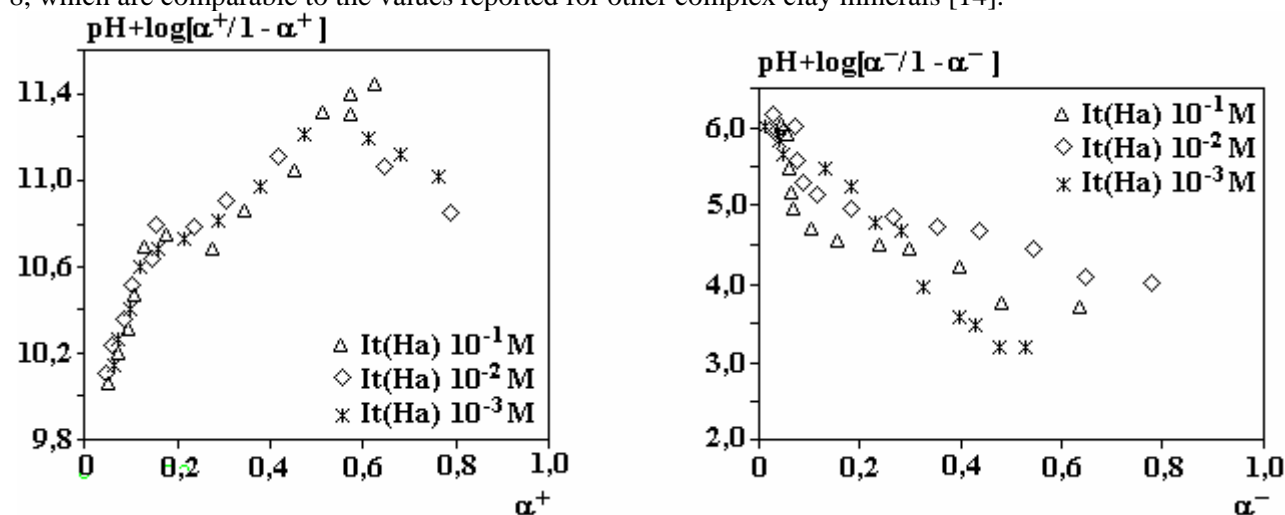


Fig.6. plots of  $\text{pH} + \log [\alpha^+ / 1 - \alpha^+]$  versus  $\alpha^+$  and  $\text{pH} - \log [\alpha^- / 1 - \alpha^-]$  versus  $\alpha^-$ , for It (Ha) in different NaCl solutions, at ambient temperature

Table 8. Surface ionization constants for the illite samples at different NaCl solutions

I	It (Mo)			It (Ga)			It (Ha)		
	$10^{-1}\text{M}$	$10^{-2}\text{M}$	$10^{-3}\text{M}$	$10^{-1}\text{M}$	$10^{-2}\text{M}$	$10^{-3}\text{M}$	$10^{-1}\text{M}$	$10^{-2}\text{M}$	$10^{-3}\text{M}$
$\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$	4.56	4.74	4.63	5.8	6	5.82	6.15	5.57	6.67
$\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$	10.31	10.59	10.46	10.82	10.84	10.80	10.68	10.64	10.01

The TLM model gives  $\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$  values in the range 4.56-6.67 whereas for  $\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$  in the range 10.01-10.84. In general, as is seen the NEM, CCM and the TLM models have given approximately the same surface ionization constants. Comparatively to pKas values determined from our model approach, we can observe that the SCMs described above give differences in pKas values, i.e, depending on the methodology chosen, small differences in values of model parameters, for a given SCM and titration data, are obtained. We think that the major reason for the differences in the observed surface constants ionization, is mainly due to the manner of which extrapolation method was made, involving in some cases to large pKas values. This remark is supported by Hayes et al. [1], who reported that the extrapolation procedures cannot be used conveniently to produce a unique set of surface constants since there are no objective methods to determine

which range of titration data should be used in the extrapolations. Furthermore, some authors reported that the accuracy of determination of surface ionisation constants using potentiometric titration data is rather poor because extrapolated smooth curves tend asymptotically to the vertical lines (curves  $\sigma H$  vs. pH) [5]. Thus, any inexactitude in tracing of the curves, can give large differences in surface ionization constant values. We think also that using proton binding affinity distribution method [36] in order to detect new acidic centers that have not been identified by regression method, should complete this study. Although difficulties of extrapolation technique exist, it remains one of the most practical methods that can access to pKas values.

### Conclusion

Our systematic study of the acid-base reactions at the illite water interface indicates that the surface charge of illite in inert electrolyte solutions involves two kind of sites: weak acidic sites at pH 4–8 groups and weak basic sites at pH ~ 8.5 of the crystal edges. The protonation (AlOH groups) and deprotonation (SiOH groups) at these sites occur at different pH ranges and thus each site is responsible for the surface charge under a given pH condition. The overall  $pH_{ZPC}$  (~8.5–9.2) determined by Gran method or fast titration technique, is the result of the balance between positive and negative charges irrespective of the nature of the sites. From parameters derived of Gran plot method, surface ionisation constants were determined according an algorithm of the two sites two pKas model. For illite samples, the  $pK_{a1}$  values are in the range 4.5–5.52 and  $pK_{a2}$  values are 9.78–10.42. SCMs (CCM, TLM) were implemented to our titration data in order to confirm these surface constants ionisation. It reveals that according the methodology chosen some differences in pKas values appear, due very likely to errors made in extrapolation procedure. However, the inconvenience of this regression method, we can take it into consideration as a solution in determining acid-base characteristics of complex illitic samples.

### REFERENCES

- [1]. *Hayes K.F., Redden G., Ela W. and Leckie J.O.* Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, 142.
- [2]. *Davis, J.A. and Leckie, J.O.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 67, No1, 15.
- [3]. *Sverjensky D.* Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69, 225.
- [4]. *Mustapha S., Dilara B., Nargis K., Naeem A., Shahida P.* Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002, 205 273–282.
- [5]. *Sprycha R.* Electrical double layer at alumina/Electrolyte interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, 127, 1.
- [6]. *Schindler, P.W., Stumm, W.* Aquatic surface chemistry; Stumm, W., Ed. Wiley: New York 1987.
- [7]. *Huertas. Javier F, Lei. Chou and Roland wollast.* mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998, 62, 417–434.
- [8]. *Stadler M. and Schindler P.W.* Modeling of  $H^+$  and  $Cu^{++}$  adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 1993, 41, 288–296.
- [9]. *Stadler M. and schindler P.W.* The effect of dissolved ligands on the sorption of Cu(II) by Ca-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 1994, 42, 148–160.
- [10]. *Nagy N.M., Konya J.* Acid-base properties of bentonite rocks with different origins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295 173–180.
- [11]. *Du Q., Sun Z., W. Forsling and H. Tang.* Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997a, 187, 232–242.
- [12]. *Du Q., Sun Z., Willis Forsling, And Hongxiao Tang.* Acid-base properties of aqueous illite surface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997b, 187, 221–231.
- [13]. *Liu W., Sun Z., Forsling W., Du Q. and Tang H.,* A comparative study of surface acide-base characteristics of natural illites from different origins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 219, 48–61.
- [14]. *Lu W. and Smith E.H.,* Modeling potentiometric behaviour of glauconite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996, 60, 3363–3373.
- [15]. *Motta MM, Miranda CF.* Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite: constant capacitance modelling. *Soil Sci Soc Am J.* 1989, 53, 380–385.
- [16]. *Wieland E. and Stumm W.,* Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992, 56, 3339–3355.



- [17]. *Majone M., Papini M. P., and Rolle E.*, Modeling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic term. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 183, 412–425.
- [18]. *Katari K., Tauxe L.* Effect of pH and salinity on the intensity of magnetisation in redeposited sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 181 489–496.
- [19]. *Keren and Sparks D.L.* The role of edge surfaces in flocculation of 2:1 clay minerals *R. Soil.Sci.Soc.Am.J.*, 1995, 59 pp. 430–435.
- [20]. Van Olphen an Introduction to clay Colloid Chemistry, 1963, interscience publishers, New York.
- [21]. *Sylvie Boissay.* Comparaison des méthodes de détermination des points de charge nulle. Thesis. Département Minéralurgie du Bureau de Recherche Géologique et Minières à Orléans, France 1984.
- [22]. *Kriaa, A., Hamdi, N. and Srasra, E.* Determination of point of zero charge of Tunisian kaolinite by potentiometric titration and mass titration. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2008, Vol.55, No 1, 35–62.
- [23]. *Chorover, J. Sposito G.* Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59, 875–884.
- [24]. *Latitia Citeau,* " Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sol contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivés vis à vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)" Thesis 18 may 2004, Institut National d' Agronomie Paris-Grignon.
- [25]. *James, R.O. and Parks, G.A.* in "surface and colloids science" (E. Matijevic, Ed.), 1982, Vol 12, pp.119. Plenum Press, New York.
- [26]. *James R.O. Davis J.A. and Leckie J.O.*, Computer simulation of the conductometric and potentiometric titrations of the surface groups on ionizable latexes, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 65. 331.
- [27]. *Schroth B.L. and Sposito G.* Surface charge properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 1997, 45, 85.
- [28]. *Myriam Duc, Fabien Gaboriaud, Fabien Thomas.* Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement 2: Evidence from continuous potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, 289, 148–156.
- [29]. *Avena M.J., de Pauli C.P.* Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 1998, 202, pp.195.
- [30]. *Tombacz E. and Szekeres M.* Colloidal behaviour of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 2004, 27, 75–94.
- [31]. *Tombacz E., Szekeres M. and Klumpp E.* Interfacial acid-base reactions of aluminum oxides dispersed in aqueous electrolyte solutions.2 Calorimetric study on ionization of surface sites. *Langmuir*, 2001,17, 1420–1425.
- [32]. *Hendershot, W.H., and Lavkulich, L.M.* Effect of sesquioxide coatings on surface charge of standard mineral and soil samples. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47, 1252.
- [33]. *Davis J.A. and Kent D.B.* Surface complexation modelling in aqueous geochemistry. In *Mineral–water interface geochemistry* (ed.M.F. Hochella Jr. and A.F. White). Mineral .Soc. America (1990) pp.177–260.
- [34]. *Kriaa, A., Hamdi, N. and Srasra* Acid base characteristics of montmorillonite and montmorillonitic clays. *Russian journal of electrochemistry*, 2007, Vol. 43, No. 2, pp. 167–177.
- [35]. *Davis J.A., James R.O. and Leckie J.O.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes *J. Colloid Interface Sci.* 1977, 63. 480
- [36]. *Janek M. and Lagaly G.* Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions. *Applied Clay Science*, 2001, 19, 121–130.

Received 19.11.07

### Summary

Potentiometric titration behaviour of complex illitic clay minerals, provided from different origins (two Tunisian illite samples and an American illite sample), were investigated and interpreted according to surface complexation theory. In the present investigation, the focus was on the surface charge characteristics. Proton surface charge can be calculated by subtracting supernatant titration curves from those of illite suspension at ambient temperature and aerated medium. The points of zero charge (PZC), determined by Gran plot method and fast titration technique, were in the range ~8.5-9.2. Our potentiometric titration curves were modelled using derived parameters of Gran method. The surface ionization constants were determined by implementing the theory of surface complexation models (SCMs): the NEM, the constant capacitance model (CCM) and the triple layer model (TLM). The pK<sub>a</sub>s values determined from derived parameters of Gran plot data were in the range (pK<sub>a1</sub>= 4.5-5.52 and pK<sub>a2</sub>=9.78-10.4) and are compared to those obtained by SCMs.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ НА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$

*\*Бакинский государственный университет,*

*ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан, [mamed-r43@rambler.ru](mailto:mamed-r43@rambler.ru)*

*\*\*Институт физики НАН Азербайджана,*

*пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан*

Полимеры и композиты на их основе, используемые в космических аппаратах, в атомных реакторах в качестве электроизоляционных материалов, в датчиках, преобразователях энергии как электроактивные элементы, подвергаются различным видам воздействия. Известно, что полимеры и композиции на их основе обладают электретными свойствами с объемно-зарядовой поляризацией после приложения внешнего постоянного электрического поля при относительно высокой температуре. Ранее нами установлено, что электротермополяризация меняет зарядовое состояние полимеров и композитов, а это приводит к изменению их прочностных свойств [1–3]. Также известно, что полимерные композиции обладают электретными свойствами после электротермополяризации. При эксплуатации устройства элементы из полимерных композиций, обладающих электретными свойствами, подвергаются длительному внешнему воздействию. Использованные композиции при этом могут влиять на их структуры и электретные свойства.

Известно, что электрические заряды в процессе электротермополяризации накапливаются на границе раздела фаз и в неоднородностях. Накопление заряда на границе раздела фаз меняет межфазные взаимодействия, а это может привести к изменению диэлектрических и прочностных свойств композиции. Релаксация накопленного заряда в композитах может происходить за счет внешних и внутренних факторов. Она может протекать самопроизвольно и бесконтрольно при эксплуатации и хранении изделий.

Отсутствие единого мнения о влиянии заряда, накопленного в процессе поляризации, на свойства (диэлектрические, прочностные и др.) и структуры вызывает повышенный интерес к изучению влияния на эти свойства процесса поляризации, которые в свою очередь создают электретное состояние композиции.

В данной работе излагаются результаты исследования влияния электротермополяризации на структуры и свойства (электретные, прочностные) композиции на основе полиэтилена и низкомолекулярного красителя  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Концентрация  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  варьировалась от 0 до 2% (об.). Введение добавок создает в полиэтилене новые ловушки для электрического заряда, а это может способствовать увеличению поверхностной плотности заряда и времени жизни.

Композиция полиэтилен (ПЭ) +  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  получена из раствора ПЭ путем смешивания раствора ПЭ и  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  с последующим удалением растворителя. Получение композита осуществляется методом горячего прессования при температуре плавления полимера и давлении 15 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры.

Образцы были поляризованы методом электротермополяризации [1].

Полимерные композиции подвергли электротермополяризации при температурном интервале  $T_{\text{п}} = 353\text{--}373\text{K}$  и интенсивности электрического поля  $E = (3\text{--}10) \cdot 10^6$  В/м в течение 1 ч с последующим охлаждением под действием электрического поля до комнатной температуры.

Поверхностная плотность электретных зарядов  $Q_{\text{эл}}$  в зависимости от времени хранения изучена индукционным методом [4].

Прочностные характеристики композиции определялись при температуре 293K согласно [5].

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с помощью автоматического моста Е8-4 на частоте 1 кГц. ИК-спектроскопией оценивалось развитие окислительно-деструктивных процессов в полимерах при введении  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Исследование проводилось на инфракрасном спектрофотометре Specord M-8 в области частот  $700\text{--}1700$   $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения  $t_{\text{хр}}$  композиций ПЭ +  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  при различных содержаниях красителя  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  в ПЭ. Из рисунка видно, что с увеличением содержания  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  в ПЭ поверхностная плотность электретных зарядов и время хранения, измеренные индукционным методом, достигают максимального значения при увеличении объемного содержания  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ .

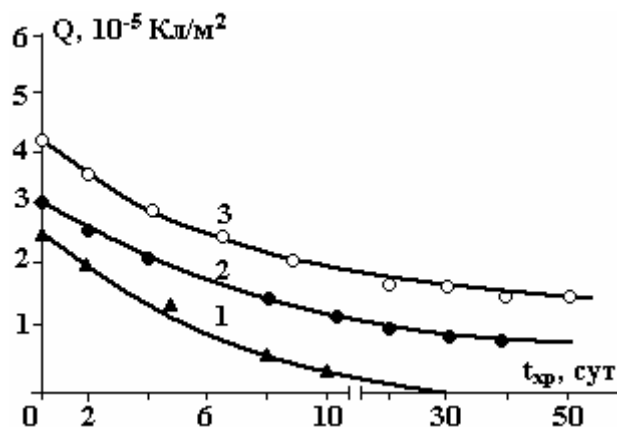


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения композиции ПЭ+ $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . 1 – ПЭ; 2 – ПЭ+0,5% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ ; 3 – ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$

Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения полимерных композиций ПЭ + 1%  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , подвергнутых электротермополяризации при различных  $E_{\text{п}}$  и  $T_{\text{п}} = 353\text{K}$ , приведена на рис. 2. Показано, что поверхностная плотность электретных зарядов и время хранения зависят от условий поляризации, то есть  $Q$  от  $t_{\text{хр}}$  получают свои максимальные значения при  $E_{\text{п}} = 8 \cdot 10^6$  В/м. Из рисунка видно, что с увеличением напряженности поля поляризации до  $E_{\text{п}} = 7 \cdot 10^6$  В/м улучшаются поляризационные процессы в композиции, а после  $E_{\text{п}} > 8 \cdot 10^6$  В/м, по-видимому, увеличиваются концентрации объемных зарядов, которые приводят к ухудшению электретных свойств.

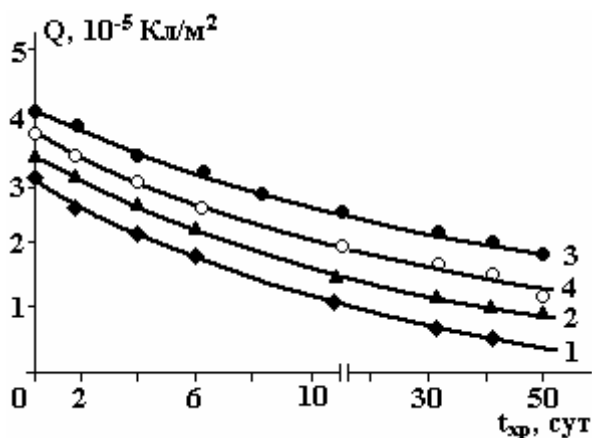


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , электротермополяризации при различных  $E_{\text{п}}$  при температуре  $T_{\text{п}}=353\text{K}$ .  $E_{\text{п}}, 10^6$  В/м: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10

На рис. 3 приведена зависимость электрической  $E_{\text{пр}}$  и механической  $\sigma$  прочности композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_{\text{п}} = 353$  К, от напряженности поля поляризации. Из рисунка видно, что с увеличением напряженности электрического поля поляризации  $E_{\text{п}}$  электрическая и механическая прочности исследуемых образцов увеличиваются, достигают максимума при  $E_{\text{п}} = 7 \cdot 10^6$  В/м, а затем происходит уменьшение значений  $\sigma$  и  $E_{\text{пр}}$ . По нашему мнению, изменение прочностных свойств указанных композиций с ростом  $E_{\text{п}}$  электротермополяризации до  $E_{\text{п}} = 7 \cdot 10^6$  В/м связано с упорядочением структуры межфазной прочности под действием поляризационных зарядов, накопленных в процессе поляризации. Дальнейшее уменьшение  $E_{\text{п}}$  и  $\sigma$  от  $E_{\text{п}}$ , по нашему мнению, свя-

зано с рассеиванием зарядов в объеме композиции, которое приводит к увеличению электропроводности. При увеличении электропроводности уменьшается электрическая прочность композиции.

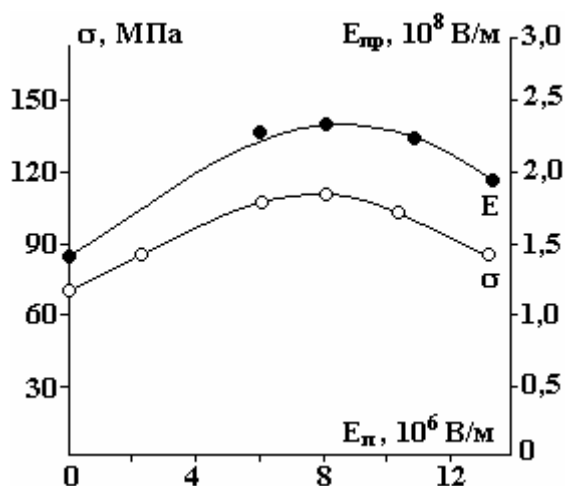


Рис. 3. Зависимость электрической и механической прочности композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_n=353\text{К}$ , от напряженности поля поляризации

На рис. 4 приведены зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и логарифма удельного сопротивления  $\lg \rho_v$  композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  от напряженности электрического поля, под действием которого осуществлялась поляризация. Из рис.3 и 4 видно, что наблюдается корреляция между закономерностями прочностных свойств с  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\lg \rho_v$ . Такой характер зависимости  $E_{\text{пр}}$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\lg \rho_v$  от напряженности электротермополяризации объясняется изменением надмолекулярной структуры полимерной матрицы и толщины межфазного слоя компонентов композиции.

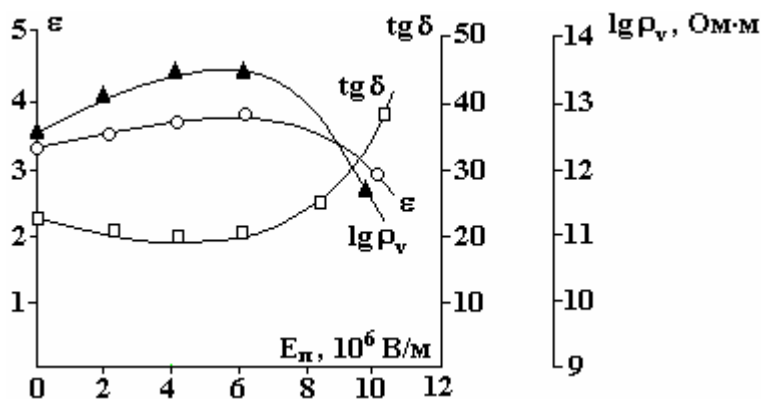


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрической потери и логарифма удельного сопротивления композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_n=353\text{К}$ , от напряженности поля поляризации

На рис. 5 представлены ИК-спектры образцов композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , неполяризованного и поляризованного при  $E_{\pi} = 7 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ ,  $T_n = 353\text{К}$  в течение 1 час. ИК-спектры показывают, что происходит изменение в спектре поглощения, особенно в области длины волн  $850, 720 \text{ см}^{-1}$ . Установлено, что наблюдается увеличение полос в зависимости от напряженности поля поляризации при  $720$  и  $731 \text{ см}^{-1}$ , то есть происходит активация колебания  $\gamma_2(\text{CH}_2)$ , особенно при  $720 \text{ см}^{-1}$ .

В работе [6] для определения степени кристалличности использовали дублет полос в области  $720\text{--}731 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение при  $720 \text{ см}^{-1}$  относится как к аморфной, так и к кристаллической области. Отношение величин интегрального поглощения обоих компонентов дублета характеризует степень кристалличности полимера.

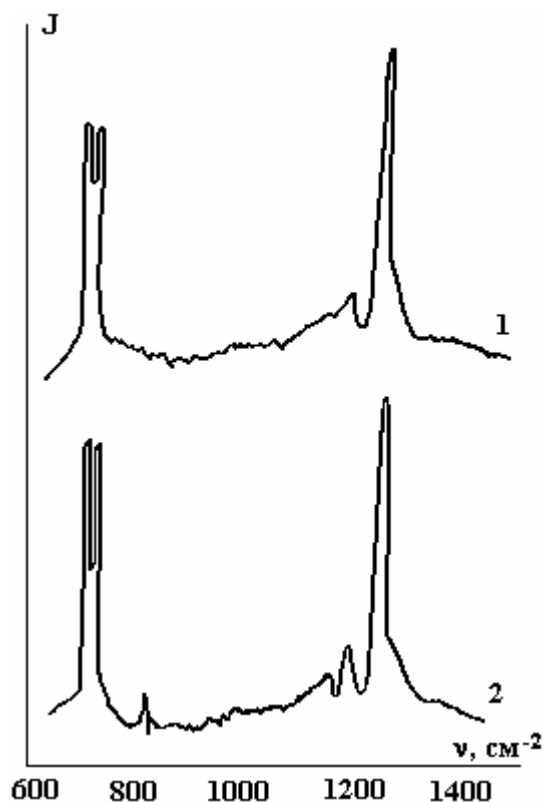


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – ПЭ, 2 – композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$

На рис. 6 представлены зависимости степени кристалличности от напряженности поля и поляризации для ПЭ и ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Из рисунка видно, что степень кристалличности в зависимости от напряженности поля увеличивается до  $5 \cdot 10^6$  В/м, а затем наблюдается уменьшение. Для композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  степень кристалличности в зависимости от напряженности поля поляризации увеличивается до  $7 \cdot 10^6$  В/м, а затем наблюдается насыщение. Различие влияния напряженности поля поляризации на ИК-спектры и степени кристалличности для чистого ПЭ и ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  показывает, что низкомолекулярная добавка  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  приводит к изменению структуры полимерной матрицы, которая изменяет электретные свойства композиции на основе ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ .

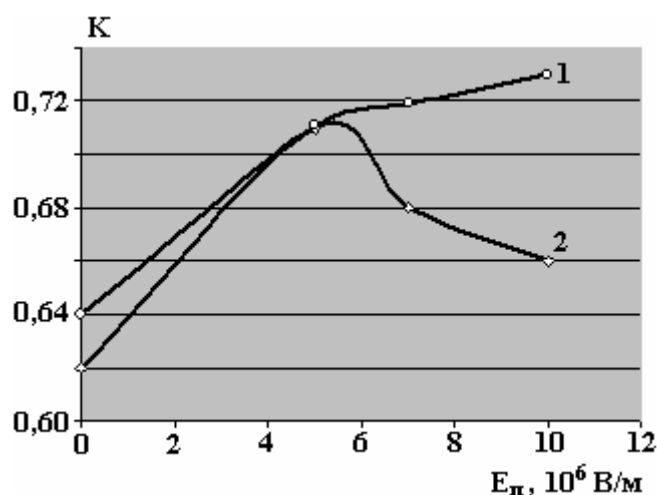


Рис. 6. Зависимости степени кристалличности композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_n=353\text{K}$ , от напряженности поля и поляризации для: 1 – ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ ; 2 – ПЭ

Таким образом, из вышеуказанных экспериментальных результатов следует, что добавка  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  изменяет структуры полиэтилена, в результате чего изменяются электретные свойства и

наблюдается корреляция прочностных свойств с изменениями степени кристалличности полиэтилена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев З.Э. Влияние электротермополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер-пьезоэлектрик // Новые технологии. 21-й век. 2001. № 6. С. 26–29.
2. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Бедирханова С.Ш., Мустафаев З.Э. Влияние зарядового состояния на прочностные свойства композиции на основе полипропилена и полиэтилена // Пластические массы. 2004. № 2. С. 22–24.
3. Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезо-керамик // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 57–61.
4. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М., 1984.
5. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.
6. Деханы И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.

*Поступила 24.12.07*

#### Summary

The influence electrothermopolarization on structure and properties (electret, strength) of a composition on the basis of polythene and low-molecular dye  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Was investigated it is experimentally established, that additive  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  changes structure of polythene, as a result electret properties of a composition changes. Correlation strength properties with changes of degree crystallinity of polythene is observed.

---

## АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭНЕРГИЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П.Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, [Vlanin@bsuir.unibel.by](mailto:Vlanin@bsuir.unibel.by)*

Кинетика процессов, протекающих при формировании паяных соединений – поглощение энергии, диффузия, физическое и химическое взаимодействие компонентов и т.д., усложняется при совместном воздействии энергии ультразвуковых (УЗ) и электрических полей. Активация энергией УЗ поля – один из эффективных процессов, поскольку механические упругие колебания частотой 18–70 кГц и интенсивностью 0,1–1,0 МВт/м<sup>2</sup> интенсифицируют большинство физико-химических процессов: смачивание, растекание, капиллярное течение припоя, диффузию припоя в паяемые материалы [1]. Воздействие энергии электрического поля увеличивает тепловую энергию системы, что позволяет ускорить достижение температуры пайки, увеличить растекание припоя и повысить тем самым качество соединений [2].

Однако физическая сущность совместного влияния энергии УЗ и электрического полей на процессы смачивания и диффузии выявлена еще недостаточно. Согласно гипотезе Я. И. Френкеля поверхностная энергия расплавов рассматривается как электростатическая энергия двойного электрического слоя, возникающего на поверхности металла. Поскольку электроны атомов наружного слоя металла обладают энергией, отличной от энергии электронов глубинных атомов, на границе расплав – твердое тело образуется своеобразный конденсатор, определяющий величину поверхностной энергии границы раздела и ее поверхностное натяжение. С этой точки зрения поверхностное натяжение расплавленного металла можно оценить как электрическую энергию конденсатора, отнесенную к единице площади. Для металла с валентностью  $z$  электрическое поле между обкладками, находящимися на расстоянии  $l$ , составляет  $E=4\pi ze/R^2$ , где  $e$  – заряд электрона. Умножая  $E$  на толщину конденсатора, равную  $R$ , получим разность потенциалов:

$$U=4\pi ze/R, \quad (1)$$

где  $R$  – расстояние между положительными ионами.

Полагая  $R$  равным  $(1-2) \cdot 10^{-10}$  м,  $z = 2$ ,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, получаем, что разность потенциалов составит 360–720 В. При активации жидких сред энергией УЗ поля возникает электрокинетический эффект, заключающийся в том, что в результате действия УЗ волны двойной электрический слой сдвигается и на межфазной границе появляется разность потенциалов. Роль энергии УЗ поля сводится к разрядке конденсатора на поверхности раздела, вследствие чего снижается поверхностное натяжение и улучшается смачивание. Энергия плоского конденсатора составляет:

$$W = \epsilon_0 \epsilon U^2 S / 2d, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл/(В·м)),  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $U$  – разность потенциалов,  $S$  – площадь смачиваемой поверхности,  $d$  – толщина оксидной пленки.

Тогда поверхностное натяжение электростатических сил, как энергия отнесенной к площади для  $\epsilon \leq 6-7$ , составит примерно  $(1,5-3,0) \cdot 10^{-3}$  Н/м, что значительно меньше поверхностного натяжения припоя (0,5 Н/м). Для эффективного смачивания необходима более высокая разность потенциалов, однако вследствие повреждения тонкой оксидной пленки в УЗ поле обеспечить это невозможно.

Другие гипотезы теоретически и экспериментально доказывают, что в УЗ поле тангенциальная составляющая колебательного движения  $\sigma_r$ , пропорциональная мощности ультразвука, соизмерима с величиной поверхностного натяжения  $\sigma_0$  в невозмущенной среде. Поверхностное натяжение в этом случае может быть представлено в виде  $\sigma = \sigma_0 - \sigma_r$ . Поэтому физические свойства границы раздела фаз изменяются в сторону уменьшения энергии поверхностного натяжения, снижения краевого угла смачивания и улучшения растекания припоя [2]. Поэтому металлы, имеющие меньшую величину  $\sigma_0$ , должны лучше смачиваться ультразвуком при этой же величине вводимой мощности.

Растекание припоя по поверхности паяемого материала зависит от соотношения сил адгезии припоя к поверхности материала и сил когезии, определяющих прочность связи между частицами припоя. Чем больше будет разность между работой сил адгезии к паяемому материалу и работой сил когезии частиц припоя, определенной из выражения

$$A_{\text{адг}} - A_{\text{ког}} = \sigma_{1,2} (\cos\Theta - 1), \quad (3)$$

тем лучше растекание припоя по паяемой поверхности. Растекание припоя прекращается при достижении равновесия поверхностных натяжений взаимодействующих сред:  $\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} \cos\Theta + \sigma_{2,3}$ , где  $\sigma_{1,2}$ ,  $\sigma_{1,3}$ ,  $\sigma_{2,3}$  – поверхностные натяжения на границах припой–газ, газ–твердое тело, припой–твердое тело соответственно;  $\Theta$  – угол смачивания. Таким образом, для растекания припоя необходимо, чтобы  $\sigma_{1,3} > \sigma_{1,2} \cos\Theta + \sigma_{2,3}$ , что может быть достигнуто путем уменьшения поверхностных натяжений  $\sigma_{1,3}$ ,  $\sigma_{2,3}$ .

В обычном состоянии для расплавленного припоя, находящегося на поверхности паяемого материала, работа сил когезии значительно превышает работу сил адгезии. Расплавленный припой в результате действия сил поверхностного натяжения и сил тяжести принимает форму «сидячей» капли, смачивание поверхности отсутствует. Если в системе припой–паяемый металл введение флюса позволяет обеспечить смачивание поверхности металла за счет удаления окисных пленок с нее, то для труднопаяемых металлов, таких как алюминиевые и титановые сплавы, применение флюсов неэффективно ввиду прочной оксидной пленки на поверхности.

Введение УЗ колебаний в расплав интенсифицирует процесс смачивания неметаллического материала. Происходящие при этом изменения в значениях коэффициентов поверхностного натяжения в меньшей степени отразятся на значениях  $\sigma_{1,3}$  и  $\sigma_{1,2}$ , потому что твердое тело и газовая среда при данных мощностях вводимого ультразвука менее всего подвержены возмущениям. Наибольшие изменения, очевидно, произойдут на границе расплавленный припой–паяемый материал, что отразится на величине коэффициента  $\sigma_{2,3}$ .

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показывает, что сила смачивания расплавом поверхности алюминиевого сплава на единицу длины периметра смачивания для припоев Sn–Zn и Sn–Pb–Zn–In вырастает примерно в 5 раз при величине кавитационного давления в припое 1,5–2,0 кПа, что более чем в 6 раз превышает значение поверхностного натяжения этих припоев при аналогичных температурах (0,5 Н/м). Энергия взаимодействия припоев со стеклокерамикой при угле смачивания 25°, рассчитанная по уравнению Юнга–Дюпре  $W = \sigma_{1,2}(1 + \cos\Theta)$ , составляет 0,95 Н/м, что почти на три порядка превышает энергию дисперсионного взаимодействия при смачивании жидкостями с низким поверхностным натяжением.

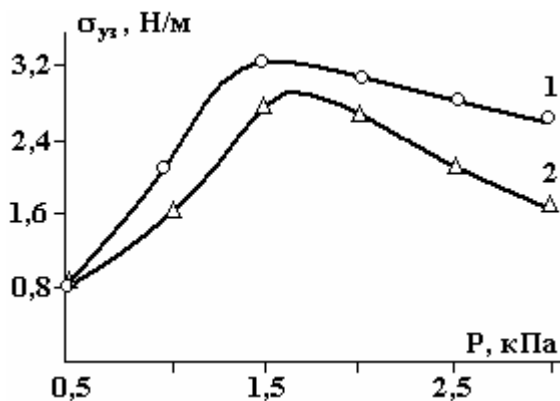


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения на границе расплав–материал от кавитационного давления в расплаве: 1 – Sn–Pb–Zn–In, 2 – Sn–Zn



Наличие химического взаимодействия при смачивании материалов припоями в УЗ поле подтверждается зависимостью степени смачивания от температуры процесса. При исследовании процесса смачивания сплава АМГ–6 легкоплавкими припоями с температурами плавления ниже 100°C на основе сплава Вуда с добавками металлов Li, Zn, Ga, Ge, In, Pb, Bi, Cd установлено, что температурный порог смачивания находится в пределах 240–280°C. При увеличении мощности ультразвука порог снижается до температуры плавления припоя [1].

Массоперенос в жидкости при УЗ активации происходит как за счет конвективного движения в виде макро- и микропотоков, так и диффузии [3]. Воздействие энергии УЗ полем на расплав увеличивает коэффициент диффузии и активизирует процесс зародышеобразования:

$$D' = D_0 \cdot e^{-\frac{E-\Delta E}{RT}}, \quad (4)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации диффузии,  $\Delta E$  – изменение энергии активации диффузии в УЗ поле,  $R$  – газовая постоянная.

Массоперенос определяется уравнением конвективной диффузии, которое в однородном случае имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( D' \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Обычно концентрационной зависимостью коэффициента диффузии в жидком растворе можно пренебречь, и тогда уравнение можно записать:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D' \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6)$$

где  $U$  – составляющая скорости конвективного движения по оси  $x$ .

В УЗ поле на диффундирующие частицы действует сила  $F$ , и под ее влиянием частицы вещества будут двигаться со средней скоростью:

$$U = \nu \cdot F, \quad (7)$$

где  $\nu$  – подвижность частиц.

При активации в УЗ поле к потоку диффузии добавится поток частиц, движущихся под действием силы УЗ колебаний  $F$ , и тогда полный поток равен:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + U C_1 \cos \beta, \quad (8)$$

где  $C_1$  – концентрация подвижных частиц,  $\beta$  – угол между векторами силы УЗ поля и диффузионного потока.

Сила УЗ поля, воздействующая на поток частиц, зависит от частоты  $\omega$  и амплитуды колебаний  $A$ :

$$F = \rho c \cdot \omega A \cdot S. \quad (9)$$

Подставляя выражения (7) и (9) в (8), получаем

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + \nu \cdot \rho c \cdot \omega A \cdot S C_1 \cos \beta. \quad (10)$$

Воздействие электрического поля в виде импульсов электрического тока, пропускаемых через расплав с амплитудой, в 3–5 раз превосходящей амплитуду электрического тока начала электропереноса ионов, стимулирует диффузию реакционно-активных компонентов в зоне активации [4]. Одновременное действие макропотоков в припое и мощных импульсов тока способствует возникновению электропереноса и усиливает направленную диффузию компонентов в паяном соединении. Обусловленный электропереносом суммарный поток ионов реакционно-активных компонентов имеет вид [5]:

$$J_{\text{эн}} = B_u \rho \cdot \frac{I_a}{\tau} \cdot C_u \cos \alpha, \quad (11)$$

где  $I_a$  – амплитуда импульсов тока,  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление компонента,  $B_u$  – подвижность иона,  $\tau$  – скважность импульсов тока,  $C_u$  – концентрация ионов реакционно-активного компонента в расплаве,  $\alpha$  – угол между векторами электрического поля и диффузионного потока.

Суммарный поток частиц при совместной активации энергией УЗ и электрического полей равен:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + B_u \rho \cdot \frac{I_a}{\tau} \cdot C_u \cos \alpha + \nu \cdot \rho c \cdot \omega A \cdot S C_1 \cos \beta. \quad (12)$$

С учетом теплового эффекта в УЗ и электрическом полях суммарный поток частиц составляет

$$J = -D_0 \cdot e^{-\frac{E-\Delta E}{R \cdot T}} \cdot C^{T_0} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - (h/2)}{2 \cdot \sqrt{D_0 \cdot e^{-\frac{E-\Delta E}{R \cdot T}} \cdot t}} \right) \right] +$$

$$+ B_u p \cdot \frac{I_a}{\tau} \cdot C u \cos \alpha + v \cdot \rho c \cdot \varpi A \cdot S C_1 \cos \beta. \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что активация энергией УЗ поля приводит к росту коэффициента диффузии, а электрического поля – к росту суммарного потока ионов реакционно-активных компонентов в зоне взаимодействия, а следовательно, и к увеличению скорости и глубины диффузии. Стимулирование процессов диффузии реакционно-активных компонентов в паяном соединении должно приводить к увеличению переходной зоны на границе припой–паяемые материалы и к образованию химических соединений между компонентами припоя и паяемыми материалами, что увеличивает механическую прочность соединений, повышает их качество и эксплуатационную надежность изделий.

Для моделирования диффузионных процессов по уравнению (13) разработана программа на языке C++ версии 2.01 фирмы Borland International. Исходными данными являлись: параметры диффузии (коэффициент диффузии, начальная концентрация, граничная глубина диффузии и время диффузии), параметры УЗ активации (амплитуда колебаний, подвижность частиц вещества под действием УЗ поля, частота колебаний, скорость звука в материале, площадь контакта), а также параметры электрического поля (подвижность ионов, удельное электрическое сопротивление реакционно-активного компонента, концентрация ионов, амплитуда и частота импульсов тока).

Моделировался процесс взаимной диффузии компонентов припоя и паяемого материала при формировании соединений припоем ПОЦ 10 с алюминиевым сплавом АМц при следующих граничных условиях: площадь контактирования 10–50 мм<sup>2</sup>, амплитуда УЗ колебаний 10–20 мкм, скорость звука и плотность алюминиевого сплава 6200 м/с и 2,7·10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup> соответственно, амплитуда импульсов тока 1–10 А, частота импульсов 1–10 Гц, граничная глубина диффузии 0–20 мкм, время диффузии 5–15 с, удельное электрическое сопротивление сплава 0,028·10<sup>-6</sup> Ом/м, частота УЗ колебаний 22 и 44 кГц.

Результаты моделирования показывают, что УЗ активация увеличивает концентрацию диффундирующих элементов Zn и Al на граничной глубине в среднем на 15–20%, а совместная активация УЗ и электрическим полями – на 30–45% (рис. 2). С повышением амплитуды и частоты УЗ колебаний наблюдается прирост концентрации, так как при этом увеличивается количество энергии, поглощаемой расплавом. Совместная активация системы расплав–паяемый материал энергией УЗ колебаний и мощными импульсами тока дополнительно увеличивает тепловую энергию [6], что позволяет ускорить достижение температуры пайки, увеличить смачиваемость припоем поверхности материалов и повысить тем самым производительность процесса.

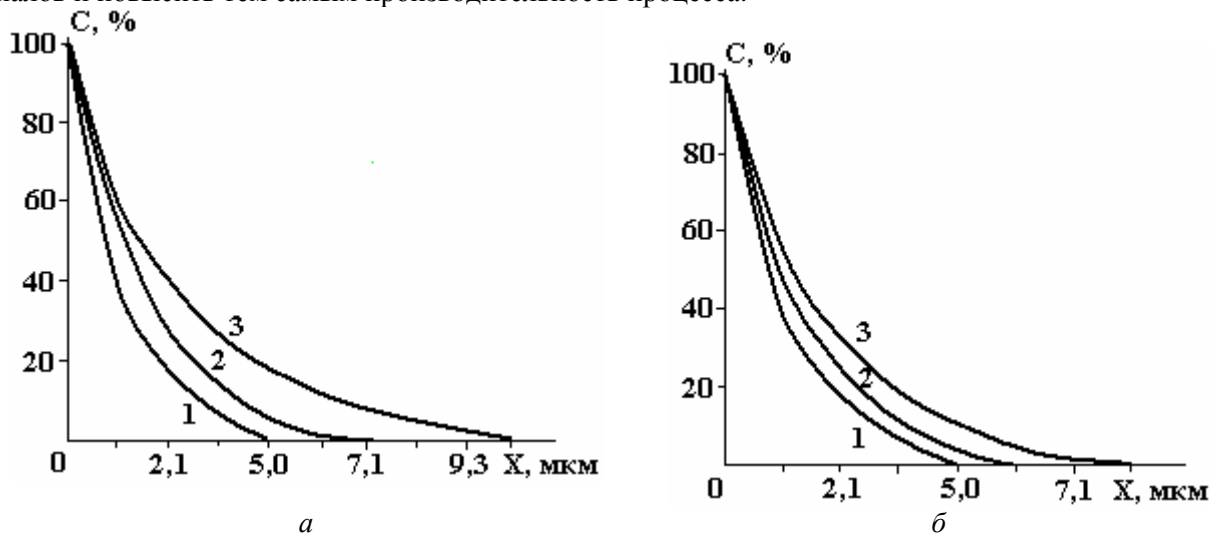


Рис. 2. Концентрационные профили диффузии в УЗ и электрическом полях. 1 – нагрев; 2 – УЗ; 3 – УЗ + ток 10 А. А, мкм: а – 20, б – 10

Структура паяного соединения и локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава исследовались на электронном микроскопе Stereoscan-360 (Cambridge Instruments, Great Britain) с энергетическим спектрометром AN-10000 (Link, Great Britain) при ускоряющем напряжении 30 кВ и увеличении  $\times 10000$  в режиме отраженных и вторичных электронов с фоторегистрацией результатов и получением псевдоцветного изображения. Рентгеноспектральный анализ элементного состава, выполненный локально в точках диаметром 1 мкм при чувствительности 0,5%, показал рост интенсивности пиков Al при токовой активации процесса диффузии (рис. 3).

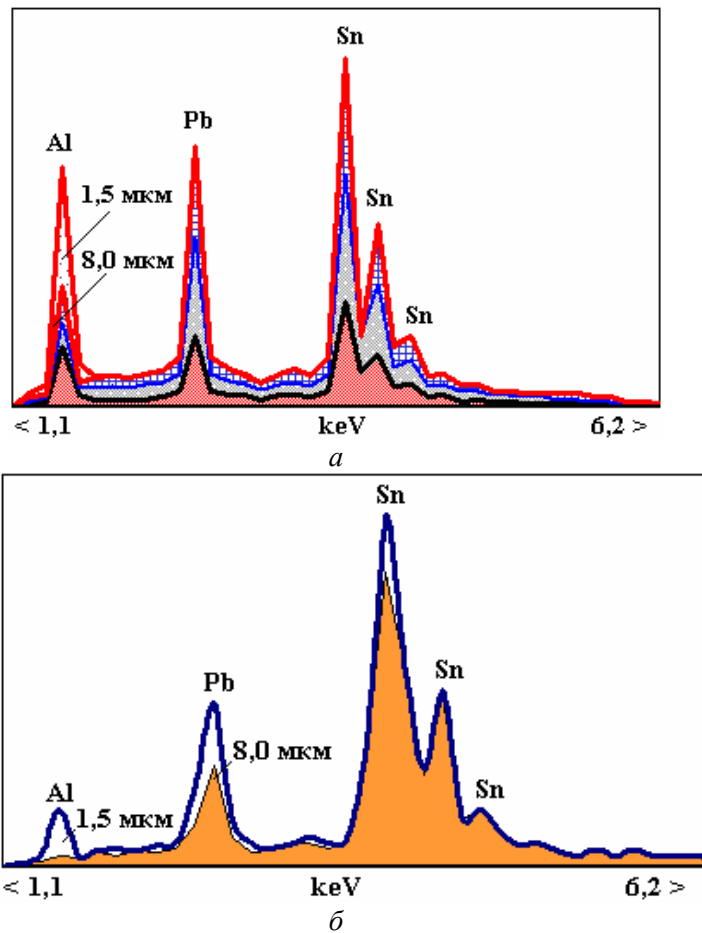


Рис. 3. Результаты локального рентгеноспектрального анализа паяных соединений: а – активация в УЗ и электрическом полях, б – ультразвуковая активация

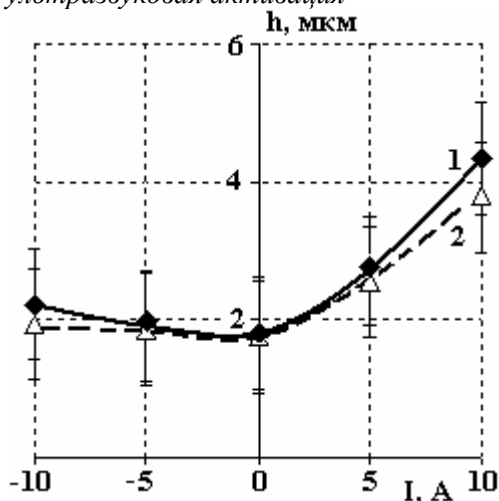


Рис. 4. Зависимости ширины переходной зоны от направления и величины импульсов тока. 1 – ПОЦ 10; 2 – ПОС 61

Ширина диффузионной зоны, измеренная с помощью растрового электронного микроскопа, в этом случае составляла 4–5 мкм для припоев ПОЦ 10 и ПОС 61 (рис. 4). Для припоя ПОЦ 10 диффузионная зона была несколько больше из-за наличия в расплаве электроподвижного цинка, который

мигрировал к межфазной границе и далее в глубь алюминиевого сплава, увеличивая ширину диффузионной зоны. Ширина переходной зоны растет до 6–8 мкм за счет роста диффузионного взаимодействия и электромиграции алюминия в припой (рис. 5,а) по сравнению с 1,5 мкм при УЗ активации (рис. 5,б).

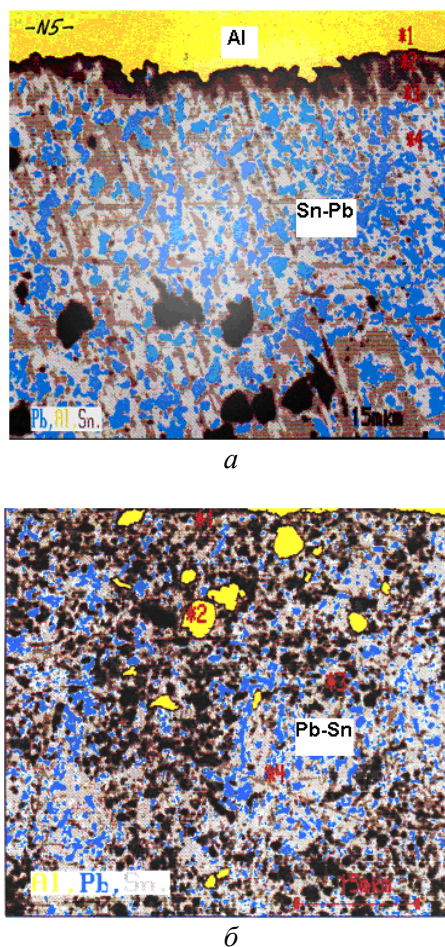


Рис. 5. Микроструктура паяных соединений Al–(Sn–Pb) в ультразвуковом (а) поле, а также ультразвуковом и электрическом полях (б)

При пропускании тока в обратном направлении прочность соединений практически не увеличивалась, так как олово и свинец, составляющие припой, не обладают такой подвижностью, как алюминий. Ширина диффузионной зоны при этом составляла около 2 мкм.

Механизм электродиффузии предполагает воздействие на термически возбужденный ион силы «электронного ветра», которая возрастает с увеличением плотности тока, и ионы алюминия перемещаются к положительному полюсу, увеличивая толщину диффузионного слоя, а вакансии – к отрицательному.

Токовая активация приводит к уменьшению переходного сопротивления для металлов, обладающих малым удельным сопротивлением и склонных к электромиграции, например для алюминия. Переходное сопротивление паяных соединений снижается на 60–70 %, а в дальнейшем начинает слабо увеличиваться. Снижение переходного сопротивления объясняется протеканием диффузионных процессов между компонентами припоя и детали и улучшением процесса смачивания. Дальнейший рост переходного сопротивления происходит за счет интенсивного окисления компонентов припоя и основного металла, а также образования интерметаллидов [7].

Практическая проверка результатов моделирования совместного воздействия энергии УЗ и ЭМ полей выполнена при формировании соединений из сплава АМц с использованием припоев ПОС 61 и ПОЦ 10. Исследование прочности соединений от времени действия УЗ поля при различных направлениях УЗ колебаний (рис. 6) показало, что в случае продольных колебаний она достигает 10 МПа, при параллельных колебаниях – 20 МПа за 15–20 с [8]. При меньшем времени не успевают развиваться процессы разрушения оксидных пленок и смачивания поверхности вывода, при большем – прочность падает за счет эрозии паяемого материала и окисления припоя. Пропускание импульсов

тока через зону формирования соединения в направлении от припоя к паяемому материалу повышает прочность соединений в 1,25–1,5 раза за счет увеличения ширины диффузионной зоны и электромиграции алюминия в припой.

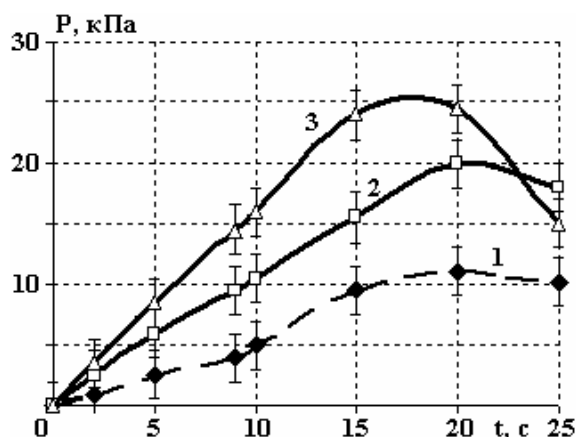


Рис. 6. Зависимости прочности соединений от времени воздействия и вида колебаний: 1 – продольные, 2 – параллельные, 3 – при воздействии электрического поля

Моделирование процессов диффузии и их верификация позволили определить пути роста скорости и глубины диффузии реакционно-активных компонентов при совместной активации энергией УЗ и электрического поля и улучшить тем самым механические и электрофизические свойства соединений. Совместная активация увеличивает концентрацию диффундирующих элементов на граничной глубине в среднем на 30–45%, а повышение частоты УЗ колебаний на 5–7%. Таким образом, совместная УЗ и токовая активация процессов формирования соединений с труднопаяемыми металлами увеличивает диффузию компонентов в зоне взаимодействия, что обуславливает увеличение прочности паяных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кундас С.П., Ланин В.Л., Тявловский М. Д., Достанко А.П. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. Т.1 / Под общ. ред. А.П. Достанко. Минск, 2002. С. 267–285.
2. Румак Н.В., Бондарик В.М., Ланин В.Л. Электрические эффекты в жидкостях и расплавах под воздействием ультразвуковых колебаний // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38. № 2. С. 115–118.
3. Lanin V.L. Electrical phenomena's in liquids and melts by ultrasound processing // Proc. 3rd Conf. on Applications o Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. 13 –14 December 2001. Paris. 2001. P. 143–146.
4. Бондарик В.М., Ланин В.Л. Прочностные свойства соединений, полученных ультразвуковой пайкой // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 1998. № 3–4. С. 33–37.
5. Бондарик В.М., Ланин В.Л. Физическая модель комбинированной ультразвуковой пайки // Ультразвуковая техника и технология: Материалы II Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БАТУ, 1999. С. 115–119.
6. Ланин В.Л. Эффективность нагрева концентрированными потоками энергии при пайке в электронике // Электронная обработка материалов. 2002. № 2. С. 17– 20.
7. Lanin V.L., Bondarik V.M. Electrical resistance of soldering joints at effect of ultrasonic oscillations // Proc. of the 20th Int. Conf. on Electrical Contacts. 19–23 June 2000. Stockholm, Sweden. 2000. P. 205–208.
8. Ланин В.Л. Моделирование процессов диффузии при совместном воздействии ультразвуковых и электромагнитных полей // Докл. НАН Беларуси. 2005. Т.59. № 1. С. 49–52.

Поступила 28.12.07

## Summary

Modeling and experimental researches of diffusion processes at soldering connections formation under influence of energy ultrasonic and electric fields establish increase in concentration diffusion elements on boundary depth on 30–45% that raises durability of connections with difficult soldering metals in 1,25–1,5 times.

А.Р. Ризун, Ю.В. Голень, Т.Д. Денисюк

## СЕЙСМИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ РАССТОЯНИЯ ПРИ РЫХЛЕНИИ ДОННЫХ ГРУНТОВ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43А, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

Высоковольтный электрохимический взрыв (ВЭХВ) – это комплекс физико-химических явлений, протекающих при наличии в зоне разрядного канала веществ или составов, способных к экзотермическим химическим превращениям в условиях развиваемых в канале высоких температур и давлений. Высвобождающаяся в результате таких превращений энергия суммируется с электрической, поступающей из емкостного накопителя генератора импульсных токов (ГИТ), в результате чего общее количество энергии существенно возрастает без увеличения массогабаритных размеров оборудования.

В качестве веществ, способных значительно увеличить мощность электроразряда, используются специально разработанные водонаполнительные экзотермические композиции (ВЭК), в которых 40% от общего объема составляет алюминий в виде пудры (ПАП–1, ПАП–2). Частицы пудры покрываются стеариновой кислотой, что значительно снижает чувствительность к механическим воздействиям и способность детонировать. Окислителем в ВЭК служит желатинизированный раствор аммиачной селитры [1]. Для подрыва донных грунтов применяются небольшие порции ВЭК – от 0,01 до 0,05 кг.

При проведении реконструкций действующих морских или речных портов необходимо установить безопасные расстояния при использовании ВЭХВ для процессов рыхления донных грунтов.

Сейсмически безопасные расстояния для зданий и сооружений при взрывах ВВ рассчитываются по формуле

$$R_0 = K_0 a \cdot \sqrt[3]{Q}, \quad (1)$$

где  $R_0$  – расстояние от места взрыва до точки безопасного колебания грунта, м;  $K_0$  – коэффициент, зависящий от свойств грунта, имеет значения, приведенные в табл. 2;  $a$  – коэффициент, зависящий от показателя действия взрыва  $n$ , имеет значения, приведенные в табл. 1;  $Q$  – вес заряда, кг.

*Таблица 1. Зависимость коэффициента  $a$  от показателя действия взрыва*

$n$	$\leq 0,5$	1	2	$\geq 3$
$a$	1,2	1	0,8	0,7

*Таблица 2. Зависимость коэффициента  $K_0$  от категории грунтов*

Грунты	Категория	Коэффициент $K_0$
Порфирит, кварц	XV	3
Плотный скальный	XIII	3
Плотный известняк	X	5
Доломит, известняк	XII	7
Песчаный	V	8
Глинистый	IV	9
Почвогрунт	III	15
Водонасыщенный	от III до XV	20

По формуле (1) определяются сейсмически безопасные расстояния для мгновенных взрывов. Для замедленных взрывов, к которым относится ВЭХВ, такие расстояния уточняются опытным путем, поскольку существует сложная зависимость между показателем действия взрыва, категориями грунта и расстоянием сейсмической безопасности. Так, например, с одной стороны, для мгновенных взрывов, характеризующихся умеренным выбросом, показатель  $n$  больше 1, а коэффициент  $a$  меньше 1. Для замедленных взрывов, наоборот,  $n < 1$ ,  $a > 1$ , то есть при этом в одинаковых грунтах при равных эквивалентах взрывчатых веществ (ВВ) расстояние сейсмической безопасности должно быть больше. С другой стороны, чем больше время взрыва, тем больше диссипация акустической составляющей его энергии, радиус безопасного расстояния снижается [2].

Экспериментальное измерение радиуса  $R_0$  проводилось в акватории Камышинской бухты Севастопольского морского порта. Для производства работ был составлен технический проект. В нем указываются план и разрез объекта дноуглубления с указанием сетки расположения шпуров (рис. 1), необходимая глубина рыхления, объем конечной выемки и место ее выгрузки.

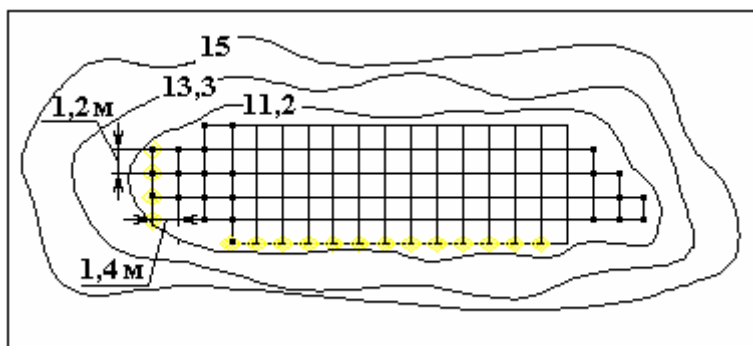


Рис. 1. План объекта и сетка бурения шпуров

В донном грунте производилось бурение шпуров на глубину 0,6 м по схеме (рис. 1).

В качестве исходной точки расположения шпуров от строительного объекта брался удвоенный расчетный радиус  $2R_0$  безопасного расстояния для мгновенных взрывов:

$$R_0 = K_0 a \sqrt[3]{W + Q}, \quad (2)$$

где  $W$  – запасенная энергия ГИТ;  $W=70$  кДж, что эквивалентно 0,01 кг ВЭК;  $Q=0,03$  кг ВЭК, что эквивалентно 210 кДж;  $K_0 = 20,0$  – для водонасыщенных грунтов;  $a = 1,2$  (при  $n < 1$ ).

$$2R_0 = 8,4 \cdot 2 = 16,8 \text{ м.}$$

Для определения силового воздействия волн, генерируемых ВЭХВ, на объекты и плавсредства использовались пьезодатчики на основе титаната бария, преобразующие давления в электрический сигнал. Датчики диаметром 18 мм устанавливались в шпурах диаметром 36 мм на фундаменте строения в водной среде. Сигнал с датчиков поступал по бронированному кабелю на вход тензометрического усилителя ТУ–4М. Регистрирующим прибором служил шлейфовый осциллограф Н-105. Измерения проводились на расстояниях, указанных в табл. 3.

Таблица 3. Результаты измерений радиусов безопасных расстояний ВЭХВ

$P$ , усл. ед.	$R_0$ , м
0,8	16,8
1,5	12,0
2,0	8,4
2,5	6,0
3,0	4,0

На рис. 2 представлена зависимость максимального давления на фронте волн, генерируемых ВЭХВ, от расстояния до точки установления датчиков для водонасыщенных грунтов. Уровень на от-

метке четырех условных единиц давления считается предельно допустимым для сеймонагрузок на строения.



Рис. 2. Зависимость максимального давления волн сжатия от расстояния до точки измерений

Таким образом, экспериментально уточнены расчетные сейсмически безопасные расстояния до зданий и сооружений для ВЭХВ с запасенной энергией 70 кДж и массой ЭК 0,03 кг. Из полученной зависимости следует, что погрешность расчетных (8,4 м) и экспериментальных (4,0 м) данных для донных грунтов в водной среде составила более 50%.

Полученные экспериментальные значения безопасного расстояния работы с ВЭХВ значительно меньше расчетных значений, и это позволяет утверждать, что время замедления взрывов больше влияет на радиус безопасных расстояний, чем показатель действия взрыва.

Для ВЭХВ коэффициент  $a$ , зависящий от показателя действия взрыва, может быть снижен в два раза. Тогда расчет безопасных расстояний для ВЭХВ можно аппроксимировать в следующее равенство:

$$R_с = K_с \frac{a}{2} \sqrt[3]{W + Q}. \quad (3)$$

Результаты экспериментальных исследований прошли проверку при проведении дноуглубительных работ в акватории Севастопольского морского порта. На их основе разрабатываются технология и специальное оборудование. Внедрение технологии позволит решить проблему проведения безопасных дноуглубительных работ или разрушения прибрежных массивов вблизи строений и коммуникационных устройств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вовченко А.И. Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах / А.И. Вовченко, А.А. Посохов. Киев: Наукова думка, 1992. 168 с.
2. Кушнарев Д.М. Взрывные работы в гидромелиоративном и сельском строительстве / Д.М. Кушнарев, М.П. Беликов. М.: Издательство литературы по строительству, 1972. 223 с.

Поступила 14.12.07

## Summary

Safe distances are certain seismically for buildings, buildings, at loosening of the ground soils a high-voltage electrochemical explosion during conducting of reconstruction of operating marine and river ports.



## ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОМЫВКИ ШЕРСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipr.com.ua](mailto:iipt@iipr.com.ua)*

### **Введение**

Несмотря на высокие цены на натуральную шерсть на мировом рынке, недорогая шерсть, производимая как в Украине, так и в других странах СНГ, не пользуется спросом потребителей.

Основная причина этого - плохое качество ее первичной обработки. Определяющей операцией первичной обработки шерсти является ее промывка. При этом шерстяное волокно освобождается от загрязнения посторонними примесями и жиропотом. В то же время жиропот имеет большое практическое значение для сохранения качества шерсти, его количество после промывки должно составлять от 0,5 до 1,0% для однородной и до 2,0% для смешанной шерсти [1].

Процесс промывки шерсти традиционным способом заключается в том, что моющий раствор, проникая между поверхностью волокон и загрязняющих примесей, смачивает их, уменьшает сцепление загрязнений с волокнами и вызывает отделение их от поверхности последних. Промывка длится несколько часов, требует нагрева моющих растворов до температуры от 45 до 50°C и расхода на 1 кг исходного сырья от 25 до 40 литров воды, от 100 до 160 грамм щелочи и 30 граммов жидкого мыла. Кроме того, химикаты в моющих растворах оказывают вредное воздействие на волокна шерсти, что вызывает уменьшение их разрывной нагрузки.

Перечисленные недостатки традиционного способа мойки шерсти побуждают искать новые, более эффективные, способы ее очистки.

В данной статье приводятся результаты исследований эффективности промывки шерсти с использованием электрического разряда в жидкости.

Электрический разряд – самый мощный генератор нелинейной объемной кавитации в водном растворе. Электроразрядная кавитация оказывает деструктивное (механическое, акустическое, фотолитическое) воздействие на загрязнения. Кроме того, за счет воздействия кавитационных факторов в растворе возникают активные радикалы и радикальные группы – активаторы химических реакций [2], то есть активное удаление загрязнителей происходит при значительно меньших концентрациях моющих средств и более низких температурах (от 20 до 25°C). Нам удалось подобрать такой режим обработки шерсти, при котором волокна шерсти остаются неповрежденными, а загрязнения практически полностью удаляются. Характерным для электроразрядной обработки шерсти является и то, что количество жиропота, остающегося на волокне, находится в пределах до 2%, что является приемлемым для последующей переработки сырья. Главным преимуществом электроразрядной обработки шерсти – сокращение в десятки раз времени промывки и в несколько раз расхода химреактивов, а также энергозатрат на нагрев моющего раствора.

### **Методика эксперимента**

Исследования проводились на высоковольтной установке, в состав которой входят: генератор импульсных токов, включающий в себя зарядное устройство, три емкостных накопителя (конденсаторы ИК100-0,25), воздушный шаровый разрядник и блок поджига; цепь измерения электрических характеристик, состоящая из коаксиального шунта (сопротивление 2,5 мОм) и осциллографа С8-13; электроразрядная камера.

Электроразрядная камера представляет собой прямоугольную емкость размерами 500x200x300 мм, изготовленную из нержавеющей стали толщиной  $\delta = 5$  мм. В длинные стенки камеры на расстоянии 50 мм от дна вмонтированы три пары электродов с расстоянием между ними 175 мм, над электродами на расстоянии 50 мм располагалась диэлектрическая сетка с размером ячеек 10x10 мм, на сетку укладывался слой шерсти толщиной от 30 до 40 мм (сухой вес загрузки составлял 1 кг).

В камеру заливался моющий раствор до уровня 50 мм выше сетки (объем раствора 12 л). Промывка шерсти проводилась в пять ступеней, режимы обработки приведены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы промывки

Ступень обработки	Содержание химреактивов в растворе, г/л		T, °C	Электрические параметры					Количество тепла на нагрев раствора, кДж
	Сода	Мыло		f, Гц	C, мкФ	U, кВ	n, имп.	E <sub>обр</sub> , кДж	
1	Чистая вода		15	2	0,25	25	500	36	
2	1,5	0,4	25	2	0,5	25	500	72	500
3	Чистая вода		15	2	0,25	25	300	18	
4	1,0	0,3	25	2	0,5	25	300	18	500
5	Чистая вода		15	2	0,25	25	300	18	

После обработки шерсть извлекалась из разрядной камеры и просушивалась.

#### Результаты и выводы

Высушенная шерсть имела белый цвет и стандартные прочностные характеристики. Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что для очистки 1 кг однородной шерсти от жиропота до требований ГОСТа при использовании для ее промывки электрических высоковольтных разрядов необходимо пять ступеней обработки и энергозатраты составляют 1162 кДж, из которых 1000 кДж – это энергозатраты на нагрев моющих растворов. Для очистки 1 кг смешанной шерсти достаточно трёх ступеней обработки и 626 кДж энергии.

Таблица 2. Результаты очистки

Состояние шерсти	Количество жиропота, %	
	Однородная шерсть	Смешанная шерсть
Исходное	12,5	6,71
После третьей ступени	1,77	0,97
После пятой ступени	0,94	0,65

При обработке шерсти традиционным способом энергозатраты только на нагрев моющих растворов превышают 3000 кДж.

Результаты эксперимента показали эффективность промывки шерсти с помощью электрического разряда в жидкости. При этом процесс промывки ускоряется в десятки раз при сокращении расхода химических реагентов в 2–3 раза и более чем трехкратном уменьшении энергозатрат.

#### Обозначения

T – температура жидкости в разрядной камере, °C; f – частота следования высоковольтных электрических разрядов, Гц; C – емкость накопителя, мкФ; U – начальное напряжение емкостного накопителя, кВ; n – количество импульсов в ступени обработки шерсти; E<sub>обр</sub> – суммарная электрическая энергия электроразрядной обработки в ступени, кДж; E<sub>н</sub> – количество тепла на нагрев раствора, кДж.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шейфер О. Я. Производство и оценка качества шерсти. М., 1988.
2. Малошевский П. П., Ющишина А. Н. Электрический взрыв в химико-технологических процессах. Ч.1 // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 58–72.

Поступила 05.12.07

#### Summary

The results of experiments on wool-washing by high-voltage electric discharge in a liquid are represented. Efficiency of this method of washing is shown. The process of washing is considerably accelerated, at reduction of chemical reagents expense and more than a 3 multiple diminishment of energy expense.

**СВАРКА МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСОВ ТОКА БОЛЬШОЙ ПЛОТНОСТИ**

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43а, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

Исследования, проведенные в области диффузионной сварки ферритов с металлами с применением электрического взрыва проводника [1] и разрядно-импульсной сварки керамических материалов [2, 3], показали высокую эффективность применения импульсных методов обработки свариваемых поверхностей.

Аналогичный метод обработки свариваемых поверхностей с использованием электропластического эффекта (ЭПЭ) в металлах [4, 5] предложен в работе [6]. Оказывается, что предварительная обработка сжатых свариваемых поверхностей путем пропускания через них импульсов тока большой плотности позволяет производить нагрев и изотермическую выдержку стальных деталей в воздушной атмосфере.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния основных параметров и формы импульсов тока большой плотности на качество сварки плоских образцов из однородных и разнородных металлов при их термообработке на воздухе.

Исследования проводились на лабораторной установке (рис. 1), представляющей собой генератор импульсных токов (ГИТ) с зарядным напряжением  $U = (20 - 40)$  кВ, емкостью конденсаторов  $C = (2 - 32)$  мкФ, обеспечивающий необходимую форму, амплитуду и длительность импульса тока на исследуемом образце 5.

Разрядный контур ГИТ собран по схеме с регулируемым по времени закорачиванием нагрузки [7], что позволяет пропускать в нагрузку требуемое количество полуволн разрядного тока и регулировать его длительность. Регистрация электрических параметров разрядного контура проводилась с помощью высоковольтного делителя 2 и датчика тока 3 с использованием двухлучевого запоминающего осциллографа С9-6.

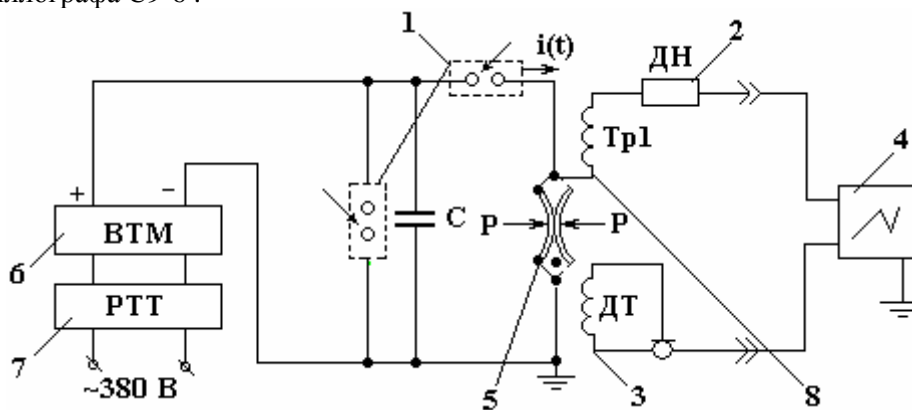


Рис. 1. Схема лабораторной установки. 1 – управляемый воздушный разрядник; 2 – делитель напряжения; 3 – датчик тока; 4 – двухлучевой запоминающий осциллограф; 5 – свариваемые детали; 6 – высоковольтный трансформатор; 7 – регулятор-трансформатор тока; 8 – тороидальный воздушный трансформатор

Исследовалось влияние двух видов импульса тока – однополярного и переменного с частотой колебаний  $f = 10$  кГц (рис. 2) на величину деформации микронеровностей по конечной величине зазора между свариваемыми поверхностями.

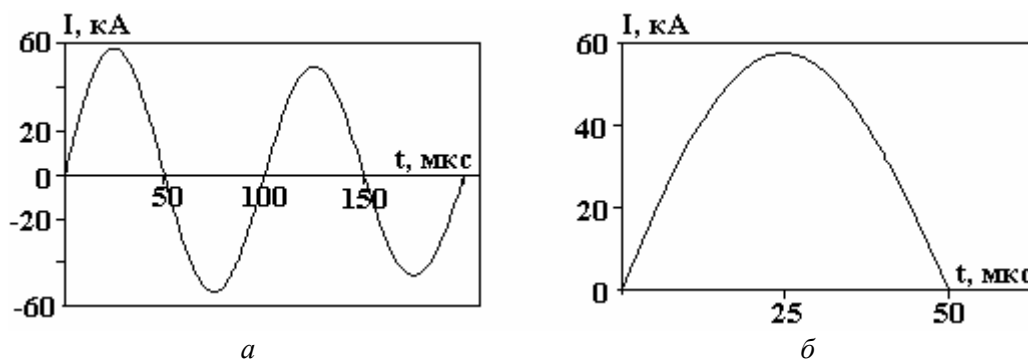


Рис. 2. Вид импульса тока, используемого в экспериментах. а – переменный; б – однополярный

Критерием необходимой величины обработки электрическим током являлось сближение контактирующих поверхностей до зазора  $h = (1-0,5)$  мкм. Такой зазор, как показано в ранее проведенных исследованиях [8], обеспечивает получение сварного соединения осесимметричных деталей при нагреве их в воздушной среде.

Амплитудная плотность тока  $j_m$  изменялась от  $0,8 \cdot 10^9$  до  $1,6 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup>, длительность импульса  $\tau$  колебалась от  $50 \cdot 10^{-6}$  до  $500 \cdot 10^{-6}$  с, а количество импульсов  $n$  варьировалось от 5 до 40, что позволило изменить удельную энергию обработки металла в зоне сварки  $q_{\text{уд}}$  от 0,3 до 1,5 Дж/мм<sup>3</sup>. Частота повторения импульсов во всех случаях составляла 0,2 Гц.

Эксперименты проводились на плоских стальных (Ст3) и медных (М-3М) образцах с размерами  $170 \times 15 \times 3,0$  мм. Подготовка свариваемых поверхностей состояла в обработке наждачной бумагой с зернистостью М 280, обеспечивающей высоту микронеровностей не более 6 мкм, и обезжиривании техническим уайт-спиритом. Образцы сжимали в приспособлении до контактного давления в зоне сварки 40 МПа (рис. 3), а затем поочередно каждая пластина обрабатывалась серией импульсов тока большой плотности. Обработанные образцы вместе с приспособлением нагревались в электрической печи в воздушной среде до температуры 810 °С с выдержкой в течение 10 минут. Охлаждение образцов произвели вместе с печью до температуры 200°С.

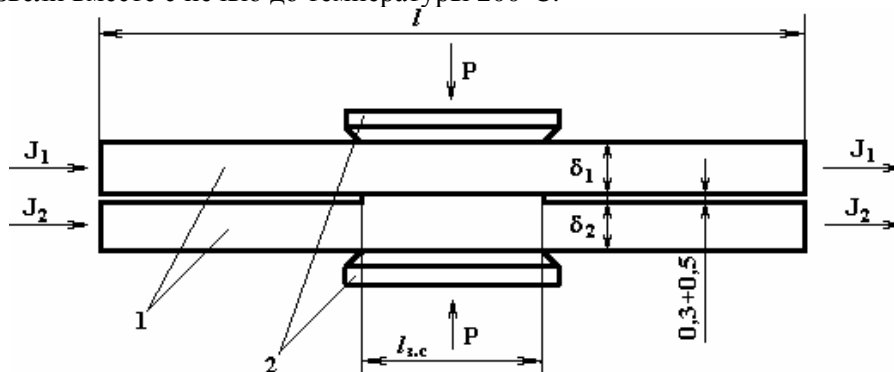


Рис. 3. Схема обработки импульсным током свариваемых образцов. 1 – образцы; 2 – зажим приспособления;  $l_{з.с}$  – длина зоны сварки;  $l$  – длина образца;  $\delta_1, \delta_2$  – толщина образца

Термодеформационный цикл сварки во всех случаях был постоянен, что позволило определить влияние импульсного тока большой плотности на величину общей деформации микронеровностей по конечной величине зазора между свариваемыми поверхностями. Зазор определялся по результатам металлографических исследований. Шлифы готовились из средней части зоны сварки в поперечном сечении и изучались при 250-кратном увеличении на оптическом микроскопе «Neofot -32». Величина зазора измерялась в 20 точках по длине зоны сварки.

В результате установлено, что при плотности тока  $j_m \geq 1,2 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup>, длительности импульса  $\tau_{\text{и}} \geq 200 \cdot 10^{-6}$  с происходит существенное смятие микронеровностей контактирующих поверхностей, и для уменьшения зазора  $h$  с 6,0 до 0,5–1,0 мкм минимальная удельная электрическая энергия обработки металла составляет не менее  $q_{\text{ст}} = 0,8$  Дж/мм<sup>3</sup> для стальных образцов и  $q_{\text{Cu}} = 0,65$  Дж/мм<sup>3</sup> – для медных. Причем величина этой энергии обработки как стали, так и меди не зависит от вида импульса тока (однополярный или переменный). Это позволило представить полученные результаты в виде зависимости, дающей возможность определить количество импульсов в серии, необходимое для смятия микронеровностей на контактной поверхности:

$$n = \frac{q \cdot V_{zc}}{W_u}; \quad (1)$$

где  $q$  – удельная электрическая энергия обработки металла, обеспечивающая смятие микронеровностей, Дж/мм<sup>3</sup>;  $V_{zc}$  – объем зоны сварки одной детали, мм<sup>3</sup>;  $W_u$  – электрическая энергия единичного импульса в зоне сварки, Дж.

Энергия единичного импульса  $W_u$  определяется по зависимости:

$$W_u = \frac{1}{2} J_o^2 \cdot R_{zc} \cdot \tau_u, \quad (2)$$

где  $R_{zc}$  – электрическое сопротивление образца на длине зоны сварки, Ом,  $J_o$  – амплитуда импульса тока, А.

Удельная энергия обработки металла определялась как отношение суммарной тепловой энергии, выделившейся в зоне сварки при прохождении серии импульсов тока, к объему зоны сварки одной детали (рис. 3).

С учетом полученных зависимостей осуществляли сварку плоских стальных и медных образцов. Геометрические характеристики образцов и подготовка свариваемых поверхностей были такие же, как и в предыдущих экспериментах. Для выбранных значений плотности  $j_m$  и длительности импульса тока  $\tau_u$  по формуле (2) вычислили энергию единичного импульса и по ней определяли параметры генератора, обеспечивающие этот режим. Затем по формуле (1) определяли количество импульсов тока и проводили поочередную обработку деталей. После чего производили нагрев образцов при температуре 850°C в течение 15 мин. Образцы охлаждали вместе с печью до температуры 200°C.

Качество сварки оценивалось по результатам механических испытаний образцов на разрыв в соответствии с методикой, предложенной в работе [9], и по результатам металлографических исследований.

Анализ влияния режимов обработки импульсным током на результаты механических испытаний образцов (см. таблицу) показал, что при соблюдении условий (амплитудная плотность тока  $j_m \geq 1,2 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup>, длительность импульса  $\tau_u \geq 200 \cdot 10^{-6}$  с и удельная энергия обработки металла  $q_{cm} = 0,8$  Дж/мм<sup>3</sup> для стали,  $q_{Cu} = 0,65$  Дж/мм<sup>3</sup> для меди) данный способ обеспечивает качественную сварку при различных формах импульса тока как для однородных (опыты 1, 6, 7), так и разнородных металлов (опыты 5, 8).

В опытах 2, 3, 4 значения длительности, амплитуды импульса тока и удельной энергии обработки были ниже расчетных, что снизило качество сварки и разрушение произошло по зоне контакта.

Однако и в этом случае на стальной пластине по всей зоне контакта расположены гребневые прихватки и отсутствуют окисленные поверхности, то есть герметизация зоны сварки была обеспечена, но, по-видимому, не хватило энергии для активации диффузных процессов на контактной поверхности. При этом размеры зоны сварки соответствовали площади контактных давлений, создаваемых приспособлением.

Кроме этого, необходимо отметить результаты сварки стали с медью (опыты 5, 8), которые показали, что прочные соединения с разрывом по медной пластине ( $\sigma_b = 160-170$  МПа) получаются на режиме  $T = 850$  °C,  $t = 15$  мин. В случае же диффузионной сварки стали с медью в вакууме [10] оптимальный режим обработки составляет  $T = 900-950$  °C,  $t = 20$  мин,  $B = (10^{-3} - 10^{-4})$  мм рт. ст. Это, вероятно, указывает на то, что обработка импульсами тока большой плотности позволяет не только сблизить поверхности в зоне сварки на предварительном этапе, но и существенно влиять на диффузионные процессы при термообработке.

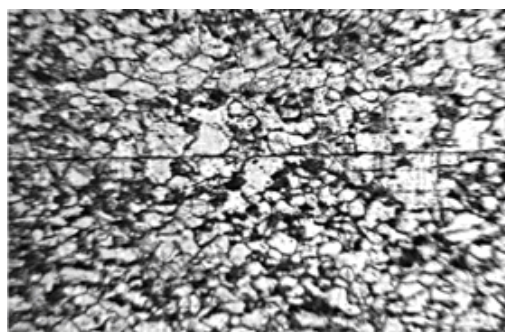
В зоне сварки стальных образцов (рис. 4,а) характерно образование общих зерен, а зона контакта представляет собой прерывистую линию с шириной не более 0,4 мкм. В зоне сварки стали с медью (рис. 4,б) наблюдается сплошная линия контакта с шириной, близкой к ширине границы зерна в стали. Интерметаллические прослойки отсутствуют, то есть диффундирующие элементы растворяются в решетке металла основы, образуя твердые растворы.

Обсуждая результаты, полученные в данной работе, необходимо отметить следующие моменты. Кроме защиты зоны сварки от окисления наружным воздухом, сближение поверхностей до зазора 0,5–1,0 мкм приводит к тому, что находящийся между микронеровностями воздух вытесняется наружу и к концу обработки током объем воздуха в зоне сварки существенно уменьшается по сравнению с начальным объемом. Такие условия в процессе термообработки приводят к автовакуумированию контактной поверхности [11], так как оставшееся незначительное количество воздуха диффун-

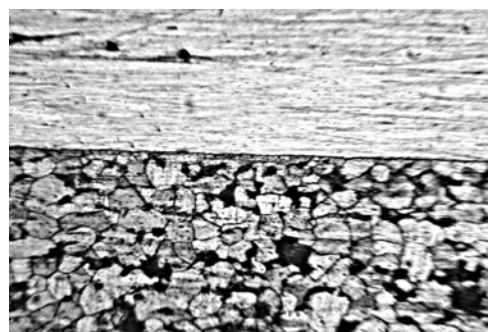
дирует в металл, а новые порции воздуха не поступают в зону сварки из-за малых зазоров между контактными поверхностями. Происходит очищение поверхности сварки от жировых и окисных пленок и дальнейшее смятие микронеровностей за счет повышения термической пластичности материалов, что приводит к сближению поверхностей до уровня межатомного взаимодействия металлов, активации взаимной диффузии и образованию соединения с преобладанием металлической связи.

*Результаты механических испытаний сварных соединений*

№ п/п	Материал образцов	Плотность тока $j_m \cdot 10^{-9}$ , А/м <sup>2</sup>	Длительность импульса $\tau \cdot 10^6$ , с	Вид импульса тока	Механические испытания на разрыв	Удельная энергия обработки $q$ , Дж/мм <sup>3</sup>	Число импульсов обработки $n$
1	Ст3	1.2	200	Однополярный	по основному металлу	0.8	25
	Ст3	1.2	200	- / -		0.8	25
2	Ст3	1.2	100	- / -	по соединению	0.8	50
	Ст3	1.2	100	- / -		0.8	50
3	Ст3	1.0	200	- / -	по соединению	0,8	36
	Ст3	1.0	200	- / -		0,8	36
4	Ст3	1.2	200	- / -	по соединению	0,55	17
	Ст3	1.2	200	- / -		0,55	17
5	Ст3	1.2	200	- / -	по основному металлу	0.8	25
	медь	1.2	200	- / -		0,65	60
6	Ст3	1.2	200	Переменный	по основному металлу	0.8	25
	Ст3	1.2	200	- / -		0.8	25
7	медь	1.2	350	- / -	по основному металлу	0.65	34
	медь	1.2	350	- / -		0.65	34
8	Ст3	1.2	350	- / -	по медному образцу	0.8	15
	медь	1.2	350	- / -		0.65	34



*а*



*б*

*Рис.4. Микроструктура зоны сварки (x 250). а – сталь-сталь; б – сталь-медь*

Кроме этого, диффузионные процессы в зоне сварки должны усиливаться за счет увеличения выхода на контактную поверхность подвижных дислокаций, позволяющих создавать дополнительные центры активации. При плотностях тока, вызывающих электропластический эффект, происходит примерно десятикратное увеличение плотности подвижных дислокаций, стремящихся выйти из металла по току [4]. Таким образом, обработка импульсами тока дает возможность получить дополнительные центры активации на обеих свариваемых поверхностях.

Определенные в работе условия обработки током свариваемых деталей являются нижней границей параметров (как по амплитудной плотности тока и длительности импульса, так и по удельной энергии обработки металла), которые обеспечивают образование сварного соединения.

С точки зрения электростимулированной пластической деформации на контактной поверхности полученные значения удельной электрической энергии обработки для стали (0,8 Дж/мм<sup>3</sup>) и меди (0,65 Дж/мм<sup>3</sup>) соответствуют нижней границе интервала удельных электрических энергий  $q = (0,5-4,0)$  Дж/мм<sup>3</sup>, в котором проявляется ЭПЭ в металлах [4, 5]. При этом пластичность металла

возрастает во всем диапазоне энергий для углеродистых сталей, меди, титановых и алюминиевых сплавов.

Это делает исследованные в данной работе подход и способ осуществления диффузионной сварки металлов на воздухе перспективными как в плане расширения технологических возможностей, так и с точки зрения дополнительной активации диффузионных процессов в зоне сварки.

#### **Выводы**

1. Обработка свариваемых деталей импульсами тока большой плотности вызывает электростимулированную пластическую деформацию микронеровностей и приводит к существенному уменьшению зазора (до 0,5–1,0 мкм) между контактирующими поверхностями, что позволяет проводить дальнейшую обработку соединения на воздухе.

2. Качественная сварка образцов из однородных (сталь-сталь, медь-медь) и разнородных (медь-сталь) металлов обеспечивается при обработке образцов серией импульсов тока с амплитудной плотностью тока  $j_m \geq 1,2 \cdot 10^9 \text{ А/м}^2$ , длительностью импульса  $\tau_n \geq 200 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ . При этом минимальная удельная энергия обработки металла в зоне сварки составляет  $q_{ст} = 0,8 \text{ Дж/мм}^3$  для стальных и  $q_{Cu} = 0,65 \text{ Дж/мм}^3$  для медных образцов.

3. Определенные в работе условия обработки деталей импульсным током по величине удельной энергии обработки металла соответствуют нижней границе интервала удельных энергий, в котором проявляется ЭПЭ в металлах.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Конюшков Г.В., Жевалев О.Ю., Коблов А.И., Котина Н.М. Возможности диффузионной сварки для получения соединений ферритов с металлами // Автомат. сварка. 1991. № 5. С. 54–55.
2. Юценко К.А., Несмих В.С., Дубовецкий И.В., Куценко И.В. Сварка керамики методом электрического взрыва проводника // Автомат. сварка. 1990. № 3. С. 32–36.
3. Шевчук Т.В., Дубовецкий И.В., Несмих В.С. и др. Влияние состава промежуточной прослойки на структуру и свойства соединений нитридной керамики при разрядно-импульсной сварке // Автомат. сварка. 1991. № 5. С. 66–69.
4. Спицин В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. 160 с.
5. Беклемешев Н.Н., Баранов Ю.В., Доронин Ю.Л. и др. Влияние импульсного электрического тока на характеристики конструкционной прочности металлических материалов // Физика и химия обработки материалов. 1990. № 4. С. 108–112.
6. Половинко В.Д., Юрченко Е.С. Исследование влияния импульсов электрического тока большой плотности на диффузионную сварку металлов // VI Международ. школа-семинар. <<Импульсные процессы в механике сплошных сред>>. г. Николаев, 2005: Тез. докл., г. Николаев: ИИПТ НАН Украины, 2005. С. 39–41.
7. Дацук П. Н., Зайнец С. Л., Комельков В. С. Техника больших импульсных токов и магнитных полей. М.: Атомиздат, 1970. С. 472.
8. Демиденко Л.Ю., Онацкая Н.А., Юрченко Е.С. Прессово-термическое электрогидроимпульсное соединение труб с трубными решетками из высоколегированных сталей // Автомат. сварка. 2003. № 5. С. 53–54.
9. Самсонова Т.С., Терновский А.П., Каракозов Э.С. Особенности диффузионной сварки сплавов с дисперсионным упрочнением // Автомат. сварка. 1990. № 11. С. 19–22.
10. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. М.: Машиностроение, 1976. 359 с.
11. Рябцев И.А. Термодинамический анализ процессов, происходящих в зазорах многослойных герметичных пакетов при их сварке прокаткой / Автомат. сварка. 1987. № 1. С. 28–32.

*Поступила 06.02.08*

#### **Summary**

The results of welding homogeneous and heterogeneous metals in the hard state with the use of current impulses with large closeness are represented. The chart of treatment by a current providing the receipt of the welded connection at it heating in an air atmosphere is offered. Influence of alternate and unidirectional current on deformation the microasperities of contact surface in the area of welding is considered. The basic parameters of impulsive current and energy density of treatment the steel standards and the copper standards providing the receipt of the welded connection are rated.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В МИКРОПРОВОДЕ

*\*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)*

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

### Введение

Существует ряд методов экспериментального измерения остаточных напряжений, возникающих в микропроводе в процессе его получения. Ниже будет приведен результат измерения остаточных напряжений с помощью поляриметрического метода, который уже использовался ранее исследователями для других объектов (см., например, [1]). Ранее нами был разработан метод непосредственного измерения деформации жилы [2] (так называемый метод горизонтальной нити), и мы сравнивали результаты этих измерений с полученными методами ферромагнитного резонанса (ФМР) и естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), которые по величине сдвига или уширения ферромагнитного резонанса позволяют вычислять остаточные напряжения (эти результаты изложены в [3–7]).

### 1. Поляриметрические методы измерения напряжений в микропроводе

Эти методы основаны на законах фотоупругости, а именно на том, что двойное лучепреломление, возникающее в напряженной стеклянной оболочке микропровода, пропорционально действующим в этом теле напряжениям  $\sigma_i$ . Математически закон фотоупругости для наших целей можно записать в следующей форме:

$$\delta = cl\sigma, \quad (1)$$

где  $\delta$  – оптическая линейная скорость хода взаимно перпендикулярных лучей, распространяющихся в напряженном теле;  $c$  – фотоупругая константа, имеющая значения  $(2-3) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{Н}$ ;  $l$  – толщина стекла  $((1-20) \cdot 10^{-6} \text{ м})$ ;  $\sigma$  – напряжения в стекле.

Угловая разность хода определится:

$$\varphi = 360^\circ \frac{\delta \cdot l}{\lambda}. \quad (2)$$

На практике наиболее простым является метод компенсаций. Суть метода сводится к тому, что поляризованный свет, прошедший через напряженный образец, «компенсируется» стеклянной пластиной, к которой прилагаются напряжения в противоположную сторону. Более точный метод измерения напряжений можно провести по следующей, усовершенствованной оптической схеме. В этом методе эллиптически поляризованный свет преобразуется в линейно поляризованный свет с помощью пластинки с дополнительной разностью хода  $\lambda/4$ .

В стандартном поляриметре ПКС-56 для измерения с компенсатором по предложенной выше оптической схеме используется свет с длиной волны  $\lambda = 340 \text{ нм}$  (в оптическую схему включен зеленый светофильтр). Из экспериментов следует, что напряжения в стекле – это напряжения сжатия (в отличие от напряжений в жиле, которые являются напряжениями растяжения). Метод позволяет получить усредненные по разрешающей способности прибора продольные напряжения. (В рассмотренном случае при измерении брался аморфный провод с толстой жилой, диаметр которого определялся порядка  $(10-15) \text{ мкм}$ .) Сравнить экспериментально найденные остаточные напряжения с теоретическими результатами [3, 6] можно лишь качественно. Ниже в таблице приведены зависимости остаточных напряжений в стеклянной изоляции микропровода от параметра  $x$ , который нахо-



дится как отношение площади поперечного сечения стеклянной оболочки к площади поперечного сечения жилы (данный параметр применяется в теории остаточных напряжений [3, 6]).

*Зависимости остаточных напряжений в стеклянной изоляции (при изменении параметра  $x$ ), измеренные поляриметрическим методом*

$x$	1,5	2	3 и более
$\sigma$ , ГПа	- 0,4	- 0,3	- 0,2
погрешность, %	40	20	30

Знак минус в табличных результатах указывает на то, что остаточные напряжения имеют характер сжимающих напряжений. Отметим, что остаточные напряжения, как это видно из таблицы, убывают по абсолютной величине при возрастании параметра  $x$ , что соответствует теоретическим расчетам, приведенным в [3, 6].

## **2. Заключение**

Экспериментально исследованы остаточные напряжения в стеклянной изоляции в литом аморфном микропроводе. Обнаружено, что остаточные деформации в стекле носят характер сжатия, тогда как деформации в жиле (см. [2–7]) – характер растяжения.

Отметим, что рассмотренные ранее методы измерения остаточных напряжений и представленный здесь метод согласуются с теоретическим расчетом (представленным, например, в [3, 6]) и поэтому подтверждают принятую в [3, 6] модель микропровода.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Рети П. Неразрушающие методы контроля металлов. М.: Машиностроение, 1972. 208 с.
2. Баранов С.А. Остаточная деформация в аморфном микропроводе // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 69–71.
3. Баранов С.А., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. Особенности естественного ферромагнитного резонанса в аморфном микропроводе // ФММ. 1991. Т.69. В. 12. С. 172–173.
4. Баранов С.А., Бержанский В.Н., Зотов С.К. и др. Ферромагнитный резонанс в аморфных магнитных проводах // ФММ. 1989. Т.67. В. 1. С. 73–78.
5. Баранов С.А. Оценка распределения остаточных напряжений в жиле аморфного микропровода // Металловедение и термическая обработка материалов. 2001. № 4. С. 34–35.
6. Баранов С.А. Остаточные напряжения в жиле аморфного микропровода // Металловедение и термическая обработка материалов. 2003. № 7. С. 38–40.
7. Баранов С.А., Стоянов С.С. Исследование микропровода методом ферромагнитного резонанса // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 191–195.

*Поступила 21.11.07  
После переработки 04.02.08*

## **Summary**

The methods of measurement of residual tensing in cast amorphous microwire are submitted. The received experimental results confirm the earlier given theoretical conclusions.

## НЕМОНОТОННОСТЬ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР МЕТАЛЛ-СТЕКЛО-ПОЛУПРОВОДНИК

*Национальный университет Узбекистана,  
вузгородок, г. Ташкент, 100174, Республика Узбекистан, [vlasov@uzsci.net](mailto:vlasov@uzsci.net)*

При изучении электрофизических характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) многие авторы наблюдали немонотонность изменения высокочастотной вольт-фарадной характеристики в области инверсионных напряжений [1], не описываемую в рамках теории емкости идеальной структуры. Особенно ярко эта немонотонность проявляется при измерении емкости структуры при достаточно низких температурах [2]. Для объяснения наблюдаемого поведения емкости привлекались модели неоднородного распределения поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника, обусловленной флуктуацией поверхностного потенциала [3], туннельной перезарядки микрокристаллических включений, локализованных в диэлектрике на небольшом расстоянии от границы раздела полупроводник-диэлектрик [1], наличия профиля распределения глубоких примесных центров в полупроводниковой подложке [4]. Нами отмечена аналогичная немонотонность вольт-фарадных характеристик структур металл-стекло-полупроводник (МСП), изготовленных на основе кристаллического кремния, покрытого слоем свинцово-боросиликатного стекла [5]. Для установления природы наблюдаемого поведения емкости структур, изготовленных при использовании свинцово-боросиликатных стекол, были использованы пластины кремния (КЭФ - 2,5, КЭФ - 5 и КЭФ - 10 с кристаллографической ориентацией  $\langle 111 \rangle$ ) и свинцово-боросиликатное стекло типа  $PbO - SiO_2 - V_2O_3 - Al_2O_3 - Ta_2O_5$ , с масс-процентным содержанием компонентов 49:32:15:3:1 – группа 1 и 49:30:17:3:1 – группа 2. Структуры обеих групп изготавливались по технологии, аналогично описанной в работе [6]. При исследовании использовались методы высокочастотных вольт-фарадных характеристик [7] и изотермическая релаксация емкости диодов Шоттки [8].

На рис. 1 приведена вольт-фарадная характеристика одной из исследуемых структур группы 1, снятая в темноте, при комнатной температуре на частоте 150 кГц. Из приведенной зависимости видно, что при напряжениях 5–9 В измеряемая емкость структуры выходит на горизонтальный участок, однако при дальнейшем увеличении напряжения до значений 10–14 В измеряемая емкость снова уменьшается. Во всех структурах группы 2 немонотонности вольт-фарадных характеристик не наблюдалось. Для определения влияния примесных центров, локализованных в полупроводниковой подложке, на вольт-фарадную характеристику со структур МСП химическим способом удалялся слой стекла и при помощи вакуумного распыления Au формировался барьер Шоттки. Далее при помощи метода [7] определялись концентрация и энергетический спектр глубоких центров, имеющих в полупроводниковой подложке. Анализ полученных результатов показал, что во всех изготовленных барьерах Шоттки имеет место перезарядка глубокого центра с энергией ионизации  $E_C - 0,4$  эВ, концентрацией  $N_T = 1-3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Температурная зависимость постоянных времен релаксации заполнения для выявленного центра приведена на рис. 2. Величина заряда, создаваемого выявленным центром (при условии его однородного распределения по всей толщине  $d$  области объемного заряда полупроводника), может быть определена как  $Q = qN_T S d = 3 \cdot 10^{-11} \text{ К}$  (здесь  $S$  – площадь металлического контакта диода Шоттки). Величина заряда, создаваемая локальной неоднородностью на вольт-фарадной характеристике структуры МСП (определенная по заштрихованному участку C-V зависимости, приведенной на рис. 1), составляет  $Q_1 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ К}$ . Сравнение двух этих величин показывает, что глубокий центр с указанной концентрацией не может привести к наблюдаемой неоднородности вольт-фарадной характеристики. Следовательно, ответственным за немонотонность вольт-фарадной характеристики является слой стекла, а не полупроводниковая подложка.

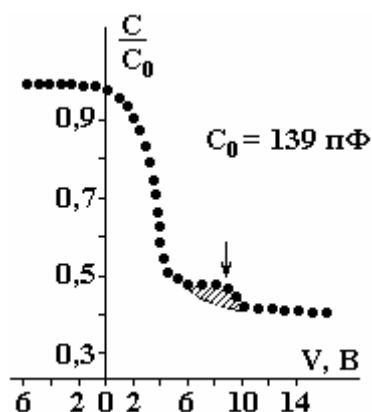


Рис. 1. Вольт-фарадная характеристика (нормализованная к величине емкости слоя стекла) структуры металл-стекло-полупроводник группы I

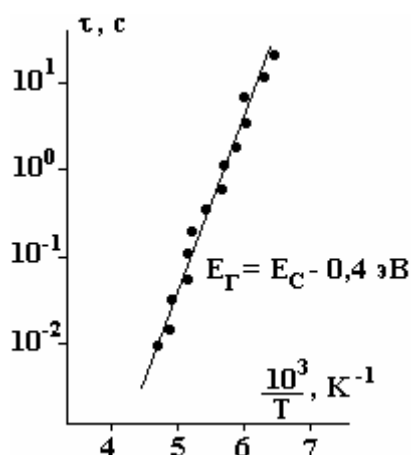


Рис. 2. Температурная зависимость постоянной времени релаксации заполнения

На наш взгляд, немонотонное изменение емкости структуры металл-диэлектрик-полупроводник при инверсионных напряжениях обусловлено наличием структурного дефекта в стекле, в слое, прилегающем к границе раздела стекло-полупроводник. Указанный дефект имеет характер акцепторного центра. При достаточно больших инверсионных напряжениях этот центр захватывает дырки из сформированного инверсионного слоя. Заряд инверсионного слоя уменьшается, что приводит к расширению слоя объемного заряда полупроводника, к уменьшению его емкости и, следовательно, всей структуры. Захват дырок на акцепторный центр изменяет его зарядовое состояние, что способствует захвату на него электронов при обогащающих напряжениях.

В пользу предлагаемой модели свидетельствуют температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, снятые в интервале температур  $-50+10^0\text{C}$ , при приложении к структуре обогащающего напряжения  $+5\text{ В}$  для структур, на  $C-V$  зависимостях которых наблюдается немонотонность, и для структур, изготовленных по той же технологии, но без наличия неоднородностей  $C-V$  зависимостей.

Сравнение температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь показало, что во всех структурах диэлектрические потери имеют хорошо выраженный релаксационный максимум. Однако в структурах, на  $C-V$  зависимостях которых наблюдается немонотонность, релаксационный максимум сдвигается в сторону более высоких температур ( $-20^0\text{C}$  и  $+5^0\text{C}$  соответственно для структур обеих групп) и расширяется. Это указывает на увеличение сквозных потерь в стекле, обусловленных перезарядкой наблюдаемого дефекта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Литовченко В.Г., Горбань А.П. Основы физики микронных систем металл-полупроводник. Киев, 1978.
2. Winokur P.S., Bboesch Ir. Interface-state generation in radiation-hard oxides // IEEE Trans. Nuclear Science. 1980. Vol. NS-27. № 5. P. 1647–1650.

3. *Гергель В.А., Сурис Р.А.* Теория поверхностных состояний и проводимости в структурах металл-диэлектрик-полупроводник // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1983. Т. 84. Вып.2. С. 719–736.
4. *Nicollian E.H., Brews J.R.* MOS physics and technology. Wiley. N.-Y. 1982. P.900.
5. *Власов С.И., Эргашева М.А., Рахимов Н., Тургунов Ш.Т.* Не монотонные вольт-фарадные характеристики структур металл–стекло–полупроводник // Фундаментальные и прикладные вопросы физики. Труды международной конференции. Ташкент, 2004. С. 379.
6. *Парчинский П.Б., Власов С.И., Тургунов У.Т.* Свойства пассивирующих покрытий на основе свинцово-боросиликатных стекол // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 750–754.
7. *Берман Л.С., Власов С.И., В.Ф. Морозов.* Идентификация остаточных глубоких примесей в полупроводниковых приборах методом емкостной спектроскопии // Известия АН СССР. Сер. физическая. 1978. Т. 42. № 6. С. 1175–1178.
8. *Берман Л.С., Лебедев А.А.* Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981.

### Summary

The nature of not monotony high-frequency volt-farad characteristics of the structures metal-glass-semiconductor is investigated. It is shown that the not monotonous change of capacity of the metal-glass-semiconductor at inverse voltage can be caused by presence of structural defect acceptors character in glass, in a layer adjoining to the separating border of the glass-semiconductor.

---