

А.П. Малюшевская, П.П. Малюшевский

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ КАВИТАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

В последнее время проводятся исследования, направленные на расширение возможностей применения электроразрядного метода обработки с целью активации и регенерации волокнистых материалов различного назначения, в том числе и используемых в строительных технологиях. Установлено, что в этом применении электроразрядный метод обеспечивает эффективный процесс дробления и разволокнения отходов картона, бумаги и бумажной макулатуры; позволяет получить активированную пульпу, пригодную для затворения гипсобетонных растворов, при производстве гипсобетонных перегородочных плит и других изделий. Необходимо подчеркнуть возможность управления требуемым выходом фракций конечного продукта с минимизацией переизмельчения, максимальной активацией и устойчивостью получаемых растворов. Однако процесс управления электроразрядной переработкой бумажно-картонных отходов требует дальнейшего совершенствования, как и электроразрядный способ обработки малоразмерных объектов вообще.

В то же время необходимо решить ряд вопросов для стройиндустрии, связанных с определением эффективности применения разрядно-импульсных технологий в операциях подготовки сырьевых материалов, а особенно вторичных материалов и промышленных отходов. Это позволило бы существенно расширить сырьевую базу соответствующих отраслей при одновременном повышении качества и эксплуатационных характеристик изготавливаемых изделий.

Волокнистые материалы, используемые в производстве текстиля, теплоизолирующих материалов, стекловолоконных изделий, в бумагоделательной промышленности и др., состоят из элементарных волокон с поперечными размерами 1–50 мкм. В процессе производства таких малоразмерных волокон или изделий из них они могут подвергаться импульсной обработке с целью модификации, активации, окраски или очистки [1]. В таких случаях ширина фронта воздействующих волн сжатия должна соответствовать поперечным размерам объекта обработки, а первичная ударная волна даже маломощных электрических взрывов имеет передний фронт, в 10–100 раз превышающий поперечные размеры волокон.

Основные методические положения. Ранее был предложен способ трансформации широких ударных фронтов в короткие, пригодные для обработки малоразмерных объектов [2], за счет возбуждения объёмной кавитации волнами растяжения, образующимися при отражении электроразрядных ударных волн. Данная статья содержит материалы о развитии электроразрядного метода разволокнения бумагокартонных отходов и приготовления на их основе активированных растворов затворения вяжущих. В качестве объекта исследований были выбраны следующие виды отходов бумажного производства: макулатура (газетная бумага), техническая писчая бумага, высококачественная чертёжная бумага (ватман).

Исходной рабочей средой в исследуемых электроразрядных реакторах служила водопроводная вода с удельным сопротивлением 8–10 Ом·м. Эксперименты выполнялись в электроразрядных реакторах камерного типа различного объема, характерной особенностью которых являлась спаренная электродная система (см. рис. 1). Генератор импульсных токов обеспечивал включение пары электродных промежутков последовательно или одиночного разрядного промежутка при одинаковой энергии в импульсе. Последовательное включение обеспечивало строгую синхронность всех стадий электрических взрывов в параллельных разрядных промежутках. Постоянными устанавливались следующие параметры внешнего разрядного контура: рабочее напряжение $U_0 = 50$ кВ, индуктивность $L = 4 \cdot 10^{-6}$ Гн, частота следования импульсов $f = 1$ и 2 Гц. Варьируемыми были такие параметры: энер-

гия единичного импульса $E_0 = 1,25-2,5$ кДж, длина межэлектродного разрядного промежутка $l_p = 40-60$ мм, выбиралось процентное содержание твердой в жидкой фазе (по объему) 1–5, время обработки единичного объема $\tau = 2-15$ мин.

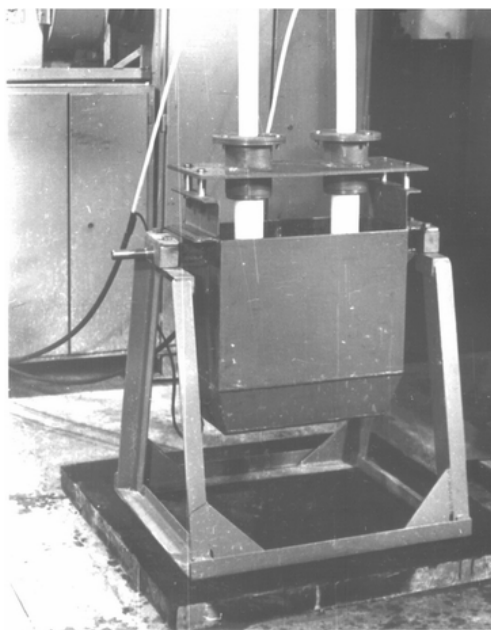


Рис. 1. Общий вид электроразрядной двухэлектродной камеры

Параметром оптимизации выбиралась устойчивость коллоидной системы, полученной в результате обработки, степень которой определялась по отстою в мерном цилиндре. Производилось визуальное изучение полученных волокон с помощью биологического микроскопа МБИ-3. Контрольные точки фотографировались для последующего анализа.

Разволокненные отходы бумажного производства в виде активированной пульпы использовались для получения контрольных образцов строительных изделий. При этом в качестве вяжущего компонента использовалось гипсовое вяжущее марки Г-4, Г-5. Были проведены исследования по получению облегченного гипсового камня с вводом в гипс в качестве «воды затворения» активированной электроразрядом бумажной суспензии (пульпы) различной концентрации. Производилось изготовление контрольных и опытных образцов по методикам ГОСТа 6428-83; по этим же требованиям проводился замер свойств гипсового теста и камня.

Для осуществления замеров использовались: реохордный мост Р-38 с колбой Х-38; вискозиметр Суттарда, прибор Вика, секундомер, весы, формы для изготовления образцов-балочек, нажимные пластины для испытаний балочек на сжатие, опоры диаметром 10 мм для испытаний балочек на изгиб, мерный стакан, сушильный шкаф.

Потери энергии на предпробойной стадии электрического разряда существенным образом зависят от проводимости среды. Поэтому объекты исследований были разделены на две группы. Первая, не имеющая в своем составе химического компонента, способного выщелачиваться при обработке в воде, – это бумага писчая и ватман; вторая – из материалов, склонных к выщелачиванию в воду различных растворимых химических веществ, – это газетная макулатура с химическими компонентами типографской краски.

Как показано в [1, 2], основной вклад в процесс электроразрядного диспергирования малоразмерных исходных частиц в воде вносит нелинейная объемная кавитация. Бумага, представляющая собой определенным образом скомпактированные целлюлозные волокна, при замачивании и воздействии подводных разрядов вначале разрыхляется, а затем происходит ее разволокнение. С этого момента начинается основная работа кавитации во всем объеме реактора.

Поэтому с учетом [3] для исследований процессов электроразрядного разволокнения и активации получаемой пульпы сравнивались энергетически одинаковые режимы обработки исходного бумажного сырья сериями разрядов: одиночных в единичном разрядном промежутке (слабокавитационный режим, или СлК) и в паре таких же разрядных промежутков, параллельно подключаемых в таком же разрядном контуре (сильнокавитационный режим, или СиК). При этом и в единичный раз-

рядный промежуток, и в пару разрядных промежутков при каждом импульсе выделялась одинаковая суммарная энергия. Сильнокавитационный режим электроразрядной обработки обеспечивается за счет взаимодействия синхронно расходящихся (при смыкании) стенок послеразрядных полостей, создающих динамическую зону пониженного давления между двумя параллельными разрядными промежутками.

Выбор оптимальных режимов обработки. Критерием оптимизации служила устойчивость дисперсной системы, зависящая от степени разделения волокон бумаги. Здесь установлено заметное влияние на процесс величины запасаемой в конденсаторе энергии. С ростом этой величины процесс воздействия проходил более эффективно, поэтому для дальнейших исследований энергия в импульсе была зафиксирована на верхнем уровне.

Далее остались варьируемыми четыре параметра: величина межэлектродного промежутка, концентрация твердой фазы в суспензии, время обработки или число импульсов воздействия (при постоянной частоте следования импульсов) и уровень кавитации (слабый и сильный) режима обработки. На начальном этапе удалось установить величину межэлектродного разрядного промежутка (для первой группы материалов она оказалась равной 50 мм, для второй – 40 мм). Сложность оптимизации уровня оставшихся переменных факторов заключалась в том, что не известна закономерность влияния концентрации и дисперсности твердой фазы получаемой суспензии на физико-механические характеристики гипсового камня. Возникла необходимость в проведении двух дополнительных этапов исследований: определение степени устойчивости суспензий различной концентрации от времени обработки (суммарной энергии импульсов, затраченной на обработку) и установление изменений физико-механических характеристик гипсового камня, сформированного на различных суспензиях затворения.

Устойчивость получаемых суспензий. По мере дезинтеграции и разволокнения бумажных отходов увеличение числа частиц твердой фазы и их взаимодействие с водой определяют степень устойчивости суспензии. Прослеживается взаимосвязь между устойчивостью системы и степенью разделения твердой фазы на отдельные частицы.

Динамика диспергирования наблюдается на всех стадиях процесса. Вначале происходит дробление крупных кусков на более мелкие кусочки, но при этом сразу же начинается и другой процесс – окончательное распушивание частиц материала до волокон. В дальнейшем диспергирование наблюдается в граничной зоне между еще не раздробленными кусочками бумаги и уже распушенными волокнами целлюлозы. Именно здесь проявляется важнейшая роль электроразрядной кавитации, как видно из приведенных на рис. 2 результатов переработки бумажной макулатуры с одинаковой энергией в импульсе и остальных равных условиях, кроме *характеристики кавитационных режимов*.

Простейший анализ этих экспериментальных материалов позволяет утверждать, что сильнокавитационный режим, достигаемый параллельным включением разрядных промежутков и обеспечивающий хорошее взаимодействие пульсирующих послеразрядных полостей [3], является, бесспорно, предпочтительным.

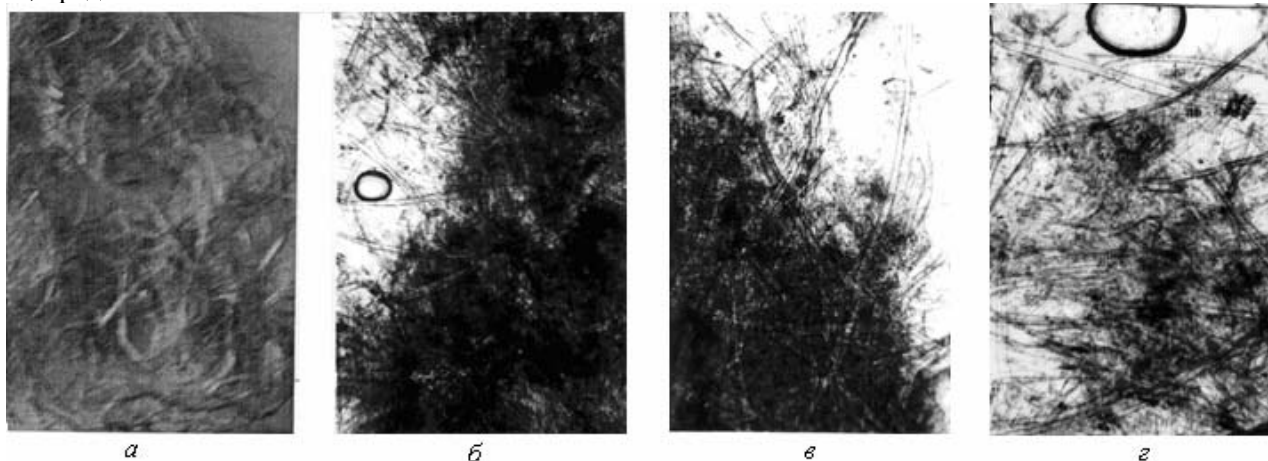


Рис. 2. Образцы электроразрядного разволокнения бумажной макулатуры: а – 3 мин обработки, СлК режим; б – 5 мин обработки, СлК режим; в – 7 мин обработки, СлК режим; г – 1,5 мин обработки, СиК режим

Проверка устойчивости суспензий, полученных в режимах а, б, в, г, позволила установить, что расслоение “а – суспензии” наступало через 12 часов с выделением воды в верхней части мерного стакана до 20% от общего объема, расслоение “б – суспензии” произошло через 48 часов с выделени-

ем воды до 10%; расслоение “в – суспензии” проявилось только на пятые сутки отстоя. Особо следует отметить, что “г – суспензия” имела однородную структуру даже после 25 суток отстоя.

Физико-механические характеристики гипсового камня на различных суспензиях затворения. Исследованиями определялась зависимость изменения физико-механических характеристик гипсового камня при затворении гипса суспензиями различной концентрации и изменении соотношений суспензия-гипс.

Для изготовления литых смесей одним из основных критериев является растекаемость гипсового теста. Стандартную консистенцию определяли при затворении гипсового вяжущего водой и водно-целлюлозной суспензией различной концентрации. Определение стандартной консистенции осуществлялось на вискозиметре Суттарда по типовой методике. Данные эксперименты дали возможность определения влияния коллоидной целлюлозы, находящейся в суспензии (1,5–4,5 %), на изменение растекаемости гипсового теста. С увеличением содержания коллоидной целлюлозы в суспензии затворения растекаемость гипсового теста значительно снижается, и тем значительнее, чем выше концентрация.

Был также проведен сравнительный анализ сроков схватывания гипсового теста, приготовленного на воде и на различных суспензиях. Для гипса марки Г - 5 при затворении водой сроки схватывания составляют: начало 8 минут - окончание 13 минут. При затворении суспензией 3% коллоидной целлюлозы, полученной в СлК режиме диспергирования, – начало 9 минут – окончание 16, а полученной в СиК режиме – начало 11 – окончание 20 минут. Такая раздвижка интервала затворения позволяет более продолжительное время производить технологические операции с гипсовым тестом и получать изделия более высокого качества. Аналогичные результаты по срокам схватывания были получены при проведении исследований гипса марки Г-4.

Физико-механические характеристики гипсобетона, изготовленного при затворении водно-бумажной суспензией, определялись при испытаниях образцов – балочек, изготовленных по стандарту (определялись пределы прочности на изгиб и сжатие). Испытания производились через 2 часа после изготовления и после сушки до постоянной массы. В таблице приведены данные для гипса марки Г-5.

Показатели свойств образцов

Масса волокна, г	Масса гипса, г	Плотность, кг/м ³	Прочн. при изг., МПа	Прочн. при сж., МПа	Кавитационный режим
Через 2 часа после изготовления					
3,91	240	1011	2,0	2,6	СиК
4,14	227	1011	1,25	1,80	СлК
5,45	190	850	2,0	1,06	СлК
После сушки до постоянной массы					
3,91	240	1011	4,98	8,18	СиК
4,14	227	1011	4,10	7,30	СлК
5,45	190	850	1,83	3,07	СлК

Заметно уменьшение прочностных характеристик гипсового камня с увеличением относительного содержания волокна. Это связано с тем, что в суспензии большая часть воды находится в связанном состоянии и уменьшает жидкотекучесть гипсового теста, не вступая во взаимодействие с гипсовым вяжущим в момент гидратации, в то же время создавая излишки влаги, которая при сушке гипсового камня испаряется. В результате при сушке в таком гипсовом камне образуются поры, уменьшающие весовые характеристики, но снижающие физико-механические показатели камня. В образцах, затворенных суспензией, полученной в режиме СиК, не образуются в большом количестве излишки влаги, при сушке возникает менее пористая структура и сохраняются высокие физико-механические характеристики.

Таким образом, на практическом примере продемонстрирована методика эффективного управления подводными электрическими разрядами за счет усиления одного из послеразрядных факторов – импульсной кавитации. Такой приём позволил при одинаковой энергии в импульсе получить на 10–20% большую прочность высушенных гипсобетонных перегородочных плит, изготовленных из гипсового теста, затворенного суспензией волокнистых отходов бумажного производства, которая изготавливалась в режиме сильной электроразрядной кавитации. Это в свою очередь уменьшает по-

требную толщину строительных перегородок и экономит строительные материалы, а также позволяет улучшить ряд технологических приемов изготовления гипсобетонных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малюшевская А.П.* Исследование импульсной электроразрядной кавитации в процессах обработки волокнистых полимеров растительного происхождения: Автореф. дис... к.т.н. Николаев – Херсон, 2006. 22 с.
2. *Малюшевский П.П.* О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом взрыве в ограниченном объеме // *Электронная обработка материалов.* 1982. № 3. С. 58–63.
3. *Малюшевская А.П., Малюшевский П.П.* Новый способ управления электроразрядной нелинейной, объемной кавитацией // *Электронная обработка материалов.* 2007. № 1. С. 76–81.

Поступила 31.01.08

Summary

The results of experimental researches of method of electrodischarge cavitation's strengthening at co-operation of electric explosions in parallel discharge intervals are represented. The practical use of electrodischarge cavitation's strengthening for activating of paper literary garbage's processing at gipsconcrete wares' producing is offered.

В.Ф. Гологан, Ж.И. Бобанова, С.Х. Ивашку

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, bobanova@phys.asm.md*

Благодаря высокой износостойкости и антикоррозионным свойствам электрохимические покрытия хрома широко применяются на промышленных предприятиях. Особенно покрытия, осажденные из универсального электролита, которые удовлетворяют требованиям современного производства [1]. Однако из-за низкого выхода по току при оптимальных условиях электролиза скорость осаждения хромовых покрытий небольшая (~30 мкм/час).

Как отмечалось в предыдущих работах, для воздействия на процесс осаждения и свойства гальванических покрытий можно использовать специальные индуктивно-емкостные устройства (LC-устройства), встроенные или последовательно подключаемые к источникам питания, применяемым в гальванических производствах, так как изменение параметров этих устройств влияет на поляризацию катода и структуру осадков [2–4]. В результате варьирования этих параметров в цепи “источник питания – ванна” происходят изменения амплитуды и частоты переменных составляющих тока, источники которых недостаточны изучены.

Поэтому представляет интерес исследование процесса хромирования с использованием LC-устройств, в частности, из-за того, что механизм осаждения хрома имеет свои особенности в отличие от других металлов [1].

Методика проведения исследований

Покрытия осаждались из универсального электролита хромирования следующего состава, г/л: хромовый ангидрид – 250; серная кислота – 2,5, $t_{эл} = 55^{\circ}\text{C}$ при катодной плотности тока 5,5–12,0 кА/м².

В качестве источников питания использовались 3-фазный выпрямитель модели ВСЖ-303 и аккумулятор типа 12СТ-180 Аh.

К источнику питания подключались индуктивно-емкостные устройства, индуктивность которых формировалась последовательным и параллельным соединениями специальных дросселей, обеспечивающих ее изменение в пределах 0,006–0,456 мГн. Необходимая емкость в диапазоне 0,004–0,104 Ф обеспечивалась параллельным соединением электролитических конденсаторов. Для регулирования тока в цепи применялся резистор-балласт модели РБ-302У2.

Поляризационные кривые снимали компенсационным методом в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 по свежееосажденному хрому на платиновом катоде площадью 1 см² [1]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М1. Ячейку подключали после устройства, параллельно балласту. При помощи балласта обеспечивалось прохождение через устройство тока величиной до 25 А. Величину тока при снятии поляризационных кривых изменяли ступенчато при помощи магазина сопротивлений модели Р33 и регистрировали вольтамперметром типа М2044. Потенциалы измеряли высокоомным вольтметром модели В7-27/А1.

Переменные составляющие тока в цепи “источник питания – ванна” изучались с помощью анализатора спектра СК4 -56.

Выход хрома по току определяли кулонометрическим и гравиметрическим методами [1]. Толщину хромовых покрытий измеряли при помощи рычажной скобы SR с ценой деления 0,002 мм и на поперечных шлифах посредством металлографического микроскопа НЕОРНОТ-2.

Шероховатость поверхности покрытий толщиной 180 мкм определяли при помощи профилометра-профилографа Form Talysurf Intra Series 50 фирмы Taylor Hobson.

Результаты и их обсуждение

В предварительных исследованиях были определены пределы изменений индуктивности L устройства и оптимальные значения емкости C , так как поляризация катода в большей степени зависит от индуктивности.

При варьировании установленных значений индуктивности L потенциал электрода изменялся в пределах 160 мВ при плотности тока $1,5 \text{ кА/м}^2$ ($C_{\text{оп}} = 0,024 \text{ Ф}$): в положительную область отклонялся на 110 мВ ($L = 0,119 \text{ мГн}$), а в отрицательную – на 50 мВ ($L = 0,456 \text{ мГн}$) по сравнению с его значениями при отсутствии устройства (рис. 1). Такие отклонения потенциала электрода свидетельствуют о существенном влиянии параметров устройства на процесс осаждения хрома. В дальнейшем значения индуктивности и емкости, при которых происходит наибольшая деполяризация катода, были приняты как оптимальные ($L_{\text{оп}} = 0,119 \text{ мГн}$, $C_{\text{оп}} = 0,024 \text{ Ф}$).

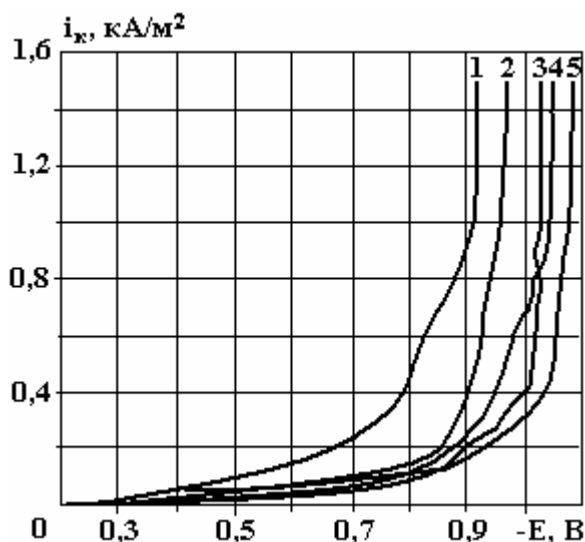


Рис. 1. Изменение поляризационных характеристик в зависимости от индуктивности L (при $t_{\text{эл}} = 55^\circ\text{C}$, $C = 0,024 \text{ Ф}$). L , мГн: 1 – 0,119; 2 – 0,06; 3 – без подключения LC-устройства; 4 – 0,027; 5 – 0,456

Для определения влияния условий осаждения на свойства электролита при подключении LC-устройства поляризационные кривые снимались после проработки электролита с подключением контура ($L_{\text{оп}}$, $C_{\text{оп}}$) в течение одного часа, а затем опыт продолжался при его отключении. В этих исследованиях установлено, что сразу после отключения контура потенциал электрода заметно отклонялся в положительную область по сравнению с его значениями в опытах со свежим электролитом без подключения устройства, однако он не достигал величин потенциалов, полученных с применением контура при $L_{\text{оп}}$ и $C_{\text{оп}}$ (рис. 2).

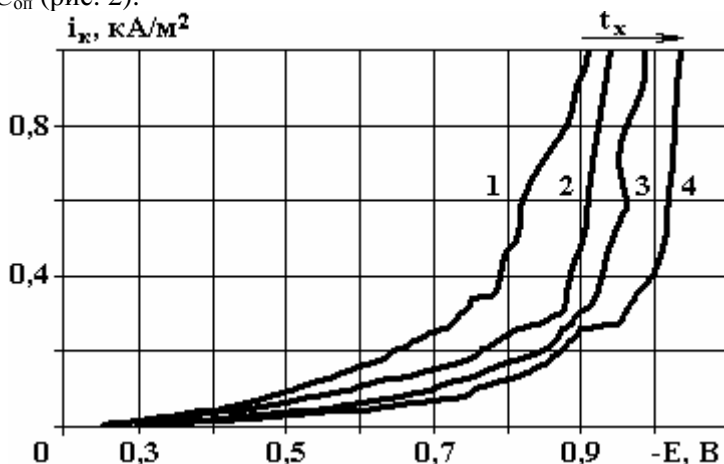


Рис. 2. Поляризационные кривые осаждения хрома из электролита, предварительно проработанного с применением LC-устройства: 1 – при оптимальных параметрах LC-устройства; 2 – без LC-устройства; 3 – после проработки электролита без LC-устройства в течение 40 мин; 4 – после проработки электролита без LC-устройства в течение 1 часа

С увеличением продолжительности работы раствора после отключения контура потенциал катода приближался к значениям, установленным в опытах без проработки раствора с включенным контуром. Это может свидетельствовать об изменениях и в структуре электролита.

При вышеуказанных параметрах LC-устройства исследовали спектр переменных составляющих тока в цепи (рис. 3, 4). В случае замены ванны эквивалентным активным сопротивлением с таким же падением напряжения ($U = 4,1$ В) наибольшие значения амплитуды переменных составляющих тока наблюдались в диапазоне 0 – 1 кГц (рис. 3,а).

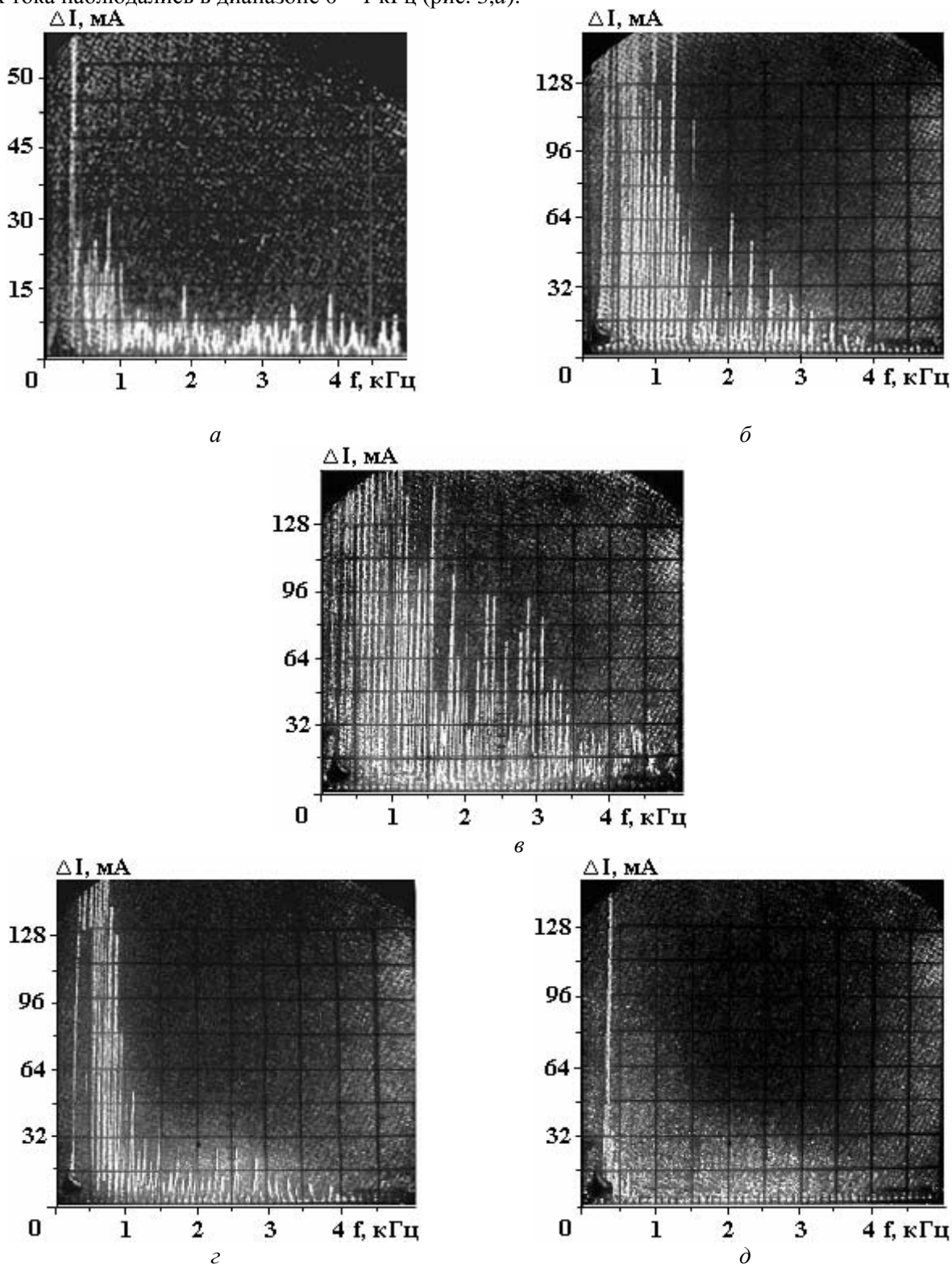


Рис. 3. Влияние индуктивности L на спектр переменных составляющих при использовании трехфазного выпрямителя ($i_k = 5,5$ кА/м², $I = 25$ А, $C = 0,024$ Ф): а – без ванны, только с активным сопротивлением; б – без подключения LC-устройства. L , мГн: в – 0,119; г – 0,027; д – 0,456

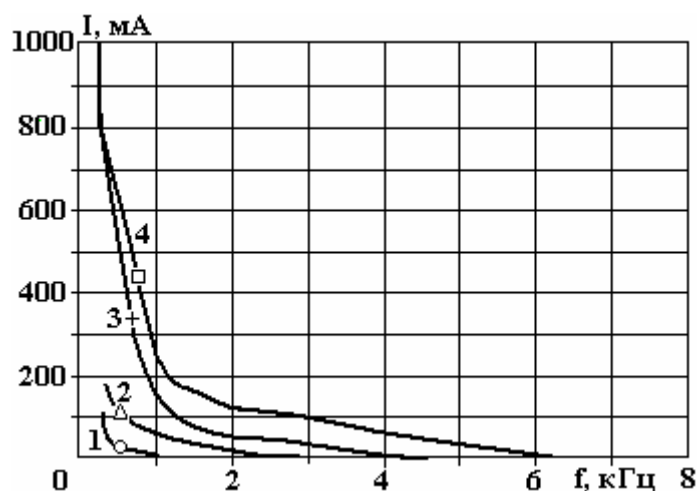


Рис. 4. Влияние индуктивности L на амплитудно-частотные характеристики переменных составляющих при использовании трехфазного источника питания ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $I = 25 \text{ А}$, $C = 0,024 \text{ Ф}$). L , мГн: 1 – 0,456; 2 – 0,027; 4 – 0,119; 3 – без LC-устройства

Подключение ванны в гальваническую цепь вместо активного сопротивления создавало существенно другой спектр переменных составляющих (рис. 3,б; рис. 4), а именно: амплитуда ΔI увеличилась в несколько раз, их частота возросла до 4,3 кГц.

При подключении LC-устройства его параметры оказывают заметное влияние на их величину и количество переменных составляющих в спектре. При оптимальных величинах индуктивности и емкости возрастала амплитуда переменных составляющих, а их частота достигала 6,5 кГц (рис. 3,в; рис. 4).

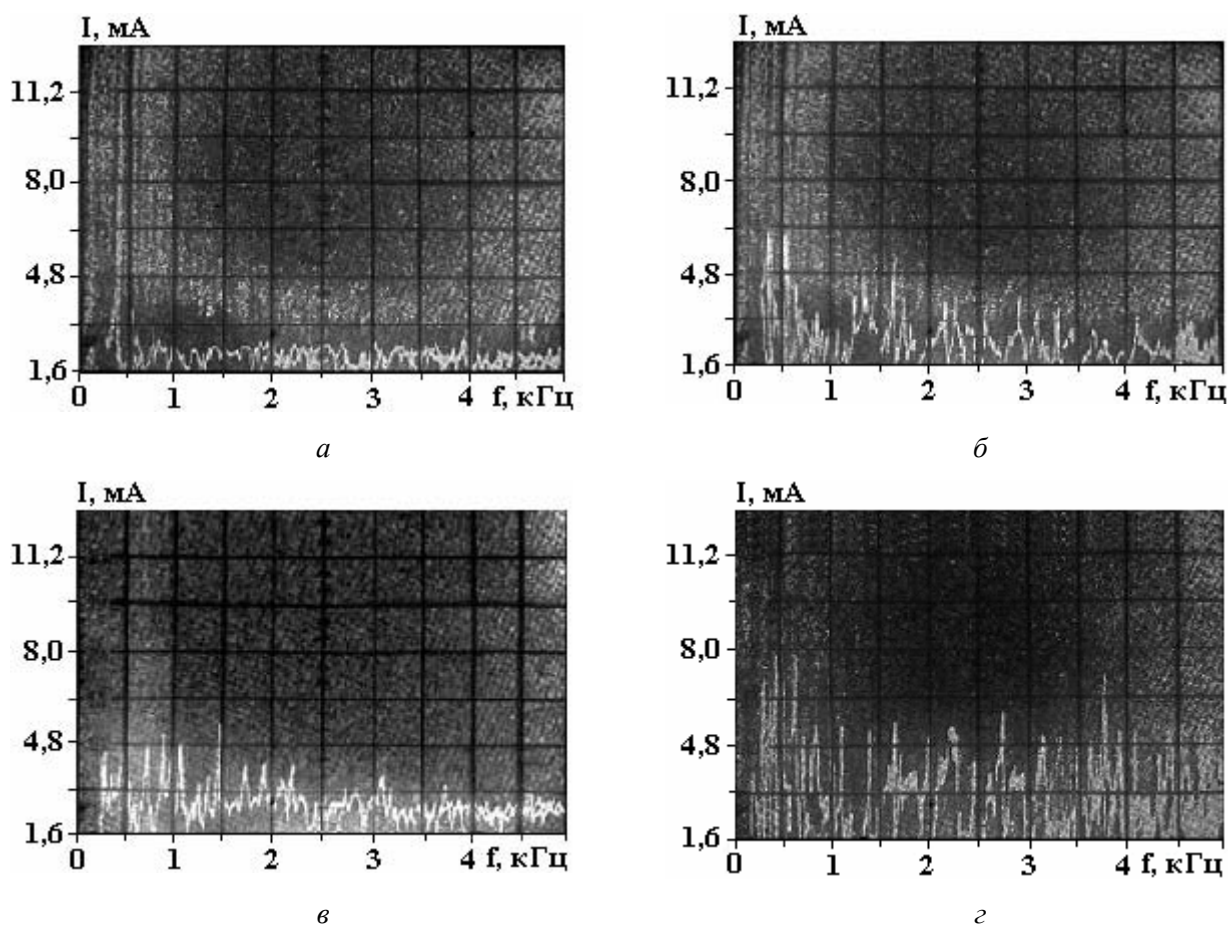


Рис. 5. Влияние индуктивности L на спектр переменных составляющих при использовании аккумулятора ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $I = 25 \text{ А}$, $C = 0,01 \text{ Ф}$): а – без ванны, только с активным сопротивлением; б – без подключения LC-устройства. L , мГн: в – 0,456; г – 0,09

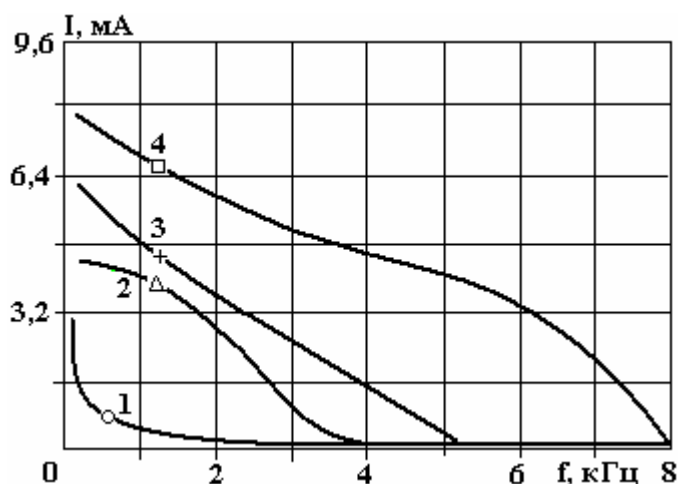


Рис. 6. Влияние индуктивности L на амплитудно-частотные характеристики переменных составляющих при использовании аккумулятора ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $I = 25 \text{ А}$, $C = 0,01 \text{ Ф}$): 1 – без ванны, только с активным сопротивлением; L , мГн: 2 – 0,456; 4 – 0,09; 3 – без устройства

Как уменьшение индуктивности ($L = 0,027 \text{ мГн}$), так и ее увеличение ($L = 0,456 \text{ мГн}$) приводили к уменьшению и амплитуды переменных составляющих, и ширины спектра (рис. 3,з,д; рис. 4). Сравнение этих результатов с ранее полученными показало, что более развитый спектр соответствует параметрам $L_{\text{оп}}$, $C_{\text{оп}}$, при которых поляризация электрода сдвигалась в более положительную область по сравнению с потенциалом катода при осаждении без контура. При остальных рассматриваемых условиях осаждения ($L = 0,027 \text{ мГн}$, $L = 0,456 \text{ мГн}$ и $C = 0,024 \text{ Ф}$) происходил сдвиг потенциала катода в более отрицательную область (рис. 1).

Для определения влияния типа источника питания на спектр переменных составляющих опыты проводились и с подключением аккумулятора. В этом случае переменные составляющие значительно уменьшались по сравнению с их величинами, установленными в предыдущих опытах, и, кроме того, изменились оптимальные условия осаждения (рис. 5, б). В экспериментах с подключением активного сопротивления переменные составляющие были на уровне фона (рис. 5, а).

Подключение ванны вызывало заметное увеличение их амплитуды, а частота доходила до 5 кГц (рис. 5, б; рис. 6). Наибольшее увеличение амплитуды переменных составляющих было отмечено при $L = 0,09 \text{ мГн}$ и $C = 0,01 \text{ Ф}$ и составляющие регистрировались до 8 кГц (рис. 5, в; рис. 6). Как и в предыдущих опытах, увеличение индуктивности ($L = 0,456 \text{ мГн}$) вызывало уменьшение как амплитуды, так и частотных значений переменных составляющих (рис. 5, з; рис. 6). Таким образом, тип источника питания оказывает существенное влияние на спектр переменных составляющих и оптимальные значения параметров устройства. Об этом также свидетельствуют опыты с применением однофазного источника питания, в которых оптимальная величина индуктивности превышала в десятки раз значения, используемые в настоящих опытах [2, 3].

Изменение параметров индуктивно-емкостного устройства существенно влияет на скорость осаждения хрома (табл. 1, рис. 7, 8). Наибольшее влияние на производительность процесса при плотности тока $i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$ оказали ранее установленные оптимальные значения индуктивности и емкости – $L = 0,09 \text{ мГн}$ и $C = 0,01 \text{ Ф}$.

В этих условиях скорость осаждения увеличилась в 1,6 раза (табл. 1, рис. 8), то есть наибольший эффект проявляется в условиях осаждения, при которых происходит наибольшая деполаризация катода. Изменение емкости при $L_{\text{оп}}$ оказывает меньшее влияние на скорость осаждения хрома (рис. 7). Уменьшение толщины покрытия при токе $I = 12,75 \text{ А}$ ($i_k = 8,5 \text{ кА/дм}^2$), видимо, связано с чувствительностью устройства при небольших токах.

Эти опыты показали, что значения оптимальных параметров LC -устройства можно определить, измеряя суммарное значение переменных составляющих тока вольтметром модели В7-27/А1 с использованием эталонного сопротивления (шунт на 75 А) (рис. 7).

Увеличение плотности тока способствует повышению выхода по току и скорости осаждения, которая при $i_k = 8,5 \text{ кА/м}^2$ составляет 82 мкм/час (табл. 1, рис. 8). Производительность процесса увеличилась в 2,7 раза по сравнению с общепринятыми условиями осаждения без устройства ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$) (рис. 8). Покрытия, полученные при этой плотности тока, обладают наибольшей износостойкостью [5].

Таблица 1. Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства на производительность процесса v , мкм/час

Источник тока	I, А	i_k , кА/дм ²	v, мкм/ч			
			Индуктивность, мГн			
			0,027	0,09	0,119	0,456
Выпрямитель (C = 0,024 Ф)	12,75	5,5	27	40	46	24
	12,75	8,5	44	50	74	40
	25	5,5	30	42	50	26
	25	8,5	47	52	82	43
Аккумулятор (C = 0,01 Ф)	25	5,5	34	48	42	30

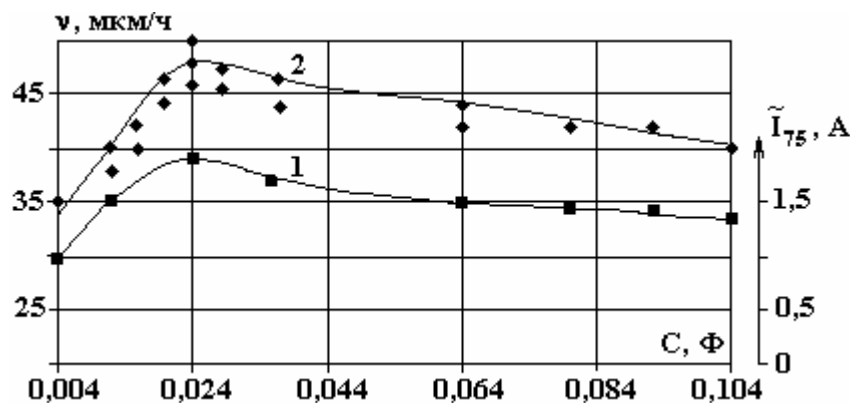


Рис. 7. Влияние емкости ($L = 0,119$ мГн, $i_k = 5,5$ кА/м²) на: 1 – суммарную величину переменных составляющих тока; 2 – скорость осаждения хрома

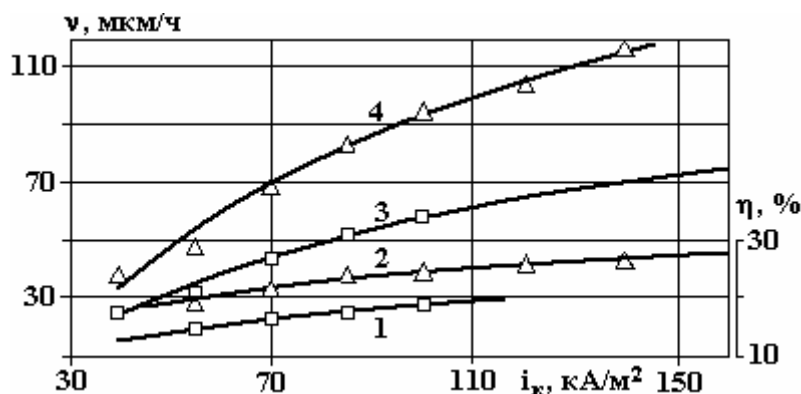


Рис. 8. Влияние плотности тока на выход по току хрома (1, 2) и скорость осаждения (3, 4) при следующих условиях осаждения: 1, 3 – без подключения LC-устройства; 2, 4 – с LC-устройством ($L = 0,119$ мГн и $C = 0,024$ Ф)

При использовании в качестве источника питания аккумулятора наибольшая скорость осаждения также наблюдается при оптимальных параметрах устройства (табл. 1), то есть соблюдается такое же влияние, как и при формировании спектров переменных составляющих (рис. 5, 6).

Некоторое различие скоростей осаждения при выбранных условиях электролиза связано с особенностями источников питания.

Применение индуктивно-емкостного устройства оказало положительное влияние и на шероховатость покрытий, полученных от трехфазного источника питания (табл. 2). Шероховатость покрытий, полученных без LC-устройства при плотностях тока 5,5 и 8,5 кА/м², значительно различалась (табл. 1). При подключении контура с параметрами ($L_{оп}$, $C_{оп}$) у покрытий, осажженных при 5,5 кА/м²,

шероховатость незначительно уменьшалась, а с повышением плотности тока до 11,0 кА/м² она возрастала на небольшую величину, и покрытия были блестящими.

Увеличение индуктивности ($L = 0,456$ мГн) вызывало увеличение шероховатости покрытий (табл. 2).

Таблица 2. Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства на шероховатость покрытий

Режим	i_k , кА/м ²	R_a , мкм	R_z , мкм
Подложка	–	0,078	0,605
Без устройства	5,5	0,76	3,8
– // –	8,5	2,6	8,68
С устройством $L = 0,456$ мГн, $C = 0,024$ Ф	5,5	0,86	3,94
С устройством $L = 0,119$ мГн, $C = 0,024$ Ф	5,5	0,51	2,5
– // –	8,5	0,12	1,1
– // –	10,0	0,628	3,16
– // –	12,0	0,66	3,8

Таким образом, в результате выполненных исследований была установлена взаимосвязь величины потенциала катода, характера спектра переменных составляющих, скорости осаждения хрома и параметров индуктивно-емкостного устройства. В то же время оптимальные значения индуктивности и емкости при прочих равных условиях осаждения зависят от особенностей источников питания.

Указанные параметры, видимо, оказывают влияние на работу системы “источник питания – ванна”, в результате которой происходит изменение условий осаждения.

Известно, что при наложении переменного тока на постоянный из-за емкости двойного слоя возникает реактивное сопротивление, которое, как и активное, зависит от частоты [6, 7]. В этом случае при изменении, например, тока напряжение опаздывает в достижении своего стационарного значения [6]. Поэтому межфазная граница представляет собой комплексное сопротивление, а эквивалентом электрода является схема с нелинейными сосредоточенными параметрами.

Вместе с тем обычно фарадеевский процесс связывают только с активным сопротивлением, а перезарядку двойного слоя с емкостью, несмотря на то что эти процессы зависимы [6].

Для воздействия на процесс осаждения в таких условиях в работе [8] в цепь была подключена индуктивность, рассчитанная из условий резонанса, с дифференциальной емкостью для заданной частоты переменного тока, что способствовало росту более мелких и однородных кристаллов по сравнению с кристаллами, полученными только при постоянном токе или/и с наложением переменного тока.

Принимая во внимание, что вероятность элементарного акта и скорость электрохимического процесса в основном зависят от состояния реагентов в раствор, свойств электрода и электрического поля [9], а источники переменных составляющих могут иметь замедленный разряд, флуктуации реагентов в прикатодном пространстве, интенсивное выделение газов (водорода, кислорода) на электродах, условия перемешивания электролита и др. [10], становится понятной взаимосвязь поляризации катода и спектров переменных составляющих в наших опытах.

Поэтому можно предположить, что при оптимальных параметрах индуктивно-емкостного устройства возрастает активность электрохимического процесса, о чем свидетельствуют деполяризация катода и вид спектра, содержащего большее количество переменных составляющих, которые отличаются как по своей амплитуде, так и по частоте [10].

Эти условия осаждения способствуют увеличению выхода по току и скорости осаждения хрома, уменьшению шероховатости и неравномерности по толщине покрытий, а также формированию более совершенной структуры и повышению физико-механических свойств осадков [5]. Такой эффект вызван влиянием условий осаждения хрома на структуру электролита, формирование и свойства прикатодной пленки, а также на состояние поверхности электрода [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ваграмян А.Т., Жамагорцян М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука, 1969. 197 с.
2. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Попов В.А., Мазур В.А. Особенности процесса гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 12–16.
3. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Мазур В.А., Пушкашу Б.М. Особенности влияния параметров индуктивно-емкостного устройства на процесс никелирования // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 4–8.
4. А.с. 1621559 (СССР). Устройство для электрохимических процессов // Гологан В., Унгуриану В. 1990.
5. Гологан В.Ф., Ивашку С.Х. Особенности процесса хромирования при подключении к источнику питания индуктивно-емкостного устройства // Электролитические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. Материалы II Международной научно-технической конференции, г. Кострома 24-27 сентября 2007. Кострома-Москва, 2007. С. 167–169.
6. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Metallurgy, 1978. 248 с.
7. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
8. Антонян С. Влияние совместного действия переменного и постоянного токов на морфологию, субмикроструктуру и физико-механические свойства никеля и меди. Автореф. дис. канд. тех. наук. Вильнюс, 1979. 16 с.
9. Фрумкин А.Н., Андреев В.Н., Богуславский Л.И. и др. Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. 376 с.
10. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем (обзор) // Электрохимия. Т.Х. Вып. 1. 1974. С. 3–24.

Поступила 17.01.08

Summary

The experimental data received at various parameters of the inductance-capacitor device are presented. It is possible to change kinetics and productivity of chromium plating process by varying inductance L and capacity C of the device keeping other conditions of electrolysis identically.

ЖЕЛЕЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МЕТИЛСУЛЬФАТНО-ХЛОРИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

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

Введение

Перспективными для восстановления и упрочнения деталей машин и механизмов могут быть гальванические покрытия на основе железа. В связи с этим представляет интерес изучение свойств железных легированных покрытий, получаемых в метилсульфатно-хлористых электролитах, обладающих приемлемыми для производства производительностью, стабильностью и другими технологическими показателями [1–4].

Для обоснованного выбора компонентов, более эффективно улучшающих качество железных покрытий, рассмотрено влияние легирующих элементов на свойства металлургических и гальванических материалов [1, 5, 6]. В литературе отмечается, что элементы внедрения (углерод, азот, бор) существенно повышают предел текучести, твердость и другие свойства сталей, чугунов и гальванических покрытий. В сталях, легирующих феррит, образующие элементы замещения W, Mo, V упрочняют аустениты в большей мере, чем аустенитобразующие элементы Co, Ni [6]. Эффективность влияния легирующих элементов на свойства сталей определяются базовыми композициями типа Fe – Ni, Fe – Mn, Fe – Cr – Ni, Fe – Cr – Ni – Mn с параметрами 15–20 нм и более. Отмечено также, что твердость и упрочняющие свойства вследствие деформационного упрочнения у материалов, содержащих никель, повышаются в 1,5 раза, а марганец – в 2,6 раза по сравнению с малоуглеродистыми сталями.

Отмеченные признаки свойств могут проявиться у железных покрытий, легированных никелем, марганцем, молибденом, углеродом, полученных в метилсульфатно-хлористом электролите, который содержит соли этих металлов. Благодаря близким значениям потенциалов электроосаждения железа, никеля, марганца, кобальта они могут осаждаться на катоде, формируя особую кристаллическую структуру. Согласно изложенным факторам наличие указанных легирующих элементов в гальванических железных покрытиях может способствовать повышению их физико-механических свойств и износостойкости, особенно в условиях контактных деформаций в поверхностных слоях сопрягаемых деталей.

Цель данной статьи – исследование процесса электроосаждения в метилсульфатно-хлористом электролите и выявление условий получения железных легированных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами, определяющими работоспособность восстановленных и упрочненных деталей.

Методика исследования

С целью получения железных легированных покрытий для восстановления и упрочнения деталей исследовали влияние состава электролита и режимов электролиза на скорость осаждения покрытий, их твердость, структуру и другие свойства.

Железные осуществляли в метилсульфатно-хлористом электролите (МСХ) [1], содержащем метилсульфатное железо – 250 г/л, хлористое железо – 150 г/л, и многокомпонентном (МСХ 3) [2, 3], содержащем (кроме указанных солей) никель хлористый – 30 г/л, марганец сернокислый – 30 г/л, молибден сернокислый – 10 г/л.

Электролиты готовили из реактивов марки «ХЧ» и «ЧДА» согласно технологическим рекомендациям [1, 3]. Содержание железа и других компонентов в электролите определяли методом объемного титрования [11].

Покрытия получали электролитическим методом, используя постоянный ток от выпрямителя ВУ-42 / 70 А, а также приборы для измерения тока и напряжения класса 0,2 и 0,5.

Покрытия наносили на образцы, изготовленные из стали 45. Анодами служили пластины или стержни из железа АРМКО и стали 10. Расстояние между анодом и катодом составляло 0,1 м, а соотношение их площадей поверхностей – 2:1. Железные осуществляли согласно технологическим рекомендациям [1, 3].

Поляризацию катода изучали в гальваностатическом режиме по методу А.Т. Ваграмяна [20] с использованием ячейки объемом 350 мл. Площадь поверхности катода составляла 1 см^2 . Значения «потенциал-время», «потенциал-ток», «потенциал-напряжение» на клеммах ячейки регистрировали осциллографами С1-19Б, С1-20 и тиратронным устройством [12].

Микротвердость покрытий определяли прибором ПМТ-3М по ГОСТу 9450-75 при нагрузке на индентор 0,98Н. Твердость толстослойных покрытий (1–3 мм) на образцах и деталях измеряли прибором типа Т К-2.

Микроструктуру покрытий изучали на образцах-шлифах, используя микроскопы МБИ-6, МИМ-8, растровый электронный микроскоп РЭМ 200. Особенности структуры и характерные признаки роста и строения осадков, характер распределения легирующих элементов выявляли химической обработкой образцов-шлифов растворами-индикаторами.

Содержание углерода определяли по ГОСТу 2331-63, используя газоанализатор ГОУ-1 и газоизмерительные бюретки $0-0,25 \pm 0,001\% \text{ С}$, $0-1,5 \pm 0,05\% \text{ С}$. Содержание никеля определяли гравиметрическим методом, осаждением с помощью диметилглиоксима, а марганца – титриметрическим персульфатно-серебряным методом [16].

Параметры субмикроструктуры гальванических покрытий исследовали дифрактометром ДРОН-3. Размер областей когерентного рассеяния и величину микроискажений кристаллической решетки определяли анализом дифракционных кривых методом второго порядка [13, 14, 15].

Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики в соответствии с ГОСТом 11.004.74 и оценивали по основным показателям процесса электролиза и свойств покрытий.

Результаты и их обсуждение

При исследовании показателей процесса железнения в метилсульфатно-хлористых (МСХ) электролитах выявлено, что влияние условий электролиза на скорость осаждения покрытия описывается зависимостями, характерными для других электролитов [1, 7, 20]. Введение в МСХ электролит солей легирующих элементов способствует повышению скорости осаждения покрытия в области плотности тока $5-8 \text{ кА/м}^2$ (рис. 1). Скорость осаждения существенно зависит от плотности тока и кислотности. Полученные зависимости скорости осаждения от плотности тока позволяют оценить производительность процесса и выбрать режимы железнения деталей.

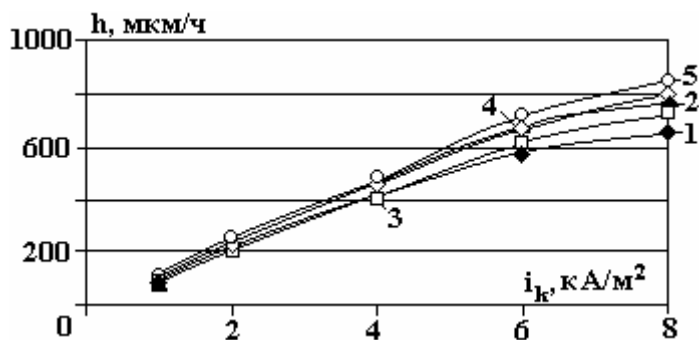


Рис. 1. Влияние плотности тока на скорость осаждения железного покрытия в МСХ 1 и многокомпонентном МСХ 3 электролитах

Электроосаждением в многокомпонентном (МСХ 3) электролите получены качественные покрытия, характеризующиеся различной твердостью и структурой. При малых и средних плотностях тока формируются гладкие осадки с однородной поверхностью при значительной толщине. У покрытий, осаждаемых при температуре 333 К и плотности тока $6-8 \text{ кА/м}^2$, с ростом толщины шероховатость увеличивается.

Изменение режимов в пределах $\text{pH} = 0,6-1,6$, $T = 298-333 \text{ К}$, плотности тока $1-8 \text{ кА/м}^2$ (см. рис. 2, а-з) существенно влияет на микротвердость железных легированных осадков, изменяя ее в пределах $4,5-7,2 \text{ ГПа}$. Вязкие осадки легированного железа с твердостью $H_m = 4,5-5,3 \text{ ГПа}$ получают при $\text{pH} = 0,6-0,8$, $T = 333 \text{ К}$ и плотности тока $1-8 \text{ кА/м}^2$ (рис. 2, а-б, кривая 3). Понижение температуры до 313 и 298 К способствует формированию более твердых осадков ($H_m = 5,4-6,5 \text{ ГПа}$) (рис. 2, кривые 1, 2) с зернистым строением структуры. Уменьшение кислотности электролита до $\text{pH} = 1,2-1,6$ при температурах 313 и 298 К способствует увеличению микротвердости

до 6,6–7,2 ГПа. Микротвердость легированных покрытий, осажденных при рН = 1,2 и 1,6 и вышеуказанных температурах, практически одинакова (рис. 2, а и з).

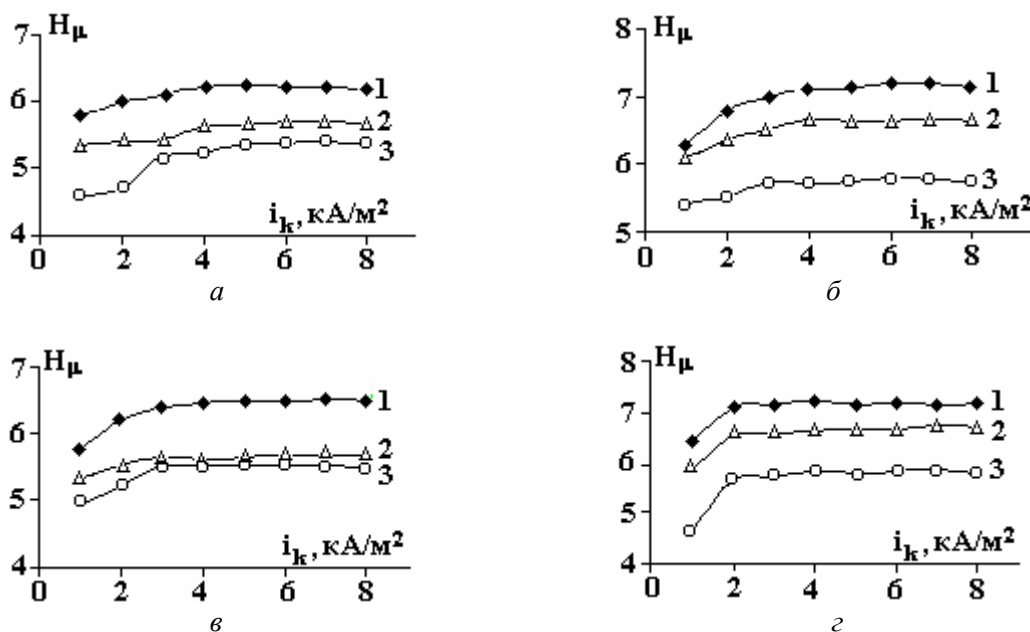


Рис. 2. Влияние катодной плотности тока на микротвердость покрытия в МСХ 3 электролите. рН: а – 0,6; б – 0,8; в – 1,2; з – 1,6. Т, К: 1 – 298; 2 – 313; 3 – 333

Получение требуемых значений твердости покрытий возможно стабилизацией кислотности и температурного режима в процессе электролиза. Формирование осадков с одинаковой твердостью в широком интервале плотностей тока можно оценить как положительный фактор воспроизводимости свойств при железнении деталей в производстве.

Железные покрытия толщиной до 2–3 мм с микротвердостью 4,4–7,2 ГПа, полученные в многокомпонентном МСХ 3 электролите при режимах рН = 0,8–1,6, $T=298$ –333 К, сопоставимы по твердости с закаленными сталями и могут быть применены для восстановления и упрочнения деталей.

Металлографическими исследованиями выявлено, что увеличение плотности тока существенно влияет на характер роста и формирование структуры осадков. При изменении режимов в пределах рН = 0,9–1,6, $T = 298$ –333 К, плотности тока 1–8 KA/M^2 формируются осадки с волокнисто-столбчатыми, зернистыми, слоистыми строениями структуры (рис. 3–5).

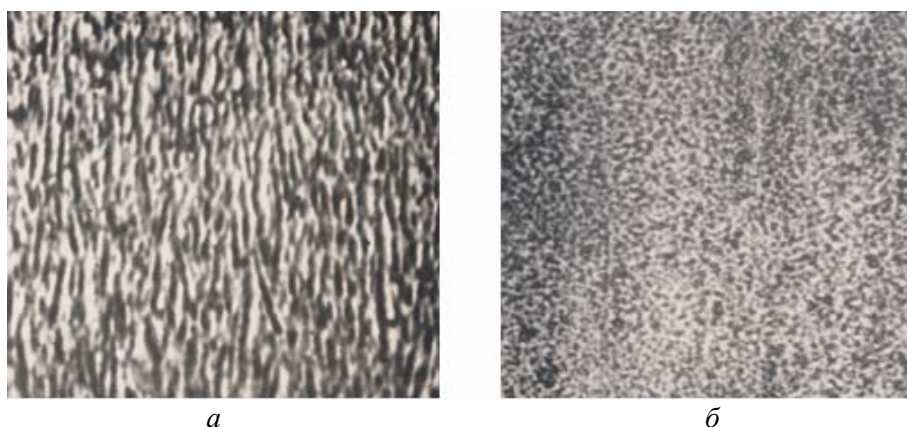


Рис. 3. Волокнисто-столбчатая структура железного осадка, полученного из МСХ электролитов: а – поперечный шлиф осадка; б – морфология поверхности осадка

Формирование в многокомпонентном электролите осадков с волокнисто-столбчатой структурой (рис. 3,а) можно объяснить адсорбцией органических соединений на поверхности катода, влиянием электромагнитных и гидродинамических условий, способствующих образованию зародышей и преимущественному росту кристаллов в направлении, нормальном подложке. Морфология поверхности сохраняет особенности и при значительных (0,8–1,2 мм) толщинах покрытия (рис. 3,б, 4,б). При

исследовании микроструктуры методом электронной микроскопии (увеличение до 30000 раз) выявлено, что морфология осадка характеризуется микрокристаллами сфероидного типа, формирующими более крупные (волокна, зерна) кристаллообразования такого же типа (рис. 5,б) с металлической структурой. Зоны между зернами (волокнами) формируются металлическими кристаллообразованиями с более дефектной структурой и большим содержанием углерода.

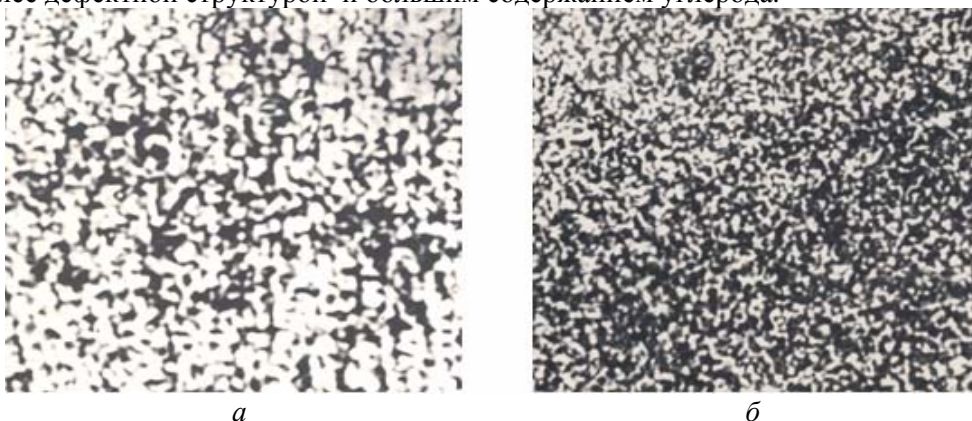


Рис. 4. Зернистое строение структуры железного осадка, полученного из электролитов МСХ: а – поперечный шлиф осадка; б – морфология поверхности осадка ($\times 1000$)

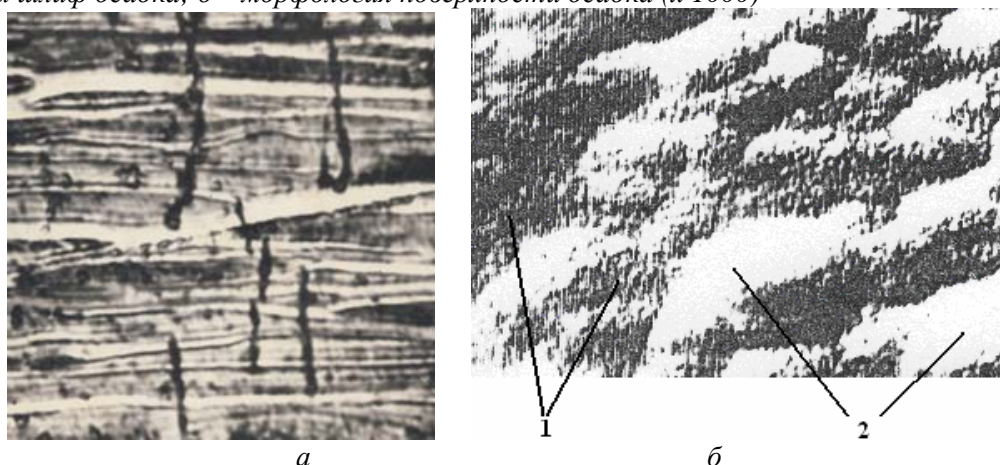


Рис. 5. Слоистое строение структуры железного осадка, полученного из электролитов МСХ: а – поперечный шлиф осадка ($\times 1000$); б – морфология поверхности осадка ($\times 30000$): 1 – зоны кристаллообразований с большим содержанием углерода; 2 – кристаллообразования зерен с более совершенной металлической структурой

Микроструктура осадков, полученных при малых плотностях тока, характеризуется более крупными блоками и длинными волокнами по сравнению с формирующимися при высоких плотностях тока. Повышение плотности тока изменяет структуру осадков от явно выраженной волокнисто-столбчатой (рис. 3), характеризующейся крупными блоками мозаики ($D = 1380 \text{ \AA}$) при плотности тока $2\text{--}3 \text{ кА/м}^2$, до зернистой (рис. 4) с величиной блоков $D = 900\text{--}1160 \text{ \AA}$ при $4\text{--}6 \text{ кА/м}^2$. Формированию покрытий зернистой структуры с блоками $D = 430\text{--}320 \text{ \AA}$ соответствуют $\text{pH} = 1,6$ и $T = 313 \text{ К}$. С уменьшением температуры до 298 К при высокой плотности тока ($5\text{--}8 \text{ кА/м}^2$) величина кристаллических блоков уменьшается до $D = 270\text{--}120 \text{ \AA}$, а осадки приобретают слоистость и более высокую твердость. В области $\text{pH} 1,6$ и более, с ростом плотности тока, вследствие усиления адсорбции органических соединений и концентрационных ограничений по ионам металлов на катоде периодически формируются слои с большим содержанием углерода. На их поверхности образуются слои поликристаллов с металлической структурой и значительно меньшим содержанием углерода. О циклическом характере процесса кристаллизации можно судить по выявленным характерным участкам (полосам) при химической обработке шлифов-образцов различными растворами (рис. 5,а; рис. 6) и возрастанию содержания углерода в осадках (рис. 8).

Анализируя отмеченные особенности роста и формирование плотных металлических слоев 2 на более «дефектных» слоях 1 (рис. 6), следует предположить их высокую электронную проводимость, обеспечивающую нормальное протекание процесса электрокристаллизации. Это может служить подтверждением, что слоистость обусловлена включением в покрытие углерода и в меньшей мере гидроокисными соединениями металлов, обладающими значительно меньшей проводимостью.

Формирование различных типов структур обусловлено влиянием ионов метилсульфата, кислотностью электролита, факторами, изменяющими поляризацию катода (рис. 7). С понижением кислотности уменьшаются плотности тока критических условий кристаллизации, соответствующих формированию слоистой структуры осадков (слой 4) (рис. 6). Эти условия можно определить при сопоставлении зависимости изменения поляризации катода от плотности тока электролиза с видом формирующихся структур слоя покрытия (рис. 6).

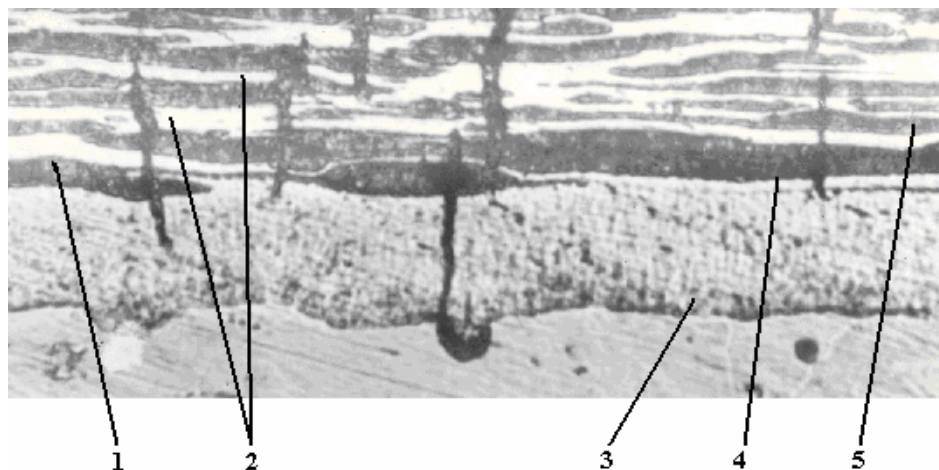


Рис. 6. Структура слоя покрытия ($\times 1000$), полученного в МСХ электролите при следующих режимах: $i_k = 6 \text{ кА/м}^2$, $T=313 \text{ К}$, $pH = 1,5$. 1 – слой с большим содержанием углерода; 2 – слой с более совершенной металлической структурой; 3 – зона начальной плотности тока, $0,2 \text{ кА/м}^2$; 4 – зона критической плотности тока ($\approx 4 \text{ кА/м}^2$), перехода от зернистой к слоистой структуре; 5 – последующие слои покрытия, плотность тока 6 кА/м^2

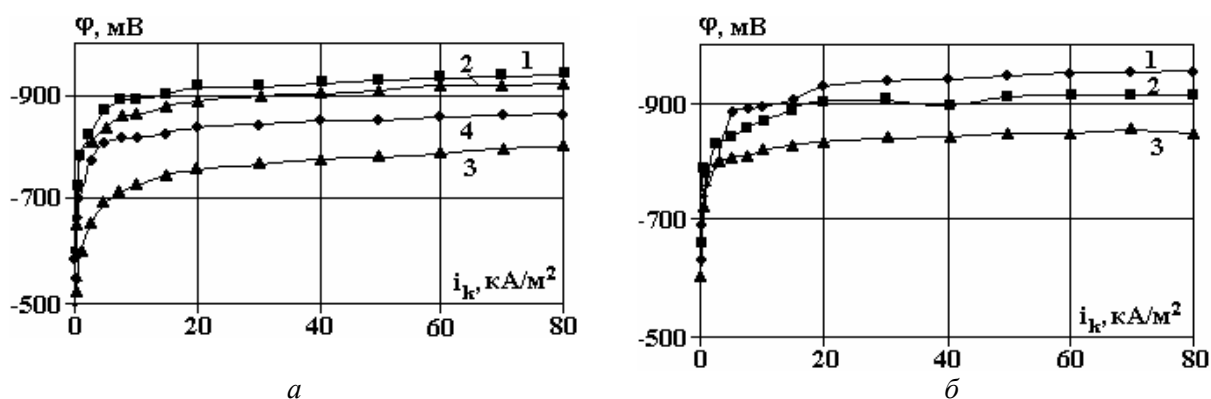


Рис. 7. Поляризационные кривые, полученные при железнении в многокомпонентном МСХ 3 электролите при следующих режимах электролиза. pH : а – 0,5 (4); 0,9 (1-3); б – 1,6 (1-3); T, K : 1 и 4 – 298; 2 – 313; 3 – 333

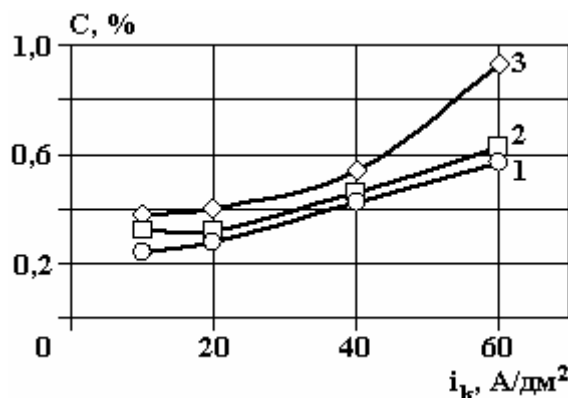


Рис. 8. Содержание углерода в покрытиях, полученных в многокомпонентном электролите МСХ 3

Анализом результатов исследований выявлено, что условия формирования волокнисто-столбчатой структуры (рис. 3) соответствуют потенциалам катода 740–870 мВ. Покрытия слоистой структуры (рис. 5) формируются при низкой кислотности электролита и поляризации катода более 950–970 мВ. Промежуточные значения поляризации катода соответствуют условиям образования осадков с зернистым строением структуры (см. рис. 4).

В области пониженных температур изменение вязкости электролита и ухудшение диффузии ионов приводят к возрастанию поляризации катода (рис. 6, кривая 1). Это способствует формированию твердых, дисперсных осадков с величиной блоков до 450–470 Å (рис. 2) и более высоким содержанием углерода (рис. 7). Значительное изменение твердости гальванических осадков, согласно современным теориям, обусловлено изменением их упругих и пластических свойств, зависящих от величины блоков мозаики ($D=1380-120 \text{ \AA}$) и содержания легирующих элементов. Как ранее было отмечено, они влияют на улучшение физико-механических свойств вследствие эффекта деформационного упрочнения и возможного формирования базовых композиций типа Fe – Ni, Fe – Mn, а при наличии в гальванических покрытиях углерода и типа $Me_{(n)} - C$. С учетом вероятности формирования указанных интерметаллических соединений и композиций, содержащих углерод, увеличение твердости покрытий можно объяснить также эффектом дисперсионного упрочнения [6, 8]. Условия его проявления могут быть подтверждены значительным (почти на порядок) уменьшением блоков мозаики параметра, характеризующего дисперсность кристаллических образований структуры железных легированных покрытий.

Анализ результатов исследований позволяет сделать заключение, что в МСХ и многокомпонентном МСХ 3 электролите формирование на катоде легированных железных покрытий определяется специфическими условиями кристаллизации в присутствии органического компонента, кислотностью электролита, условиями гидродинамической конвекции и другими факторами, влияющими на поляризацию катода.

Для осадков, полученных при характерных режимах электролиза, целесообразно рассмотреть влияние химического состава на свойства осадков и особенности их формирования. С ростом плотности тока и уменьшением кислотности электролита содержание углерода в покрытиях возрастает от 0,3 до 0,9 % (см. рис. 8). Характер распределения углерода в осадке можно объяснить локальным усилением адсорбции органического компонента, его разложением и заращиванием. Об этом можно судить по состоянию волокон, зерен и слоев с более совершенной металлической структурой и их периферийным зонам, которые выявляются при обработке шлифов-образцов растворами индикаторами (рис. 5, 6).

При низкой кислотности и высокой плотности тока формирование слоев с менее выраженной металлической структурой, вероятно, обусловлено уменьшением концентраций ионов металлов, уплотнением слоя органических веществ, недостаточно интенсивной гидродинамической конвекцией у поверхности катода. Указанные факторы повышают поляризацию катода, способствуют увеличению числа зародышей кристаллов и уменьшению величины кристаллических блоков осадков железа.

В соответствии с известными теориями кристаллизации [8–10, 18, 19] образование слоистых гальванических покрытий в хлористых, сульфатных и других электролитах обусловлено включением гидроокисей рН гидратообразования, особенно при наличии трехвалентного железа (Fe^{3+} - рН гидратообразования ≈ 3). В метилсульфатно-хлористых электролитах при отсутствии ионов металлов высшей валентности (Fe^{3+} и др.) формирование слоистых покрытий при рН < 7–8 объясняется включением углерода, а при достижении в прикатодном слое рН > 7–8 и гидроокисей железа, никеля, марганца.

Взаимодействие веществ в прикатодном слое в стадиях электрокристаллизации в многокомпонентном электролите представляет сложный процесс, зависящий от многих факторов. Одним из них является наличие углеродсодержащего компонента в электролите. Ввиду этого необходимо рассмотреть возможные условия включения углерода в покрытия для улучшения их свойств.

Согласно данным исследований энергия разрыва связей с водородом составляет для CH_2-H $E = 10^{-2} \cdot 457$; $CH - H$ $E = 10^{-2} \cdot 430$; $C - H$ $E = 10^{-2} \cdot 338$ кДж/ моль.

При поляризации катода и достижении определенных энергетических уровней воздействия электрического поля на ионы (по одной из вероятных схем) углерод может формировать прочную связь с атомами железа, располагающимися в кристаллической решетке осадка. По другой схеме ионы метилсульфата железа, адсорбированные на формирующемся осадке, вследствие разрыва связей (CH_n-H) в метильной группе по схеме $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$, могут разлагаться до состояния Fe–C, характеризующегося более прочной связью, и в такой форме включаться в осадок. В этом случае в кристаллической решетке атом углерода может занимать позицию атома замещения или внедрения,

формируя с железом соединения типа $Fe_{(n)}-C$, а с другими металлами $Me_{(n)}-C$, подобные цементиту или базовым композициям в легированных сталях, описанных ранее.

Освободившиеся в результате разрыва связей ионы водорода могут образовывать газообразный водород (H_2) и интенсифицировать газогидродинамическую конвекцию электролита. В ионной форме водород будет способствовать подкислению прикатодного слоя, стабилизации pH, уменьшению вероятности образования и включения в осадок гидроокисей.

Таким образом, количество гидроокисных соединений, попадающих в осадок, будет зависеть от рассмотренных факторов, кислотности электролита и плотности тока.

Содержание легирующих элементов (углерода до 0,9%, никеля 2–6%, марганца 2–4%) следует оценивать как дополнительный энергетический фактор, положительно влияющий на качество покрытий и структуру.

Наряду с отмеченными факторами целесообразно рассмотреть вероятное формирование кристаллической структуры железных легированных покрытий на нано-уровне.

Увеличение микротвердости с понижением температуры и кислотности электролита (см. рис. 2), вероятно, обусловлено и наличием легирующих элементов никеля ($r_a = 1,24 \text{ \AA}$), марганца ($r_a = 1,31 \text{ \AA}$) в металлической основе покрытия. При небольшой разности параметров ионной формы и атомных радиусов эти элементы могут формировать с атомами железа ($r_a = 1,28 \text{ \AA}$) особую кристаллическую структуру, располагаясь в ней в качестве атомов замещения или внедрения. При этом определенную роль в образовании упрочняющих структур играют и атомы углерода. С учетом средних расстояний между атомами железа, формирующими кристаллическую решетку, наиболее равновесное состояние кристалла вдоль какой-либо оси будет определяться приближенно соотношением 4/3 числа атомов никеля и марганца, взаимно компенсирующих искажения параметров элементарных кристаллических решеток. Материал с таким строением кристаллов может обладать более равновесным энергетическим состоянием, а следовательно, и более высокой прочностью, чем, например, напряженные кристаллические образования гальванического железа, содержащие водород.

Содержание легирующих элементов 2–6%, углерода до 0,5–1% в железных гальванических покрытиях улучшает их свойства и может способствовать формированию упрочняющих структур при их термической или лазерной обработке.

Анализом результатов исследований выявлено, что между основными характеристиками структуры, параметрами тонкой структуры, твердостью и химическим составом имеется определенная взаимосвязь, учитывая которую можно прогнозировать технологические режимы получения материалов с требуемыми свойствами.

Полученные результаты исследования свойств покрытий позволяют сделать выводы об области их применения в производстве. Так, технологические режимы, обеспечивающие формирование мягких железных покрытий с волокнистым строением структуры, могут быть рекомендованы для восстановления и упрочнения поверхностей деталей неподвижных соединений. Твердые покрытия с зернистой и слоистой структурами, высоким содержанием углерода можно применять для восстановления и упрочнения поверхностей деталей, неподвижных и подвижных соединений, работающих в условиях трения, где требуется высокая износостойкость.

Выводы

1. Предложен состав многокомпонентного метилсульфатно-хлористого электролита для получения железных легированных покрытий, содержащих никель, марганец и углерод.

2. Выявлено, что в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, изменяя условия электролиза в пределах кислотности электролита $pH=0,8-1,6$, $T = 298-333 \text{ K}$, плотности тока $2-8 \text{ кА/м}^2$, можно получить покрытия толщиной до 2–3 мм и микротвердостью 4,5–7,2 ГПа. Твердость покрытий в интервале режимов $2-8 \text{ кА/м}^2$ обеспечивается стабилизацией температуры и кислотности электролита.

3. Выявлено, что изменением режимов электролиза можно получить железные легированные покрытия, содержащие углерод до 0,9%, никель 2–6%, марганец 2–4%, характеризующиеся волокнисто-столбчатой, зернистой и слоистой структурами.

4. Дана характеристика некоторым условиям процесса формирования различных структур железных легированных покрытий. Показано, что увеличение твердости в пределах 4,5–7,2 ГПа обусловлено уменьшением величины блоков мозаики от $D=1380-1160 \text{ \AA}$ до $D=120-270 \text{ \AA}$ и изменением химического состава. Рассмотрены вероятные схемы включения в железное покрытие углерода и формирования кристаллических образований на основе интерметаллических соединений железо-никель-марганец и металл-углерод типа цементит в сплавах железо-углерод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пleshка Е.Д. Исследование и разработка технологии восстановления автотракторных деталей железением в метилсульфатно-хлористом электролите / Авторефер. дис... канд. техн. наук. Кишинев, СХИ. 1979. 14 с.
2. Пleshка Е.Д. Эффективность восстановления деталей в электролите повышенной стабильности // Межвуз. сб. научных статей «Прогрессивные способы восстановления изношенных деталей машин». Кишинев, СХИ, 1983.
3. Рекомендации по выполнению технологического процесса восстановления деталей типа «ось», «вал» электрическим железением. М.: ГОСНИТИ, 1985.
4. Сидельникова С. П. Исследование процесса электрохимического осаждения железа из метилсульфатных электролитов / Автореф. дис... канд. хим. наук. Кишинев, 1974. 20 с.
5. Петров Ю. Н., Сидельников В.К. Исследование износостойкости электролитических сплавов железа с фосфором // Труды Кишиневского СХИ. Т 87. С. 60–67.
6. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
7. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
8. Fiser H. Elektrolitische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen / Berlin. Springer – Verlag. 1954.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1984. 512 с.
10. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970. 608 с.
11. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов // Справочник. М.: Машиностроение. 1978. 191 с.
12. Петров Ю. Н. и др. К вопросу изменения потенциала электролитического железа в зависимости от условий электролиза // Труды СХИ. Кишинев, Т. 54. 1869. С. 11–14.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Перевод с франц. М.: Госиздат физико-математической литературы, 1961. 600 с.
14. Reehinger W.A. *I.Sci* . Instrum. 25.7.254. 1948.
15. Горелик С.С. и др. Рентгенографический и электрографический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
16. Степин В.В., Курбанова В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. М.: Машиностроение. 1980. 272 с.
17. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е, М.: Высшая школа, 1984. 512 с.
18. Лошкарев Ю. М. Катодный процесс при электролизе растворов хлористого марганца // Сб.ст. «Гидрометаллургия хлоридов». Киев, 1964.
19. Лошкарев Ю.М., Дьяченко Т.Ф. Теория и практика блестящих покрытий. Вильнюс, 1963. 263 с.
20. Ваграмян А. Г., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М.: Изд. АН СССР, 1960. 448 с.

Поступила 16.01.08

Summary

Results of investigations of influence of conditions of electrolysis in the metilsulfate–chloride electrolytes on hardness, structure and chemical composition of iron alloyed coatings are presented. It is found that it is possible to obtain coatings with hardness 4.5–7.2 GPa, characterized by fibrous–columnar, granular and stratified structure with the content of carbon up to 0.9 %, nickel 2–6 %, manganese 2–4 %.

Ю. К. Стишков, А.В. Самусенко

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА В ИНЕРТНОМ ГАЗЕ

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-образовательный центр “Электрофизика” физического факультета,
ул. Ульяновская, д.3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия,
Stishkov@paloma.spbu.ru*

Коронный разряд

Коронный разряд развивается в газах при давлениях порядка атмосферного в резко неоднородных электрических полях. Он является причиной потерь в линиях электропередач и нарушает воздушную изоляцию в различных высоковольтных устройствах. Поэтому расчет процессов развития коронного разряда – важная электротехническая задача.

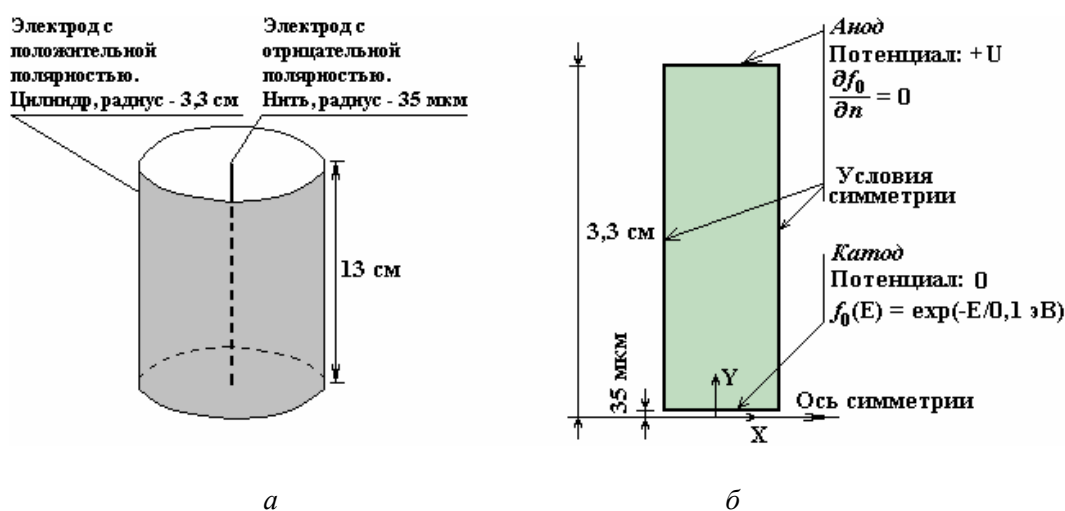


Рис. 1. а – конфигурация электродов нить-цилиндр (размеры соответствуют установке в высоковольтной лаборатории НИИ Радиофизики СПбГУ); б – модель в CFD-ACE

Пример конфигурации электродов с резко неоднородным электрическим полем – нить в цилиндре (рис. 1). В коронном разряде выделяют две характерные области. Чехол разряда – область с относительно высокой напряженностью поля, где может идти ударная ионизация. Размер этой зоны обычно составляет порядка сотни микрометров. Остальная область межэлектродного промежутка – внешняя зона. Здесь напряженность поля относительно низка, ионизация практически отсутствует. Заряженные частицы, образованные в чехле короны, дрейфуют через эту область к противоположному электроду.

Начало разряда вызывает резкий скачок тока (до трех порядков) при незначительном повышении напряжения (рис. 2). Скачок тока сопровождается появлением характерного свечения у электрода с малым радиусом кривизны (рис. 3). Этот эффект демонстрирует пороговый характер возникновения разряда.

Свечение вызвано возбужденными молекулами, испускающими фотоны при возвращении в основное состояние. Возбуждение производится электронным ударом, и свечение указывает на зна-

чительную концентрацию электронов в чехле короны и высокую электронную температуру, позволяющую преодолевать пороги реакций ионизации и возбуждения, которые весьма высоки, порядка 10 эВ.

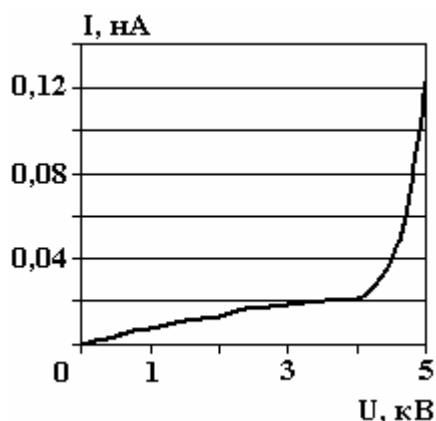


Рис. 2. Типичная вольт-амперная характеристика для воздуха. Скачок тока справа – зажигание коронного разряда

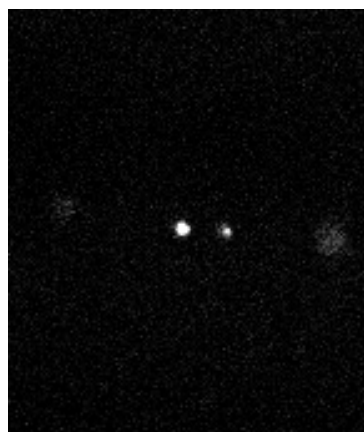


Рис. 3. Очаги свечения коронного разряда на проводящей нити

Обзор методов моделирования коронного разряда

До текущего момента общепризнанные методы моделирования коронного разряда фактически включали расчет процессов преимущественно во внешней зоне короны в воздухе, где практически не происходит ионизация. Например, широко распространен метод Дейча-Попкова [н]. Этот метод позволяет правильно рассчитать объемный заряд и ток через систему, но для реализации метода необходимо выполнение двух условий: во внешней зоне имеет место униполярная ионная проводимость, из опыта известны значение порогового напряжения и напряженность поля у коронирующего электрода. В настоящей работе приведен метод, позволяющий рассчитывать процессы, происходящие в чехле короны.

Поведение электронов в полях с высокой напряженностью рассчитывалось при моделировании одиночных электронных лавин. Здесь использовались приближение Фоккера-Планка, метод Монте-Карло и другие подходы. Но одиночная лавина – несамостоятельное явление. Расчет коронного разряда требует учета факторов, приводящих к самостоятельному характеру процесса. Необходимо совместно учитывать динамику электронов, ионов и изменение электрического поля.

Необходимо также отметить, что в большинстве работ ионизационные процессы учитывались при помощи полуэмпирической формулы, описывающей рост потока электронов:

$$j_e(x) = e^{\alpha x}.$$

Здесь α – эффективный коэффициент столкновительной ионизации, x – координата вдоль силовой линии электрического поля. В данной работе задаются характеристики основных реакций, влияющих на разрядный процесс, что позволяет в полной мере увидеть особенности разряда в данном газе. Также появляется возможность проанализировать влияние различных микропроцессов с участием ионов и электронов на температуру, концентрации и потоки заряженных частиц.

Динамика электронов в разряде

При расчете коронного разряда в воздухе необходимо учитывать сложный химический состав воздуха, а также большое количество разнообразных реакций. В частности, большую роль здесь играет реакция прилипания электронов. Поэтому с учетом новизны подхода создана расчетная модель для аргона – инертного газа, где нет прилипания и число необходимых реакций минимально. Основную сложность при расчете представляет динамика электронов. Рассмотрим подробнее процессы с их участием.

При низких концентрациях электронов, которые имеют место в коронном разряде, существенную роль играют столкновения электрона с нейтральными молекулами газа, а также рекомбинация. Столкновения электронов можно разделить на упругие и неупругие. В упругом столкновении суммарная кинетическая энергия до и после удара сохраняется, может происходить лишь перераспределение кинетической энергии.

Электрон легок по сравнению со всеми остальными частицами, присутствующими в системе. При столкновении с тяжелой легкой частица может потерять лишь небольшую долю своей кинетической энергии, именно поэтому справедлива оценка [с]:

$$\frac{\Delta E}{E} < \frac{2m_e}{M_{\text{атом}}}.$$

Точное значение изменения энергии зависит от угла, на который отклонилась при ударе частица. Для аргона, например, доля энергии, теряемая электроном при одном упругом столкновении, не может превысить $5 \cdot 10^{-5}$. Благодаря этому электрон, разгоняясь в поле, накапливает энергию, даже испытывая многочисленные упругие столкновения. В результате возникает эффект высокой температуры электронов по сравнению с температурой всех остальных типов частиц в системе. Это и позволяет значительной доле электронов преодолевать пороги ионизации молекул. Так, в чехле коронного разряда при температуре газа 300 К (0,039 эВ) температура электронов составляет около 5 эВ. Неупругие столкновения сопровождаются переходом кинетической в другие виды энергии. Первый тип таких процессов – **столкновения с возбуждением**, в результате которых кинетическая энергия электрона отбирается атомом или молекулой, и та переходит в другое состояние с большей потенциальной энергией. Через короткое время (порядка 10^{-10} с) атом возвращается в основное состояние, излучая квант света. Другой сорт событий, которые могут произойти в результате взаимодействия электрона с нейтральными атомами, – **ионизация**. Электрон теряет кинетическую энергию, а атом превращается в пару заряженных частиц – электрон и ион. Неупругим столкновением является также **рекомбинация** – электрон встречается с положительным ионом и прекращает существование. Есть несколько механизмов рекомбинации, однако цель решения данной задачи – построение по возможности более простой модели разряда. Поэтому в расчете присутствует только один механизм – фоторекомбинация: электрон с ионом образуют нейтральный атом, а избыток энергии излучается в виде светового кванта.

Удобной характеристикой для оценки вероятности реакции является свободный пробег. Это среднее расстояние, проходимое частицей с данной энергией E , между актами отдельных реакций. Например, при упругом столкновении электрона с молекулами, концентрация которых равна n , а сечение реакции – σ , пробег дается формулой [2]:

$$l = \frac{1}{n\sigma(E)}. \quad (1)$$

Далее приведены расчеты для газа при температуре 300 К и атмосферном давлении, концентрация n в этих условиях составляет $2,45 \cdot 10^{25}$ 1/м³. Опытные зависимости сечения от энергии электрона взяты из базы данных JILA, составленной в университете [3].

Рассмотрим диапазон энергий 5–20 эВ, где лежат пороги ионизации и возбуждения аргона. Пробег по упругому столкновению для аргона составляет здесь 0,4–1,0 мкм, по возбуждению (для наиболее интенсивной реакции) – 10–40 мкм. Пробег по ионизации – более 20 мкм. Пробег по упругому столкновению относительно низок, поэтому между неупругими столкновениями происходит несколько десятков упругих, и движение электрона становится хаотичным, распределение скоростей по направлениям «размывается». С другой стороны, расход энергии при нескольких десятках упругих столкновений мал, тогда как при неупругом столкновении электрон отдает почти всю свою энергию. Это значит, что спектр электронов будет определяться не упругими столкновениями, а возбуждением и ионизацией. Электроны будут распределены по энергиям не по Больцману. Обычно для решения такой задачи необходим расчет кинетического уравнения для электронов, однако хаотизация скоростей электронов позволяет применить приближение Фоккера-Планка.

Приближение Фоккера-Планка для кинетического уравнения

Строго говоря, при анализе движения множества электронов в электрическом поле нам следует искать функцию распределения электронов по скоростям в данной точке:

$$f(\vec{r}, \vec{V}, t) = f(r_x, r_y, r_z, V_x, V_y, V_z, t).$$

Очевидно, что такой подход сложен для численного расчета – необходимо искать функцию уже семи переменных.

Ситуация упрощается, когда характерные масштабы времени и расстояния таковы, что распределение по скоростям становится практически изотропным. Иначе говоря, функция распределения зависит только от $|V|$. Физически это обеспечивается упругими столкновениями электронов с тя-

желыми частицами – то есть мы предполагаем, что на небольшом расстоянии электрон успевает испытать достаточное количество столкновений, чтобы разные направления скоростей у электронов стали равновероятными.

Правда, в таком случае невозможен электрический ток, поскольку в среднем электроны никуда не движутся. Поэтому учитывается первая поправка на анизотропность. Именно, если направление дрейфа соответствует углу $\theta = 0$ в сферических координатах (в пространстве скоростей), функция f определяется в таком виде:

$$f(\vec{r}, |V|, \theta, \varphi, t) = f_0(\vec{r}, |V|) + f_1(\vec{r}, |V|) \cdot \cos \theta.$$

Причем $f_1 \ll f_0$. Если же направление тока заведомо неизвестно, f_1 становится векторной величиной:

$$f(\vec{r}, |V|, \theta, \varphi, t) = f_0(\vec{r}, |V|) + \vec{f}_1(\vec{r}, |V|) \cdot \vec{n}.$$

Здесь \vec{n} – единичный вектор в пространстве скоростей.

На данном уровне упрощения динамика электронов описывается уравнением Фоккера-Планка с учетом электрического потенциала φ :

$$\begin{cases} V \frac{\partial f_0}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\chi \left(\nabla f_0 + \nabla \varphi \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial E} \left[\chi \nabla \varphi \cdot \left(\nabla \varphi \frac{\partial f_0}{\partial E} + \nabla f_0 \right) \right] = VS; \\ \vec{f}_1 = -\frac{V}{v} \nabla f_0 - (\nabla \varphi) \frac{V}{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}; \\ \chi = \frac{V^3}{3v}; \\ E = \frac{m_e V^2}{2e}. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь v – частота упругих столкновений, E – кинетическая энергия. Уравнения (2) написаны для случая, когда аргумент функций распределения не $|V|$, а кинетическая энергия в эВ $E = m_e V^2 / 2e$. Ясно, что это вопрос удобства, не влияющий на смысл уравнений.

Неприменимость приближения Больцмана

Дальнейший уровень упрощения кинетического уравнения – конкретизация распределения электронов по энергиям. При активном обмене импульсом в упругих столкновениях в большом наборе частиц устанавливается экспоненциальное распределение Больцмана:

$$f(E) = \frac{1}{kT} \exp \left[-\frac{E}{kT} \right]. \quad (3)$$

Однако, как было указано выше, при упругом столкновении с частицей газа доля энергии, которую электрон может отдать, составляет порядка 10^{-4} , то есть для установления такого распределения требуется около 10 тысяч столкновений. Но гораздо раньше (через десятки упругих столкновений) произойдет неупругое столкновение, в котором электрон отдаст значительную часть энергии.

Упругие электрон-электронные столкновения также маловероятны, поскольку степень ионизации газа очень мала – достигает лишь 10^{-11} . Такие столкновения менее вероятны, чем неупругие столкновения с нейтральными частицами газа.

Таким образом, энергетический баланс электрона устанавливается преимущественно неупругими столкновениями и применение приближения Больцмана не обосновано. Решение показывает, что распределение электронов по энергиям значительно отличается от экспоненциального распределения (3).

Система уравнений

Возможность численного решения уравнения Фоккера-Планка (2) определила выбор программного пакета CFD-ACE для расчета данной задачи. Опишем другие уравнения, решаемые совместно.

Программа требует при расчете учета уравнений сплошной среды. Необходимости учитывать их в данной задаче, в принципе, не было, поскольку характерные времена установления решения дос-

таточно малы. И действительно, решение для поля скоростей дало машинный ноль, давление газа не изменилось. Тем не менее приведем эти уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\text{ж}} \vec{v}) + (\nabla \cdot \rho_{\text{ж}} \vec{v}) \vec{v} = -\nabla p + (\nabla \cdot \mu \nabla) \vec{v} + \vec{S}_M; \\ \frac{\partial \rho_{\text{ж}}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_{\text{ж}} \vec{v} = 0; \\ \rho_{\text{ж}} = f(P). \end{cases} \quad (4)$$

Искомые функции – плотность газа $\rho_{\text{ж}}$, давление P , поле скоростей v .

Расчет электрического поля проводился в электростатическом приближении, то есть считалось, что поле описывается уравнением Пуассона:

$$\nabla \cdot \epsilon \epsilon_0 \nabla \phi = \rho. \quad (5)$$

Искомая функция – электрический потенциал ϕ .

При решении уравнения (5) используются данные других модулей: плотность зарядов ρ рассчитывается исходя из концентраций ионов и электронов:

$$\rho = \sum_i q_i c_i + e n_e.$$

Газ считается многокомпонентным, состоящим из частиц различной массы и с различным зарядом. Поскольку все частицы, кроме электронов, достаточно тяжелые, они активно обмениваются импульсом и энергией друг с другом, и их температура считается равной температуре среды T , а распределение по энергиям – бoльцмановским.

Изменение массовых долей компонентов Y_k в каждой точке описывается транспортным уравнением, которое учитывает гибель и рождение частиц в различных реакциях и дополняется формулами для скоростей реакций:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\text{ж}} Y_k) + \nabla(\rho_{\text{ж}} (\mu_k \nabla \phi) Y_k) = \nabla(\Gamma_k \nabla(\rho_{\text{ж}} Y_k)) + M_k \sum_j \nu_{kj} \omega_j; \\ \omega_j = k_j \prod_i \left(\frac{\rho_{\text{ж}} Y_i}{M_i} \right)^{\nu_{ij}}; \\ k_j = A_j T^{n_j} \left(\frac{P}{P_{\text{atm}}} \right)^{m_j} e^{-E_a / RT} \text{ (форма Аррениуса) или} \\ k_j = \int \sqrt{E} \sigma(E) f_E(E) dE \text{ (сечение реакции)}. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь M_i – масса одной молекулы i -го компонента, μ_i – подвижность, Γ_i – коэффициент диффузии, возможно, зависящие от температуры среды, ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты.

Искомые функции – массовые доли компонентов Y_k .

Химические превращения учитываются введением функций ω_i – интенсивности реакций. Здесь индекс i есть номер реакции. Интенсивность ω_i есть число актов реакции в единице объема за единицу времени. Интенсивность зависит от концентрации участвующих в реакции компонентов, а также от различных параметров, которые учитываются в коэффициенте скорости реакции k_j , где j – номер реакции. Этот важный параметр можно задавать в так называемой форме Аррениуса либо задавать таблицей сечение реакции – оба варианта отражены в системе (6).

Форма Аррениуса более простая и требует меньше экспериментальных данных по реакции, но имеет один важный недостаток – скорость реакции зависит лишь от температуры, то есть от средней энергии компонентов, и не учитывается распределение компонентов по энергиям. Такой подход оправдан, когда частицы имеют бoльцмановское распределение по энергиям. Однако распределение электронов, которые несут основную часть энергии столкновения, может сильно отличаться от такового, поэтому, задав сечение, мы учтем возможность различных распределений.

Подчеркну, что, хотя в формулах для интенсивности реакций в (6) электроны учитываются наряду с другими частицами, уравнение переноса – первое уравнение системы (6) – не применяется к электронам, их динамика рассчитывается уравнением Фоккера-Планка.

В системе уравнений (6) используются данные других модулей: в реакциях с участием электронов концентрация электронов n_e , а также распределение электронов по энергиям $f_E(E)$ рассчитываются из функции распределения электронов f .

Динамика электронов и распределение по энергиям описываются уравнением Фоккера-Планка (2).

Искомые функции – f_0 и f_1 – функции распределения электронов по пространству и энергии и первая поправка к ним.

В уравнении (2) используются данные других модулей – частота упругих столкновений ν рассчитывается исходя из функции распределения электронов по энергиям и концентраций тяжелых частиц, например, при учете столкновений лишь с частицами компонента № 1:

$$\nu(E) = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \sqrt{E} \sigma_{\text{упр}}(E) \frac{\rho_j Y_1}{M_1}. \quad (7)$$

Также в уравнении (2) фигурирует электрический потенциал ϕ , рассчитываемый уравнением Пуассона (5).

Функция распределения f_0 дает информацию о концентрации электронов:

$$n_e = \int_0^{\infty} f_0(E) dE. \quad (8)$$

Первая поправка на анизотропность распределения по скоростям позволяет вычислить плотность электронного тока:

$$\vec{j}_e = q_e \frac{8\pi}{3} \int_0^{\infty} \vec{f}_1(E) \sqrt{\frac{E}{m_e}} dE. \quad (9)$$

Как видно из системы (2), решение кинетического уравнения в приближении Фоккера-Планка не требует задания подвижности электронов и коэффициента диффузии. Такие коэффициенты даже не фигурируют в уравнении, поскольку оно учитывает, что электроны с различной энергией имеют различные дрейфовые и тепловые скорости благодаря сильной зависимости сечений реакций от энергии электрона. Единственный фигурирующий в уравнении коэффициент χ , характеризующий диффузию электронов в фазовом пространстве координат и скоростей, вычисляется по данным о сечении реакции упругого столкновения. Частота столкновений выражается формулой (7).

Но средняя дрейфовая скорость может быть подсчитана из решения как отношение потока электронов к электронной концентрации, которые определяются формулами (8) и (9):

$$\vec{V}_d = \frac{\vec{j}_e}{n_e e}.$$

А подвижность вычисляется как отношение дрейфовой скорости к напряженности электрического поля:

$$\mu_e = \frac{V_d}{|\nabla\phi|}. \quad (10)$$

Таким образом, подвижность может существенно зависеть от координаты.

Надо сказать, что CFD-ACE, помимо основных неизвестных функций, которые непосредственно получаются при решении системы уравнений, выводит в файл решения большое количество производных величин. Это интенсивности реакций, потоки электронов и компонентов газа, коэффициенты диффузии и подвижности, плотность объемного заряда и многие другие, поэтому самостоятельно вести вычисления по формулам (8–10) нет необходимости.

Условия задачи

Перейдем к описанию модели, использованной для решения данной задачи.

В объеме заданы следующие свойства и параметры.

Для уравнений сплошной среды: плотность газа $1,4 \text{ кг/м}^3$ (это плотность аргона при нормальных условиях – давлении $101,3 \text{ кПа}$ и температуре 300 К); вязкость (динамическая) $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м}\cdot\text{с)}$.

Рассматривались две модели с различными наборами химических реакций. Первая – упрощенная, в ней есть минимальное количество процессов, необходимых для наблюдения разряда, а именно упругое столкновение, ионизация, вторичная поверхностная эмиссия и рекомбинация. Упругое столкновение и ионизация имеют следующие формулы:

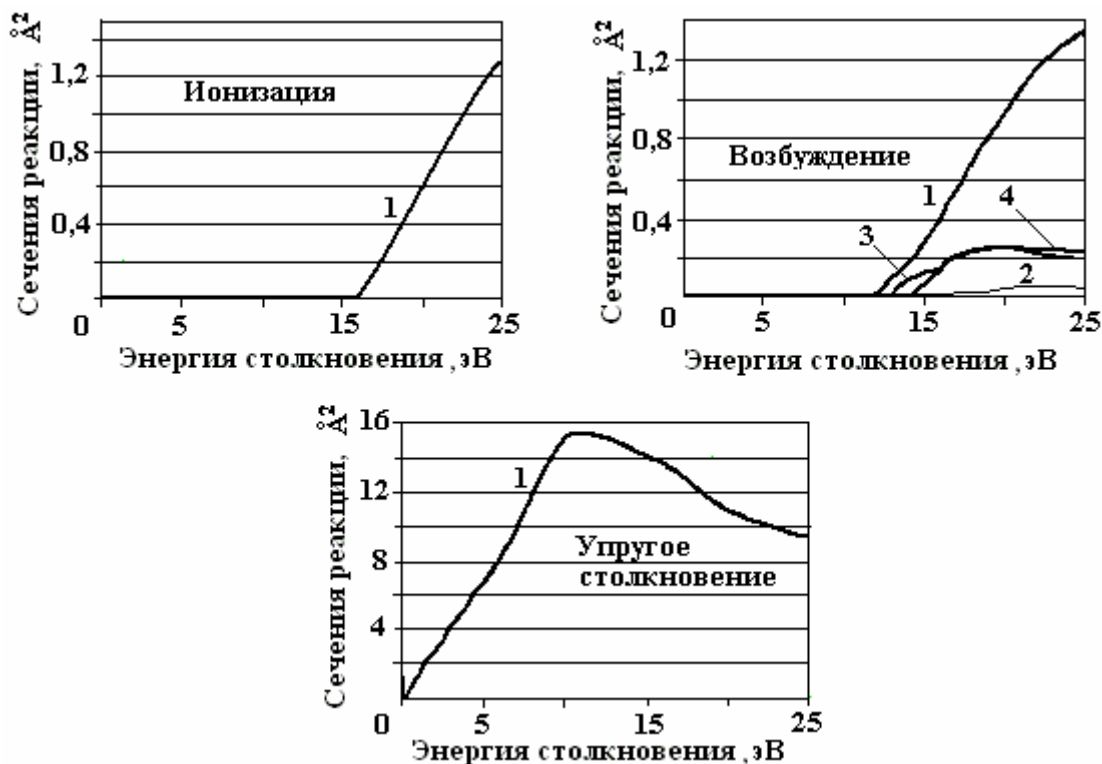
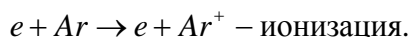
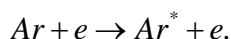


Рис. 4. Опытные зависимости сечения реакций от энергии столкновения, использованные при решении задачи. Источник – база данных JILA. 1 – 11,5; 2 – 13,15; 3 – 13,10; 4 – 14,1 эВ

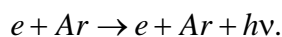
В усложненной модели рассматриваются также и четыре реакции возбуждения – уровни 11,5, 13,1, 13,15 и 14,1 эВ. Формула, описывающая такие реакции:



Один из указанных уровней (11,5 эВ) является метастабильным, время жизни составляет около $1,3 \text{ с}$ [2]. Этот факт важен для моделирования разряда, поскольку возбужденный атом имеет потенциал ионизации ниже, чем атом в невозбужденном состоянии. Долгоживущие возбужденные атомы с большой вероятностью встречают электрон и ионизируются. Тем не менее, поскольку формулировалась модельная задача, было решено не рассматривать такой процесс, несомненно, усложняющий анализ решения. Все четыре уровня считались не метастабильными, возбужденный атом такого уровня возвращается в основное состояние за время $10^{-8} - 10^{-7} \text{ с}$, испуская квант света:



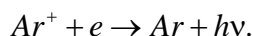
Вероятность столкновения возбужденного атома с электроном за такое время крайне мала, поэтому применяется упрощенная схема описания процесса. Обе реакции – возбуждения и снятия возбуждения – описываются одной формулой:



При этом возбужденные атомы не описываются как отдельные компоненты, а будущее испускание кванта света (что влечет потерю соответствующей энергии газом) учитывается сразу при столкновении.

Для возбуждения, ионизации и упругого столкновения заданы кривые зависимости сечения реакций от энергии столкновения (рис. 4). Опытные кривые взяты из базы данных, созданной в университете Колорадо (University of Colorado) [3].

В аргоне имеются несколько существенных механизмов рекомбинации, однако для простоты в данной задаче задана только фоторекомбинация – избыток энергии уносится квантом света. Процесс идет следующим образом:



Реакция задана в форме Аррениуса. Считается, что именно скорость реакции ω зависит от концентраций электронов n_e и ионов n_+ следующим образом:

$$\omega = cn_e n_+.$$

Здесь коэффициент c задан и равен 10^{-6} м³/с.

Для иона Ar^+ задана подвижность – $1,5 \cdot 10^{-4}$ м/(В·с). Коэффициент диффузии для ионов рассчитывается из соотношения Эйнштейна:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q_i}.$$

Здесь q_i – электрический заряд иона.

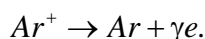
Наряду с временем и пространственными переменными для электронов есть еще энергетическая переменная. Она выступает в качестве равноправной оси в пространстве, в котором строится конечно-элементная модель. На ней расчет производится на конечном отрезке – от 0 до 40 эВ и равномерное разбиение на 140 элементов. На границах модели по энергии граничные условия 0 эВ: $f_0(0 \text{ эВ}) = 1$ (конечная величина функции распределения при нулевой энергии); 40 эВ: $f_0(40 \text{ эВ}) = 0$ (обращение в ноль на границе, предполагается, что настолько быстрых электронов практически не появляется). Пакет производит нормировку функции f_0 и условий на нее самостоятельно по ходу решения.

Основные граничные условия показаны на рис. 1. Введение условий симметрии на боковых границах модели позволяет решать задачу для электродов бесконечной высоты, и все величины в решении зависят только от радиальной координаты.

На катоде заданы следующие граничные условия.

Непроницаемая стена для газа, условие прилипания $v = 0$.

Поверхностная реакция. Вторичная эмиссия задана как поверхностная реакция в следующей форме:



Для коэффициента вторичной эмиссии γ задано значение 0,1. Условие имеет следующий смысл: при попадании на катод ион Ar^+ нейтрализуется, выбивая с вероятностью 0,1 электрона.

Температура электронов у катода – 0,1 эВ.

Потенциал – задан нулевой потенциал.

Условие на функцию распределения – $f_0(E) = \exp[-E/0,1 \text{ эВ}]$ (больцмановское распределение вылетающих электронов со средней энергией, гораздо меньшей порогов для реакций неупругого столкновения).

На аноде заданы следующие граничные условия.

Непроницаемая стена для газа и условие прилипания $v = 0$.

Нулевые потоки для всех химических компонентов, кроме электронов.

Положительный электрический потенциал U .

Условие на функцию распределения $\partial f / \partial n = 0$ (нормальная производная равна нулю).

Заданы следующие начальные условия.

Температура – 300 К.

Скорость газа равна нулю.

Из химических компонент присутствует только нейтральный аргон.

Концентрация электронов – $10^6 \cdot 1/\text{м}^3$.

Функция распределения электронов по энергиям – в любой точке бoльцмановская, со средней энергией 0,1 эВ.

Решается задача об установлении разряда при мгновенном включении напряжения в момент $t=0$.

Анализ результатов расчета

Рассмотрим основные результаты моделирования. На рис. 5 показано, как меняется концентрация электронов при различных напряжениях. При напряжениях выше 2 кВ она экспоненциально растет, а затем выходит на стационарный уровень. При меньших напряжениях концентрация экспоненциально падает до нулевого уровня. Таким образом, 2 кВ есть порог зажигания разряда.

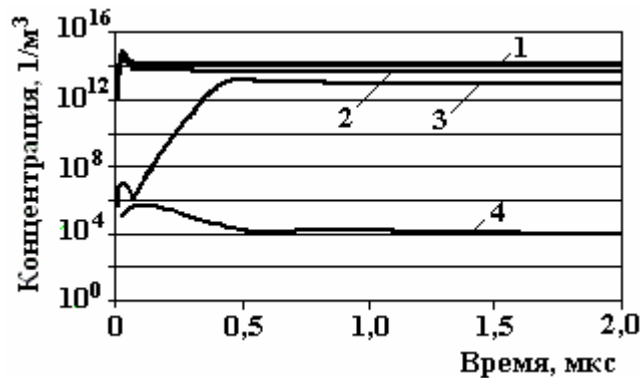


Рис.5. Зависимость концентрации электронов от времени на расстоянии 1 мм от катода при различных напряжениях. U , кВ: 1 – 4; 2 – 3; 3 – 2; 4 – 0,5

Рис. 6 демонстрирует интенсивность ионизации и рекомбинации в чехле короны при напряжениях 3 и 6 кВ. Ионизация превышает рекомбинацию только в небольшой (100–200 мкм от катода) области. Здесь происходит размножение электронов, ее называют чехлом разряда. Дальше от катода за границей чехла ионизация и рекомбинация скомпенсированы, то есть размножение отсутствует.

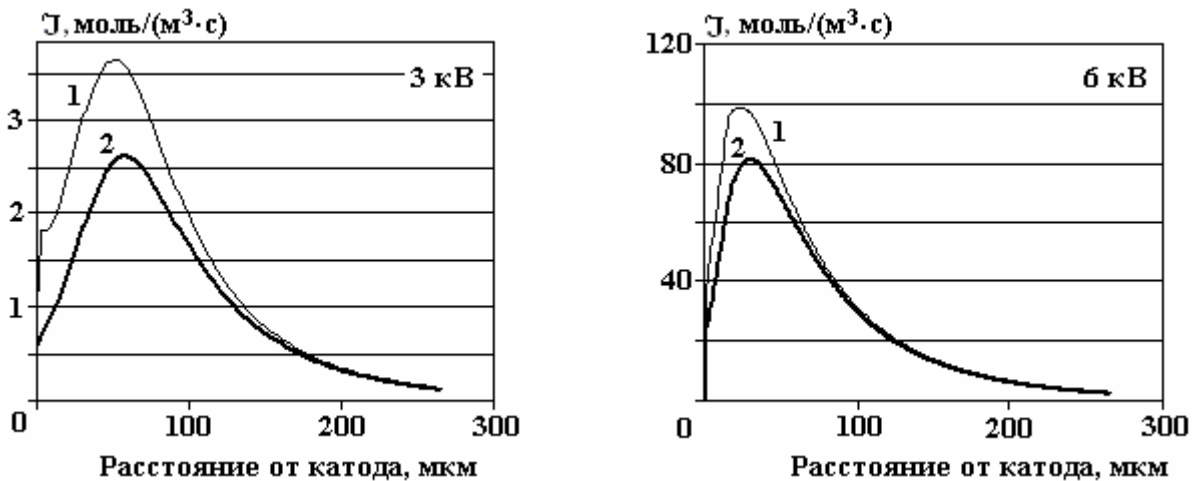


Рис. 6. Интенсивность J ионизации и рекомбинации при различных напряжениях. 1 – ионизация; 2 – рекомбинация

На опыте коронный разряд наблюдают по картине свечения, поэтому важно, что численное решение позволяет получить распределение интенсивности реакций, в которых рождаются кванты света. Зная энергию кванта света для каждой реакции, мы получаем возможность исследовать выделение лучистой энергии в различных областях модели. Как показывает график на рис. 7, основная часть световой энергии выделяется в реакции возбуждения с наименьшим порогом.

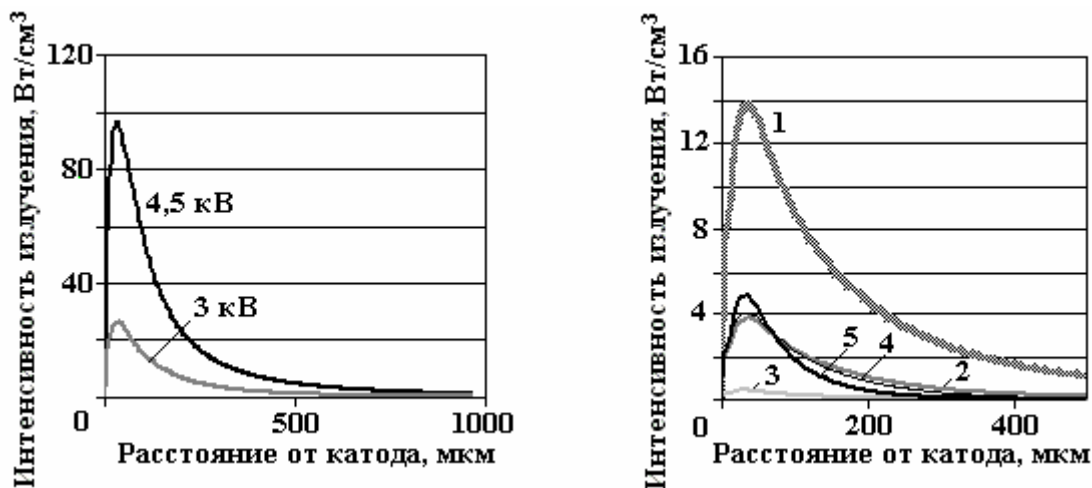


Рис. 7. Слева – интенсивность излучения в стационарном режиме при разных напряжениях; справа – интенсивность излучения по реакциям (4 реакции возбуждения и рекомбинация) в стационарном режиме при напряжении 3 кВ. $U, эВ$: 1 – 11,5; 2 – 13,10; 3 – 13,15; 4 – 14,1; 5 – рекомбинация

Решение показывает, что ширина области свечения превышает ширину области ионизации. Будем считать, что характерный размер области, где сосредоточена данная величина, – радиус зоны, где значение величины составляет более 10% от максимума. При напряжении 3 кВ характерный размер области для интенсивности ионизации составляет 190 мкм, а для мощности выделения света – 350 мкм.

В электрическом поле отрицательные и положительные заряды движутся в разные стороны, происходит так называемое разделение зарядов. Возникают области с положительным (у катода) и отрицательным (у анода) объемными зарядами (рис. 8). Подвижность электронов, которые формируют отрицательный заряд, значительно меньше подвижности ионов, поэтому абсолютная величина отрицательной плотности значительно меньше величины положительной плотности.

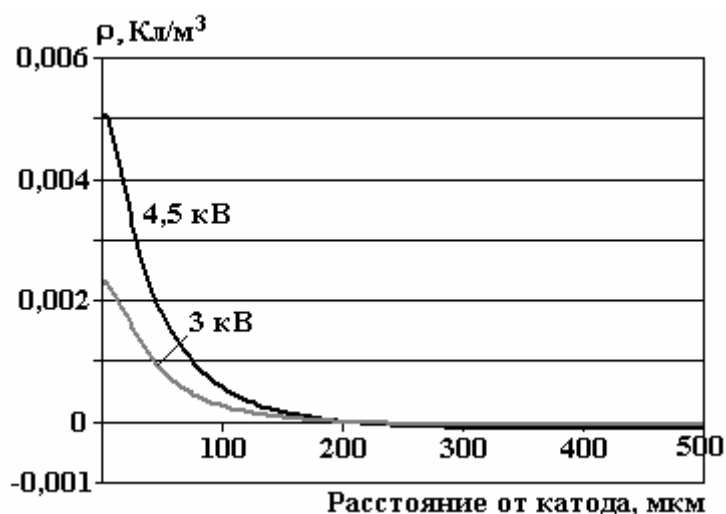


Рис. 8. Плотность электрического заряда ρ при различных напряжениях

Наличие объемного заряда вносит возмущение в распределение электрического поля, уменьшая напряженность у катода (рис. 9).

Плотность электрического тока в стационарном режиме спадает обратно пропорционально расстоянию от оси симметрии задачи r , поэтому удобнее говорить о полном токе через условную цилиндрическую поверхность, ось которой совпадает с осью симметрии. Поскольку рассматривается задача о цилиндрических электродах бесконечной высоты, следует говорить о токе на единицу высоты системы $I(r)$. Поскольку все величины в задаче зависят только от радиальной координаты r , ток на единицу длины связан с плотностью тока $j(r)$ простым соотношением:

$$I(r) = 2\pi r j(r).$$

В стационарном режиме ток через цилиндрическую поверхность I не зависит от радиальной координаты.

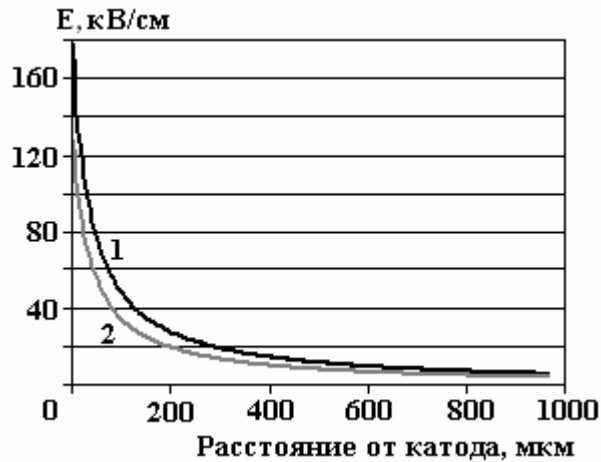


Рис. 9. Напряженность электрического поля в начальный момент времени и в стационарном режиме, возмущенная объемным зарядом. 1 – без заряда; 2 – стационарный режим

На рис. 10 показана зависимость тока I на единицу длины от радиальной координаты. На малом расстоянии от катода, в чехле разряда, ток переносится преимущественно ионами, а далее, за границами чехла, переходит в электронный ток. При этом сумма электронного и ионного токов постоянна, как и должно быть в стационарном режиме. Полный ток быстро растет с увеличением напряжения, а область короны, где происходит размножение электронов, расширяется.

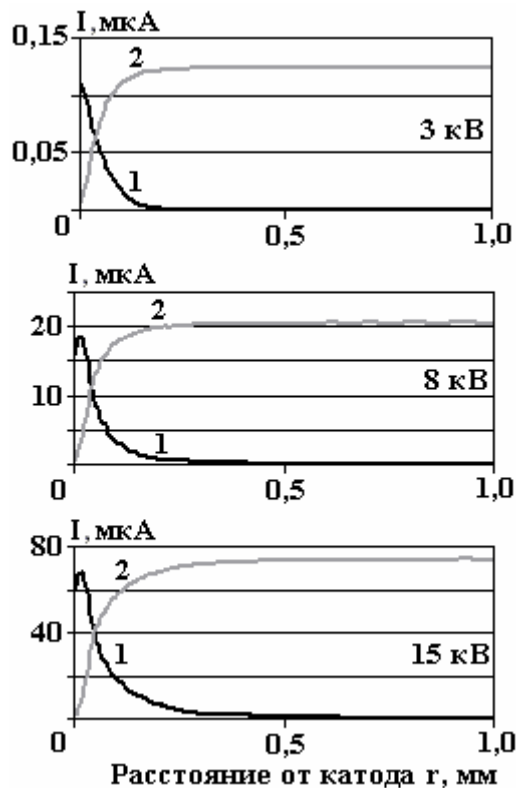


Рис. 10. Ток через цилиндрическую поверхность радиуса r , соосную с осью симметрии задачи на 1 см высоты системы. 1 – ионы; 2 – электроны

Поскольку в задаче ведется расчет функции распределения электронов по энергиям (ФРЭ), мы имеем возможность вывести спектр электронов в любой точке пространства. На

рис. 11 приведена ФРЭ на различном расстоянии от катода. Несмотря на то что температура электронов не превышает 6 эВ, в чехле разряда есть существенное количество электронов с энергией выше потенциала ионизации 15,8 эВ. Во внешней области короны такие электроны отсутствуют. Здесь энергетический баланс поддерживается неупругими столкновениями с возбуждением, поэтому распределение обрезается на энергиях 11–14 эВ, соответствующим порогам этих реакций. Видно, как по мере удаления от катода уменьшается «хвост» распределения, позволяющий идти процессам ионизации.

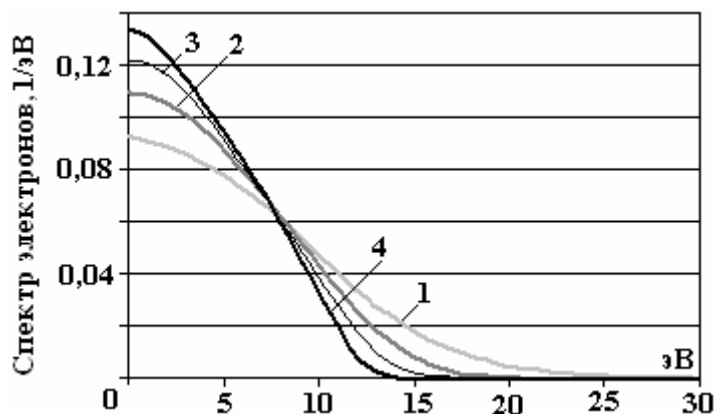


Рис.11. Спектр электронов на различном расстоянии от катода, мкм: 1 – 10; 2 – 100; 3 – 300; 4 – 1000

Этот эффект демонстрирует, что в разрядных процессах ключевую роль играет конкуренция возбуждения и ионизации, именно возбуждение не позволяет электрону накопить энергию для ионизации во внешней области разряда.

Заключение

В данной работе удалось построить модель коронного разряда, демонстрирующую основные черты процесса.

Решение показывает, что стационарный режим возможен при напряжениях выше некоторого порогового значения. Это значение соответствует условию возникновения самостоятельного разряда. Далее, в межэлектродном промежутке выделяются две характерные области – чехол разряда, где активно идет размножение электронов, ток переносится и ионами, и электронами. Радиус этой области составляет 100–200 мкм. Остальное пространство образует гораздо более обширную зону дрейфа. Ток здесь переносится только элеалением катода и полностью компенсируется рекомбинацией. Решение позволило сравнить зону свечения с зоной размножения электронов и показать, что область свечения простирается дальше.

Таким образом, нам удалось смоделировать процессы, происходящие в чехле разряда. В данной задаче интенсивность ионизации и возбуждения определялась исходя из функции распределения электронов по энергии их спектра. Как показывает решение, распределение в чехле сильно отличается от распределения Больцмана, причем профиль существенно меняется при удалении от катода. Это непосредственно влияет на вероятность ионизации и возбуждения. Следовательно, при моделировании процессов в чехле разряда невозможно избежать расчета спектра электронов.

Решение выявило и особенности разряда в инертном газе, которые не позволяют непосредственно применить результаты работы к разряду в воздухе. Прежде всего это малая величина отрицательной плотности заряда, вызванная тем, что ток в зоне дрейфа переносится электронами, подвижность которых велика по сравнению с подвижностью ионов. Как известно, в воздухе ток в зоне дрейфа переносится отрицательными ионами, которые не возникают в инертных газах, благодаря этому роль отрицательного объемного заряда в воздухе становится ключевой. Тем не менее решение данной модельной задачи демонстрирует широкие возможности метода. Они позволяют рассчитывать на прогресс в решении более сложной задачи - расчете процессов в чехле воздушного разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буянов А.В., Елагин И.А., Павлейно М.А., Стишков Ю.К., Статуя А.А. Моделирование коронного разряда методом Дейча - Попкова в среде ANSYS // Сборник докладов VI Международной научной конференции "Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей". Санкт-Петербург, 2003. С. 37–41.
2. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука. 1992.
3. Документация к программному пакету CFD-ACE. ESI-CFD group, 1994–2004.

Поступила 16.01.08

Summary

In this document computation of the corona discharge in “cylinder-cylinder” electrode system is described. The Fokker-Plank equation is used to describe kinetic of electrons. The basic features of the physical process were observed in the solution. It shows that the stationary mode is possible only when the voltage is larger than a definite threshold value. One can mark out two character areas between electrodes. The internal area where ionization is active and current is carried both by electrons and ions has radius of 100–200 micrometers. The rest accommodation constitutes the drift area. The solution enabled to compare illuminating zone and zone of electrons multiplication. It revealed some features of rare gas discharge which preclude from direct applying results of this work to discharge in air. Above all it is a small value of negative charge density which is caused by electron conduction character in external area. Nevertheless the solution of this model problem displays wide possibilities of the method.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМАХ

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

Введение

Плазменно-растворные системы – весьма перспективные с точки зрения разработки эффективных методов очистки и стерилизации воды, водных растворов и изделий [1]. Механизмы подобных процессов могут быть достаточно сложны, но они, как правило, включают реакции генерируемых в растворе под действием плазмы радикалов ОН и продукта их димеризации – пероксида водорода. H_2O_2 – относительно устойчивый вторичный окислительный агент, образующийся при газоразрядной обработке водных растворов электролитов.

Удобными для практических применений являются разряды с электролитным катодом с использованием источников постоянного напряжения или напряжения промышленной частоты с относительно невысоким напряжением порядка одного или нескольких киловольт. К ним относятся тлеющий и скользящий тлеющий разряды с электролитными электродами, а также такие разряды, возбуждаемые внутри объема раствора, как диафрагменный и торцевой. [1, 2]. Химические процессы, инициируемые действием тлеющего разряда в растворе, могут протекать под действием радикалов ОН лишь в малой области непосредственного воздействия разряда на раствор (в катодном пятне), в остальном же объеме раствора реакции идут с участием пероксида водорода [1], и, следовательно, увеличение выхода H_2O_2 имеет практическое значение. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда достаточно подробно изучалось нами ранее [1, 3, 4]. Действие скользящего разряда на раствор электролитов исследовалось в работах [5–7]. В них было показано, что этот тип разряда более эффективный, чем тлеющий, с точки зрения инициирования окислительных процессов.

Очевидно, что выход H_2O_2 в плазменно-растворной системе зависит как от характеристик разряда, так и от химического состава и концентрации раствора электролита [1, 2]. Известно, что некоторые спирты являются эффективными ловушками радикалов ОН, что используется при исследованиях процесса образования гидроксил-радикалов и пероксида водорода в плазменно-растворных системах [8, 9]. Однако наши эксперименты показали, что малые добавки этих веществ к раствору электролита, подвергающемуся действию газового разряда, способны увеличить выход H_2O_2 в несколько раз.

Цель данной работы – изучение влияния добавок спиртов (этанола и пропанола-2) на накопление пероксида водорода под действием тлеющего и скользящего разрядов.

Методика эксперимента

Схемы экспериментальных установок приведены и описаны в работе [7]. Тлеющий разряд зажигали в воздухе между металлическим анодом – острием, находящимся в газовой фазе и над поверхностью раствора. Величина разрядного промежутка равнялась 4 мм. Скользящий разряд возбуждался между анодом переменной кривизны и поверхностью электролита. Поток воздуха подавался над поверхностью раствора в направлении возрастания разрядного промежутка. Межэлектродное расстояние составляло 4–8 мм. Более подробное описание двух типов разряда приведено в работах [3, 5–7].

Накопление пероксида водорода определяли методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного катализатора по стандартной методике [10]. Рабочими растворами служили дистиллированная вода и 0,01М растворы Na_2SO_4 с добавлением этанола и пропанола-2 до концентраций от 0,05–1 моль/л. Объем рабочего раствора составлял 100 мл, ток разрядов – 10 мА. Растворы электролитов перемешивали во время всего процесса плазменной обработки. В ходе экспериментов контролировали также рН и электропроводность растворов.

Результаты

Поскольку спирты являются достаточно эффективными ловушками ОН-радикалов, можно

было бы ожидать, что с увеличением концентрации спиртов в растворе электролита выход H_2O_2 как продукта OH^\bullet димеризации должен уменьшиться. Однако экспериментальные данные показывают, что выход пероксида водорода при малых добавках спиртов существенно возрастает по сравнению с чистым раствором (рис. 1). Так, добавка этанола до концентрации 0,1 моль/л к 0,01М раствору Na_2SO_4 обуславливает при 30-минутной обработке возрастание выхода H_2O_2 с $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а добавка пропанола-2 до концентрации 0,05 моль/л увеличивает выход пероксида водорода до $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

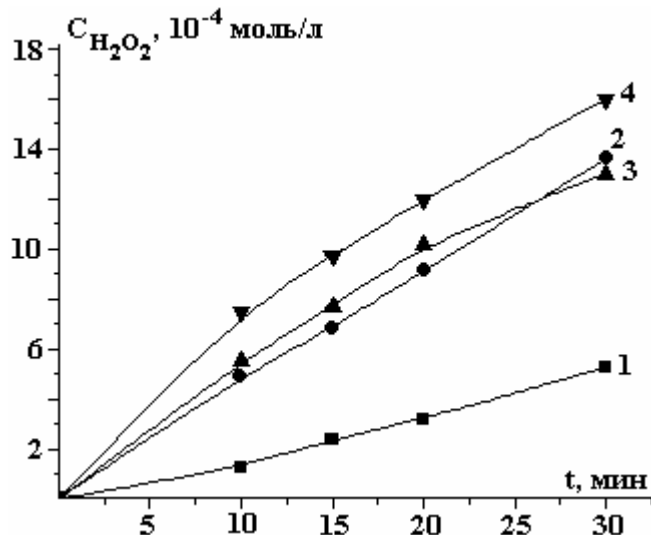


Рис. 1. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего разряда: 1 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 ; 2 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 с добавлением этанола до концентрации 0,1М; 3 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 с добавлением пропанола-2 до концентрации 0,1М; 4 – в 0,01М растворе Na_2SO_4 с добавлением пропанола-2 до концентрации 0,05М

По начальным участкам кинетических кривых были рассчитаны выходы H_2O_2 по току в растворах сульфата натрия под действием тлеющего разряда как число образующихся молекул пероксида водорода в расчете на один падающий однозарядный ион (или количество вещества H_2O_2 , образующегося в растворе при прохождении через него одного Фарадея электричества). Расчет проводился по формуле

$$f = R_0 V N_A / (N_A I / F),$$

где R_0 – скорость генерации пероксида водорода в начальный момент времени, моль/(л·с); V – объем обрабатываемого раствора, л; N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; I – сила тока, А; F – постоянная Фарадея, $9,46 \cdot 10^4$ моль/заряд (или моль/Ф). Результаты полученных расчетов представлены в таблице.

Выход пероксида водорода по току в растворе 0,01М Na_2SO_4 с добавлением спиртов под действием тлеющего разряда при токе 10 мА

Концентрация спирта, моль/л	Выход H_2O_2 , моль/Ф	
	Этанол	Пропанол-2
0	0,28	0,28
0,01	0,48	0,45
0,05	-	1,1
0,1	0,61	0,77
0,3	0,30	-
0,5	0,23	0,15

Зависимость концентрации H_2O_2 , полученной в растворе в результате 30-минутной плазменной обработки тлеющим и скользящим разрядами, от концентрации спиртов представлена на рис. 2. Прохождение кривых через максимум говорит о том, что спирты участвуют не только в процессах

образования пероксида водорода, но и в процессах расходования H_2O_2 . Причем с ростом температуры раствора скорость обратного процесса возрастает. Таким образом, скорость расходования пероксида водорода возрастает как с ростом концентрации спирта, так и с ростом средней температуры раствора. Тогда положение максимума на кривой будет зависеть от того, как быстро нагревается раствор. В случае скользящего разряда при прочих равных условиях нагрев раствора значительно меньше, чем в случае тлеющего разряда (так как область катодного пятна не локализована). Следовательно, при действии скользящего разряда возрастает величина максимума и его положение смещается в сторону более высоких концентраций спирта.

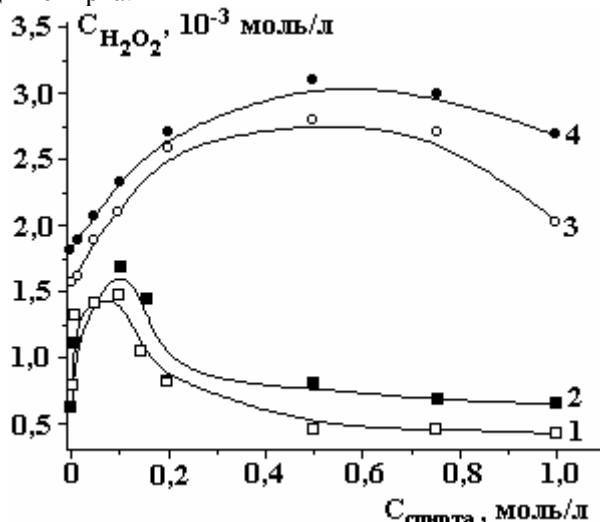
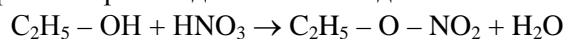
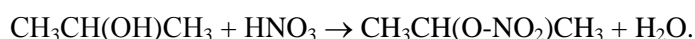


Рис. 2. Накопление H_2O_2 в воде под действием тлеющего (1, 2) и скользящего (3, 4) разрядов от концентрации этанола (2, 4) и пропанола-2 (1, 3) в растворе. Объем раствора 100 мл, ток разряда 10 мА, время обработки 30 мин

Действие тлеющего разряда на раствор приводит к уменьшению pH растворов электролитов [1]. Однако в случае использования смесей раствор электролита–спирт подкисление раствора в результате плазменной обработки протекало либо в гораздо меньшей степени, либо вовсе не наблюдалось (рис. 3). На наш взгляд, этому факту можно дать следующее объяснение. В работе [11] показано, что при воздействии тлеющего разряда на раствор электролита в жидкой фазе имеет место накопление азотной кислоты, обуславливающее рост кислотности в системе. Можно ожидать, что при наличии спирта в растворе электролита происходит его взаимодействие с HNO_3 [12]:



или



Расходование кислоты в этих реакциях приводит к тому, что конечное значение pH раствора оказывается выше, чем при использовании электролита без добавок спиртов.

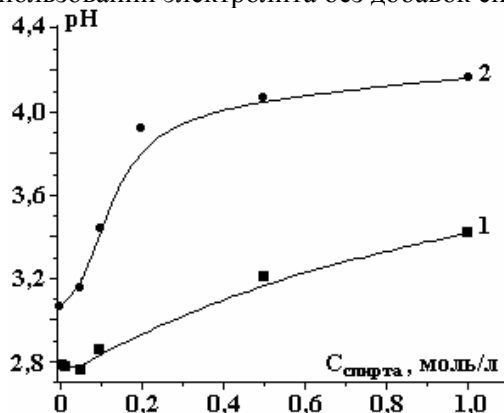


Рис. 3. Влияние концентрации спирта на значение pH раствора после 30-минутной обработки скользящим (1) и тлеющим (2) разрядами. Вода, объем раствора 100 мл, ток разряда 10 мА

Различие в величинах pH, наблюдавшееся в ходе экспериментов, скорее всего связано с тем, что выход образования оксидов азота в газовой фазе (а следовательно, и азотной кислоты в растворе) связан с характером горения разряда. В процессе горения скользящего разряда область контакта зоны

плазмы с раствором значительно больше и, значит, выход азотной кислоты выше, что приводит к более низким значениям pH раствора.

Рост выхода пероксида водорода в рассматриваемой плазменно-растворной системе, на наш взгляд, обусловлен химическими реакциями с участием спиртов, инициированными действием тлеющего разряда. Действие тлеющего разряда на раствор этилового спирта при пониженном давлении исследовано в работе Альмубарака и Вуда [13]. Основными продуктами взаимодействия являлись ацетальдегид, пероксид водорода и 2,3-бутандиол. Авторами предложен ряд основных реакций, протекающих в растворе, и показаны дополнительные каналы (кроме димеризации ОН-радикалов) образования пероксида водорода. Один из них связан с промежуточным образованием органического перекисного радикала ($\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot$), второй включает радикал пероксил ($\text{HO}_2\cdot$) как промежуточный продукт. Поскольку тлеющий и скользящий разряды близки по своей природе, можно предположить, что действие последнего на растворы с добавками спиртов приводит к качественно подобным результатам.

Необходимо отметить, что замена водного раствора на смесь раствор электролита–спирт влияет и на свойства самого разряда. При концентрации спирта более чем 0,5 моль/л внешний вид разряда меняется: зона плазмы значительно сужается, а цвет разряда изменяется с фиолетового на голубой. Последнее означает, что химический состав газовой фазы также изменился в результате переноса молекул спирта и продуктов их окисления из раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260–278.
2. Maximov A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions. *Contr. Plasma Phys.* 2007. V. 46. N 1–2. P. 1–8.
3. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 57–61.
4. Maximov A. I., Kuzmicheva L.A., Khlustova A.V., Titova J.V., Dydykin M.G. Transfer of solution components to a plasma zone in chemical reactions initiated by a glow discharge in electrolyte solutions. *Mendeleev Communications.* 2007. 17. P. 1–3.
5. Janca J., Kuzmin S., Maximov A., Titova J., Czernichovski A. Investigation of the chemical action of the gliding and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution. *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 1999.V. 19. N. 1. P. 53–67.
6. Maximov A.I., Titova J.V. The Investigation of Chemical Action of Gliding and Glow Discharges Between Metallic Electrode and Aqueous Solution // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 64–68.
7. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия скользящего разряда атмосферного давления на раствор электролита // Электронная обработка материалов. 2008. № 2. С. 35–38.
8. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т.9. № 9. С. 749–757.
9. Joshi A.A. *et al.* *J. Hazardous Materials.* 1995. V. 41. P. 3
10. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т.1. М.: Мир, 1979. 406 с.
11. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 148–152.
12. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т.1. 410 с.
13. Almubarak M.A., Wood A. Chemical action of glow – discharge electrolysis on ethanol in aqueous solution // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. N 9. P. 1356–1361.

Поступила 24.12.07

Summary

The influence of alcohol additions (ethanol and propanol-2) to electrolyte solution at hydrogen peroxide formation under the action of glow and gliding discharges of atmospheric pressure was under study. It was found out, that alcohol additions up to 0.1 mol/l increase H_2O_2 yield essentially.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО НАСОСА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ МЕЖЭЛЕКТРОДНОГО ПРОМЕЖУТКА

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД- 2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md*

Исследования по изучению и совершенствованию электрогидродинамических (ЭГД) насосов свидетельствуют, что их характеристики существенно зависят от процессов ионизации диэлектрической жидкости на электродах и структуры ЭГД-течений в межэлектродном промежутке (МЭП). Независимо от геометрии электродов в МЭП, как правило, образуются возвратные (вихревые) течения [1, 2], в которых происходит основная диссипация энергии электрического поля.

Возвратные течения могут быть частично подавлены путем сужения канала, что, однако, сопровождается возрастанием гидравлического сопротивления МЭП и уменьшением интенсивности ЭГД-течения. Поэтому целесообразнее использовать вихревые течения при их частичном подавлении. Установка для исследования возможности такого подхода к улучшению характеристик ЭГД насоса состоит из прямоугольной емкости, заполненной рабочей средой – керосином, в которой находится ЭГД насос (рис. 1). В коаксиальном диэлектрическом корпусе 3 размещены электроды 1 и 2. Электрод-коллектор 2 насоса выполнен в виде пластины со сквозным отверстием, эмиттер 1 представляет собой провод диаметром 1 мм в лаковой изоляции с перфорацией. Степень неоднородности электрического поля на перфорации ниже, чем в случае игольчатого электрода, но выше пороговая напряженность электрического поля, при которой происходит пробой межэлектродного промежутка. Вплотную к эмиттеру, со стороны коллектора, установлена диэлектрическая пластина 4 с отверстием, по центру которого расположена перфорация в изоляции. Расстояние между электродами варьировалось с помощью диэлектрических втулок 5. Положение электродов фиксировалось с помощью муфт 6 и 7. Выходной патрубок насоса соединялся с пьезометром 8 со сливом 9 для измерения расхода. Напор, создаваемый насосом, измерялся при нулевом расходе, что позволило достовернее выявить влияние различных факторов на работу ЭГД насоса.

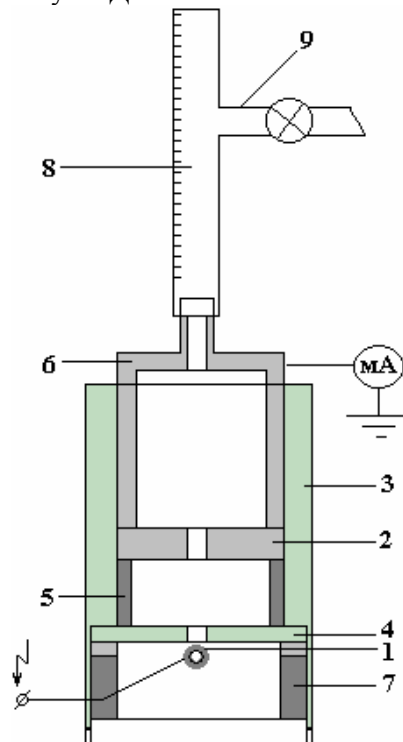


Рис.1. Схема электрогидродинамического насоса

Зависимости напорной характеристики исследуемого насоса от напряжения при различной геометрии эмиттера представлены на рис. 2.

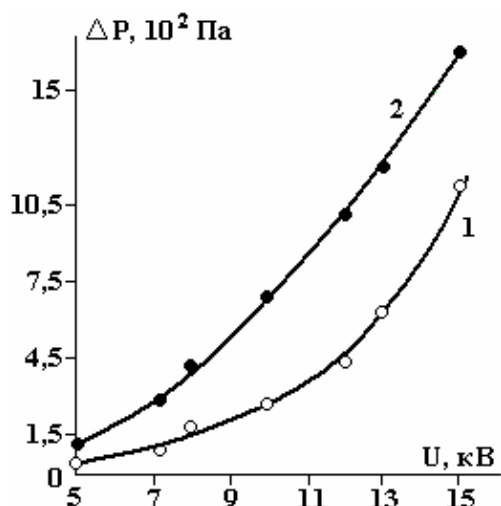


Рис. 2. Зависимость напора от разности потенциалов между электродами. Эмиттер: 1 – плоская пластина; 2 – провод с перфорацией

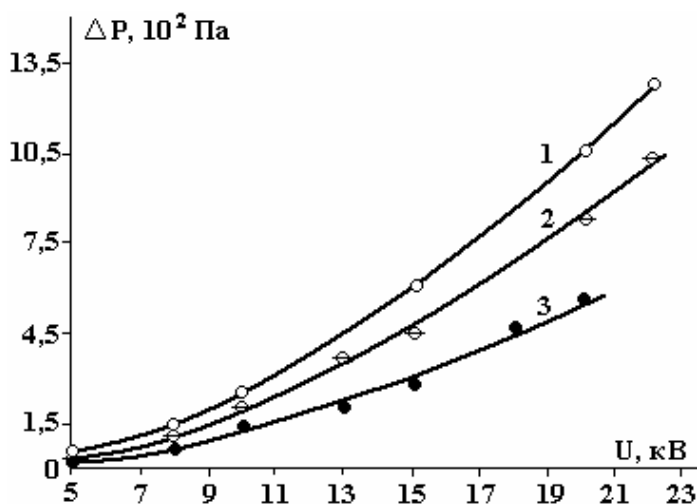


Рис. 3. Зависимость напора от разности потенциалов между электродами при различной толщине диэлектрической пластины h , мм: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0

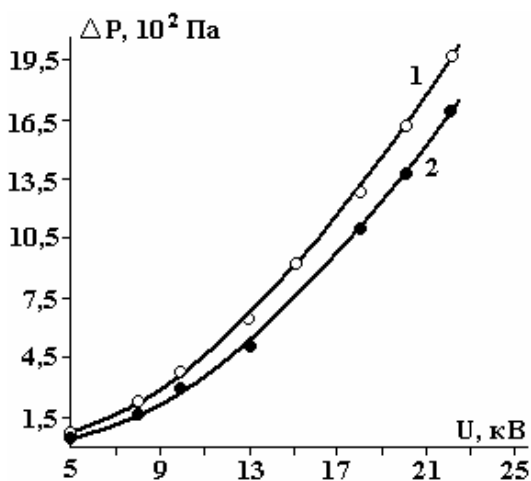


Рис. 4. Зависимость напора от разности потенциалов между электродами при различном диаметре отверстия в диэлектрической пластине d_1 , мм: 1 – 1,5; 2 – 2,0

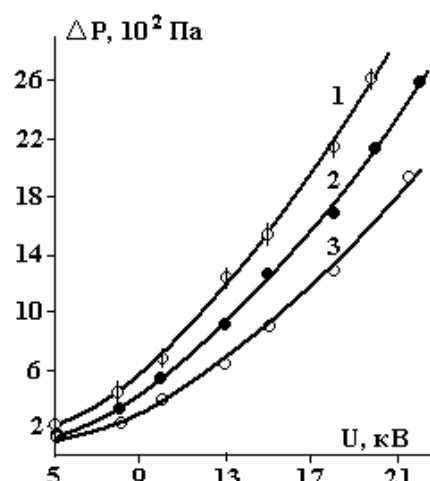


Рис. 5. Зависимость напора от разности потенциалов при различном расстоянии между электродами l , мм: 1 – 1,2; 2 – 2,0; 3 – 3,0

В случае эмиттера-пластины со сквозным отверстием, на краях которого происходит ионизация диэлектрической жидкости, напорная характеристика (кривая 1) значительно хуже. При этом концентрация напряженности электрического поля ниже, чем на перфорации и игле, что снижает степень ионизации рабочей среды. Также следует отметить неустойчивость электрогидродинамического течения, связанную с неравномерностью зарядки жидкости на протяженной кромке отверстия. Поэтому в дальнейшем в качестве эмиттера использовался провод в лаковой изоляции с перфорацией. Существенное влияние на характеристики насоса оказывает толщина h диэлектрической пластины, расположенной вплотную к эмиттеру (рис. 3). По мере увеличения h , но при постоянном межэлектродном расстоянии l уменьшается толщина слоя жидкости между диэлектрической пластиной и коллектором, что приводит к перераспределению электрического поля и повышению гидравлического сопротивления межэлектродного промежутка. В результате ухудшается напорная характеристика (кривые 1–3, рис. 3). Варьирование h менее 1 мм не оказывает воздействия на параметры насоса, а уменьшение диаметра отверстия d_1 в диэлектрической пластине несколько повышает напор (кривые 1 и 2, рис. 4). Диэлектрическая пластина с отверстием играет роль диафрагмы, ограничивающей возвратные течения, создающие подсосывающий эффект в зоне перфорации на проволоке. Межэлектродное расстояние l также влияет на характеристику насоса (рис. 5). Это улучшение с

уменьшением l при неизменной разности потенциалов между электродами (кривые 1–3, рис. 5) за счет роста напряженности поля E . Такая же зависимость наблюдается с увеличением l при постоянном E (рис. 6), что объясняется снижением гидравлического сопротивления межэлектродного промежутка. В значительной степени напор, создаваемый насосом, зависит от диаметра d_2 отверстия в коллекторе. Зависимости напора от разности потенциалов между электродами при различных d_2 представлены на рис. 7 (кривые 1–3). Оптимальные результаты достигнуты в случае $d_2 = 1$ мм. С уменьшением диаметра отверстия в коллекторе увеличивается напряженность электрического поля за счет снижения расстояния между перфорацией и кромкой отверстия и неустойчивости электрогидродинамического течения, характерного для системы электродов игла-кольцо. Замена коллектора – пластины с отверстием на металлическую сетку также приводит к улучшению напора (кривые 2–4). Последнее позволяет использовать в качестве коллектора сетку (при некотором снижении напора, кривые 1, 4), что упрощает конструкцию насоса. Установлены оптимальные параметры МЭП (h, l, d_1, d_2). Получен максимальный статический напор, равный 5025 (625 мм столба керосина), что не является пределом.

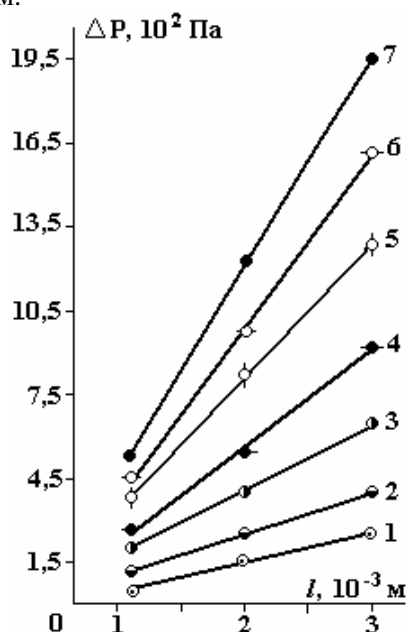


Рис. 6. Зависимость напора от расстояния между электродами при различных напряженностях поля E , кВ/мм: 1 – 2,7; 2 – 3,33; 3 – 4,33; 4 – 5,0; 5 – 6,0; 6 – 6,67; 7 – 7,33

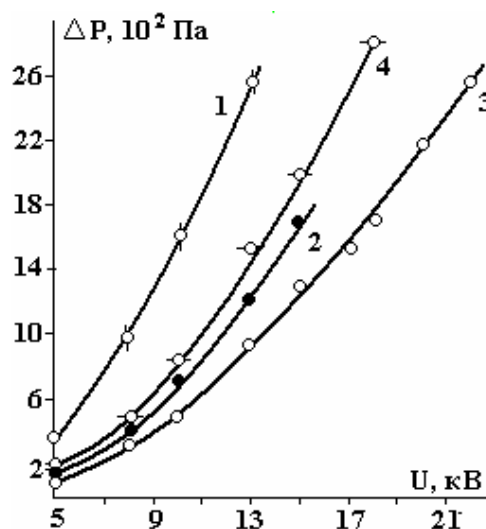


Рис. 7. Зависимость напора от разности потенциалов при различном диаметре отверстия в коллекторе d_2 , мм: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – коллектор-сетка (1x1 мм)

Таким образом, с помощью потокоограничивающей диафрагмы и используя возвратные (ячеистые) течения в свободном слое жидкости межэлектродного пространства, можно значительно улучшить характеристики электрогидродинамического насоса с системой электродов “проволака-плоскость”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
2. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989. 176 с.

Поступила 14.04.08

Summary

The possibility of improving of electrohydrodynamic pump characteristics by partial flow restriction and use of backflows in the interelectrode gap is shown. Optimum parameters of flow-restricting diaphragm, collector and interelectrode distance are determined.

ВЛИЯНИЕ РАДИУСОВ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ НА ВЫСОТУ ПОДНЯТИЯ ВОДЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, UA – 33000, Украина*

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

Практически все природные тела и в большинстве своем тела искусственного происхождения пронизаны сетью макро- и микропор, которые являются транспортными каналами для воды в процессах увлажнения и сушки, а также емкостями жидкости в их равновесном состоянии. Часто при существовании и производственном использовании таких тел решающее значение имеет высота поднятия воды, поскольку жизнедеятельность растений и животных, а также физические, химические и технологические свойства тел неживой природы определяются молекулярными взаимодействиями твердой фазы тел с окружающей жидкой и паровоздушной средой, удерживаемой в макро- и микрокапиллярах.

Внешние электрические поля (ЭП), всегда присутствующие как в природе, так и в условиях различных производств, оказывают влияние на молекулярные взаимодействия между твердой, жидкой и парообразной фазами, поскольку эти взаимодействия имеют электромагнитную природу. Термодинамическое равновесие между фазами при равенстве давлений и температур всегда нарушается, если они имеют различные электрохимические потенциалы. Особенно значительное нарушение может произойти, если на влажное тело подействовать внешним неоднородным электрическим полем (НЭП), которое нарушает равномерное распределение свободных и поляризационных зарядов. В этом случае возникающие подеромоторные силы приводят в движение незакрепленную фазу, то есть воду. Еще Тонкс в 1935 г. и Френкель в 1936 г. показали, что на поверхности жидкости в ЭП возникает горб, а при увеличении напряжения между электродами он вытягивается в конус и с его вершины эмитируются капельки жидкости, то есть происходит разрыв поверхности жидкости [1].

Известно, что отдельные цилиндрические капилляры, получаемые искусственно (Н.В. Чураев и др., Институт физической химии РАН), – это простейшая модель макропор реальных капиллярно-пористых тел. В этих телах макропоры являются большими резервуарами, из которых микрокапилляры всасывают воду и подают ее на значительную высоту (почвы, грунты, растения и др.). Но в микрокапиллярах движение воды происходит медленно (скорость ее прямо пропорциональна квадрату радиуса капилляра и обратно пропорциональна длине столбика жидкости). В макрокапиллярах движение жидкости происходит быстро, но высота подъема маленькая вследствие противодействия силы тяжести. Последствие ее действия можно уменьшить за счет пондеромоторных сил НЭП, что подтверждено в [2].

Из теоретических предпосылок [2] следует, что высота поднятия жидкости h_e в макрокапилляре ($r_0 > 1 \cdot 10^{-7}$ м) в условиях противодействия НЭП силе тяжести должна равняться

$$h_e = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{r_0((\rho_1 - \rho_2)g - f_e)}, \quad (1)$$

где σ_{12} – поверхностное натяжение воды на границе с влажным воздухом; θ – краевой угол смачивания; r_0 – радиус капилляра; ρ_1 – плотность воды; ρ_2 – плотность паровоздушной среды; g – ускорение силы тяжести; f_e – объемная плотность пондеромоторных сил.

Если принять, что диэлектрическая проницаемость воды пропорциональна ее плотности, то классическое выражение для величины f_e имеет следующий вид [3]:

$$f_e = \rho_e E + 0,5\varepsilon_0(\varepsilon_1 - 1)\nabla E^2, \quad (2)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; ε_1 – диэлектрическая проницаемость воды; E – напряженность ЭП; ρ_e – плотность свободных электрических зарядов. Если воспользоваться формулой Жюрена для высоты поднятия воды h_0 в капилляре при отсутствии ЭП

$$h_0 = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \quad (3)$$

и ввести величину относительной высоты поднятия жидкости h_e/h_0 в НЭП, то получим

$$\frac{h_e}{h_0} = \frac{1}{1 - \frac{(0,5\varepsilon_0(\varepsilon_1 - 1)\nabla E^2 + \rho_e E)}{(\rho_1 - \rho_2)g}}. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что относительная высота поднятия жидкости в макрокапилляре как будто не должна зависеть от его радиуса. Экспериментальные данные [2] противоречат этому утверждению. На рис. 1 в [2] четко прослеживается зависимость h_e/h_0 от r_0 , поскольку кривые зависимости $h_e/h_0(E)$ при разных r_0 капиллярных трубок (КТ) располагаются различным образом.

Как следует из рисунка (кривая $h_e/h_0(r_0)_{E=const}$ [2]), максимальная величина h_e/h_0 при фиксированной величине E наблюдается при $r_0 = 1,9$ мм, то есть при $a_k/2$, где a_k – капиллярная постоянная воды [4]. Кварцевые КТ при впитывании воды располагались вертикально между металлическими электродами: пластина в воде – острие над устьем КТ в воздухе. При r_0 , которое больше либо меньше 1,9 мм, наблюдается стремительное спадание веток кривой $h_e/h_0(r_0)_{E=const}$. Это связано с тем, что с уменьшением r_0 для возникновения и развития искрового разряда (ИР) (величина E выбрана такой, что в КТ с $r_0 = 1,9$ мм существует ИР) необходимо резко увеличивать напряженность E ЭП, поскольку объем зоны ионизации сокращается обратно пропорционально кубу радиуса. При $r_0 < 1,9$ мм возникновение и переход коронного разряда (КР) в ИР в узких КТ осуществляются при намного больших E , чем в КТ с большими r_0 . Если $r_0 \ll 1,9$ мм, КР может вообще не возникать. В таких КТ существенно уменьшается и возможность возникновения ИР даже при $E \gg 16 \cdot 10^6$ В/м. Согласно [5] напряжение пробоя в бетонных образцах толщиной 1 см $U_{np} = 66 - 54lgr_0$ (U_{np} в кВ, r_0 в мкм).

Это согласуется с лавинно-стримерной теорией пробоя газов. Экспериментальные данные, полученные Петером в камере Вильсона, показывают, что максимальный радиус электронной лавины в момент стримерообразования при пробое воздушного промежутка в 1 см находится в пределах 0,07 – 0,13 мм [6].

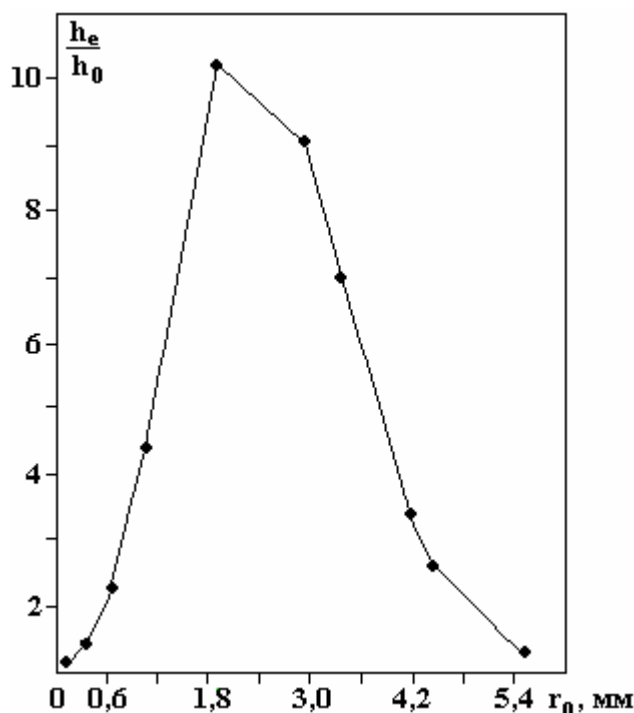
В КТ с $r_0 > 1,9$ мм уменьшение величин $h_e/h_0(r)_{E=const}$, несмотря на благоприятные условия вхождения в их объем силовых линий поля и развития как КР, так и ИР, связано с тем, что чем шире КТ, тем большую массу жидкости необходимо поднимать на каждую единицу высоты. Однако при фиксированных величинах E и ∇E^2 на эту массу действует одна и та же пондеромоторная сила. Поэтому чем большая масса жидкости в трубке, тем на меньшую высоту она поднимается в НЭП. К тому же в широкой КТ в разрядных НЭП, особенно при ИР, осуществляется более глубокая электрофизическая обработка жидкости и вещества трубки. В случае возникновения КР или ИР объемная и пленочная жидкости, которые контактируют с мениском, а также приповерхностные слои стенки трубки насыщаются ионами, одноименными со знаком потенциала электрода, от которого развивается разряд [7]. Уменьшение величин h_e/h_0 также обусловлено коренной сменой (электрофизической модификацией) физических и химических свойств воды и приповерхностного слоя твердой фазы, а с ними и адгезионной способности КТ и воды [8–12]. Это свидетельствует о смене механизма влияния на дополнительный подъем жидкости при значительной напряженности внешнего разрядного ЭП за счет изменения свойств взаимодействующих фаз в широких КТ.

В целом же, для указанных радиусов КТ (см. рисунок) разрядные поля способны существенным образом влиять на поднятие воды. Это происходит благодаря взаимодействию трех фаз и влиянию на них внешнего НЭП, особенно разрядных, которые смещают влажную гетерогенную систему далеко от начального равновесного состояния за счет значительного изменения поверхностных и объемных свойств ее фаз и в первую очередь жидкой фазы.

Подобный электрогидродинамический (ЭГД) Δh_e -эффект (разность высот столбика жидкости в поле и вне его) может быть использован для интенсификации процессов фильтрации воды и пропитки реальных пористых тел жидкими диэлектриками, а также для ускорения осушения влажных тел за счет приближения зоны испарения воды к поверхности пористого тела с последующим диспергированием ее и выбрасыванием заряженных капелек за границы тела без затрат теплоты фазового перехода.

В области разрядных, даже слаботочных ЭП с большой напряженностью поля КР или ИР в формуле Юнга сложным образом изменяются все межфазные поверхностные натяжения [13–19], а поэтому в числителе (1) нужно изменить величины σ_{12} и θ на σ_{12}^e и θ_e . В работе [19] величина Δh_e –

эффекта в ЭП плоского вертикального конденсатора вычислялась по формуле $\Delta h_e = \varepsilon_0(\varepsilon_1 - 1)E^2/2\rho_1g$, которая не учитывает изменений поверхностного натяжения и краевого угла смачивания и других свойств жидкости в разрядных полях.



Зависимость относительной высоты h_e/h_0 поднятия воды ($T = 293$ K) от радиусов r_0 кварцевых КТ при $E = 16 \cdot 10^6$ В/м постоянного ЭП

За счет действия сильных НЭП по длине трубки возникают неоднородные концентрации поляризационных и свободных зарядов, предопределяющие появление дополнительного к внешнему полю внутреннего НЭП, которое также направлено к устью трубки. Это приводит к вытягиванию в том же направлении макроскопической толщины цилиндрической смачивающей пленки.

Под влиянием НЭП по стенкам широкого сосуда, как и в КТ большого радиуса, вода поднимается вверх [20, 21], что объясняется сложным совместным действием пондеромоторных сил НЭП, свободных и связанных зарядов на поверхности разделения жидкости и газа и поляризованной электрической стенки сосуда, а также действием поверхностных сил и силы гравитации. Как известно, без поля высота поднятия жидкости возле вертикальной бесконечной пластинки, которая смачивается жидкостью, определяется формулой [4]:

$$h = \sqrt{\frac{2\sigma_{12}}{\rho_1 g}} (1 - \sin \theta) . \quad (5)$$

Из формулы (1) следует, что при действии НЭП в знаменателе (5) надо взять разность $\rho_1^e g - f_e$. Тогда

$$h_e = \sqrt{\frac{2\sigma_{12}^e}{\rho_1^e g - f_e}} (1 - \sin \theta_e) . \quad (6)$$

Итак, действительно, НЭП, особенно разрядные, могут существенно влиять на высоту поднятия смачивающей жидкости возле стенки сосуда. За счет действия поля выражение для x -й координаты точки, которая находится на искривленной поверхности жидкости [4]:

$$x_e = \sqrt{\frac{\sigma_{12}^e}{\rho_1^e g - f_e}} \left\{ \left[2 \cos \left(45^\circ - \frac{\theta_e}{2} \right) + \ln \operatorname{tg} \frac{90^\circ - \theta_e}{4} \right] - \left[2 \cos \frac{\alpha}{2} + \ln \operatorname{tg} \frac{\theta_e}{4} \right] \right\}, \quad (7)$$

где α_e – угол между касательной в данной точке искривленной поверхности жидкости и горизонтальной плоскостью в ней.

Координата y соответственно будет:

$$y_e = \sqrt{\frac{2\sigma_{12}^e}{\rho_1^e g - f_e}} (1 - \cos \theta_e). \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) являются уравнениями поверхности жидкости возле бесконечной пластинки и представлены в параметрическом виде.

Таким образом, присутствие НЭП ($f_e \neq 0$), особенно больших E и ∇E^2 , может существенным образом изменять не только высоту, но и форму искривленной поверхности жидкости возле стенки сосуда, а это обуславливает вытягивание пленки над мениском, что и приводит к перекачиванию силами ЭП жидкостей [21, 22]. Этому оказывает содействие и продавливание коронным ветром (КВ) мениска по оси широкой КТ, поскольку коронный ветер оказывает давление $\rho_1^e \cdot \bar{v}_{KB}^2 / 2$ [20], где \bar{v}_{KB} – средняя скорость ветра КР. Известно, что вершине деформированного мениска отвечает E_{\max} ЭП [23]. При этом на внутренней поверхности трубки остается цилиндрическая пленка макроскопической толщины, радиуса, естественно, меньшего r_0 . За счет этого увеличивается сила Лапласа и столбик воды поднимается выше, чем в отсутствие поля. Вследствие вытягивания цилиндрической пленки с ростом E и ∇E^2 разрядного поля свободное от жидкости сечение КТ уменьшается, что также приводит к Δh_e -эффекту. Противодействие процессов, которые конкурируют (возросшая сила тяжести, деформация мениска, изменение σ_{12}^e и других величин), приводит к колебаниям столбика жидкости. Этому оказывает содействие также импульсный характер КВ и ИР.

С дальнейшим увеличением E при приближении мениска к устью КТ, а следовательно, и ∇E^2 , а также плотности тока i возникают новые эффекты, в частности диспергирование смачивающей пленки, звуковые и тепловые эффекты. Звук, сопровождающий ИР, оказывает содействие поднятию жидкости согласно механизму [24], а тепловое воздействие высушивает смачивающую пленку и уменьшает поверхностное натяжение, что снижает высоту столбика жидкости.

При $E \approx 1 \cdot 10^7$ В/м в столбике воды появляются парогазовые пузырьки. Это приводит к резкому уменьшению средней плотности водопаровоздушной смеси, а следовательно, согласно (1) к соответствующему росту h_e . В таком неоднородном диэлектрике появляются связанные заряды, плотность которых определяется выражением $\rho_{зв} = \epsilon_0 \vec{E} \nabla \epsilon$. Одноименные заряды на пузырьках вызывают их расширение, и измельченные столбики воды между ними выталкиваются к устью КТ.

При некоторой критической величине заряда q_k на поверхности воды наступает преимущество электрической силы над силами поверхностного натяжения и гравитации. В результате нарушается устойчивость поверхности жидкости, которая визуальнo проявляется в выбрасывании высокодисперсных капелек с поверхности мениска. Они захватываются отраженным от поверхности жидкости КВ [25] и откидываются на стенки КТ на разные, в том числе довольно значительные расстояния от поверхности жидкости. Нарастают новые, еще в большей мере нестационарные процессы, в частности, наблюдаются увеличение частоты и амплитуды колебаний столбика жидкости, а также выбрасывание струек капелек с водных пленок на стенках КТ.

В меру продвижения мениска к устью капилляра КР переходит в ИР, увеличивается плотность тока, а следовательно, и разогревание как смачивающей пленки, так и жидкости основного столбика. Это приводит к возникновению, с одной стороны, продольных и поперечных ∇T , а с другой – ведет к интенсификации движений жидкости, которые обусловлены струйным течением. В столбике жидкости за счет электролиза воды и объемных локальных вскипаний формируются сравнительно большие пузырьки, которые существенным образом уменьшают плотность парожидкостной смеси, а следовательно, согласно (1) увеличивается высота столбика воды (уменьшается ρ_1 , а значит, и разность $(\rho_1 - \rho_2)$). Увеличению Δh_e -эффекта оказывает содействие и эффект Эвершеда, который вызывает относительное движение жидкости и пузырьков, а следовательно, перетекание жидкости в область сильного ЭП.

Повышение уровня воды в КТ под воздействием НЭП подтверждается и тем, что в [26] под металлическим электродом с полированной полусферической поверхностью с $d = 2,7$ мм также наблюдалось поднятие водного электролита в широком сосуде ($r_0 \rightarrow \infty$). При этом поверхность электролита принимала конусообразную форму, а электрический пробой разрядного промежутка осуществляется между электролитным "острием" и металлическим электродом.

Учитывая изложенное выше, а также в [2], вероятно, в формуле (1) для расчета высоты поднятия воды в КТ при действии НЭП в (2) вместо f_e нужно использовать выражение [27]:

$$\begin{aligned}
f_e = & \sigma_e^e \nabla E - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \nabla \varepsilon_1 + 0,5 \varepsilon_0 \nabla \left[E^2 \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \rho_1^e} \right)_T \rho_1^e \right] + \frac{0,5 \varepsilon_0 (\varepsilon_2 E_2^2 - \varepsilon_1 E_1^2)}{h_s} + \rho_e E + \\
& + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 z_i}{\varphi_0 h_e} \int \left(\frac{v}{\sigma_e} \right)^2 \left(\frac{v dr}{\sigma_e} \right) \pm \frac{\Delta p}{\delta_e'} + \frac{\sigma_{12}^e}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 h_s} + \frac{q^2 \cos^4 \theta_e}{16 \pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 r_0^4 h_s} + \\
& + \frac{0,5 \varepsilon_0 \varepsilon_1}{\delta_e'^3} \cdot \frac{l_e U^2}{\left(r_0 - \chi - \frac{\chi}{a'} \right) \ln \left(r_0 / \left(r_0 - \chi - \frac{\chi}{a'} \right) \right)^2} - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} \right)_{\rho_1} \nabla T,
\end{aligned} \tag{9}$$

где обозначения величин и физический смысл отдельных членов те же, что и в [27].

В (9) некоторые члены содержат величину радиуса капилляра и поэтому в знаменателе выражения (4) для относительной высоты подъема воды в КТ будут присутствовать величина r_0 и другие специфические параметры, характеризующие изменение физических свойств взаимодействующих в сильных ЭП фаз в условиях протекания разрядных токов и явлений, им сопутствующих. Но ряд параметров нужно определять в условиях конкретных опытов, поскольку они в настоящее время неизвестны. Вследствие этого выражение (9) пока еще нельзя непосредственно использовать для вычислений Δh_e -эффекта, но все же оно качественно указывает на зависимость относительной высоты подъема воды в НЭП от радиуса КТ.

Представленная в данной работе информация по влиянию радиусов отдельных кварцевых КТ на поднятие воды в НЭП может быть применима к описанию влагообмена в реальных пористых телах в условиях действия электрических полей различных пространственных конфигураций и видов газовых разрядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1936. Т. 6. № 4. С. 347–350.
2. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Карпович И.Н. Эффекты воздействия и последствия электрических полей на поднятие воды в макрокапиллярах // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 54–67.
3. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1976. 504 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Гидродинамика. Т. VI. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1986. 736 с.
5. Бернацкий А.Ф., Целебровский Ю.В., Чунчин В.А. Электрические свойства бетона / Под ред. доктора техн. наук, проф. Ю.Н. Верещагина. М.: Энергия, 1980. 280 с.
6. Ретер Г. Электронные лавины и пробой в газах: Пер. с англ. Под ред. В.С. Комелькова. М.: Мир, 1968. 320 с.
7. Денисов А.А., Нагорный В.С. Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики. Л.: Машиностроение, 1979. 288 с.
8. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов: Выща шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1989. 128 с.
9. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А. Парамагнитные центры в ион-имплантированных неорганических стеклах // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 1. С. 3–30.
10. Пух В.П., Байкова Л.Г., Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К. Влияние ионной бомбардировки на прочность стекол // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 5. С. 648 – 651.
11. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Коромыслов В.А. Учет эффекта релаксации электрического заряда в задаче о неустойчивости заряженной поверхности жидкости // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 37–39.
12. Melcher J.R., Schwarz W.J. Interfacial relaxation overstability in a tangential electric field // Phys. Fluids. 1968. V. 11. N 12. P. 2604–2616.
13. Дубкова В.И., Радцевич С.П., Комаревич В.Г., Котов Д.А. Влияние ионно-лучевой обработки углеродных волокон на краевой угол смачивания эпоксиолигомерами // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 1. С. 104–108.

14. Коекин В.К. Метод индикации эффекта активации воды // Электронная обработка материалов. 1995. № 1. С. 74–75.
15. Йоффе И.Ф. О влиянии внешних полей на термодинамические свойства растворов и поверхностное натяжение // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1969. Т. 57. Вып. 2(8). С. 529–533.
16. Бродская Е.Н., Русанов А.И. О влиянии произвольно направленного электрического поля на поверхностное натяжение жидкости // Коллоидный журнал. 1983. Т. 45. № 4. С. 636–643.
17. Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in Nonequilibrium System. N.Y.: Wiley, 1977. 384 p.
18. Штайнхен А., Санфельд А. Термодинамическая устойчивость заряженных поверхностей: Моногр. / Современная теория капиллярности: К 100-летию теории капиллярности Гиббса; Под. ред. проф. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.Ч. Гудрича (США). Л.: Химия, 1980. С. 300–316.
19. Копейкина Э.К. Влияние электрического поля на поверхностное натяжение неполярных жидкостей // Электронная обработка материалов. 1970. № 4. С. 57–59.
20. Юрченко Н.Ф., Зигмантас Г.П. Генерация продольных вихрей в пограничном слое при наличии массовых сил // Инженерно-физический журнал. 1989. Т. 57. № 3. С. 392–398.
21. Кравцов А.А., Рачев Л.А. Перекачка слабопроводящих жидкостей силами постоянного электрического и гравитационного полей // Электронная обработка материалов. 1978. № 5. С. 39–34.
22. Middendorf W.H. и др. Жидкие диэлектрики в электрическом поле // Power Appar. and System. 1958. N 38. P. 795–799.
23. Миздряков О.А. Напряженность электростатического поля на поверхности мениска между жидким и газообразным диэлектриками в плоском конденсаторе // Электронная обработка материалов. 1968. № 6. С. 38–40.
24. Кардашев Г.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В., Шаталов А.Л. Влияние колебаний на уровень жидкости в капилляре // Коллоидный журнал. 1976. Т. 38. № 3. С. 461–466.
25. Болога М.К., Руденко В.М. Об интенсификации испарения жидкости под воздействием электрического поля // Электронная обработка материалов. 1975. № 3. С. 37–40.
26. Дураджи В.Н. Об электрическом импульсном разряде между металлическим и электролитным электродами // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 22–26.
27. Полищук Н.В., Панченко М.С., Панченко И.М. О возможности влияния атмосферного и земного электричества на фильтрацию воды // Электронная обработка материалов. 2007. № 1. С. 57–62.

Поступила 07.02.08

Summary

In quartz macrocapillaries of various radiuses discharges fields with identical intensity differently influence an additional raising of water. It is caused by different change of properties of liquid and firm phases and also power influence of fields.

ВЕРОЯТНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА В ПЛАЗМЕ O₂-Ar

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф.Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, kholodkova@isuct.ru

Низкотемпературная кислородсодержащая плазма находит широкое применение как в технологии травления, так и для модификации поверхности различных материалов. Значительный интерес с точки зрения технологии представляет использование смесей химически активных газов с аргоном. Выбор и оценка параметров работы плазмохимических реакторов требуют учета многих факторов, важное место среди которых занимают кинетические характеристики процессов гибели активных частиц на различных поверхностях. Кварцевое и молибденовое стекла широко применяются в качестве материалов конструкции плазмохимических реакторов. В то же время, несмотря на большое число работ, посвященных исследованию плазмы смесей O₂ – Ar [1-3], в литературе отсутствуют систематические данные о вероятностях гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности данных материалов.

Методика эксперимента. Экспериментальные измерения проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Цилиндрический реактор внутренним диаметром 1,5·10⁻² м изготовлен из электровакуумного молибденового стекла марки С-52. Максимальное расстояние между анодом и катодом составляло 1,5 м. Длина положительного столба (ПС) тлеющего разряда постоянного тока могла меняться при перемещении анода вдоль разрядной трубки. Атомы, образующиеся в разряде, выносились потоком газа через кварцевую трубку (диаметр 0,96·10⁻² м, длина 0,3 м) и регистрировались методом ЭПР с помощью радиоспектрометра РЭ 1301.

Диапазон давлений газовой смеси составлял 50–300 Па, ток разряда изменяли в пределах 10–80 мА. Плазмообразующий газ готовился путем смешения известных объемов аргона и кислорода, точность приготовления контролировалась масс-спектрометрически. Значения температур газа на оси положительного столба T_0 и стенке разрядной трубки $T_{ст}$ измерялись с помощью медьконстантановых термопар [4].

При проведении экспериментов была использована струевая методика, позволяющая получить сведения о процессах гибели атомов как в зоне плазмы, так и за ее пределами, в области послесвечения.

Кинетические зависимости для атомов кислорода получали при изменении времени контакта с исследуемой поверхностью (кварц, электровакуумное стекло): в случае послесвечения – путем изменения скорости потока газа при фиксированных параметрах разряда; в случае зоны плазмы – за счет изменения длины разрядной зоны при постоянной скорости потока, то есть определяя распределение относительной концентрации атомов. Линеаризация этих зависимостей в полулогарифмическом масштабе позволяет говорить о протекании реакции гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности кварцевого (послесвечение) и электровакуумного (плазма) стекла по первому кинетическому порядку, что не противоречит литературным данным [5, 6].

Решение уравнения непрерывности для плотности потока атомов дает следующее выражение для концентрации атомов n в резонаторе ЭПР-спектрометра:

$$n = [W\tau(1 - e^{-\alpha_1 z}) + n_0 e^{-\alpha_1 z}] e^{-\alpha_2 L} . \quad (1)$$

Здесь W – средняя по сечению трубки скорость диссоциации; τ – время гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в зоне ПС; z – координата, отсчитываемая от места входа в трубку резонатора к аноду; L – расстояние между ПС и резонатором (рис. 1); n_0 – концентрация атомов при $z = 0$.

Влияние давления плазмообразующего газа на вероятность гетерогенной рекомбинации атомов (ток разряда 50 мА)

<i>Плазма (молибденовое стекло)</i>								
P, Па	50	75	100	150	200	250	300	
20%O₂ + 80% Ar	T_{ст}, К	322	327	331	334	339	345	352
	τ₂, 10⁻² с	2,3	0,8	1,2	2,7	2,1	2,0	2,2
	γ, 10⁻³	1,00±0,11	2,73±0,30	1,95±0,21	0,85±0,09	1,08±0,12	1,12±0,12	1,00±0,11
80%O₂ + 20% Ar	T_{ст}, К	327	331	332	346	351	362	369
	τ₂, 10⁻² с	1,5	2,2	3,9	3,1	3,7	6,4	5,6
	γ, 10⁻³	1,56±0,42	1,01±0,27	0,59±0,09	0,72±0,11	0,63±0,17	0,34±0,05	0,38±0,06
100%O₂	T_{ст}, К	327	332	336	344	357	359	362
	τ₂, 10⁻² с	1,3	1,3	2,7	4,8	3,4	4,6	6,9
	γ, 10⁻³	1,04±0,62	1,75±0,28	0,87±0,14	0,48±0,14	0,65±0,04	0,48±0,07	0,32±0,05
<i>Послесвечение (кварц)</i>								
P, Па	50	75	100	150	200	250	300	
20%O₂ + 80% Ar	T_{ст}, К	325	326	327	335	338	346	348
	τ₂, 10⁻¹ с	7,4	6,6	4,9	2,2	2,0	1,4	1,2
	γ, 10⁻⁵	2,07±0,31	2,31±0,22	3,09±0,46	6,92±0,76	7,85±1,84	10,83±1,62	12,57±1,89
80%O₂ + 20% Ar	T_{ст}, К	333	334	342	348	351	363	371
	τ₂, 10⁻¹ с	17,3	5,3	3,2	1,7	1,5	1,4	0,8
	γ, 10⁻⁵	0,88±0,13	2,93±0,27	5,21±2,04	9,22±1,01	10,08±0,48	11,03±1,32	20,28±2,88
100%O₂	T_{ст}, К	329	335	340	344	358	361	352
	τ₂, 10⁻¹ с	6,3	4,9	2,9	1,8	1,5	0,7	0,6
	γ, 10⁻⁵	2,54±0,51	3,18±0,36	5,32±0,21	8,81±0,81	10,70±0,80	23,61±3,54	24,80±3,62

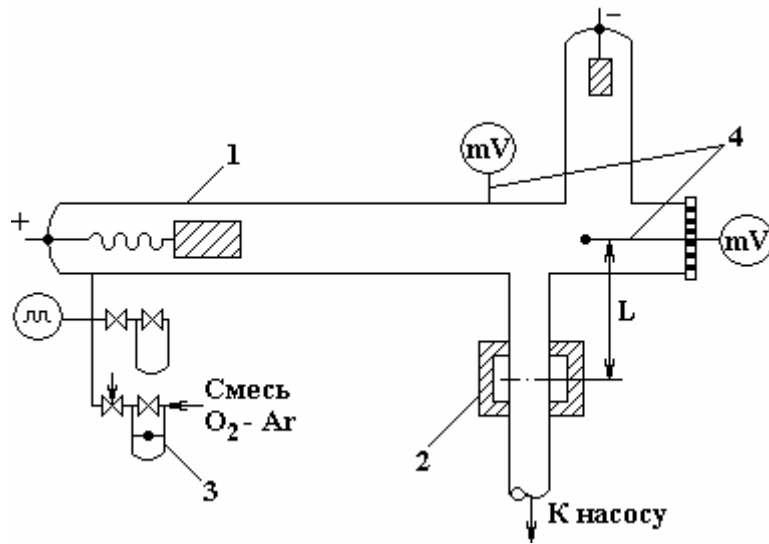


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – реактор; 2 – резонатор радиоспектрометра ЭПР; 3 – расходомер; 4 – термопара

Величины α_1 и α_2 определялись из соотношения

$$\alpha = 0,5 \left(\frac{V}{D} \right) \left[\sqrt{1 + \frac{4D}{V^2\tau}} - 1 \right], \quad (2)$$

где V – среднемассовая скорость; D – коэффициент диффузии атомов. Для α_1 и α_2 параметры V , D и τ брались соответственно для зоны ПС и послесвечения (в условиях наших экспериментов объемными процессами гибели атомов можно пренебречь). Предварительные измерения показали, что характерное время радиальной диффузии по крайней мере на порядок величины меньше τ , а изменение среднемассовой скорости, связанное с диссоциацией, не превышает 5%. Вероятность гетерогенной гибели атомов определялась как

$$\gamma = (2R/V_T)\tau,$$

где R – радиус трубки, V_T – тепловая скорость атомов вблизи стенки.

Результаты измерений и их обсуждение. Результаты измерений вероятностей гибели атомов кислорода $O(^3P)$ в зоне плазмы и в области потокового послесвечения представлены на рис. 2–3 и в таблице. Во всех случаях измерения проводились в условиях естественного теплообмена с окружающей средой.

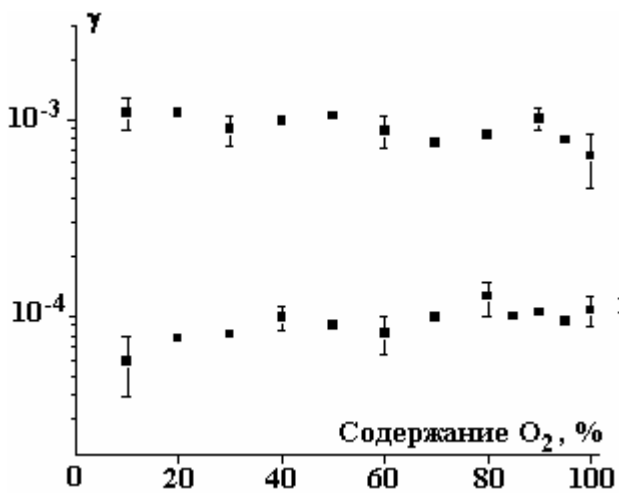


Рис. 2. Зависимость вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в ПС (1) и послесвечении (2) плазмы O_2 -Ar от состава смеси O_2 -Ar ($P = 200$ Па, $I_p = 50$ мА)

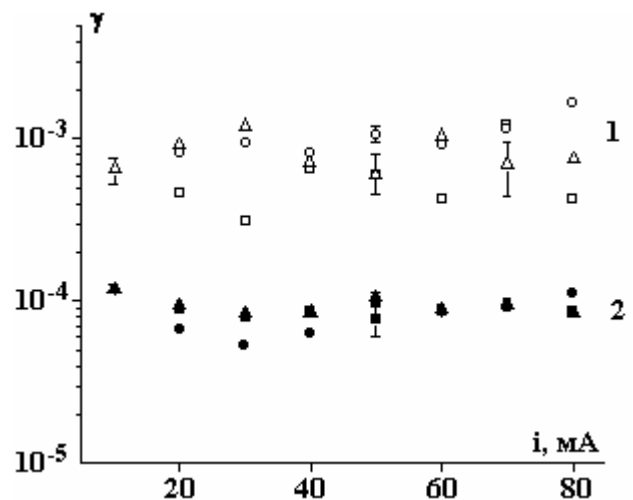


Рис. 3. Зависимость вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в ПС (1) и послесвечении (2) плазмы O_2 -Ar от тока разряда ($P = 200$ Па). \circ, \bullet – 20% O_2 + 80% Ar, Δ, \blacktriangle – 80% O_2 + 20% Ar, \square, \blacksquare – 100% O_2

Добавка аргона не дает заметного изменения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в области плазмы, наблюдается лишь незначительное увеличение γ при введении аргона в плазмообразующий газ (см. рис. 2). В пределах погрешности эксперимента полученное значение γ составляет порядка $1 \cdot 10^{-3}$ для всех составов O_2 -Ar(0-90%). Это значение γ меньше вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме чистого кислорода, измеренных в работе [6], но хорошо согласуется с данными работ [1, 2, 7].

В области послесвечения вероятность гетерогенной рекомбинации незначительно возрастает с ростом содержания кислорода в смеси (см. рис. 2), а также при увеличении давления плазмообразующей смеси (см. таблицу), что согласуется с результатами работы [5] для плазмы чистого кислорода.

Определенного влияния тока разряда на значение γ в области ПС не выявлено (см. рис. 3). В области послесвечения наблюдается тенденция к увеличению γ при снижении тока разряда менее 30 мА вне зависимости от состава смеси.

Заключение. В результате проведенных экспериментальных исследований получены данные о вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока на поверхности электровакуумного стекла С-52 и в области потокового послесвечения на поверхности кварцевого стекла в смеси O_2 -Ar разного состава. Показано, что в области послесвечения плазмы смеси O_2 -Ar (10-90%) наблюдается монотонное уменьшение величины вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода, в то время как в области ПС при тех же содержаниях атомов аргона в смеси значение γ не изменяется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A. The Simulation of the Processes of Formation and Decay of Neutral Particles in DC Discharge Plasma in an Argon-Oxygen Mixture // High Temperature. 2007. V. 45. N 3. P. 291–297.
2. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Иванов А.Н. Кинетическая модель образования и гибели нейтральных частиц в плазме смеси O_2 -Ar // IV Междунар. симпозиум по теорет. и прикл. плазмохимии: Сб. тр., Иваново, 2005. Т. 1. С. 247–250.
3. Morscheidt W., Hassouni K., Bauduin N., Arefi-Khonsari F. and Amouroux J. On the Use of Global Kinetics Models for the Investigation of Energy Deposition and Chemistry in RF Argon-Oxygen Plasmas Working in the Torr Regime // Plasma Chemistry and Plasma Processing. March 2003 Vol. 23, No. 1, P. 117–140.
4. Максимов А.И., Сергиенко А.Ф., Словецкий Д.И. Измерение температуры газа в тлеющем разряде термодинамическим методом // Физика плазмы. 1978. Т. 4. Вып. 2. С. 347.
5. Бровикова И.Н., Рыбкин В.В. Температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ на поверхности кварцевого стекла // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 4. С. 89–92.
6. Бровикова И.Н., Рыбкин В.В., Шукуров А.Л. Кинетические характеристики диссоциации молекул кислорода в положительном столбе разряда постоянного тока // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 146.
7. Gordiets B., Ferreira C. M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M. and Vialle M. Surface kinetics of N and O atoms in N_2 - O_2 discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. № 29. P. 1021–1031.

Поступила 21.01.08

Summary

The heterogenic recombination probabilities of oxygen atoms have been measured with the ESR method for conditions of positive column and a flowing afterglow of O_2 -Ar (0-90%) mixtures at pressure range of 50–300 Pa and discharge current range of 10–80 mA. In the case the recombination surface was molybdenum glass whereas in the second was silica.

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ПОЛЕ ИНЖЕКТИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ (КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ)

**Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md
Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

При разработке теории электропроводности слабопроводящих жидкостей* в большинстве случаев [1, 2] принимается отсутствие свободных электронов и не учитывается электронная электропроводность, что не верно, так как при исследовании задач тепло- и массообмена в сильных электрических полях практически всегда происходит интенсивная инжекция электронов в жидкость с электродов [3, 5]. В некоторых случаях [4] электронная электропроводность сравнима или превышает ионную.

В сильных электрических полях в слабопроводящих жидкостях, так же как и в твердых полупроводниках и диэлектриках, наблюдается нелинейная вольт-амперная характеристика, в которую вносят свой вклад как ионная, так и электронная составляющие.

Рассмотрим электронную электропроводность слабопроводящей жидкости в сильном электрическом поле инжектирующих электродов. Слабопроводящие жидкости во многом аналогичны твердым полупроводникам и диэлектрикам. Например, подсолнечное масло представляет собой раствор из множества жирных кислот и примесей, таких как белки, воски, стеринны, находящихся при комнатной температуре в растворенном или коллоидно-растворенном состоянии, атомы молекул в нем связаны между собой ковалентной связью, электронные орбиты перекрываются и для электронов справедлива зонная теория. Решение задачи по минимизации энергии системы диполей в сильном электромагнитном поле, каковыми являются рассматриваемые жидкости, приводит к субкристаллической, то есть кластерной, модели жидкостей. Существенное отличие – текучесть жидкости, вызванная более слабой межкластерной связью, чем атомов и молекул внутри кластера. Так же как и в твердом теле электроны, атомы и молекулы совершают тепловые колебания, кинетическая энергия которых порядка $3/2kT$, что при комнатных температурах порядка 0,04 эВ. Текучесть жидкости объясняется прыжковым механизмом кластеров-кристаллов, содержащих по нескольку тысяч атомов. Адиабатическое приближение в физике полупроводников при решении уравнения Шредингера для системы частиц делается на основе того, что скорость движения ядер при колебаниях на 2 порядка меньше, чем скорость движения электронов, то есть ядра «вморожены» и переменные в уравнении Шредингера разделяются. Аналогично адиабатическому приближению оценка показывает, что время перемещения кластера в прыжке из одного положения равновесия в другое составляет порядка $3 \cdot 10^{-12}$ с, а у валентного электрона период колебаний или вращения по орбите порядка $10^{-16} - 10^{-18}$ с, поэтому во время прыжка кластер как бы «вморожен», электрон пробегает все состояния множество раз при практически неизменном положении кластера. Кроме того, рассматриваемые жидкости обладают трансляционной симметрией, как и полупроводники, ввиду изотропности жидкости по электрофизическим характеристикам. Ранее [5] при исследовании кинетики электризации слабопроводящей жидкости методом термостимулированного разряда показано, что термоионизация глубоких примесных центров слабопроводящей жидкости происходит при строгих температурах, что свидетельствует о закономерно периодическом расположении примесных центров, не дающем разброса в частотах поглощения и излучения примесей.

Аналогично для слабопроводящих жидкостей применимы одноэлектронное приближение, метод эффективной массы, и таким образом многочастичная задача сводится к одночастичной – движению свободного электрона с эффективной массой в сильном электрическом поле, рас-

* Слабопроводящая жидкость – это жидкость, у которой энергия активации такая же, как у диэлектрических жидкостей, но тангенс диэлектрических потерь велик.

смотренном в [6].

Нелинейность вольт-амперной характеристики слабопроводящей жидкости, в частности ее электронной составляющей, можно объяснить зависимостью концентрации и подвижности электронов зоны проводимости от напряженности электрического поля. Электронная электропроводность запишется:

$$\sigma = en(\mathcal{E})\mu(\mathcal{E}), \quad (1)$$

где e , n , μ - заряд, концентрация и подвижность электронов; $n(\mathcal{E})$ пропорциональна начальному числу примесных центров и числу переходов в единицу времени из примесной зоны в зону проводимости. Подвижность $\mu(\mathcal{E})$ зависит также от вероятности перехода между состояниями электронов в зоне проводимости, т.е. в обоих случаях необходимо вычислить матричные элементы

для $n(\mathcal{E})$:

$$M_1 = \iiint \Psi_n(r)\widehat{V}\Psi_k(\xi)r^2 dr \sin(\nu)d\nu d\varphi; \quad (2)$$

для $\mu(\mathcal{E})$:

$$M_2 = \iiint \Psi_n(\xi)\widehat{V}\Psi_k(\xi)r^2 dr \sin(\nu)d\nu d\varphi. \quad (3)$$

В данной работе вычислим концентрацию свободных электронов $n(\mathcal{E})$. Для глубокого примесного центра волновая функция берется в виде [6]

$$\Psi(r) = \frac{A\sqrt{\chi}}{r} e^{-\chi r}. \quad (4)$$

Для электронов в зоне проводимости волновая функция

$$\Psi(\xi) = A\Phi(-\xi), \quad (5)$$

где $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, $\chi = \frac{\sqrt{2m\Delta E}}{\hbar}$, $\widehat{V} = -e\mathcal{E}x$, $A' = \frac{(2m^*)^{1/3}}{T^{1/2}(e\mathcal{E})^{1/6}\hbar^{2/3}}$, $\xi = \left(x + \frac{E}{e\mathcal{E}}\right)\left(\frac{2m^*\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{1/3}$,

m^* – эффективная масса электрона, \hbar – постоянная Планка, ΔE – энергия активации примесного центра,

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos\left(\frac{u^3}{3} + u\xi\right) du.$$

В [7] приводятся результаты интегралов от произведения и квадрата функции Эйри в виде функции Эйри и производных от этой функции. Поскольку полученные результаты необходимо усреднять по распределениям энергии электронов, то вычисления значительно усложняются. Предпочтительнее пренебречь менее 1% точности и получить результаты по матричным элементам в виде элементарных функции.

После взятия интеграла по φ в (2) получим

$$M_1 = -2AA'e\mathcal{E}\sqrt{\frac{\chi}{u}} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-\chi r} \sin(\nu) \left[\cos\frac{u^3}{3} + \sin(uba)\pi J_1(\alpha) + \sin\frac{u^3}{3}\pi J_1(\alpha)\cos(uba) \right] du r^2 dr \sin(\nu) d\nu,$$

где $b = \left(\frac{2me\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{1/3}$, $a = \frac{E}{e\mathcal{E}}$, $z = ubz$, $\alpha = ubz \sin(\nu)$, $J_1(\alpha)$ – функция Бесселя.

После вычисления интеграла по v получим

$$M_1 = \frac{4AA'e\mathcal{E}\sqrt{\pi\chi}}{b} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{\chi^2} (J_4 - J_5) du dr,$$

$$\text{где } J_4 = \int_0^\infty \frac{1}{u} \sin\left(\frac{u^3}{3} + uab\right) du = \frac{1}{3} \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k (ab)^{k+1}}{(k+1)!} \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{k+1}{3}} \Gamma\left(\frac{k+1}{3}\right) \cos(-2k+1)\frac{\pi}{6};$$

$$J_5 = \frac{1}{6br} \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k}{(k+2)!} \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{k+1}{3}} \Gamma\left(\frac{k+1}{3}\right) \cos(-2k+1)\frac{\pi}{6} [(ab+br)^{k+r} - (ab-br)^{k+r}].$$

После взятия интегралов по u и r получим

$$M_1 = \frac{a^{k+2}}{\chi} - \sum_{i=1}^{k+2} \frac{(-1)^i (k+2)(k+1)\dots(k+3-i)}{(-1)^{i+3} \chi^{i+1}} a^{k+2-i}.$$

Так как a^{k+2}/χ быстро убывающая функция, то с прогрешностью менее 1% можно учитывать только члены с $k=0$ и $i=1; 2$:

$$M_1 = \frac{4AA'}{\chi^{3/2}} \left(a^2 + \frac{1}{3\chi^2} \right). \quad (6)$$

Вероятность перехода

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |M_1|^2 \delta(E_k - E_n - \Delta E).$$

После вычислений получим вероятность электрической ионизации примесного центра:

$$W_{э.и} = \frac{16(e\mathcal{E})^{7/3}}{\hbar^{2/3} m^{1/6} \Delta E^{3/2}} \left[\frac{\Delta E^2}{(e\mathcal{E})^2} + \frac{\hbar^2}{6m\Delta E} \right]. \quad (7)$$

Первый член слабо зависит от электрического поля, второй член дает чуть большую, чем квадратичную зависимость от напряженности поля, поэтому

$$W_{э.и} \approx \frac{8\hbar^{4/3} (e\mathcal{E})^{7/3}}{3m^{7/6} \Delta E^{5/2}}. \quad (8)$$

Подстановка численных данных при $\mathcal{E} = 3 \cdot 10^5$ В/м, $\Delta E = 0,6$ эВ дает для $W_{э.и} = 0,5 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}$, что соответствует проведенной оценке.

Используя полученные выражения для вероятности ионизации глубокого примесного центра в сильном электрическом поле, составим уравнение баланса для трех процессов: захвата примесными центрами инжектированных электронов, термической ионизации примесных центров и электроионизации примесных центров в зону проводимости:

$$R_3 = G_{т.и} + G_{э.и}, \quad (9)$$

где R_3 , $G_{т.и}$, $G_{э.и}$ – скорость захвата инжектированных электронов, термической и электрической ионизации соответственно.

Скорость захвата инжектированных электронов примесными центрами определим как [8]

$$R_3 = N \langle VG \rangle (N_{п.ц} - N_{з.п.ц}), \quad (10)$$

где N – концентрация свободных электронов, V – абсолютная величина скорости свободных электронов, $G = G(V)$ – сечение захвата электрона примесным центром, $\langle VG \rangle$ – усредненное по скоростям

свободных электронов значение VG , $N_{\text{п.ц}}$ – концентрация примесных центров, $N_{3,\text{п.ц}}$ – концентрация заряженных примесных центров.

Скорость термической ионизации примесных центров

$$G_{\text{т.и}} = N_{3,\text{п.ц}} \sum_{\kappa} W_{\text{т.и}}^{\kappa} = N_{3,\text{п.ц}} W_{\text{т.и}} \cdot N_{\text{с}}, \quad (11)$$

где $N_{\text{с}}$ – число состояний свободных электронов, \sum_{κ} – суммирование по конечным состояниям.

Скорость электрической ионизации примесных центров

$$G_{\text{э.и}} = N_{3,\text{п.ц}} \sum_{\kappa} W_{\text{э.и}}^{\kappa} = N_{3,\text{п.ц}} W_{\text{э.и}} \cdot N_{\text{с}}. \quad (12)$$

Вероятность термической ионизации примесных центров после суммирования по конечным состояниям свободных электронов

$$W_{\text{т.и}} = N_{\text{с}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right). \quad (13)$$

Для скорости захвата инжектированных электронов в (9) необходимо вычислить $\langle VG \rangle$, определить поперечник захвата и произведение VG усреднить по распределению числа электронов по скоростям.

Определение поперечника захвата по классической формуле

$$G(\Theta) = \frac{e_i^r e^r}{4m^2 v^4} [Z - F(\Theta)]^2 \cos es \left(\frac{4\Theta}{2}\right)$$

(дает сложное выражение, поэтому примем $G_{\text{т.и}} \gg G_{\text{э.и}}$), что выполняется для полей меньших или равных 10^6 В/м, где Z – число электронов в атоме, a – радиус рассеивающего центра, $e_i e$ – заряды рассеивающего центра и электрона, k – волновой вектор.

Тогда из равенства

$$N_{3,\text{п.ц}} = \frac{N_{\text{п.ц}}}{1 + \frac{W_{\text{т.и}}}{\langle VG \rangle} \frac{N_{\text{с}}}{N}}. \quad (14)$$

В тепловом равновесии

$$N = N_0, \quad N_{3,\text{п.ц}} = N_{3,\text{п.ц}}^0, \quad N_{3,\text{п.ц}}^0 = \frac{N_{\text{п.ц}}}{1 + N/N_{0\partial}}. \quad (15)$$

Сравнивая (14) и (15), получаем:

$$\frac{W_{\text{т.и}}}{\langle VG \rangle} = \frac{N}{N_{\text{с}}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (16)$$

Отсюда

$$\langle VG \rangle = W_{\text{т.и}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (17)$$

Из уравнения баланса (8) найдем концентрацию свободных электронов:

$$N = \frac{N_{\text{п.ц}} N_{\text{с}}}{N_{\text{п.ц}} - N_{3,\text{п.ц}}} \left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + \frac{8\hbar^{4/3} (e\mathcal{E})^{7/3}}{3m^{7/6} \Delta E^{5/2}} \right]. \quad (18)$$

При $\Delta E = 0,6$ эВ, $\mathcal{E} = 3 \cdot 10^5$ В/м, $T = 293\text{К}$ найдем, что вклад второго члена в квадратных скобках значительно меньше, чем вклад первого члена, то есть электрическое поле слабее влияет на распределение числа свободных электронов по энергиям и N зависит от температуры.

Учитывая, что концентрация свободных электронов и числа примесей мала, состояния по энергиям свободных электронов не вырождены, функция распределения $f_0(\varepsilon) \ll 1$ имеет вид распределения Максвелла-Больцмана.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
2. *Стишков Ю.К.* Электрогидродинамическая модель проводимости изолирующих жидкостей. Автореф. канд. дисс. Л., 1971.
3. *Болога М.К., Берил И.И.* Рафинация подсолнечного масла в электрическом поле. Кишинев, 2004.
4. *Болога М.К., Берил И.И., Циуляну К.И., Циуляну И.И.* Термостимулированный разряд в суспензии слабопроводящей жидкости // *Электронная обработка материалов.* 1991. № 6. С. 47–50.
5. *Болога М.К., Берил И.И., Циуляну К.И., Циуляну И.И.* Кинетика зарядки суспензии воски – подсолнечное масло в поле инжестирующих электродов // *Электронная обработка материалов.* 1991. № 5. С. 57–59.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц.* Квантовая механика. М., 1989.
7. *Aspnes D.E.* Electric-field effects on optical absorption near thresholds in solids // *Phys.Rev.* 147, 2.
8. *Ламперт М., Марк Т.* Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973.

Поступила 06.02.08

Summary

Calculation of free electron concentration in the weakly conducting liquid at injection of electrons from high voltage needle electrodes on the surface of liquid is given. Methods of solid state physics have been substantiated and used. Concentration of free electron does not depend on electric field intensity up to pre-breakdown voltages.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОЧИСТКИ НАПРАВЛЕННЫМ ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

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

Кавитационные процессы в жидких средах, возникающие в мощных ультразвуковых полях, сопровождаются электрическими явлениями. К последним относятся электрические разряды в захлопывающихся полостях, сонолюминесценция и электрокинетические процессы [1–3]. Массоперенос в жидких средах под воздействием ультразвукового (УЗ) поля связан с проявлением электрокинетического эффекта, который заключается в том, что в УЗ поле увеличивается подвижность носителей заряда в жидкости, происходит их направленный массоперенос от излучателя под действием давления УЗ волны [4]. При захлопывании кавитационных полостей возможно образование дополнительных носителей – отрицательно заряженных кавитационных пузырьков, также участвующих в массопереносе. Поскольку в жидкой среде одновременно находятся заряженные частицы различной концентрации и подвижности, то суммарная плотность потока частиц в единицу времени составит:

$$J_{\text{эн}} = \sum_{i=1}^n B_{ui} \cdot C_{ui} \cdot F, \quad (1)$$

где B_u – подвижность иона, C_u – концентрация ионов реакционно-активного компонента, F – сила УЗ поля.

Величина тока, обусловленная возникновением электрического поля в жидкой среде,

$$I = \sum_{i=1}^n B_{ui} \cdot C_{ui} \cdot Q_{ui} \cdot F \cdot S, \quad (2)$$

где Q_u – заряд иона, S – площадь сечения действия электрического тока.

Сила УЗ поля, вызывающая движение заряженных частиц, определяется как

$$F = \rho c \cdot \omega A \cdot S, \quad (3)$$

где ρc – волновое сопротивление среды, ω – круговая частота колебаний, A – амплитуда колебаний.

Тогда величина тока электропереноса в УЗ поле равна:

$$I = \sum_{i=1}^n B_{ui} \cdot C_{ui} \cdot Q_{ui} \cdot \rho c \cdot \omega A \cdot S^2. \quad (4)$$

Полученное выражение не учитывает динамики процесса электропереноса во времени, но позволяет определить максимальную величину тока в зависимости от параметров УЗ поля и свойств жидкой среды. При концентрации ионов водного раствора в зоне воздействия УЗ колебаний до $3 \cdot 10^5$, подвижности ионов $(1,8-3,2) \cdot 10^{-7}$ м²/с·В и амплитуде колебаний 10 мкм величина максимального тока электропереноса в полярных растворах составит 20–30 мА, а в слабополярных – на порядок ниже.

Для исследования электрокинетического эффекта УЗ колебания частотой 22 кГц возбуждались в жидкостях амплитудой 10–12 мкм с помощью излучателя поршневого типа. Величина постоянного тока, возникающего в жидкости, регистрировалась микроамперметром типа Ф116/1, подключенным между излучателем и электродом из нержавеющей стали, расположенным на дне емкости с исследуемой жидкостью. Наибольшее проявление электрокинетического эффекта в виде роста величины постоянного тока наблюдается у жидкостей с наименьшим электрическим сопротивлением и вязкостью [5]. Анализ данных (см. таблицу) показывает, что время достижения равновесия тока в жидкостях пропорционально ее вязкости. Максимальный эффект увеличения тока отмечен при расстоянии 5–7 мм между электродами, так как при этом вся зона между электродами занята кавитационными

пузырьками (рис. 1). При меньших расстояниях между электродами вследствие микропотоков носители заряда частично выталкиваются из зоны. При расстояниях больше 7 мм электрокинетический эффект в жидкостях ослабевает ввиду ограниченных размеров кавитационной области для данного типа излучателя.

Характеристики электрокинетического эффекта в жидких средах в УЗ поле

Жидкая среда	Электросопротивление, Ом·м	Вязкость, Па·с	Изменение тока ΔI , мА	Время достижения равновесия, с
Масло минеральное	10^{13}	3,2–3,3	0	–
Глицерин	10^{12}	1,5–1,6	0,06	70
Вода дистиллированная	10^3	0,32–0,33	0,6	50
Спирт этиловый	10^4	0,24–0,25	1,4	10
Кислота органическая	10	0,24–0,25	2,0	5
Вода с ионами Cl	0,3	0,32–0,33	3,4	3

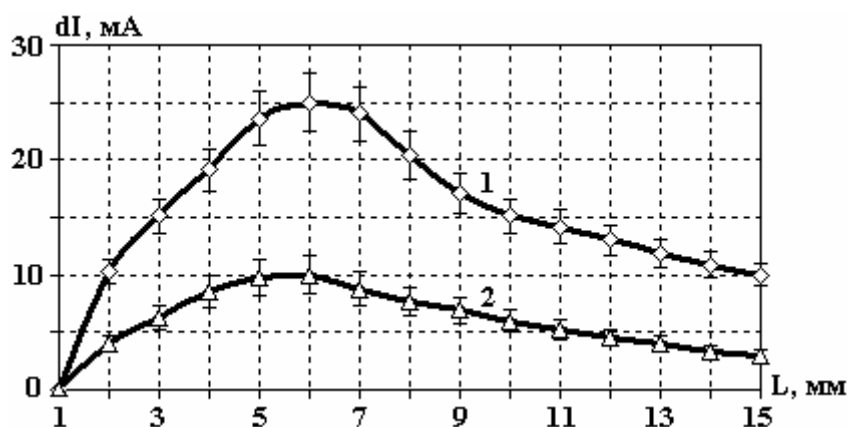


Рис. 1. Зависимости изменения тока в жидкости в УЗ поле от расстояния между электродами: 1 – вода с ионами хлора, 2 – органическая кислота

Протекание постоянного электрического тока через жидкость в УЗ поле можно объяснить тем, что под действием сил поля увеличивается подвижность носителей заряда в жидкости, возникает направленный массоперенос от излучателя под действием УЗ давления, а при захлопывании кавитационных полостей генерируются дополнительные носители – отрицательно заряженные кавитационные пузырьки [6]. Время достижения максимальной величины тока зависит от амплитуды УЗ колебаний, расстояния между электродами и полярности молекул жидкости. Для проверки гипотезы о полярности ионов, участвующих в образовании тока, вблизи излучателя расположили третий электрод в виде сетки, на который подавали постоянное напряжение 400–500 мВ от внешнего источника. Характер изменения тока во времени зависел от потенциала «сетки». При положительном потенциале на сетчатом электроде величина тока возрастала в среднем в три раза. При отрицательном потенциале ток менял направление и падал по амплитуде. Это объясняется тем, что в переносе зарядов участвовали в основном положительные ионы водорода, находящиеся в жидкой среде [7].

Влияние тока электропереноса, возникшего при УЗ активации жидкой среды, на процессы кавитации и диффузии довольно ограничено ввиду малых плотностей тока. Для увеличения интенсивности кавитационных процессов в жидкой среде предложено за счет внешнего электрического источника пропускать электрический ток плотностью 10–100 А/м² через жидкую среду в направлении перемещения наиболее подвижных ионов к излучаемой поверхности УЗ инструмента [8]. Под действием постоянного электрического тока в полярной жидкости ускоряется массоперенос ионов, происходит восстановление ионов водорода в виде газовых пузырьков размером 50–100 мкм, которые являются зародышами кавитации. Непрерывное накопление зародышей кавитации в рабочей зоне и их захлопывание под действием УЗ колебаний увеличивают интенсивность кавитационных процессов, что ускоряет процесс разрушения жировых пленок и повышает качество очистки за счет более равномерного распределения зародышей кавитации по всей обрабатываемой поверхности под действием

силовых линий электрического тока.

Для повышения локальности и производительности активации электрическое поле ориентируют таким образом, чтобы ионы водорода устремлялись к излучателю и восстанавливались в виде газовых пузырьков. Вблизи поверхности излучателя ввиду значительных амплитуд колебаний происходят быстрый рост пузырьков до критических размеров и их захлопывание, что сопровождается интенсивными кавитационными явлениями. Величина электрического тока через жидкость зависит от степени ее полярности, размеров обрабатываемой детали. Наибольшее увеличение кавитационного давления (в 2–2,5 раза), измеренного с помощью кавитометра, отмечено при оптимальной плотности тока $10\text{--}100\text{ А/м}^2$ и отрицательном потенциале на излучателе.

Схемы направленного действия электрического поля при УЗ очистке для металлических (а) и неметаллических материалов (б) приведены на рис. 2. Изделие 1 погружают в жидкость на расстоянии h от дна ванны 2 и с помощью провода подключают к одному из полюсов внешнего источника тока 3. Другой полюс источника соединяют с ванной. При подаче электрических колебаний от УЗ генератора на преобразователь 4 в нем возбуждаются механические колебания амплитудой A_1 , которые через излучатель 5 диафрагменного типа передаются в ванну. Под действием постоянного электрического тока в жидкости происходит перемещение положительно заряженных ионов в направлении к излучателю, их восстановление, образование газовых зародышей, что ускоряет процесс кавитации.

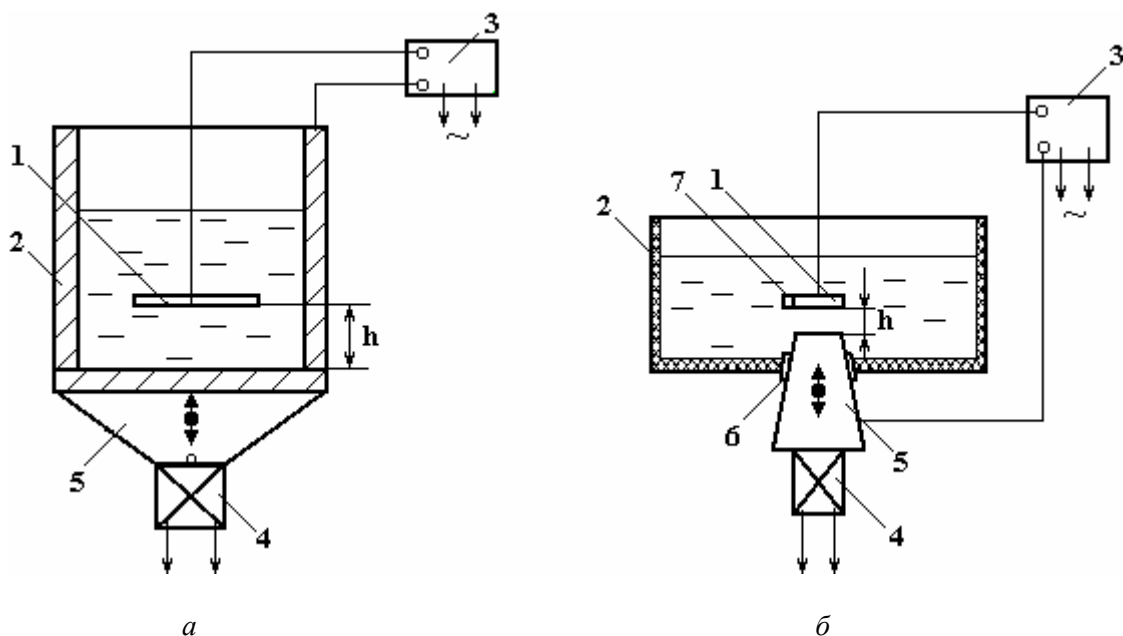


Рис. 2. Схемы совместной активации энергией УЗ и электрических полей

При локальном вводе УЗ колебаний в ванну изделие 1 размещается в ванне 2 на расстоянии h от рабочего торца излучателя. Неметаллическая ванна 2 имеет в основании отверстие, в котором закреплен излучатель типа конденсатор с помощью уплотнения 6. Контактное кольцо 7 подключается к одному из полюсов внешнего источника 3, а другой полюс соединен с излучателем 5. При возбуждении механических колебаний в преобразователе 4 они усиливаются излучателем до амплитуды A_2 и передаются в жидкую среду. Это значительно повышает интенсивность кавитационных явлений за счет осаждения зародышей кавитации на обрабатываемом изделии и локального ввода УЗ колебаний.

Выбор плотности электрического тока, пропускаемого через жидкую среду, в диапазоне $10\text{--}100\text{ А/м}^2$ обусловлен необходимостью эффективного перемещения газовых зародышей кавитации в зону обработки и увеличения кавитационного давления при их захлопывании. При плотности тока менее 10 А/м^2 количество перемещаемых ионов водорода недостаточно для ускорения процесса кавитации, при плотности тока более 100 А/м^2 количество зародышей кавитации возрастает в значительной степени, что приводит к их слиянию в более крупные газовые полости, которые при амплитудах колебаний $10\text{--}15\text{ мкм}$ не захлопываются, а всплывают на поверхность жидкой среды.

В случае, если необходимо ослабить интенсивность кавитации во избежание значительного разрушения обрабатываемой поверхности, изменяют направление пропускаемого тока (положительный полюс на излучатель) и реализуют вариант катодной защиты изделия.

Исследовались зависимости кавитационного давления в жидких моющих средах от частоты колебаний, амплитуды и полярности электрического тока, пропускаемого через среду. Максимальное значение кавитационного давления 1100 Па соответствует частоте 25 кГц в том случае, когда на очищаемый металлический образец подан положительный потенциал. С увеличением и уменьшением частоты значение кавитационного давления уменьшается. При подаче отрицательного потенциала значение давления на резонансной частоте снизилось до 900 Па. Минимум значения давления 850 Па на резонансной частоте наблюдался при отсутствии тока, максимальное кавитационное давление 1100 Па достигается при значении тока, равном 30 мА (рис. 3).

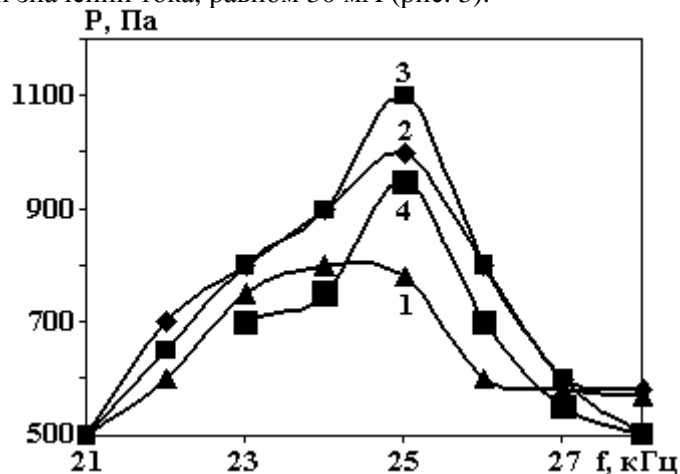


Рис. 3. Частотные зависимости кавитационного давления при различных значениях электрического тока. I , мА: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 30; 4 – 40

При проведении экспериментальных исследований процесса УЗ очистки исследовались зависимости значений коэффициента разрушения алюминиевой фольги от глубины погружения, полярности тока и от свойств жидкой среды. Максимальные значения коэффициента разрушения были получены при подаче на очищаемое изделие положительного потенциала (рис. 4). С увеличением глубины погружения наблюдалось снижение значения коэффициента разрушения. При подаче отрицательного потенциала значение коэффициента разрушения снизилось на 20–25%, но оставалось относительно постоянным. Таким образом, изменяя направление действия электрического поля, можно в определенной степени управлять интенсивностью кавитационных явлений.

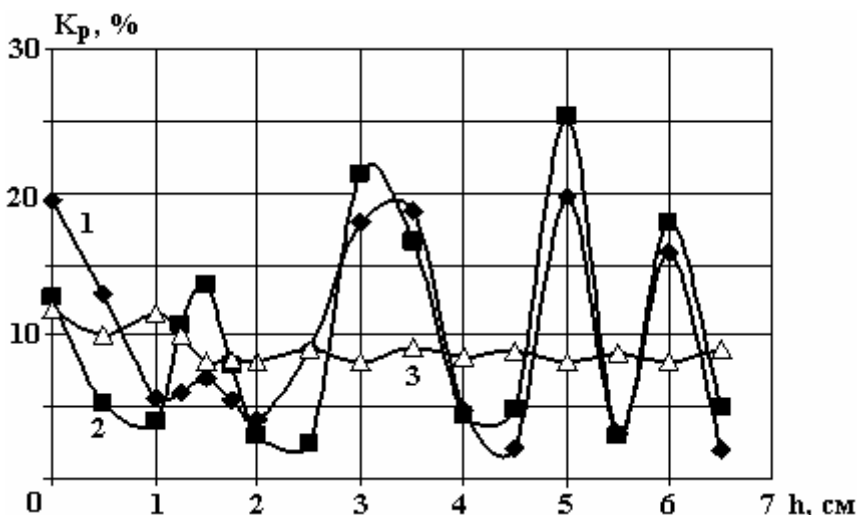


Рис. 4. Зависимости коэффициента разрушения от глубины погружения и плотности тока в воде. j , А/м²: 1 – 0; 2 – 21; 3 – 21

При исследовании зависимости коэффициента разрушения от глубины погружения в воде и водном растворе ПАВ наблюдаемые разрушения в воде были больше, чем в водном растворе ПАВ (рис. 5). В водном растворе ПАВ и при различной плотности тока (рис. 6), так же как и в воде, максимальные значения для коэффициента разрушения были достигнуты при подаче на изделие положи-

тельного потенциала, а при подаче отрицательного потенциала значения оставались относительно постоянными.

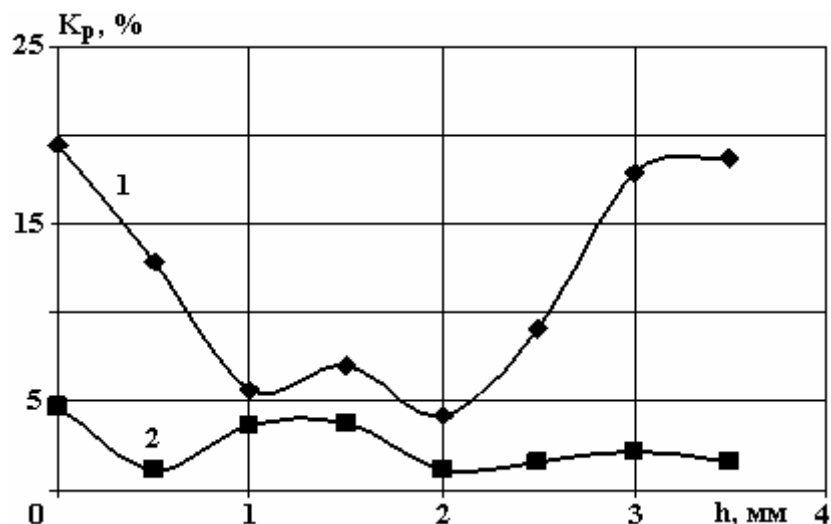


Рис. 5. Зависимости коэффициента разрушения от глубины погружения в различных жидких средах. 1 – вода; 2 – раствор ПАВ

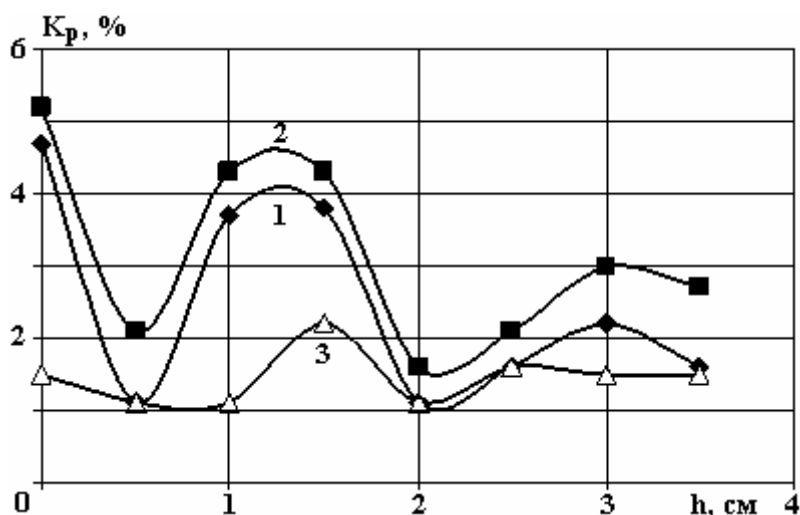


Рис. 6. Зависимости коэффициента разрушения от глубины погружения и плотности тока в растворе ПАВ. $j, A/m^2$: 1 – 0; 2 – 21; 3 – 21

Полученные результаты можно объяснить следующими процессами. При обработке поверхности детали большой площади и для повышения равномерности обработки минус от внешнего источника подключают на деталь, а плюс – на излучатель. В полярных жидкостях (водных растворах) ускоряется миграция ионов водорода к обрабатываемой поверхности. Отдавая положительный заряд, ионы выделяются в виде газовых пузырьков атомарного водорода, являющихся зародышами кавитации.

В случае необходимости локальной и более производительной обработки минус от внешнего источника подключают к излучателю УЗ колебаний, а плюс – на деталь. В этом случае ионы водорода устремляются к излучателю, восстанавливаются в виде газовых пузырьков. Вблизи поверхности излучателя ввиду значительных амплитуд колебаний происходят быстрый рост пузырьков до критических размеров и их захлопывание, что сопровождается интенсивными кавитационными явлениями.

Величина электрического тока, пропускаемого через жидкость, зависит от степени ее полярности, размеров обрабатываемой детали. Наибольшее увеличение кавитационного давления (в 2,0–2,5 раза), измеренного с помощью кавитометра, отмечено при оптимальной плотности тока 1–2 mA/cm^2 [9].

Таким образом, направленное действие электрического поля на жидкие среды при УЗ обработке позволяет регулировать интенсивность кавитационных процессов, ускорять процессы массопере-

носа и растворения загрязнений и способствует более качественной очистке микрорельефных поверхностей изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Пауков Ю.Н., Болога М.К. Некоторые вопросы физики кавитации // Электронная обработка материалов. 1965. № 2. С. 35–50.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.
3. *Maisonhaute E., Prado C.* Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2002. № 9. P. 297–303.
4. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. Т.1 / Под общ. ред. А.П. Достанко. Минск, 2002. С. 267–285.
5. Румак Н.В., Бондарик В.М., Ланин В.Л. Электрические эффекты в жидкостях и расплавах под воздействием ультразвуковых колебаний // Доклады АН Беларуси. 1994. Т. 38. № 2. С. 115–118.
6. *Lanin V.L.* Electrical phenomena's in liquids and melts by ultrasound processing // Proc. 3-rd Conf. on Applications o Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing. 13–14 December 2001. Paris, 2001. P. 143–146.
7. Ланин В.Л. Массоперенос в жидких средах при совместном воздействии ультразвуковых и электрических полей // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. С. Фундаментальные науки. Физика. 2005. № 4. С. 117–121.
8. Способ ультразвуковой очистки: пат. 7318 Беларусь, МКИ⁷ В 08 В 3/12 /В.Л. Ланин, Л.П. Ануфриев. № А 20020988; заявл. 16.12.2002; опубл. 16.05. 2005 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. вед. Рэсп. Беларусь. 2005. № 3(46). С. 135.
9. Ланин В.Л., Томаль В.С. Оптимизация кавитационных полей в ультразвуковых ваннах очистки // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т. 51. № 3. С. 119–121.

Поступила 16.01.08

Summary

The directed action of electric field on liquid environments is investigated at ultrasonic clearing that allows to adjust intensity of cavitation process, to accelerate carry processes and pollution dissolution and promotes better clearing of microrelief products surfaces.

GAS ANALOGUE OF THE GANNA EFFECT IN CONDITIONS OF TWO-ELECTRODE DISCHARGE OF CONTINUOUS CURRENT

*Kostroma State University,
1 May Str.14, Kostroma, 156961, Russia, igor_valerger@mail.ru*

Introduction

The action of strong electrical field of constant value by means of ohmic contacts on the semiconductor volume of any orientation give rise to fluctuations of the current through the semiconductor (effect of Gann, 1963 [1–5]). The nature of these fluctuations [5, 6] – process of periodic movement through of the sample of the area of the strong electrical field – domain, which arises nearby to the cathode of the sample. The period t_D of these fluctuations was approximately equal the time of the electrons flight from the cathode to the anode. The repeated cycle of appearance of the new domain and its movements in volume of the semiconductor occurs only after elimination of the previous domain on the anode. The new domain arises only then, when the time of its formation t_F is less than time t_L of the leaving of electrons in the anode from the place of formation of the domain, i.e. at $t_F < t_L = L/\mathcal{G}_E$. Here L – distance the cathode - anode, $\vec{\mathcal{G}}_E$ – velocity of electron-drift in the field (about 10^5 ms^{-1}) at which formation of the domain begins.

In a long model of the semiconductor the domain can arise in various areas of its volume, i.e. in this case L is distance from the anode of birth – place of the domain. Density of the current through the exemplar, in which the domain moves, $\vec{j}_E = en_E\mu_E\vec{E}_{K-A}$, μ_E – mobility of electrons, \vec{E}_{K-A} – field outside of the domain. The result of consecutive repetition of the processes of appearance of domains and their subsequent elimination on the anode becomes the reason of generation of fluctuations of the current in the circuit of the cathode - anode with frequency $f_D = t_D^{-1} = \vec{\mathcal{G}}_D/L$.

In semiconductor devices the movement of electric charges is located only in the area of $p-n-p$ (or $n-p-n$) transitions, while in work of Gann devices all volume of semiconductors elements takes part. It explains, in particular, the high power of such devices.

1. Experimental setup

In rarefied gas the mode similar to effect of Gann in semiconductors is realized by supplied of regulable direct voltage in 600–4500 V to electrodes of five discharged tubes of various internal diameter (3.8; 6.6; 15.5; 20.1 and 25.8 mm). One of the ends of all tubes (with equal distance between electrodes 510 mm) with common vacuum system (the range of pressure p of the forevacuum, $10^{-3} \div 10$ Torr) is joined; the second electrode of all tubes is earthed, fig.1. Four accumulating condensers (300 μF) were joined to an output of the source of the constant voltage. At realization of the periodic discharge they were joined either in parallel, in series [7, 8].

For registration of time of longitudinal moving of domains were used (fig. 2) of the circuit with two photo cells (or photomultiplier tube). One of them was placed near an electrode with negative high-voltage potential; the second photo cell – was mobile, it moved along a surface tube. The signals from both photo cells acted on two channel memorizing oscillograph and on frequency meter, working in a mode of measurement of intervals of time. The change of temperature of gas in a longitudinal direction of volumes of tubes were estimated of the thermopair removable on external surface of glass wall of tubes.

2. Experimental results

In experiments the area of existence of the periodic mode of breakdown of gas was established in coordinates $V(p)$ (the dependence similar by the curve of Pashen $V(p)$ for the discharges of the constant current [9]), fig. 3. The experiments have shown, that character of this dependence as a whole same, as well as the curve of Pashen $V(p)$ for the discharges of the constant current and for the discharge of unipolar breakdown of gas (UBG) [10, 11]: with reduction of the diameter of tubes $2r_{TUB}$ the border of breakdown of

gas is displaced in area of the large valuations p and V . However the threshold of breakdown on the maximum of pressure practically is identical for all radiuses of tubes. The dependence of frequency of appearance of domains from pressure $f_D(p)$ has a maximum, which (for all significations of diameters of tubes $2r_{TUB}$) was related to the area of pressure $p = 0.1 \div 0.3 \text{ Torr}$, fig. 3, curve 6.

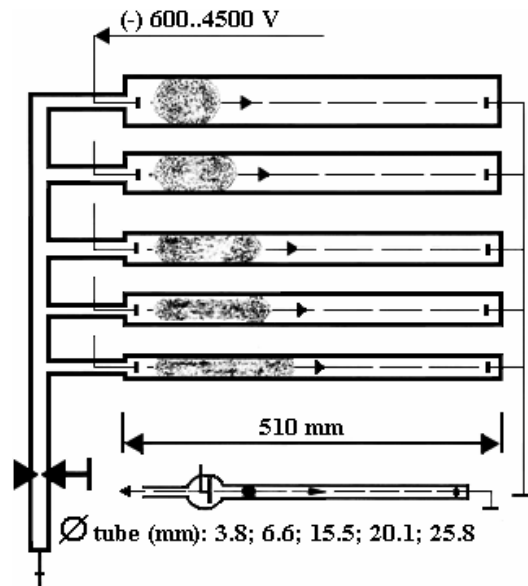


Fig.1. The block of the discharge tubes for research of a periodic mode of the discharge

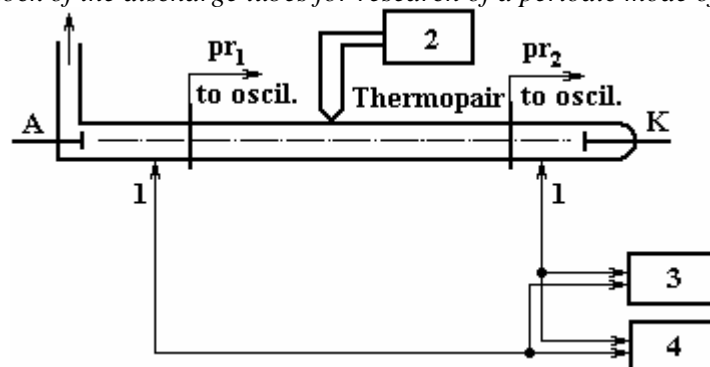


Fig.2. Setup for registration of longitudinal moving of domains. 1 – Photoelectric detector; 2 – plotter; 3 – oscillograph; 4 – frequency meter

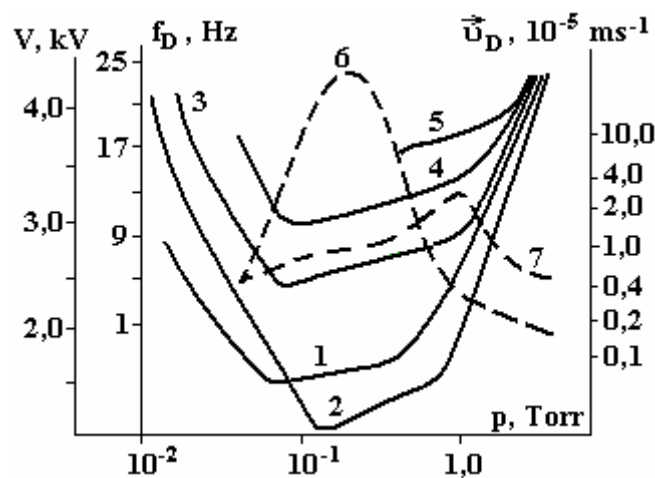


Fig. 3. Dependence $V(p)$ determining area of existence of a periodic mode of the discharge at its various parameters. The curves 1–5 concern to dependences for tubes with a diameter $2r_{TUB} = 25.8; 20.1; 15.5; 6.6; 3.8 \text{ mm}$, accordingly

In the same coordinates - $V(p)$ - the frequency f_D of formation of the domain near the cathode was determined; the dependence from voltage V on electrodes and duration of process of the time of flight of the domain on fixed distance (i.e. time of its displacement t_D , its velocity \bar{g}_D) was established; the dependence of frequency f_D of formation of the domain from length L_D of volume of a tube with the discharge and from its diameter $2r_{TUB}$ was defined; the temperature parameters of gas volume at moving of the domain were measured.

The maximum velocity of moving of the domain between electrodes is displaced to border of the greater pressure of area of existence of the pulse mode of breakdown of gas in coordinates, fig. 3, curve 7. On fig. 4 are shown the results of measurement of time of flight of the domain at fixed distance between photocells in 505 mm from duration of process, and from voltage on electrodes.

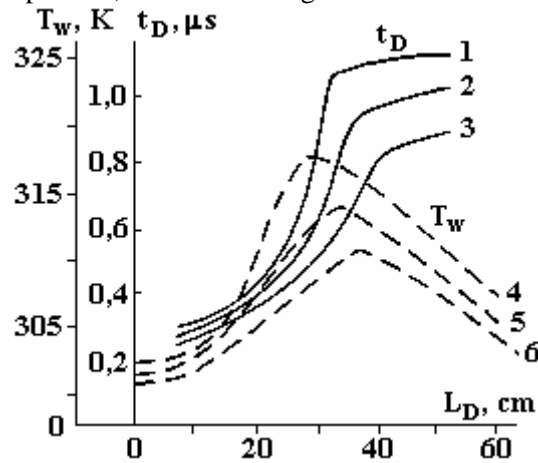


Fig. 4. Time of moving of domains on length of tubes and the temperature of their walls at various value of negative potential on the cathode. 1 - 4,3; 2 - 3,7; 3 - 4,3 kV. $\varnothing = 6,6$ mm; $f_D = 0,7$ Hz; $p = 0,8$ Torr

The velocity \bar{g}_D of displacement of domains becomes maximal ($\approx 4.0 \cdot 10^6$ ms^{-1}) on some distance from the cathode; it not changing at further longitudinal movement of domens (the inclination of the curve 1.2.3 fig.4 to an axis of distances was constant and rather small). The results of fig. 4 are received at $p = 0.8$ Torr and for frequency of formation of domains $f_D = 0.7$ Hz.

Through 6.5 minutes after the beginning of process of formation of domain (dependence $t_D(t)$, curve 1, fig. 5) the velocity of displacement of domains of $\bar{g}_D = 1.44 \cdot 10^6$ ms^{-1} is observed.

In ~ 50 minutes from the beginning of process the velocity of movement of the domain \bar{g}_D is increased up to $\approx 4.4 \cdot 10^6$ ms^{-1} remaining further without change.

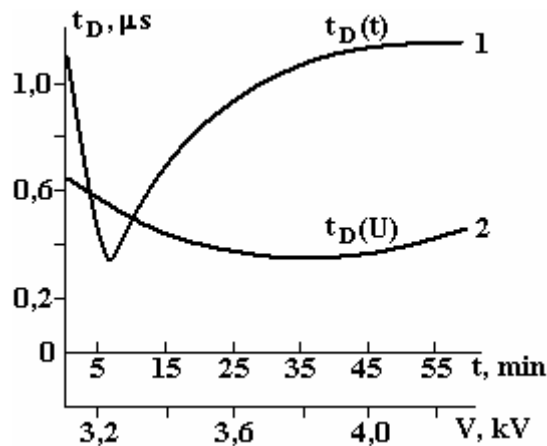


Fig.5. Dependence of the duration of process of the movement of domains from their periodic occurrence and from the value of negative potential on the cathode. $L_D = 50,5$ cm; $p = 0,7$ Torr

The area of maximal temperature of gas in volume of tube (the temperature of its wall was measured) is observed on distance at 25–35 cm from an electrode with negative potential, – in the field of the maximal speed of moving of domains \bar{g}_D (curves 4 and 6 fig. 4, for 4.26 kV and 3.4 kV, accordingly; they are received at the same parameters of the discharge, as curve 1,2,3 same fig.).

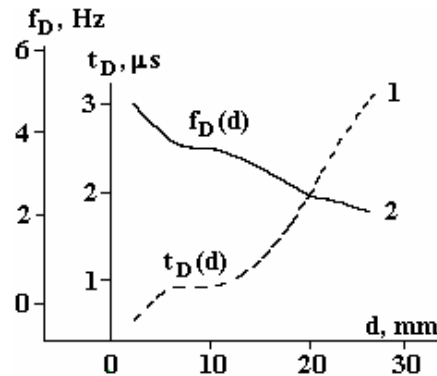


Fig. 6. Dependence the frequency of appearance of domains from a diameter of tubes and time of their moving. $L_D = 28$ cm; $V = 4,3$ kV; $p = 1,8$ Torr

The increase of diameter of tubes from 3,8 mm up to 25,8 mm (at preservation of constant other parameters of the discharge: $V = 4.255$ kV, $p = 1.8$ Torr and $L_{DIS} = 28.5$ cm) reduced: 1) the velocity of moving of domains (curve 1 fig. 6) with $\bar{g}_D = (0.285/5 \cdot 10^{-7}) = 5.7 \cdot 10^5$ ms⁻¹ up to $\bar{g}_D = (0.285/3 \cdot 10^{-6}) = 9.5 \cdot 10^4$ ms⁻¹; 2) the frequency f_D of formation of domains – with 5.0 up to 2.5 Hz, curve 2 fig. 6.

The frequency of appearance of domains f_D depends on the time interval t from the beginning of process of their formation, fig. 7. The maximal value f_D was observed ~ from 9 minutes of the moment of appearance of the periodic mode. In subsequent (the time interval 50 minutes) frequency of fluctuations f_D fell down up to value which was less than initial, curve 1 fig. 7 ($p = 1.7$ Torr, $L_{DIS} = 28.5$ cm).

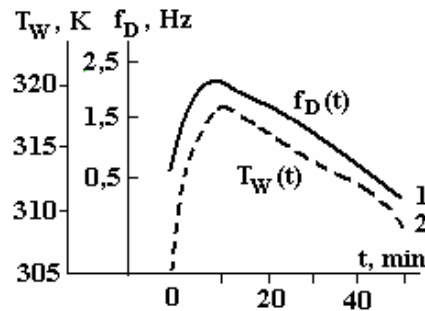


Fig.7. Dependence of temperature of walls of tubes and the frequency of formation of domains from duration of a periodic mode of the discharge. $V = 4,3$ kV; $L_D = 25$ cm

Local temperature of a wall of the discharge chamber T_W , K (curve 2 fig. 7, $V = 4.255$ kV) varies in the same way, as well as f_D . Initial volume of the domain V_D near to the cathode and during its displacement to the anode was fixed in two ways: 1) mobile pair photodiodes - on border of its luminous covering from ionized and exited molecules of gas; 2) two mobile ring probes – on sharp change of potential on the surface of tube. On certain distance from the cathode L_{MAX} volume of the driven domain V_D was increased up to maximal. Distance L_{MAX} decreased with increase of radius of tube. At the $V = 4.255$ kV and diameter of tube $2r_{TUB} = 6.6$ mm – $L_{MAX} = 21–23$ cm; at $2r_{TUB} = 25.8$ mm – $L_{MAX} = 5–6$ cm.

3. Discussion and conclusion

By electrical probes on surface of discharged tube the negative charge inside of tube was fixed in time about several microseconds, oscillograms of fig. 8. These charged volumes were inside of tube from the moment of formation of the domain nearby to cathode and beginning of its passage inside of tube. The same information from probes were too at their input inside of volume of tube. The signals of the probes were

fixed too recession of the positive charge of the ions which have arisen under of percussion action of field of the domains $\vec{\nabla}\vec{E} = \rho/\epsilon_0$ on atoms and molecules of gas [12, 13] (the top piece of oscillograms a fig. 8).

On oscillograms of fig. 8 the changes in volume of the domains are clearly visible during of their removal from the cathode (change of duration $t_{(-)}$ of the signal of negative polarity), i.e. the volume of the domain at its moving to the anode in tube with radius r_{TUB} with velocity \vec{G}_D is defined from $V_D = \pi r_{TUB}^2 \times L_D = \pi r_{TUB}^2 \times \vec{G}_D \times t_{(-)}$.

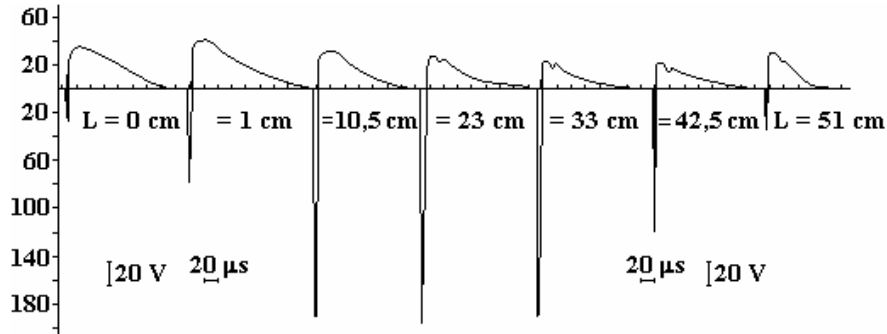


Fig. 8. Change of the form of oscillograms from probes at movement of volumetric charges (domains) on length of volume of tube

The experiments with the pulsed-periodic discharge have shown, that:

- the borders of moving volumes of domains rather precisely are fixed optical (photo-cells, multiplier phototubes, photodiodes) and by electrical methods of researches (by electrical probes inside and on the surface of the discharge tubes), i.e. the charge of the negative sign is located in borders of the moving domain, [13,14];

- in the discharge tubes with various radius, but with the equal square of the surface of the potential electrode and equal pressure of gas (maximal for the pulsed-periodic mode of the discharge in the tube with minimal radius), the maximum primary volume of domains was equal also, fig. 1;

- the form of the domain looked like of ellipsoid of rotation; at small radius of tube the width of the domain in direction of its moving was less, than for the tube with large radius;

- the spherical form of domain is observed only under a border of existence of the periodic discharge at the maximal pressure and only at the square of surface of potential electrode much more exceeding the square of cross section of the discharged tube (the circuit in the bottom of fig. 1), i.e. the appearance of the domain in the form of sphere required simultaneous realization of the following conditions: 1) of the well-defined value of pressure of gas; 2) of the fixed minimal value of potential of negative polarity on the cathode; 3) of the large surface of the cathode - greater, than square of cross section of tube;

- the frequency of formation of domains near the cathode increased proportionally of the growth of negative potential of the cathode and decreased with increase of the diameter of the tube and with growth of duration of discharge process;

- volume of domains increased proportionally of growth of value of potential of negative polarity on the cathode; but the time of formation of domains was decreased and the velocity of their passage from the cathode increased (up to $\approx 6.59 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$).

On the whole the experiments have shown too, that the periodic mode of the discharge was eliminated at switching-off of condensers; after that the usual stratified discharge of a constant current is observed. From here conclusion: the condensers connected to an output of a source, carry out a role of storage device of such quantity of a negative electrical charge, which provide its continuous and inseparable filling of such part of volume of rarefied gas of the discharge tube, at which the electrostatic field of the volumetric negative charge (which has appeared in rarefied gas) itself stops the further process of continuous filling of a negative charge in volume of gas inside of tube. This process can will be repeated only through an interval of the time necessary for continuous draining of the charge, which was entered into gas volume, through of the earthed electrode.

Is obvious, that the frequency of reiteration of this process in experiments, depends: 1) from an possibility of accumulation in condensers of the certain value of a charge (i.e. from value of potential on an output of the source and the value of electrical capacity of condensers connected to its output); 2) from pressure of gas in tube and from its volume: defined value of the charge of negative sign, which have of continuous spatial localization in rarefied gas of a tube requires, firstly, of the defined square of a surface of the poten-

tial electrode which participates in continuous filling of energy of electrical pulses in rarefied gas; secondly, is required the fixed volume for the opportunity of allocation of the defined value of the negative charge in rarefied gas which depends on its pressure and from its total volume i.e. from the sizes of the tube; 3) the moving of the volumetric negative charge in rarefied gas in a condition of its indissoluble, continuous spatial localization occurs by resistance on the part of molecules of gas, which results in its heating; 4) the electrical circuit of the earthed electrode should provide minimally possible time of continuous running-off of a volumetric negative charge on ground.

The present investigations are supported by the grant **96-26-3.6-3** of the Ministry General and Professional Education of the Russian Federation.

The authors express a gratitude to A.A. Rukhadse for constant attention and interest to plasma researches spent for laboratory of physical (plasma) electronics of the Kostroma state university.

REFERENCES

- [1]. *Gunn J.B.* High-electric field effects in semiconductors. "Progress in Semiconductors". 1957. V.2. P.211.
- [2]. *Gunn J.B.* Microwave oscillations of current in III-V semiconductors. "Sol.-St.Comm."1963. V. 1. No 4. P.88.
- [3]. *Gunn J.B.* Electron transport properties relevant to instabilities in GaAs. - "J.Phys.Soc.Japan".1966. Supplement. P.509.
- [4]. *Gunn J.B.* Instabilities of current in III-V semiconductors. -"IBM J.Res.Dev."1964.V.8. No2. P.141.
- [5]. *Knight B.W., Peterson G.A.* Theory of the Ganna effect. -"Phys.Rev." 1967. V.155. No 2. P.393.
- [6]. *Bonch-Bruevich V.L., Zvjagin I.P., Mironov A.Ch.* About electrical instability of domains in semiconductors. Moscow.: Nauka.1972.
- [7]. *Gerasimov I.V., Mavlonov Sh.* About movement of the volumetric charge at pulsed-periodic breakdown of gas by a constant voltage. - Theses of III All-Union conferences on physics of the gas discharge.Kiev.1986.P.22..
- [8]. *Gerasimov A.I., Gerasimov I.V.* Gas analogue of the Ganna effect in conditions of two-electrode discharge of continuous current. Theses of the 20th Symposium on Plasma Physics and Technology. Prague, Czech Republic. 2002. P.89.
- [9]. *Raiser Y.P.* Physics of the gas discharge. Moscow.: Nauka.1987.
- [10]. *Gerasimov A.I., Gerasimov I.V., Guseev R.K., Kukushkin C.A.* The community and differences of generation of free volumetric charges of a negative sign in conditions of gas analogue of effect Gann and the discharge of unipolar breakdown of gas (UBG). Proc.of III All-Russian Scientific Conferences "Molecular physics of nonequilibrium systems". Ivanovo. 2001.P.20.
- [11]. *Gerasimov A.I., Gerasimov I.V.* Necessity of the new approach to explanation of a nature of discharges. Theses of the XXX Conf. on Plasma Physics and Controlled Thermonuclear Synthesis in Zvenigorod. Moscow. 2003. P.27.
- [12]. *Gerasimov I.V.* The Volumetric and Surfacing Source of Free Charges, Patent RF N 2076381, Bulletin of inventions (Russia), №9. P.1227.1997. (Priority from 25.03.1991).
- [13]. *Gerasimov I.V.* Radiative Properties of the Volume with the Discharge of Unipolar Breakdown of Gas, Journal of Technical Physics (Russia), V.65.1994. P. 30.
- [14]. *Gerasimov I.V.* About Distribution of the Electrodeless Discharge of Unipolar Breakdown of Gas. Plasma Physics (Russia), V.14.1988. P. 1214.

Received 12.02.08

Summary

The existence of a mode of periodic movement of the volumetric charge of a negative sign from an electrode with negative potential (600–4500 V) in the direction of other earthed electrode was discovered. The experiments were carried out with the discharge of a constant current in the presence of the pressure of air ($10^{-3} \div 10$) Torr in tubes with various internal diameter (3.8; 6.6; 15.5; 20.1; 25.8 mm), but with identical (510 mm) distance between electrodes. The opportunity of appearance of a mode of the periodic discharge was provided with connection to a potential output of a source of several condensers of large capacity (300 μF). Is supposed, that the discovered periodic mode of the gas discharge is similar to the Gann effect – movement of the volumetrically charge of a negative sign at volume of the semiconductor.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЖИДКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43 а, Николаев, 54018, Украина, dioo@ipt.com.ua*

Введение

Возможность влияния на физико-химические свойства и структуру гетерогенных систем – смеси тел разной физической и химической природы – имеет большое значение в управлении свойствами дисперсных систем и выдвигает необходимость разработки принципов управления свойствами с учетом закономерностей физико-химических явлений и процессов в таких средах [1]. Разработка принципов управления физико-химическими, физико-механическими и другими свойствами дисперсных систем естественного, техногенного и синтетического происхождения весьма актуальна в связи с их значением в большинстве существующих технологий, а также при разработке новых технологических процессов.

Особую актуальность представляют проблемы, возникающие при эксплуатации нефтяных месторождений на стадии подготовки нефти и на нефтеперерабатывающих заводах. В частности, это проблемы, вызванные осложнением подготовки нефти, в которой сформированы мелкодисперсные высокоустойчивые эмульсии. Формирование высокоустойчивых эмульсий связано с широким применением эффективных химических и физико-химических технологий увеличения нефтеотдачи пластов, связанных с использованием поверхностно-активных веществ, приводящих к формированию мелкодисперсных высокоустойчивых эмульсий.

К наиболее эффективным и распространенным методам разрушения нефтяных эмульсий следует отнести воздействия электрическими полями [2–4]. Однако в электродегидраторах при разделении нефтяной и водной фаз между ними образуется промежуточный слой, представляющий собой мелкодисперсную высокоустойчивую эмульсию, загрязненную механическими примесями, выводимую в специальные амбары-накопители. Амбары-накопители, в которых собираются так называемые "ловушечные нефти", являются угрозой экологической безопасности окружающей среды.

На решение этой актуальной проблемы направлены работы многих ведущих фирм США, Англии, Японии, России и др. Однако и у них до сих пор нет достаточно эффективных методов регулирования свойств высокоустойчивых эмульсий – снижения вязкости, увеличения степени дисперсности твердых включений, ослабления коллоидной системы путем ослабления взаимодействия между структурообразующими компонентами без изменения исходного химического состава среды. Анализ современных литературных источников показывает, что в настоящее время практически отсутствуют исследования по использованию импульсного электроразрядного (ЭР) воздействия в процессах управления свойствами нефтяных дисперсных систем, в частности высокоустойчивых эмульсий.

В то же время исследования ЭР воздействия на различные дисперсные системы, выполненные специалистами ИИПТ НАН Украины, доказали принципиальную возможность изменения и регулирования их физико-химических свойств. Так, в работах [5–7] представлены результаты экспериментов по изучению влияния ЭР воздействия на высоковязкую гетерогенную грубодисперсную систему с большим количеством коксовых частиц. Оказывается, существует возможность стабильного ослабления коллоидной системы за счет диспергирования крупных коксовых частиц размером 10–25 мкм до размеров ниже 5 мкм и снижения вязкости примерно в 2 раза.

Цель настоящей работы – изучение влияния параметров импульсного электрического поля на физико-химические свойства и структуру высокоустойчивых эмульсий.

Методика экспериментов

Для исследований были выбраны два вида нефти, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефти

Происхождение нефти	Параметры нефти		
	Обводненность O , %	Плотность при 50 °С, кг/м ³	Солесодержание, %
1. Малодевичское месторождение (Украина, Черниговская обл.)	24	876	35
2. Каражанбасское месторождение (Казахстан)	Безводная	920	-

Из нефти готовились высокоустойчивые эмульсии обратного типа, величина глобул полярной жидкости – воды в нефти близка к размеру коллоидных частиц и составляла около 10 мкм. Данный тип эмульсий был выбран для исследования как наиболее характерный для реальных условий при добыче и в технологических операциях подготовки нефти.

Физико-химические характеристики эмульсий приведены в табл. 2. Номера эмульсий в табл. 2 совпадают с номерами нефти в табл. 1, на основе которых эти эмульсии приготовлены.

Приготовление эмульсии осуществлялось способом перемешивания компонентов, при котором учитывались оптимальная скорость и время перемешивания [8]. Известно [8], что для приготовления высококонцентрированных эмульсий необходимо ввести в систему третье вещество (эмульгатор, или стабилизатор). Но, поскольку дисперсионной средой в исследуемых эмульсиях служит нефть, которая уже содержит вещества (асфальтены, смолы, парафины, и др.), являющиеся стабилизаторами эмульсии, дополнительные эмульгаторы при этом не вводились.

Таблица 2. Физико-химические характеристики эмульсий

Характеристики	Эмульсии	
	№ 1	№ 2
Солесодержание, %	15,0	35,0
Обводненность, O %	25,0	25,0
Удельная электропроводность дисперсной фазы, Ом ⁻¹ м ⁻¹	3,21	5,02
Плотность эмульсии при температуре 50 °С, кг/м ³	971	934

Эмульсия № 1 была естественного происхождения (из добывающей скважины) и имела минерализацию 35% ($\sigma_1 = 5,2 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). Воду минерализацией 15% (удельная электропроводность $\sigma_1 = 1,035 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) использовали для приготовления эмульсии № 2. Перед перемешиванием компоненты подогрели до температуры 60 °С и заливали в мешалку объемом 450 см³ и перемешивали в течение 120 с при скорости вращения 12000 об/мин. Затем эмульсия помещалась в термостат при температуре 60 °С, так как при нагревании жидкой дисперсной системы увеличивается ее кинетическая энергия, что приводит к общему росту скорости движения молекул и частиц. Эмульсия считалась стабильной, если ее агрегативная устойчивость была более 120 часов, то есть эмульсия не расслаивалась после пяти суток отстоя.

После обработки эмульсия переливалась в стеклянную емкость и помещалась в термостат, где выдерживалась от 24 до 48 часов при температуре 60 °С, после чего устанавливалась остаточная обводненность O_1 , которая определяет количественно остаток дисперсной фазы.

Исследование закономерностей ЭР воздействия на изменение свойств высокоустойчивых эмульсий проводилось на стенде, показанном на рис. 1. В качестве источника питания электроразрядной схемы использовались автотрансформатор 1 типа РТТ-25/05 и высоковольтный трансформатор-выпрямитель 2 типа ВТМ-20/50-72. Напряжение на входе в ВТМ-20/50-72 изменялось посредством автотрансформатора РТТ-25/05, который получал питание от щита управления 3. Заданное с помощью высоковольтного трансформатора-выпрямителя напряжение подавалось на одну из электроразрядных схем 4, откуда импульсы следовали в рабочую камеру.

Измерительный комплекс 6 состоял из токоограничивающего резистора, делителя напряжения и киловольтметра, с помощью которого осуществлялись установка и контроль рабочего напряжения, подаваемого на ЭР схему. Кроме того, измерительный комплекс содержал делитель напряжения, шунт и осциллограф типа С 9 – 8. Благодаря им регистрировались напряжение между электро-

дами рабочей камеры и ток через эмульсию. Количество произведенных разрядов в каждом эксперименте фиксировалось счетчиком импульсов типа ПСО2–08А. Разряд импульсных конденсаторов через резистор и закорачивание электроразрядной схемы при снятии электропитания осуществлялись с помощью электроблокировок 7 и 8. Управление экспериментальным стендом осуществлялось с пульта управления 9.

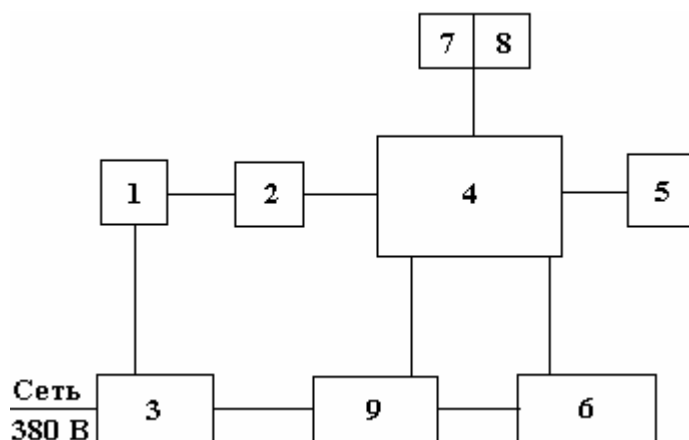


Рис. 1. Блок-схема экспериментального стенда: 1 – автотрансформатор РТТ-25/0,5 ТУ 16-517.739-76; 2 – высоковольтный трансформатор – выпрямитель ВТМ-20/50-72 ТУ 16.529.743-76; 3 – щит управления; 4 – электроразрядная схема; 5 – рабочая камера; 6 – измерительный комплекс; 7, 8 – электроблокировки; 9 – пульт управления

Реализация ЭР воздействия осуществлялась с помощью электрической схемы, представленной на рис. 2. Скорость нарастания импульсов воздействия регулировалась сменными индуктивностями в разрядной цепи накопительной емкости C , длительность импульса – изменением емкости C и сменными индуктивностями L . Амплитуда импульсов задавалась регулировкой напряжения самопробоя разрядника F , а частота следования импульсов – напряжения U_c . Чередование полярностей импульсов происходило при перестановке в схеме местами конденсатора C и разрядника F . В этом случае ток через эмульсию при зарядке конденсатора C шел в одном направлении, а при пробое воздушного разрядника F ток разряда конденсатора C через эмульсию менял свое направление.

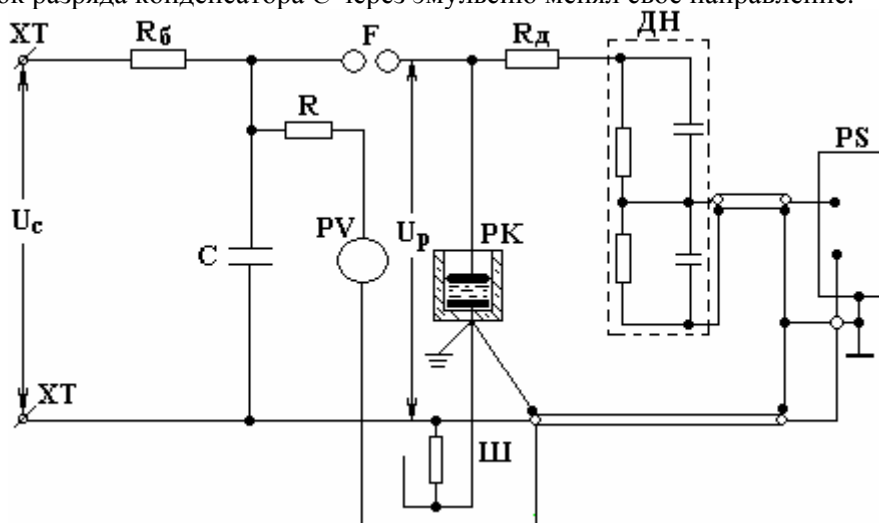


Рис. 2. Схема ЭР воздействия: U_c – напряжение источника питания; $R_б$ – балластный резистор (от 0,109 до 200 МОм); F – разрядник; C – рабочая емкость (0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 мкФ); U_p – рабочее напряжение (30,5; 22,5; 15; 12; 10; 7,5 кВ); R – токоограничивающий резистор; PV – киловольтметр; $Ш$ – коаксиальный шунт; $ДН$ – делитель напряжения; PK – рабочая камера (технологический узел); PS – осциллограф; $R_д$ – демпфирующий резистор

Количественное содержание воды в нефтяных эмульсиях O определялось методом Дина и Старка [9], который заключается в том, что определенное количество эмульсии нагревают в смеси растворителя в аппарате Дина и Старка. Растворитель, испаряясь, увлекает за собой содержащуюся в нефтепродукте влагу. Пары воды и растворителя конденсируются в холодильнике, и отогнанная вода оседает на дно приемника – градуированной ловушки. По количеству воды в ловушке рассчитывали процентное содержание воды в эмульсии.

Массовая (O^1) или объёмная (O) доля воды в эмульсии определяется из соотношений:

$$O^1 = \frac{V_0}{m} \cdot 100\% ; \quad (1)$$

$$O = \frac{V_0}{V} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где V_0 – объем пробы воды в приемнике-ловушке, см^3 ; m – масса пробы, г; V_1 – объем пробы, см^3 .

Количество воды в приемнике-ловушке $0,03 \text{ см}^3$ и меньше считается следами. Отсутствие воды в испытуемом нефтепродукте определяется состоянием, при котором в нижней части приемника ловушки не видно капель воды. Точность метода: $0,1 \text{ см}^3$, или 2 % от среднего значения, при объеме воды до $1,0 \text{ см}^3$.

Микроструктуру дисперсности твердых включений исследовали на оптическом микроскопе "Неофит – 32".

Для качественного анализа дисперсности включений применяли точный метод А.А. Глаголева [10], по которому анализируемую структуру покрывают множеством точек и подсчитывают их число, попавшее на каждую из этих структурных составляющих в отдельности. Исследования проводили методом подвижного шлифа с использованием окуляра микрометра с сеткой с 64-мя узловыми точками.

Для того чтобы определить распределение включений по размерам, вначале устанавливали размер включений линейным методом [9]. Исследование проводили методом подвижного шлифа с использованием окуляра – микрометра со шкалой, разделенной на 100 частей. Линейный метод сводится к измерению длины отрезка прямой линии, проходящей через условный диаметр частицы. Полученные таким образом значения распределяли по размерным группам. Величину значений размеров частиц в каждой группе подбирали так, чтобы были включены все размеры от минимальных до максимальных. Объем статистической выборки во всех случаях был подобран таким образом, чтобы при доверительной вероятности $P = 0,95$ погрешность не превышала 5 %.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния параметров импульсного электрического поля на агрегативную устойчивость эмульсий проводилось путем варьирования длительности импульса от десятков и сотен микросекунд, амплитудных значений напряженности поля – от $0,3 \cdot 10^6$ до $1,2 \cdot 10^6$ В/м, амплитудных значений тока – от доли килоампера, при этом форма импульса была аperiodической (униполярной). Такой диапазон обеспечивался варьированием параметров контура при постоянной запасаемой энергии $22,5 \text{ Дж}$:

- накопительная емкость C_n от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $0,8 \cdot 10^{-6}$ Ф;
- индуктивность L_k от 10^{-5} до $9,4 \cdot 10^{-2}$ Гн;
- рабочее напряжение U_p от 7,5 до 30 кВ;
- число импульсов n от 50 до 8000;
- частота импульсов f от 0,5 до 4 Гц.

Системный анализ результатов серии экспериментов позволил выделить среди них 17 наиболее характерных, представленных в табл. 3.

Эксперименты показали, что в начале импульсного воздействия форма напряжения на электроде, находящемся под положительным потенциалом, имеет сложную кривую, обусловленную рядом накопительной емкости на нелинейное сопротивление эмульсии и индуктивность. Высокоустойчивая эмульсия вначале имеет большое сопротивление, так как мелкодисперсные глобулы минерализованной воды расположены хаотично и еще не образуют проводящих мостиков. Как только глобулы воды, вытянувшись вдоль силовых линий электрического поля, начинают образовывать проводящие мостики, сопротивление эмульсии снижается и ток в ней возрастает. Поэтому после нескольких импульсов напряжение приобретает форму, представленную на рис. 3. При этом напряже-

ние, воздействующее на эмульсию, складывается из напряжения на емкости и индуктивности, что приводит к повышению напряжения на электродах разрядной камеры (кривая 5 относительно кривой 4) по сравнению с напряжением срабатывания разрядника.

Таблица 3. Результаты исследований влияния параметров импульсного электрического поля на остаточную обводненность O_1 эмульсии

№ опыта	№ эмульсии	C, мкФ	U_p , кВ	n, имп.	f, Гц	L, мГн	O_1 , %	W_{Σ} , кДж
1	1	0,05	30	50	0,5	0,63	5,3	1,125
2	1	0,05	30	270	0,5	0,63	7,7	6,075
3	1	0,05	30	300	1	0,63	6	6,75
4	1	0,1	22,2	100	0,5	0,63	4,3	2,94
5	2	0,2	15	4000	0,5	0,63	10,5	90,0
6	2	0,2	15	4000	0,5	10	11	90,0
7	2	0,2	15	4000	0,5	94	9,5	90,0
8	2	0,2	15	6000	0,5	94	7,5	135,0
9	2	0,1	25	6000	0,5	94	9	135,0
10	2	0,2	15	6000	4	10	4,5	135,0
11	2	0,4	10	6000	4	10	2,5	135,0
12	2	0,8	7,5	4350	4	10	8,5	97,875
13	2	0,8	7,5	6000	4	10	6	135,0
14	2	0,8	7,5	8000	4	10	3,5	180,0
15	2	0,2	10	8000	4	10	4,2	80,0
16	2	0,4	10	4000	4	10	5,3	80,0
17	2	0,8	10	2000	4	10	6,5	80,0

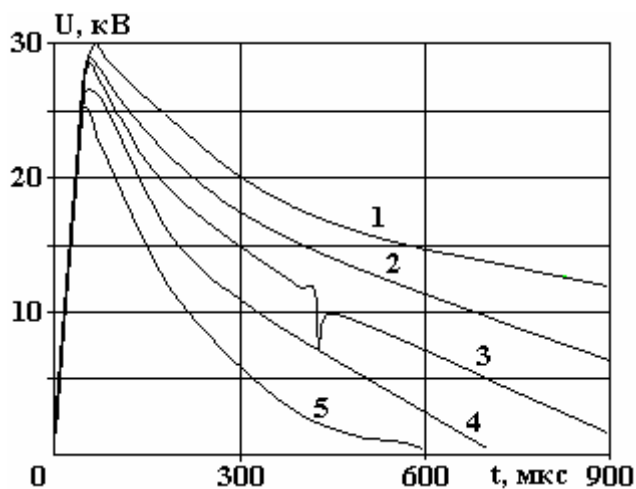


Рис. 3. Форма разрядного напряжения в эмульсии в начале обработки: 1–5 – номер серии импульсов

Коалесцирующие глобулы воды после определенного количества импульсов укрупняются настолько, что образуют в электрическом поле токопроводящую среду между электродами, в результате чего при разряде емкости наступает пробой эмульсии (образуется канал разряда). Таким образом, коалесценция дисперсной фазы и образование токопроводящей системы приводят к снижению сопротивления эмульсии. При этом изменяется и форма напряжения, прикладываемого к эмульсии.

Результаты исследований показали, что в диапазоне исследуемых параметров (см. табл. 3) и сравнительно небольших затратах энергии (1125 Дж) возможно снижение обводненности эмульсии № 1 от максимальных 25,0 до 3,5%. Продолжение обработки после наступления пробоев ухудшало результаты, остаточная обводненность составляла 7,7%. При этом затраты электрической энергии возрастали примерно в 5 раз. Увеличение в 2 раза частоты посылки разрядных импульсов практически не приводило к изменению результатов. Подобные результаты можно объяснить тем, что напряженность электрического поля в эмульсии была выше предельного значения ($E_{пр}$), и, как следствие, возникал обратный процесс – диспергирование укрупненных глобул.

Снижение напряжения от 30,0 до 22,2 кВ и соответственно амплитудных значений напряженности поля от $1,20 \cdot 10^6$ до $0,88 \cdot 10^6$ В/м, при увеличении длительности импульса и величины протекающего тока через эмульсию за счет увеличения емкости накопителя в два раза (от 0,1 до 0,2 мкФ), позволяет несколько улучшить результат. По сравнению со всеми предыдущими опытами, обводненность снижается до 4,3% при сравнительно небольших затратах энергии (2,94 кДж).

Исследования воздействия на эмульсию № 2, у которой вязкость примерно в три раза меньше вязкости эмульсии № 1, показали, что снижение рабочего напряжения до 15 кВ при емкости накопителя 0,2 мкФ приводит к ухудшению результатов ($O_1 = 10,5\%$), притом что затраты энергии в некоторых экспериментах увеличивались почти в 30 раз.

Повышение длительности импульса и существенное снижение амплитуды разрядного тока за счет увеличения в 15 раз индуктивности в разрядной цепи не оказывают положительного влияния на конечный результат.

Увеличение в 1,5 раза числа импульсов, а следовательно, и периода воздействия при одновременном повышении напряженности электрического поля до $1 \cdot 10^6$ В/м, а также снижение длительности импульса и величины разрядного тока за счет снижения емкости накопителя в два раза только ухудшают результат – он стал сравним с экспериментом, в котором затраты энергии были ниже в два раза.

Сравнение результатов показывает, что снижение длительности импульса от $3,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-4}$ с за счет уменьшения индуктивности от 94 до 10 мГн при увеличении частоты посылки импульсов от 0,5 до 4 Гц оказывает более эффективное воздействие на ход структурных процессов в дисперсионной среде ($O_1 = 4,5\%$). Увеличение длительности импульса до $1,3 \cdot 10^{-4}$ с и тока при снижении в два раза емкости и амплитуды напряженности электрического поля до $0,4 \cdot 10^6$ В/м приводит к еще лучшему результату – в этом случае остаточная обводненность эмульсии составляет 2,5%.

Экспериментальные исследования позволили в динамике, методом последовательного отбора проб, установить степень изменения агрегативной устойчивости дисперсной системы. Из представленных результатов экспериментов следует, что увеличение суммарной энергии в два раза позволяет в 2,5 раза повысить эффективность воздействия.

Анализ результатов показывает, что оптимальные значения амплитудной напряженности электрического поля, величины тока и длительности импульса, при которых достигается наиболее эффективное нарушение агрегативной устойчивости, зависят от физико-химических характеристик дисперсионной среды и минерализации дисперсной фазы при одинаковой обводненности (рис. 4).

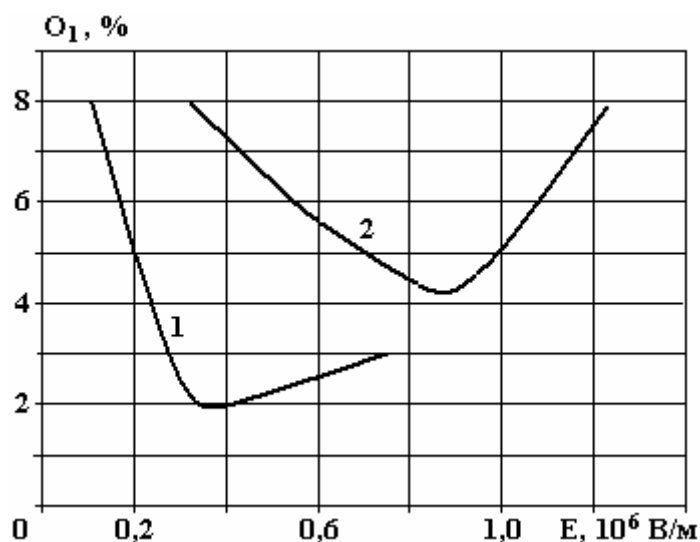


Рис. 4. Зависимость остаточной обводненности нефтяной эмульсии от амплитудной напряженности импульсного электрического поля при различной минерализации воды: 1 – эмульсия № 1, минерализация 35%; 2 – эмульсия № 2, минерализация 15%

Динамика изменения обводненности в процессе импульсного воздействия при постоянной напряженности поля 10 кВ/см и выделившейся энергии в эмульсии 80 кДж представлена на рис. 5.

Зависимость остаточной обводненности от времени отстоя (рис. б) указывает на то, что разрушение эмульсии продолжается и после воздействия, обводненность во всех пробах снизилась почти в

три раза. Это свидетельствует о том, что в процессе импульсного воздействия происходят слияние и укрупнение глобул водной фазы и их медленное последующее осаждение, то есть разложение водонефтяной эмульсии. Подтверждают это результаты микроструктурного анализа водонефтяной эмульсии (рис. 7).

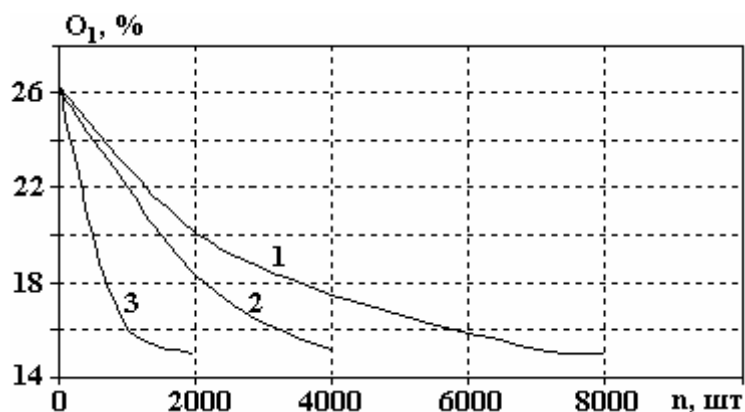


Рис. 5. Изменение обводненности эмульсии № 2 в процессе обработки: 1 – длительность импульса воздействия $\tau = 1,3 \cdot 10^{-4}$ с; 2 – длительность импульса воздействия $\tau = 1,9 \cdot 10^{-4}$ с; 3 – длительность импульса воздействия $\tau = 2,8 \cdot 10^{-4}$ с

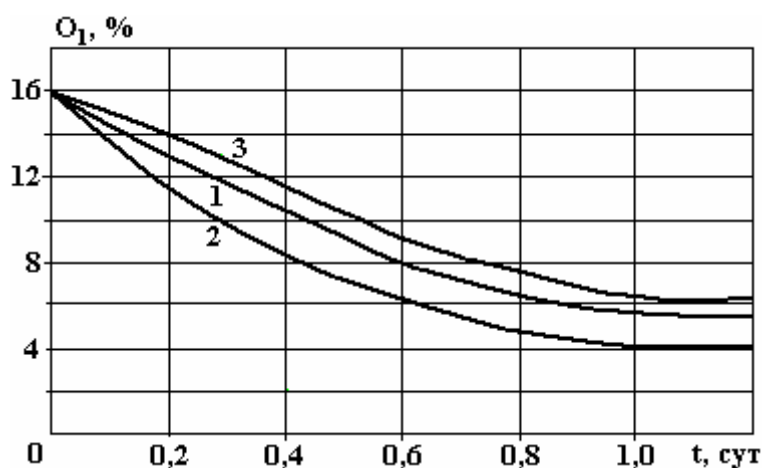


Рис. 6. Зависимость изменения остаточной обводненности эмульсии № 2 от времени отстоя: 1 – длительность импульса воздействия $\tau = 1,9 \cdot 10^{-4}$ с ($C=0,2$ мкФ); 2 – длительность импульса воздействия $\tau = 1,3 \cdot 10^{-4}$ с ($C=0,4$ мкФ); 3 – длительность импульса воздействия $\tau = 2,8 \cdot 10^{-4}$ с ($C=0,8$ мкФ)

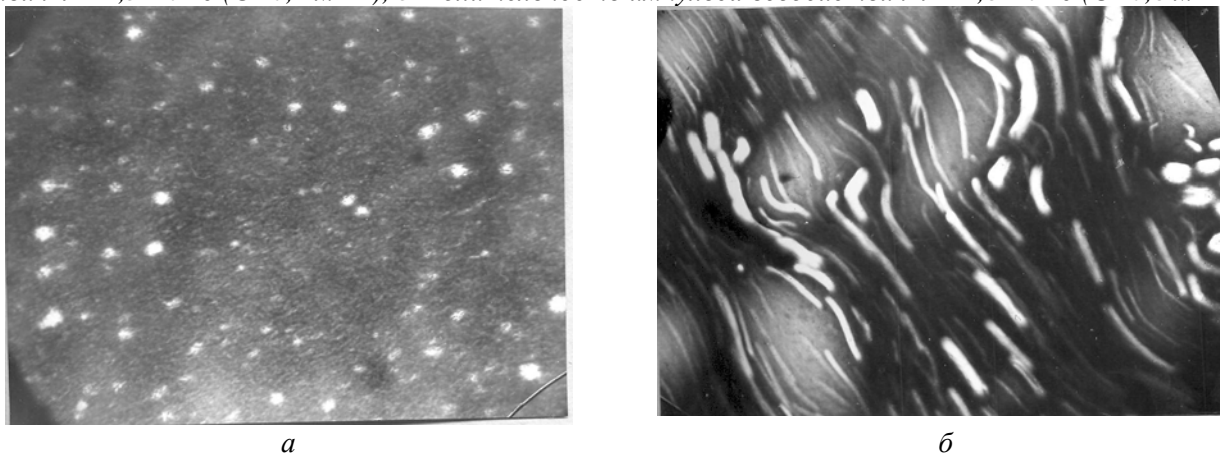


Рис. 7. Микроструктура нефтяной эмульсии № 2: а – эмульсия до воздействия $\times 100$; б – эмульсия после воздействия $\times 100$

Поэтому интересно проследить, как в процессе воздействия изменяется агрегативная устойчивость эмульсии, и определить скорость ее разложения. Согласно [8] агрегативная устойчивость эмульсии определяется временем ее полного разложения на составляющие фазы при отстое. Поэтому для оценки изменения агрегативной устойчивости в процессе воздействия мы поступили следующим образом.

Представим агрегативную устойчивость эмульсии в процессе воздействия как меру элементарной устойчивости в относительных единицах путем оценки изменения обводненности после определенного количества импульсов и при одинаковом количестве вложенной энергии за все время обработки:

$$A = \frac{O - O_2}{O}, \quad (3)$$

где O_2 – выделившаяся вода, $O_2 = O - O_1$.

Величина, обратная агрегативной устойчивости при воздействии, будет характеризовать скорость ее разложения:

$$V_p = \frac{1}{A}. \quad (4)$$

Экспериментальные данные по изменению обводненности при воздействии и расчетные данные по агрегативной устойчивости и скорости разложения эмульсии № 2 в опытах № 15–17 (табл. 3) приведены на рис. 8–10 соответственно. Необходимо отметить, что все пробы эмульсии отбирались из верхнего слоя рабочей камеры при одинаковом количестве вложенной энергии, но при разном времени воздействия (количестве импульсов). Во всех опытах суммарное количество энергии составляло 80 кДж.

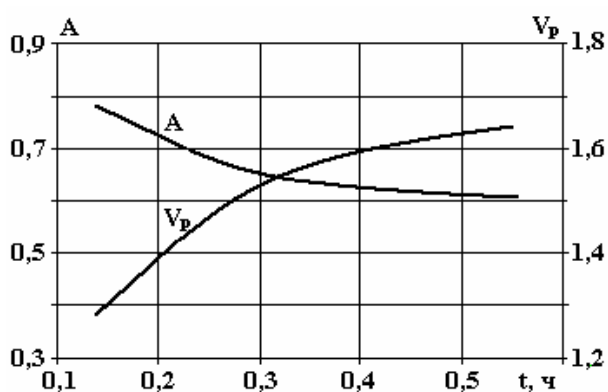


Рис. 8. Зависимость агрегативной устойчивости и скорости разрушения нефтяной эмульсии № 2 от времени воздействия в процессе обработки (табл. 3, опыт № 15)

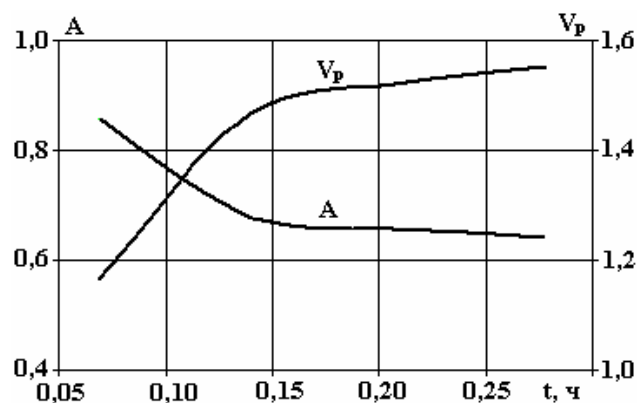


Рис. 9. Зависимость агрегативной устойчивости и скорости разрушения нефтяной эмульсии № 2 от времени воздействия в процессе обработки (табл. 3, опыт № 16)

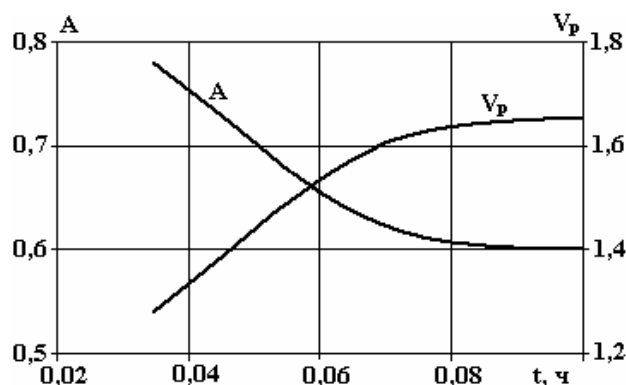


Рис. 10. Зависимость агрегативной устойчивости и скорости разрушения нефтяной эмульсии № 2 от времени воздействия в процессе обработки (табл. 4, опыт № 17)

Данные по агрегативной устойчивости и скорости разложения эмульсии, представленные на рис. 8–10, свидетельствуют о том, что агрегативная устойчивость эмульсии в процессе воздействия снижается, а скорость разрушения увеличивается. При этом наиболее существенно агрегативная устойчивость изменяется в начале воздействия, то есть когда первые мелкодисперсные глобулы воды начинают коалесцировать.

Микроструктурные анализы проб эмульсии до и после воздействия позволили установить распределение капель воды по размерам, которое характеризует дисперсность эмульсии (степень раздробленности дисперсной фазы). Размер капель воды в исходной эмульсии № 1 равен от 5 до 10 мкм, в эмульсии № 2 – от 10 до 15 мкм, распределены они хаотически (рис. 11). После воздействия мелкие капли воды сливаются в более крупные, размером от 60 до 240 мкм (табл. 3 опыты № 1 и 4) и от 80 до 480 мкм (опыты № 14 и 15), структура становится упорядоченной (рис. 12).

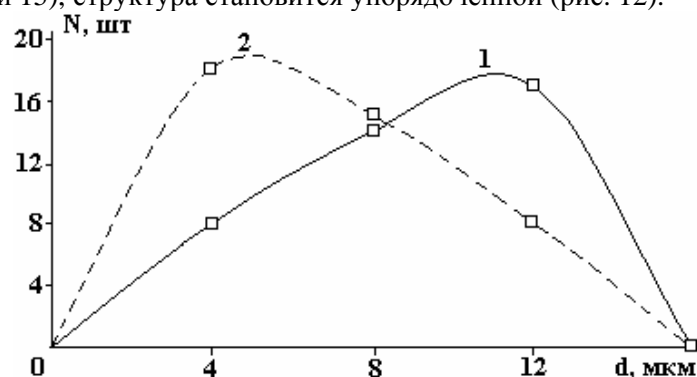


Рис. 11. Распределение воды по размерам в нефти до электроразрядного воздействия (d – диаметр глобул, N – число глобул): 1 – эмульсия № 1; 2 – эмульсия № 2

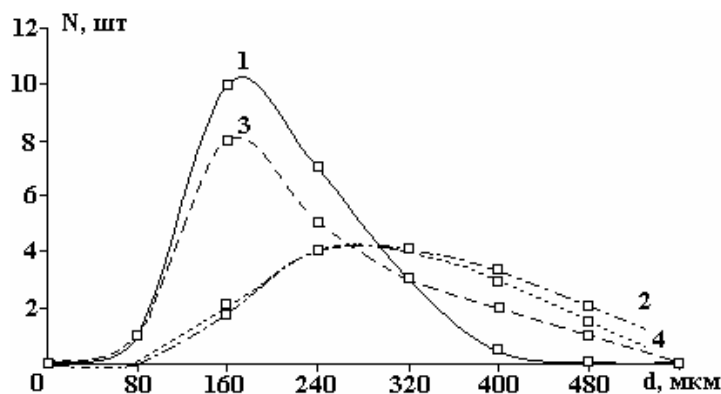


Рис. 12. Распределение воды по размерам в нефти после электроразрядного воздействия (d – диаметр глобул, N – число глобул): 1 – эмульсия № 2, опыт № 14; 2 – эмульсия № 1, опыт № 1; 3 – эмульсия № 2, опыт № 15; 4 – эмульсия № 1, опыт № 4

Таблица 4. Результаты микроструктурных анализов дисперсных систем до и после электроразрядного воздействия

Тип среды	АСП		Вода	
	Объем, %	Размер, мкм ²	Объем, %	Размер, мкм ²
Эмульсия № 1 до обработки	6,1	455,6	1,8	5,2
Эмульсия № 1 после обработки (табл. 3, опыт № 1)	5,9	43,5	0,8	177,2
Эмульсия № 2 до обработки	3,7	392,8	1,7	12,0
Эмульсия № 2 после обработки (табл. 3, опыт № 14)	3,5	32,7	0,9	320,0

Оптическая микроскопия позволила установить, что кроме нефти и воды во всех пробах присутствуют инородные включения. По всей видимости, эти включения являются конгломератами асфальтенов, смол и парафинов (АСП), которые влияют на реологические свойства эмульсий, причем их процентное содержание было примерно в два раза больше, чем воды, а размеры до обработки больше примерно на порядок (см. табл. 4). Как видно из табл. 4, после электроразрядных обработок нарушение агрегативной устойчивости дисперсных систем происходит не только в связи с коагуляцией дисперсной фазы, но и с распадом конгломератов АСП.

Выводы

Экспериментальные исследования влияния параметров импульсного электрического поля на изменение агрегативной устойчивости, дисперсного состава и структуры высоковязких нефтяных дисперсных систем позволили сделать следующие выводы:

– оптимальные значения амплитудной напряженности электрического поля, величины тока и длительности импульса, при которых достигается наиболее эффективное нарушение агрегативной устойчивости, зависят от физико-химических характеристик дисперсионной среды и минерализации дисперсной фазы при одинаковой обводненности;

– агрегативная устойчивость эмульсии снижается в процессе воздействия, а скорость разрушения увеличивается. При этом наиболее существенно агрегативная устойчивость изменяется в начале воздействия, когда первые мелкодисперсные глобулы воды начинают коалесцировать;

– электроразрядное воздействие приводит к качественным изменениям высокоустойчивых эмульсий, проявляющихся в разрушении надмолекулярных структур асфальтенов, смол и парафинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988.
2. *Левченко Д.Н., Бернштейн Н.В., Николаева Н.М.* Технология обессоливания нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985.
3. *Проскураков В.А., Смирнов О.В.* Очистка нефтепродуктов и нефтесодержащих вод электрообработкой. Санкт-Петербург: Химия, 1992.
4. *Мартыненко А.Г., Коноплев В.П., Ширяев Г.П.* Очистка нефтепродуктов в электрическом поле. М.: Химия, 1974.
5. Патент 67828 Украина С2 7 С10L1/32. Способ обработки высоковязкого топлива / О.Н. Сизоненко, И.С. Швец, Л.С. Дудукин, А.Ф. Головащенко. Оpubл. 15.07.2004. Бюл. №7.
6. *Сизоненко О.Н., Тафтай Э.И., Ткаченко А.К., Швец И.С.* Особенности ЭР воздействия на высоковязкие среды // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 6. С. 37–43.
7. *Сизоненко О.Н., Тафтай Э.И., Ткаченко А.К., Швец И.С.* Влияние ЭР воздействия на физико-химические свойства высоковязких сред // *Національний університет кораблебудування: Збірник наукових праць.* Миколаїв, 2004. № 1. С. 154–162.
8. *Клейтон В.* Эмульсии, их теория и техническое применение / Пер. с англ. Н.А. Плетеновой, К.А. Попеловой; Под ред. акад. П.А. Ребиндера. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
9. *Боровая М.С.* Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. М.: Недра, 1968.
10. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.

Поступила 10.03.08

Summary

The results of experimental researches of influence of the impulsive electric field parameters on physical and chemical properties and structure of high-steady emulsions are represented. It is found that optimum values of the electric field peak tension, current and duration of impulse, at which the most effective influence is achieved, depend on physical and chemical descriptions of disperse environment and mineralization of dispersion phase, it is certain that aggregate stability of emulsion goes down in the process of influence, and speed of destruction is multiplied, here a disperse phase most substantially changes at the beginning of influence. It is discovered, that electro-discharge influence causes structural changes of high-steady emulsions, showing up in destruction of structures of asphaltens, resins and paraffin's, contained in disperse environment.

В.Н. Цуркин, А.В. Мельник

ПРОЦЕССЫ И ХАРАКТЕР НАГРУЖЕНИЯ РАСПЛАВА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ ГЕНЕРАТОРОМ КОЛЕБАНИЙ НА УПРУГИХ ЭЛЕМЕНТАХ. ЧАСТЬ I (ДИНАМИКА ВОЛНОВОДА)

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

Введение

Разработка новых и совершенствование существующих способов обработки жидких и кристаллизующихся металлов внешними физическими полями, которые способствуют повышению качества отливок, имеют актуальное значение для литейного производства. Среди их многообразия электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО) расплава в ковше отличается высокой эффективностью и экономичностью. Более подробное описание этого метода, его функциональных возможностей и механизмов воздействия на расплав приведено в статьях [1–4]. Источником возмущений в расплаве при таком способе обработки является электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК), который посредством мембраны с волноводом создает в жидком металле поле упругих волн. Отметим, что выбор типа ЭРГУК, конструктивных размеров и конфигурации составляющих его элементов – сложная, полностью не решенная задача. Известные проектные решения основываются в большинстве на экспериментальных исследованиях и статистических данных практического применения опытно-конструкторских разработок в производстве.

Служебные свойства готовой металлопродукции определяются как величиной, так и характером передаваемой нагрузки; следовательно, вопросы динамики волноводной системы при ЭГИО расплава в ковше представляют научный и практический интерес.

В технологических установках ЭГИО расплава при монтаже разрядной камеры обычно применяют жесткое заземление, но, как показывают эксперименты и опыт эксплуатации оборудования, степень влияния низкочастотных колебаний на обрабатываемый объект существенно возрастает при закреплении корпуса ЭРГУК на упругих элементах, в качестве которых используются пакеты тарельчатых пружин (ГОСТ 3057-90). Низкочастотное воздействие создает благоприятные условия для перемешивания расплава, что способствует гомогенизации объема жидкой ванны.

Известно, что на эффективность ЭГИО расплава в ковше оказывают существенное влияние конструктивные особенности погружаемых в расплав волноводов, их форма, наличие различных насадок, глубина их погружения в жидкий металл и т.п. [5]. Эксперименты по физическому моделированию электровзрывного воздействия на расплав в ковше [5] показали, что применение цилиндрических волноводов с пластинчатой насадкой приводит к повышению скорости гидротоков до 40%. Это способствует более активному перемешиванию расплава, обеспечивает значительное снижение температурного перепада по высоте ковша и газосодержания в обработанном металле. Кроме того, такое конструктивное решение интенсифицирует в расплаве процессы кавитации, которые являются ключевыми для структурных изменений в металле.

Исследованиям динамических характеристик волноводно-излучательной системы ЭРГУК на различных стадиях разряда посвящен ряд публикаций [1, 2, 6]. Выполнялся также их спектральный анализ [7, 8]. В то же время приведенные в данных работах расчетные схемы не учитывали возможности упругого перемещения корпуса разрядной камеры и наличия насадок на излучателе. Таким образом, ввод в колебательную систему ЭРГУК-жидкий металл дополнительных упругих и демпфирующих элементов позволит расширить модельные представления о процессе ЭГИО расплава в ковше и описать его качественно новыми закономерностями.

В общем случае спектр генерируемых в расплаве волновых возмущений содержит три диапазона частот, которые соответствуют трем стадиям обработки:

I стадия. В области высоких частот нагрузка от расширяющегося канала разряда и прилегающей к нему зоны передается в расплав посредством волновода (активная стадия разряда);

II стадия. Область средних частот, для которой характерно нагружение расплава вследствие фокусировки волн давления стенками разрядной камеры в зависимости от ее формы и пульсации парогазовой полости (ППГ) (пассивная стадия разряда);

III стадия. В области низких частот источником возмущений является непосредственно сам ЭРГУК, который с определенными допущениями можно рассматривать как колебательную систему с сосредоточенными параметрами.

Цель настоящей работы – комплексное исследование динамики волноводно-излучательной системы ЭРГУК на упругих элементах и гидродинамических процессов, происходящих в жидком металле под воздействием ЭГИО расплава в ковше. На первом этапе рассмотрены динамические характеристики волноводов с насадками с учетом демпфирующих свойств расплава. В дальнейшем будут решаться задачи, связанные с определением нестационарного поля давлений, возникающего в обрабатываемом металле на различных стадиях обработки.

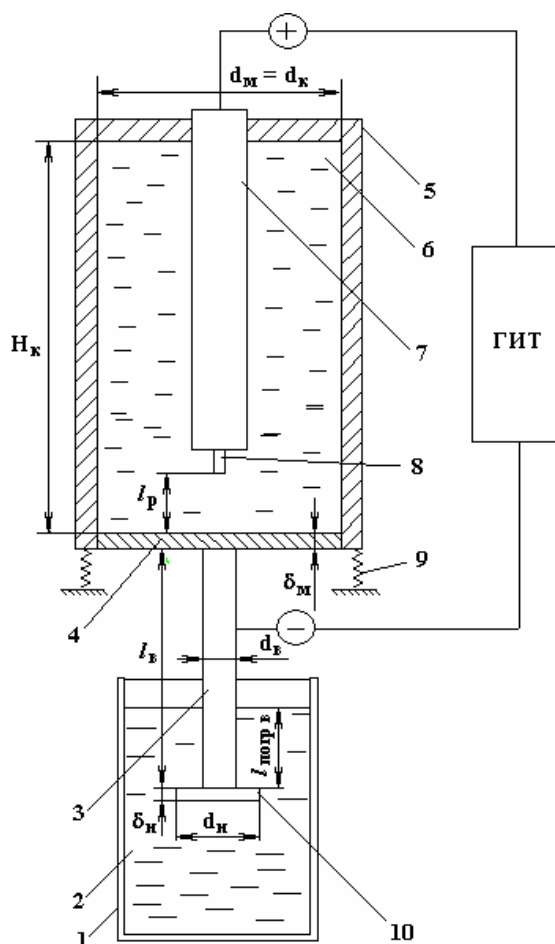


Рис. 1. Общая схема ЭГИО расплава в ковше ЭРГУК на упругих элементах: 1 – ковш; 2 – расплав; 3 – волновод; 4 – мембрана; 5 – разрядная камера; 6 – рабочая жидкость; 7 – электрод; 8 – токовод; 9 – упругий элемент; 10 – круговая насадка

Теоретическое исследование

Для моделирования колебательного движения волноводно-излучательной системы ЭРГУК на упругих элементах при ЭГИО расплава в ковше, общая схема которой представлена на рис. 1, примем следующие физические допущения:

- вода в разрядной камере считается идеальной и сжимаемой жидкостью;
- деформация мембраны описывается законом Гука для изотропных сред;
- в местах крепления мембраны к корпусу камеры принято условие жесткого защемления;
- нагрузка осесимметрично распределена по поверхности мембраны;
- в энергию ППП переходит 30% энергии, выделившейся в разрядный канал [5];

– теплопередача от расплава к волноводно-излучательной системе отсутствует.

Начальные условия:

– движение центров масс волноводно-излучательной системы и разрядной камеры начинается из положения статического равновесия и состояния покоя.

Граничные условия:

– давление в ПГП и в воде на границе раздела сред одинаково;

– на границах раздела воды, мембраны и стенок корпуса разрядной камеры соблюдается условие непротекания.

Внешняя нагрузка от давления, создаваемого расширяющейся ПГП, принималась в форме полуволны синусоиды:

$$F(t) = F_{\max} \sin \frac{\pi}{\tau} t, \quad (1)$$

где F_{\max} – амплитудное значение нагрузки; τ – период нагрузки; t – время.

Величина F_{\max} , действующего на мембрану, находится из уравнения состояния воды в форме Тэта.

Максимальный радиус расширяющейся ПГП составляет 25% от радиуса пульсации ПГП в открытом объеме, а длительность нагрузки τ – 10% от периода пульсации ПГП в открытом объеме [9], который определяется формулой Виллиса.

Демпфирующие свойства расплава характеризуются диссипативными силами волнового и вязкостного сопротивлений. Учитывались присоединенная масса жидкого металла и восстанавливающая сила Архимеда. Коэффициент упругости пластины определяется согласно закону Гука по методике, предложенной в [1].

Тогда динамическую модель ЭРГУК на упругих элементах при ЭГИО расплава в ковше можно представить в виде колебательной системы с двумя степенями свободы, имеющей два упругих элемента и демпфер (см. рис.2). Возмущающая сила соответствует осесимметричной нагрузке (1) от расширяющейся ПГП. Решалась одномерная задача колебаний мембраны с волноводом, который считался абсолютно жестким. В такой постановке согласно [6] можно считать, что движение торца волновода соответствует перемещениям полюса мембраны.

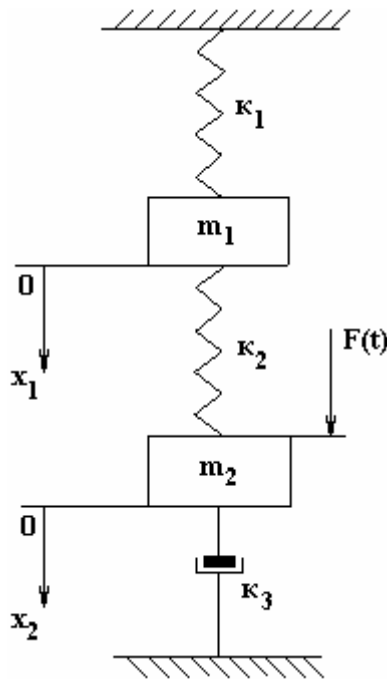


Рис. 2. Динамическая модель ЭРГУК на упругих элементах при ЭГИО расплава

Движение динамической модели с двумя степенями свободы описывается системой дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -k_1 m_1 - k_2 (x_1 - x_2); \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -c_1 \left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 - c_2 \frac{dx_2}{dt} - c_3 x_2 - k_2 (x_2 - x_1) + F(t), \end{cases} \quad (2)$$

где m_1 – масса разрядной камеры с водой без учета подвижной части волноводно-излучательной системы; m_2 – масса подвижной части мембраны с волноводом с учетом присоединенной массы жидкого металла; k_1 – суммарный коэффициент жесткости пакетов упругих элементов; k_2 – коэффициент жесткости мембраны; x_1 – смещение центра масс разрядной камеры в рабочем состоянии; x_2 – смещение полюса мембраны; c_1, c_2, c_3 – коэффициенты вязкостного, волнового сопротивления и восстанавливающей силы соответственно; $F(t)$ – возмущающая сила. На основании численного решения методом Рунге-Кутты системы (2) проведены расчеты амплитуды затухающих колебаний торца волновода без насадки и с круговой насадкой (в зависимости от ее диаметра) при различных значениях соотношения жесткости упругих элементов ЭРГУК и мембраны.

Обсуждение результатов

Численный эксперимент проводился при величине запасенной энергии конденсаторной батареи 1 кДж. Геометрические параметры ЭРГУК (см. рис. 1) соответствуют тем, которые используются в реальных установках опытно-промышленного назначения для ЭГИО металла в ковше: высота разрядной камеры $H_k=270$ мм; внутренний диаметр разрядной камеры $d_k=230$ мм; рабочая длина канала разряда $l_p=30$ мм; диаметр подвижной части мембраны принимался равным d_k ; толщина мембраны $\delta_m=16,5$ мм; диаметр волновода $d_w=20$ мм; длина волновода $l_w=900$ мм. Расчеты проведены для трех значений диаметра круговых насадок d_n – 30, 50 и 70 мм. Материал мембраны и волновода – СтЗ, объект обработки – расплавы Al, Fe и Pb. Отношение суммарной жесткости упругих элементов к жесткости мембраны k_1/k_2 принималось равным: 0,1; 0,5; 1.

Результаты численного моделирования приведены на рис. 3, 4 и 5 в виде графических зависимостей смещения торца волновода в расплаве от времени. В общем, движение торца волновода представляет собой затухающие гармонические колебания, что объясняется синусоидальным законом (1) изменения возмущающей силы $F(t)$. Наличие круговых насадок на торце волновода способствует более интенсивному затуханию колебаний, причем чем больше диаметр насадки, тем быстрее система возвращается в положение статического равновесия. Например, для расплава алюминия (см. рис. 3) при d_n , равном 30 мм, колебания практически затухают после 200 мс, а с увеличением d_n до 70 мм уже после 40 мс амплитуда падает до нуля. Демпфирующие свойства расплава определяются его плотностью, поэтому с ее повышением более заметно падает амплитуда. Так, если для расплава алюминия при колебаниях волновода без насадки амплитуда падает до 1 мм примерно через 110 мс (см. рис. 3), то для расплава железа это значение амплитуды наблюдается при 38 мс (см. рис. 4), а для свинца соответственно 35 мс (см. рис. 5).

Влияние жесткости упругих элементов ЭРГУК демонстрирует рис. 6. Чем ближе значение жесткости упругих элементов к жесткости мембраны, тем больше частота колебаний волновода, но величина амплитуды при этом значительно уменьшается. Следует отметить, что первый максимум амплитуды существенно превышает последующие значения при $k_1=k_2$.

Перемещение торца волновода в период действия нагрузки, который для данных условий составлял 1,63 мс, изображено на рис. 7. На временном интервале, соответствующем полупериоду нагрузки, в основном перемещении волновода присутствуют высокочастотные составляющие. Причем в большей степени это проявляется у волновода без насадки. Жесткость упругих элементов здесь также влияет на процесс колебательного движения. Чем выше ее значение, тем существеннее на этой стадии период перемещения волновода приближается к периоду действия нагрузки (см. рис. 7,в).

В технических приложениях одним из основных технологических параметров ЭГИО является частота следования импульсов, которая находится в пределах от 0,5 до 20 Гц. Как показано в данной работе, длительность процессов нагружения лежит в миллисекундном диапазоне, поэтому, регулируя жесткость упругих элементов и размеры демпфера (насадки), можно обеспечивать условия нагружения с паузой или без нее. В первом случае получим более активную дегазацию металла, так как в паузах нагружения пузырьки газа успеют покинуть зону обработки [10]. Во втором случае обеспечиваются более интенсивное перемешивание расплава и изменение его структуры.

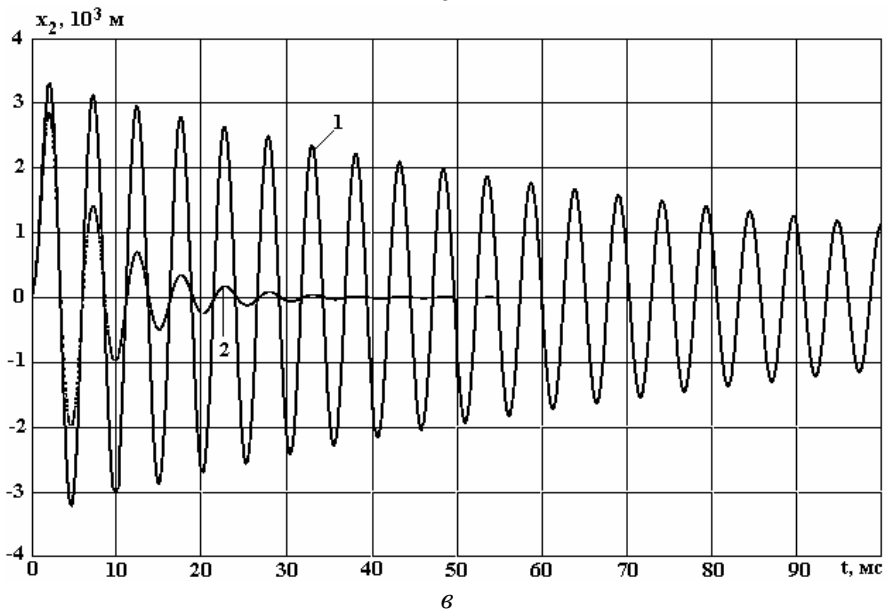
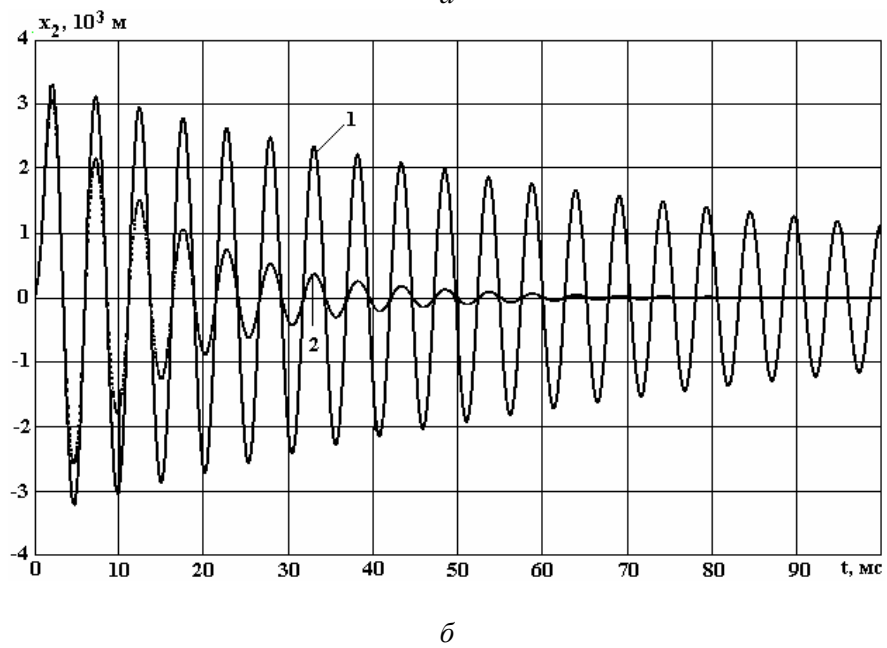
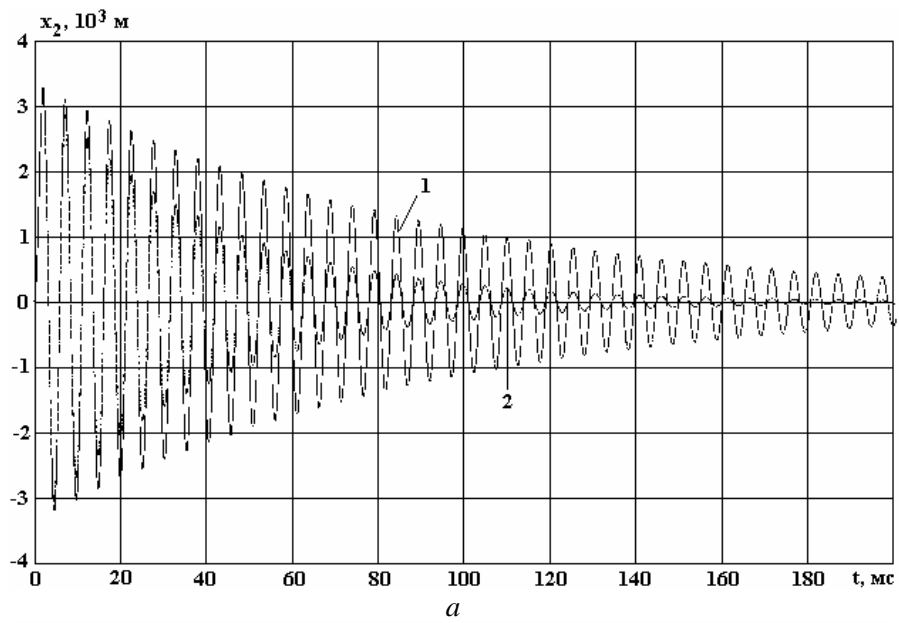
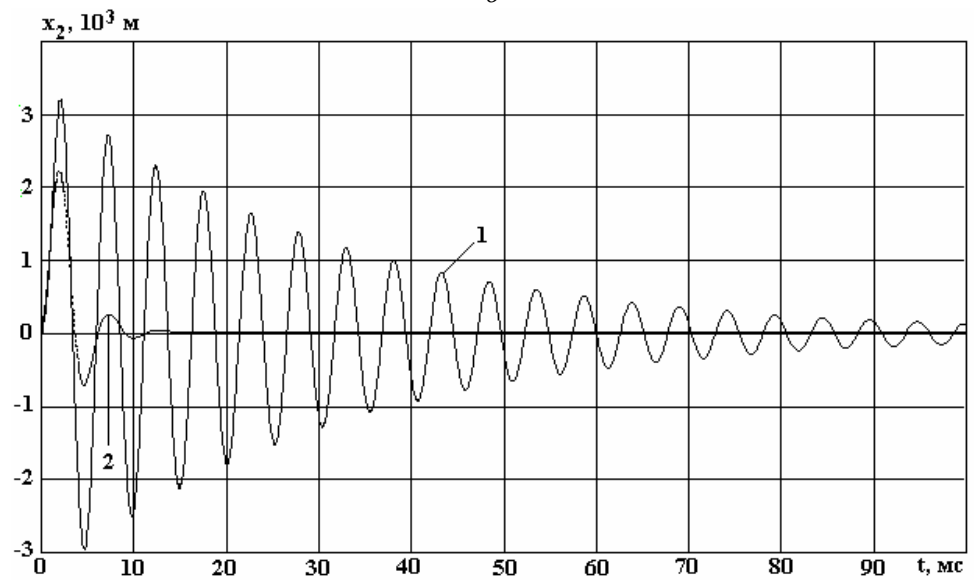
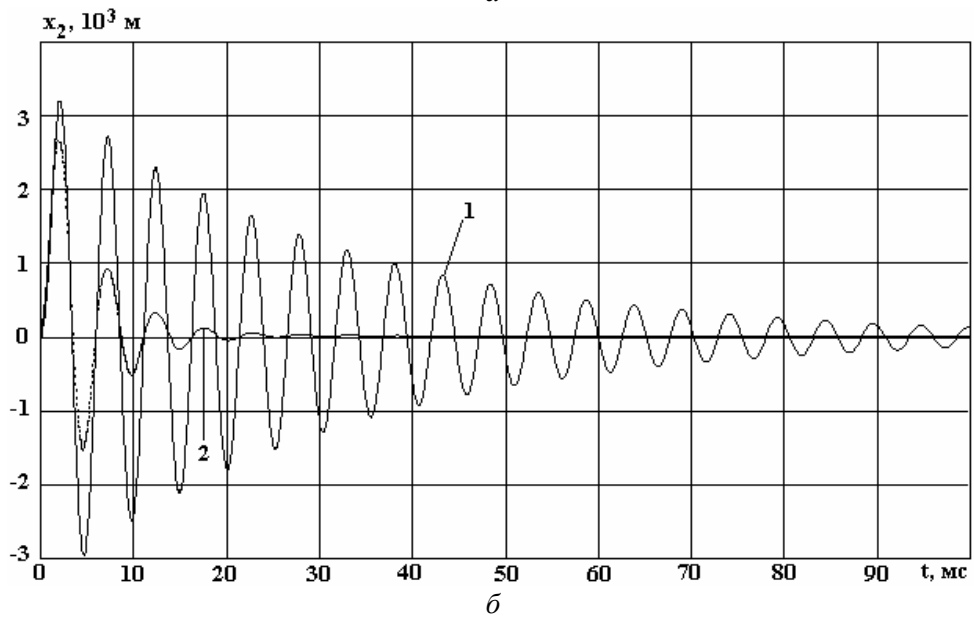
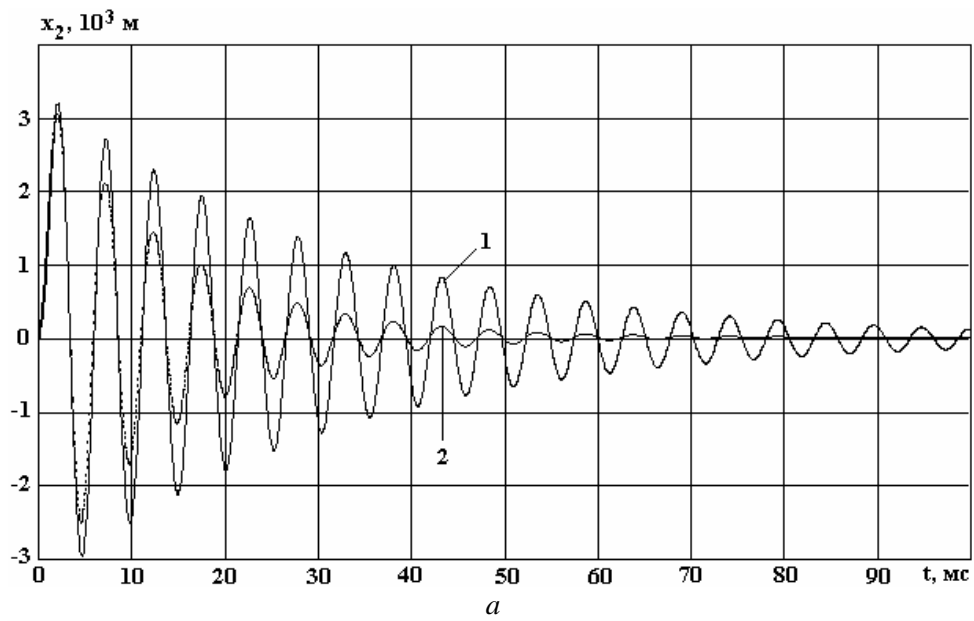


Рис.3. Смещение волновода в расплаве алюминия при $k_1=0,1 \cdot k_2$ и различных значениях диаметра круговой насадки d_n , мм: а – 30; б – 50; в – 70. 1 – без насадки; 2 – с насадкой



в

Рис. 4. Смещение волновода в расплаве железа при $k_1=0,1 \cdot k_2$ и различных значениях диаметра круговой насадки d_n , мм: а – 30; б – 50; в – 70. 1 – без насадки; 2 – с насадкой

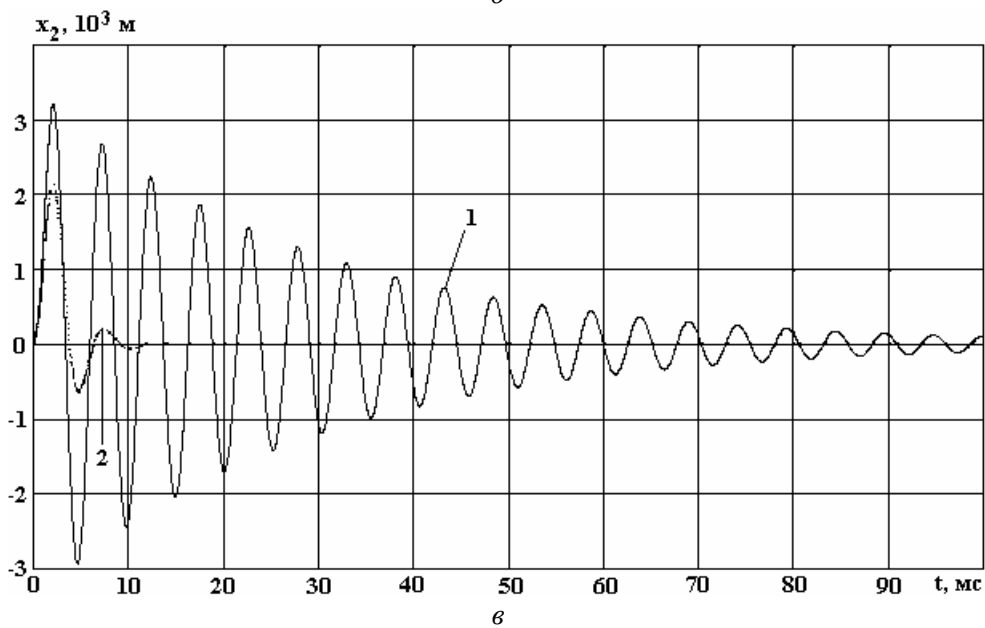
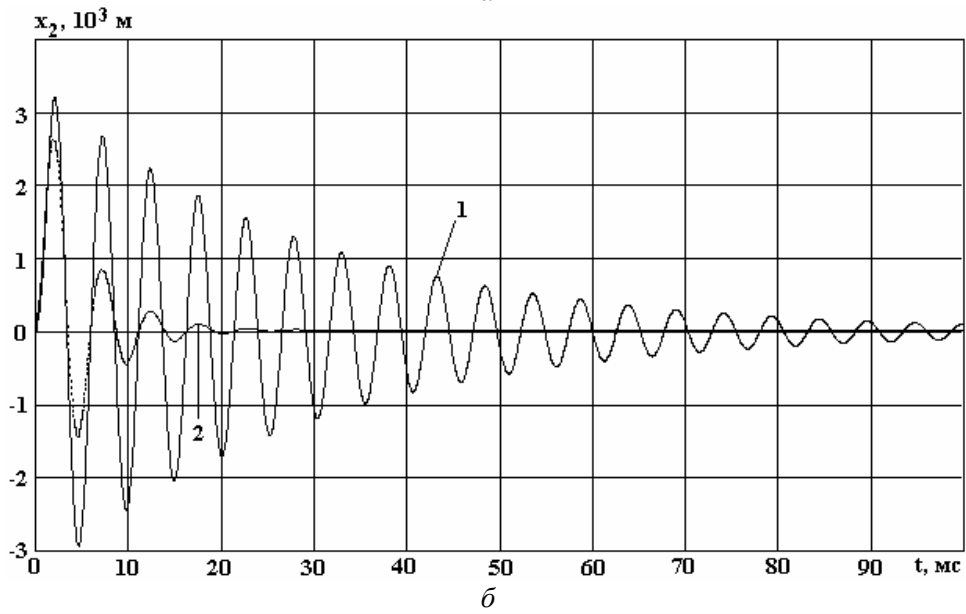
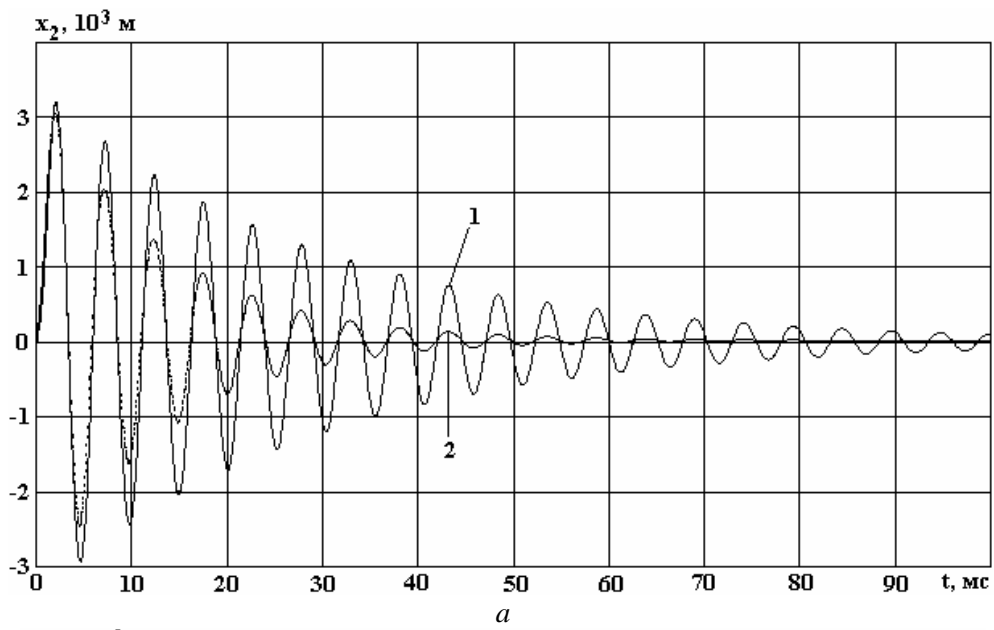


Рис. 5. Смещение волновода в расплаве свинца при $k_1=0,1 \cdot k_2$ и различных значениях диаметра круговой насадки d_n , мм: а – 30; б – 50; в – 70. 1 – без насадки; 2 – с насадкой

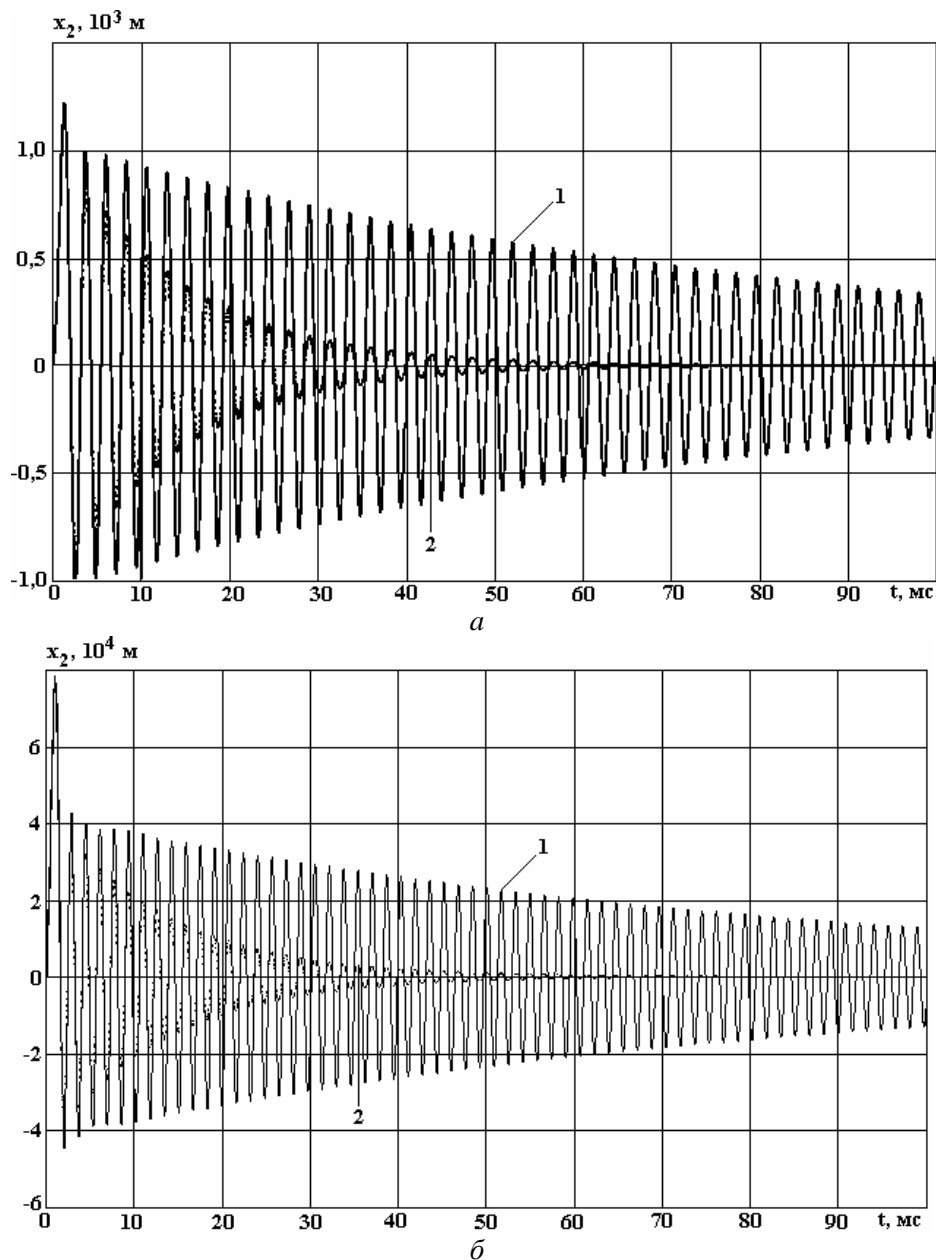


Рис. 6. Смещение волновода в расплаве алюминия при диаметре круговой насадки $d_n=50$ мм и различных значениях k_1/k_2 : а – 0,5; б – 1. 1 – без насадки; 2 – с насадкой

В качестве характеристики диссипативных свойств колебательной системы используется логарифмический декремент колебаний, который равен натуральному логарифму отношения двух последовательных пиковых значений смещения, разделенных во времени одним периодом. С другой стороны, отношение диссипированной (рассеянной) энергии за один цикл к средней энергии цикла также характеризует быстроту затухания колебательного процесса и представляет собой коэффициент поглощения ψ , который при умеренном затухании вдвое больше логарифмического декремента [11]. Оценим значения ψ для данных расплавов в предположении, что затухание колебаний волновода без насадки и с круговой насадкой при d_n , равном 30 мм, умеренное (см. рис. 3–5,а), то есть $\psi=\text{const}$ для всего процесса движения. Полученные результаты представлены в таблице.

Значения коэффициента поглощения ψ при ЭГИО расплавов

Расплав Al		Расплав Fe		Расплав Pb	
Волновод без насадки	Волновод с насадкой, $d_n=30$ мм	Волновод без насадки	Волновод с насадкой, $d_n=30$ мм	Волновод без насадки	Волновод с насадкой, $d_n=30$ мм
0,112	0,268	0,325	0,75	0,355	0,81

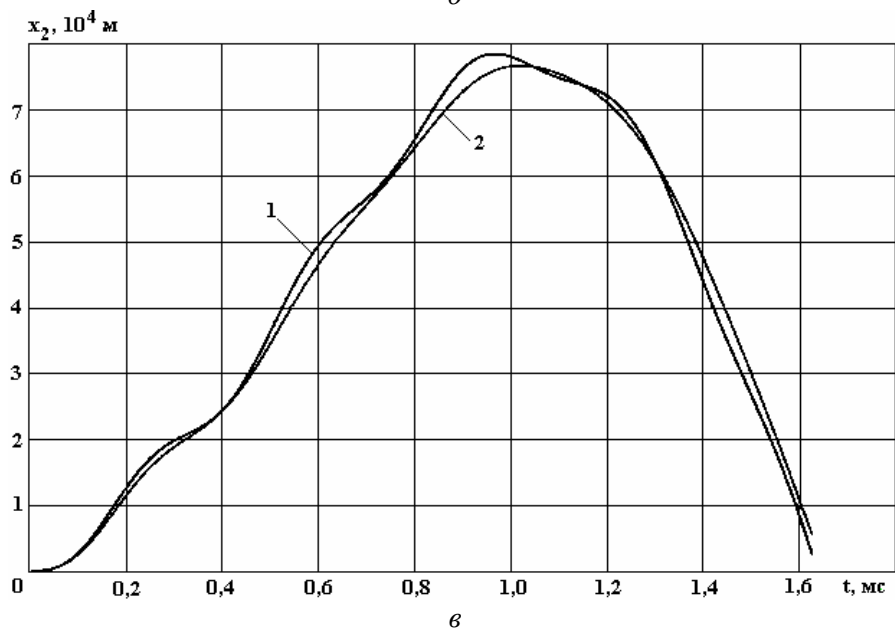
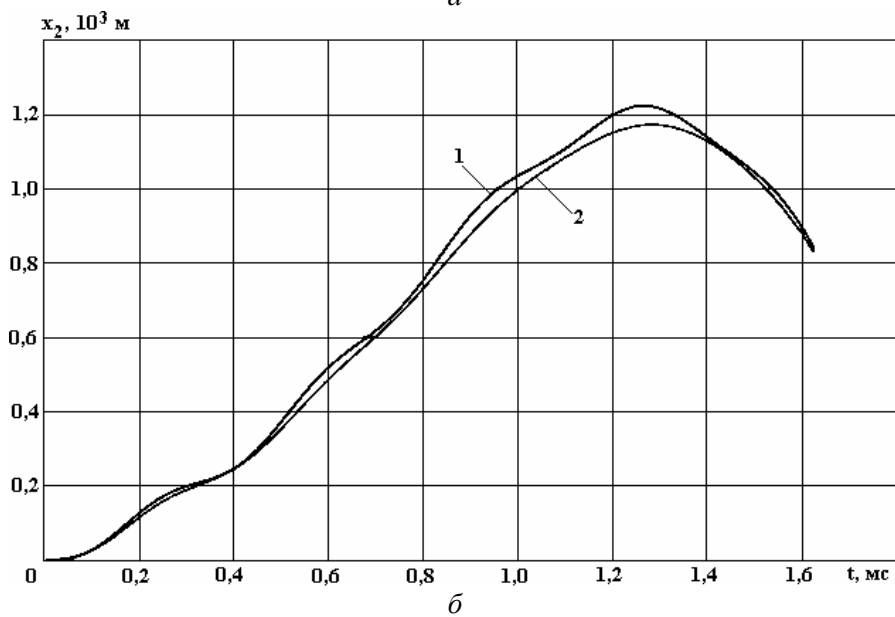
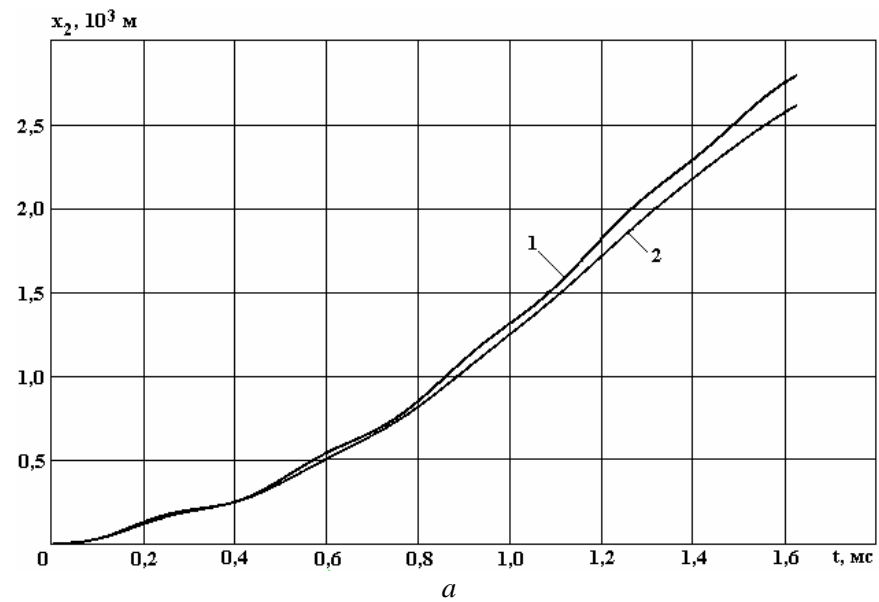


Рис.7. Смещение волновода в расплаве алюминия в период действия нагрузки при диаметре круговой насадки $d_n=50$ мм и различных значениях k_1/k_2 : а – 0,1; б – 0,5; в – 1. 1 – без насадки; 2 – с насадкой

При использовании волновода с круговой насадкой диаметром $d_n=30$ мм значение ψ увеличивается приблизительно в 2,3 раза по сравнению с волноводом без насадки для всех приведенных расплавов. С повышением d_n колебания волновода гасятся более интенсивно (см. рис. 3–5, б, в), а ψ будет изменяться уже по другому закону и значительно возрастет. Доля диссипированной энергии определяется также физическими свойствами расплава. Так, для расплавов железа и свинца значение ψ примерно в 3 раза больше по сравнению с расплавом алюминия, причем как в случае волновода с насадкой, так и без нее (см. табл.).

Анализ полученных результатов показывает, что применение волноводных насадок при ЭГИО расплава способствует быстрому затуханию колебаний, то есть существенной диссипации (рассеянию) затраченной энергии в зависимости от свойств обрабатываемого металла.

При любом виде нагружения затраченную энергию можно представить в виде суммы двух составляющих, то есть энергия E_0 , передаваемая в расплав через рабочий элемент ЭРГУК, переходит в некую энергию E_n и энергию диссипации $E_{дис}$:

$$E_0 = E_n + E_{дис}.$$

Энергия E_n расходуется на генерирование нестационарного поля давлений, акустической кавитации, развития локальных акустических потоков и течений и т.п., что способствует дегазации, рафинированию от вредных примесей, гомогенизации расплава, активации потенциальных центров зародышеобразования.

Влияние энергии диссипации на структуру металла неоднозначно и определяется способом обработки. При этом до недавнего времени исследователи пренебрегали вкладом доли $E_{дис}$ в формирование новой структуры объекта обработки. Вместе с тем, как показывают последние исследования в области синергетики [12, 13], роль диссипированной в материале энергии может быть определяющей в формировании структуры нового качества.

Выводы

1. При ЭГИО расплава ЭРГУК на упругих элементах применением волноводных насадок доля диссипируемой энергии увеличится, что в свою очередь, наряду с энергией E_n , приводящей к внутренним структурно-кинетическим изменениям, будет оказывать влияние на процессы самоорганизации в расплаве и формирование качественно новой структуры.

2. Коэффициент поглощения ψ расплавов Fe и Pb при ЭГИО волноводами как с насадкой, так и без нее приблизительно в 3 раза превышает величину ψ расплава Al, то есть доля диссипированной энергии существенно зависит от свойств обрабатываемого металла.

3. Регулируя величину соотношения жесткости упругих элементов ЭРГУК и мембраны, можно при высоких скоростях гидротоков в расплаве достигнуть значительной доли энергии диссипации, соизмеримой с величиной E_n .

4. Оптимальный подбор жесткости упругих элементов и геометрических размеров волноводных насадок позволит обеспечить более активную дегазацию, интенсивное перемешивание и изменение структуры расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цуркин В.Н., Мельник А.В. Исследование амплитуды перемещения передающего элемента электроразрядного генератора упругих колебаний // Электронная обработка материалов. 2003. № 6. С. 63–69.
2. Цуркин В.Н., Мельник А.В. Влияние геометрических характеристик электроразрядного генератора упругих колебаний на перемещение рабочего элемента на послеразрядной стадии // Электронная обработка материалов. 2006. № 1. С. 63–69.
3. Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Синчук А.В. Функциональные возможности электрогидроимпульсной обработки расплава в ковше // Электронная обработка материалов. 2006. № 5. С. 55–61.
4. Грабовый В.М., Синчук А.В., Цуркин В.Н. Механизм влияния ЭГИО на состояние расплава перед разливкой и кристаллизацию высокоуглеродистых сплавов // Теория и практика металлургии. 2000. № 6 (20). С. 28–31.
5. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
6. Галиев Ш.У., Барбашова Г.А., Билянский Ю.С., Журнов М.В., Косенков В.М. Взаимодействие электроразрядного генератора колебаний с жидким металлом в ковше // Проблемы прочности. 1991. № 11. С. 78–82.
7. Цуркин В.Н., Мельник А.В., Грабовый В.М. Анализ спектральных характеристик электроразрядного генератора // Зб. наук. праць НУК. 2005. № 2 (401). С. 106–112.
8. Поздеев В.А., Царенко П.И., Бутаков Б.И., Малюшевский П.П. Электроразрядные генераторы упругих колебаний. Киев: Наукова думка, 1985. 176 с.

9. Литвиненко В.П., Шамко В.В., Дервянко Ю.И. Влияние жесткой оболочки на динамику парогазовой полости // Основные проблемы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наукова думка, 1980. С. 50–61.
10. Цуркин В.Н., Мельник А.В. Оценка рационального времени выдержки расплава перед разливкой // Зб. наук. праць НУК. 2006. № 6 (411). С. 75–81.
11. Пановко Я.Г. Основы прикладной теории колебаний и удара. Л.: Машиностроение, 1976. 320 с.
12. Семенов Б.И., Иванова В.С. Концепция и средства управления формирования кристаллического строения отливок в новых методах литья // Литейное производство. 2001. № 5. С. 20–25.
13. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 382 с.

Поступила 31.01.08

Summary

The results of numeral modelling of wave guide-radiate system dynamics for electrical discharge generator of vibrations with resilient elements are presented. Possibility of metal structure change due to the optimum selection of rigidity of resilient elements and application of wave guide nozzles is shown. It is ascertained, that the part of energy dissipation depends on nozzle configuration and properties of the treated metal.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF STRESS VARIATION IN ALCU4MG1 ALUMINUM ALLOY

Gh. Asachi Technical University, Iasi, Romania
Bul. D. Manjeron, Iasi, Romania, alina.minea@yahoo.com

Introduction

The heat treatment in its broad sense refers to any heating and cooling operations performed with the aim to change mechanical properties, the metallurgical structure or the residual stress state of a metal product. The general methods of heat treatment of aluminum alloys include the use of molten salt baths, air chamber furnaces and induction heaters [1, 2]. Air furnaces are used on a wider scale because they permit greater flexibility in the range of operating temperatures. Air furnaces are also more cost effective in the case of a small-scale production; it is far more expensive to maintain the temperature of a large volume of salt waiting parts than to heat an equal volume of air. At the same time, induction methods can provide high heating rates, which affect the transformations. A good temperature control and uniformity throughout the furnace and load are required for all kinds of heat treatment. Materials subjected to a heat treatment should always meet specific quality criteria that include tensile properties and, for certain alloys, adequate durability. All processing steps during the heat treatment should be carefully controlled to ensure a high and reliable performance [3, 4].

The methodology has been proposed to study improvements in AlCu4Mg1 aluminum alloy in the process of heat treatment, which included the following steps:

- adopting the heat treatment technology for the specified alloy;
- choosing the necessary heat treatment installations to perform the heat treatment of the specified alloy;
- choosing tools and machines used to study mechanical characteristics;
- planning the experiment and analytical interpretation of the results.

The aim of this paper was to study the behavior of an AlCu4Mg1 aluminum alloy at final heat treatment. In order to carry out this study, we have done the process optimization by variation of heating temperatures in standard limits. After we fulfilled the planned experiments, we determined the mechanical stress. For the experiments, we used a set of parts, which included nine items, and a test part. Every part had a specific final heat treatment technology, which consisted of quenching and artificial aging by heat treatment in standard limits. The test part was not subjected to the heat treatment and its mechanical characteristics were determined in this situation. Every part was assigned a particular code during the experiment.

Table 1. Experimental results

Code no.	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	Stress, Rm
1.1.1.	485	185	276.36
1.1.2.	485	195	392.42
1.2.2.	485	205	331.17
2.2.1.	495	185	329.24
2.1.1.	495	195	436.32
2.2.2.	495	205	355.31
3.2.1.	505	185	367.85
3.1.2.	505	195	224.19
3.2.2.	505	205	316.42

In order to apply the proposed technology, we used an electric furnace with forced air circulation and we made experiments in the same conditions of the furnace preheating. The process optimization of the final heat treatment envisaged to determine the minimum number of experiments needed for the correct process description. In this case, when the 3^k factorial experiment model was used, it was enough to perform 9 experiments ($k = 2$ for two variables: artificial aging temperature and quenching temperature). Therefore, for each process variable a base level could be established and the variation area should be determined for a correct description of the heat treatment technology; the experimental results are summarized in Table 1.

1. Experimental

This paper presents the results of experimental and theoretical studies regarding the improvement of heating processes, which determine a better heat treatment technology for aluminum alloys and low energy consumption. To perform the mechanical characterization of the studied set of parts and to describe exactly the behavior of each aluminum alloy part after the final heat treatment, experiments were carried out with the aim to:

- determine the exact chemical composition of the used AlCu₄Mg₁ alloy in order to establish the proper heat treatment technology;
- study mechanical parameters for each part from the studied set of parts in order to establish the proper technology for this alloy;
- establish the yield strength variation with heating temperature;
- find the yield strength variation with the heat treatment technology.

The final heat treatment for this alloy included quenching and artificial aging in the process of heat treatment. The following parameters were used, according the standards for aluminum alloys [1]:

- for quenching, the heating temperatures were of 480-505 °C for all types of the parts. The time of exposure at the heating temperature depended on the type and dimensions of working parts. The cooling was performed with a very high rate [6].
- for artificial aging, the standards for AlCu₄Mg₁ alloy recommend to maintain the heating temperatures of 185 – 210°C for 6 – 15 hours [6]. At the end of the process, the variation of yield strength was studied and the results were compared with the parameters of the test part.

The tridimensional variation of hardness and stress, depending on heating temperatures, was obtained using the results illustrated in Table 1, 3^k factorial experiment model and a specific computer program. Furthermore, the regression equation, which describes the process was derived:

$$R = 286.88 + 71.927x_1 + 96.02x_2 + 6.71x_1x_2 - 10.693x_1^2 - 31.276x_2^2$$

The experimental matrix for obtaining the regression dependence is presented in Table 2.

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

Exp. no.	Quenching temp., $T_c, ^\circ\text{C}$	Variation, x_1	Aging temp., $T, ^\circ\text{C}$	Variation, x_2
1	485	-1	185	-1
2	485	-1	195	0
3	485	-1	205	+1
4	495	0	185	-1
5	495	0	195	0
6	495	0	205	+1
7	505	+1	185	-1
8	505	+1	195	0
9	505	+1	205	+1

On the basis of these experiments and the obtained regression equation we carried out a theoretical study with the aim to determine the heating parameters for quenching and aging in order to obtain a specified stress needed for application of this alloy.

2. Results and discussion

For this theoretical study we considered two cases [7, 8]: the stress and quenching temperature were fixed and we determined the aging temperature; the stress and aging temperature were fixed and we determined the quenching temperature.

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

$$x_1 = -1, T_c = 485^\circ\text{C}; T = 196.65 \pm \sqrt{-267 + 1.1R_m}$$

This equation has a restriction: $R_m > 242.73$ MPa.

$$x_1 = 0, T_c = 495^\circ\text{C}; T = 196.79 \pm \sqrt{-345 + 1.1R_m}$$

This equation has a restriction: $R_m > 313.89$ MPa.

$$x_1 = 1, T_c = 505^\circ\text{C}; T = 196.93 \pm \sqrt{-299.9 + 1.1R_m}$$

This equation has a restriction: $R_m > 272.704$ MPa.

The relations are shown graphically in Fig. 1. and demonstrate the variation of the tensile stress of AlCu4Mg1 alloy vs. the aging temperature.

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

$$x_2 = -1, T = 185^\circ\text{C}; T_c = 496.59 \pm \sqrt{787. - 1.8R_m}$$

This equation has a restriction: $R_m < 437.299$ MPa.

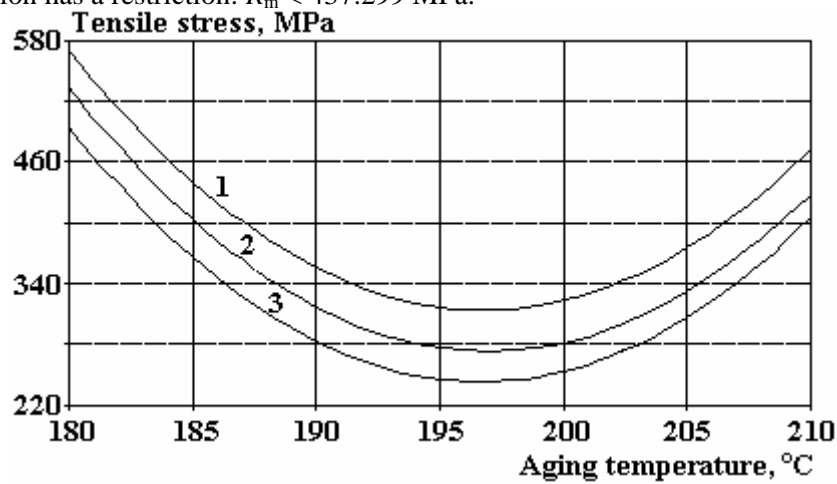


Fig. 1. Graphical determination of the aging temperature for AlCu4Mg1 alloy. 1 – $T_c = 495^\circ\text{C}$; 2 – $T_c = 505^\circ\text{C}$; 3 – $T_c = 485^\circ\text{C}$

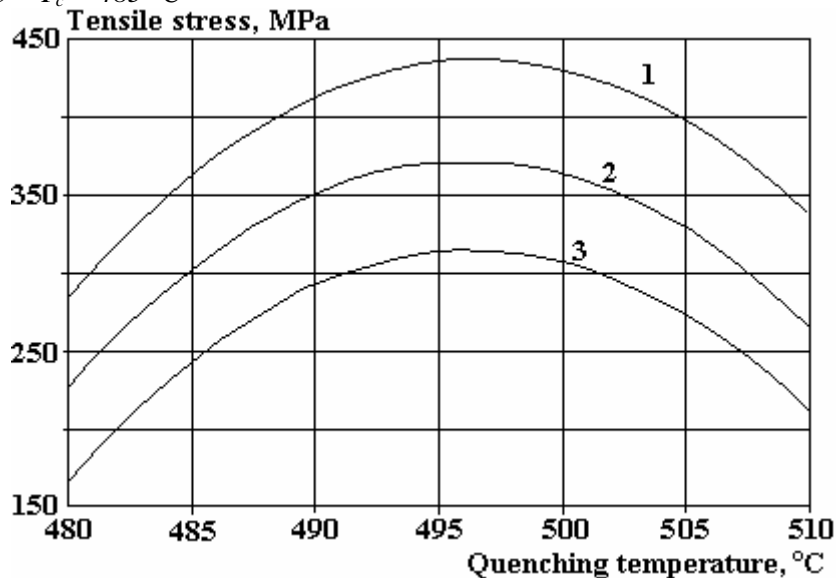


Fig. 2. Graphical determination for the quenching temperature for AlCu4Mg1 alloy. 1 – $T_c = 185^\circ\text{C}$; 2 – 195°C ; 3 – 205°C

$$x_2 = 0, T = 195^\circ\text{C}; T_c = 496.37 \pm \sqrt{566.3 - 1.8R_m}$$

This equation has a restriction: $R_m < 314.657$ MPa.

$$x_2 = 1, T = 205^\circ\text{C}; T_c = 496.15 \pm \sqrt{669.7 - 1.8R_m}$$

This equation has a restriction: $R_m < 372.069$ MPa.

The relations are shown graphically in Fig. 2 and demonstrate the variation of the tensile stress of AlCu4Mg1 alloy with the quenching temperature.

Conclusions

This paper describes how the tensile strength varies with aging and quenching temperatures. Also, we obtained the equations for theoretical determination of some properties in the standard or special conditions of heat treatment. Using the determined equations, we assumed some characteristics, which the final working parts should possess and calculated parameters of quenching and artificial aging by the heat treatment. Also, in some given conditions of final heat treatment, it was possible to predict the mechanical characteristics of the treated parts; namely, their mechanical stress and hardness. This is a very important problem, because in practice it is absolutely necessary to predict the behavior of working parts, which can influence the reliability of a machine or a mechanism.

We should mention that the calculated temperatures must be between the standard limits for the studied alloy. In the case, when the calculated temperature is not in the standard limits, we cannot impose some characteristics and must use the functions of only one variable. The chosen research methodology allowed to perform the experiments that revealed the following improvements in the final heat treatment technology of AlCu4Mg1 aluminum alloy:

- the correct calculation of parameters of the final heat treatment technology for the studied alloy;
- the selection of an up-to-date furnace and an air chamber furnace with controlled heating;
- the use of the up-to-date equipment for testing the final heat treated parts, particularly of their yield strength;
- the correct planned experiments and interpretations.

In conclusion, the paper presents the algorithm for applying the proper heat treatment technology in order to obtain the necessary properties for the working parts.

REFERENCES

- [1]. ASTM Handbook: Alloy and temper designation systems for aluminum. 2004.
- [2]. *Banno T.* Heat Treatment Technology - Present Status and Challenges, Heat Treatment of Metals. 1994.
- [3]. *Sheppard T.* Mater. Sci. Technol. 1988. Vol. 4. 636 P.
- [4]. *Manzini S.G.*, Influence of deformation before artificial aging on properties of Al-Cu-Mg aluminum alloy, Scripta, Met. Et Materialia, 1994. 31, P. 1127 – 1130.
- [5]. *Abis S., Massazza M., Mengucci P., Riontino G.* Early ageing mechanisms in a high-copper AlCuMg alloy, Scripta Materialia, 2001 45, P. 685–691.
- [6]. ASTM Standards for aluminum and magnesium alloys. 2005 02.02.
- [7]. *Taloi D., Florian E.* Optimizarea proceselor metalurgice, Ed. Tehnica, Bucuresti. 1998.
- [8]. *Minea A.A., Minea O., Dumitrash P.* Properties of AlCu2Mg1.5Ni behavior at heat treatment, Elektronnyaya obrabotka materialov, 2003, no. 6, P. 82–84.

Received 18.01.08

Summary

This paper presents the results of experimental and theoretical studies regarding the behavior of AlCu4Mg1 aluminum alloy after a heat treatment. The methodology has been proposed to study improvements in AlCu4Mg1 aluminum alloy in the process of heat treatment, which included the following steps: 1) adopting the heat treatment technology for the specified alloy; 2) choosing the necessary heat treatment installations to perform the heat treatment of the specified alloy; 3) choosing tools and machines used to study mechanical characteristics; 4) planning the experiment and analytical interpretation of the results. On the basis of these experiments and the obtained regression equation we made a theoretical study with the aim to determine the heating parameters for quenching and aging in order to obtain a specified stress needed for application of this alloy. We considered two cases for this theoretical study: 1) the stress and quenching temperatures were fixed and we determined the aging temperature; 2) the stress and aging temperatures were fixed and we determined the quenching temperature. Using the determined equations, we assumed definite characteristics needed for the working part after treatment and calculated parameters for quenching and artificial aging in the process of heat treatment. Note, that the calculated temperatures should be in the standard limits for the studied alloy. In conclusion, the algorithm was proposed for the process of the optimum heat treatment in order to obtain the necessary properties of working parts.

ПЛОТНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОЛУПРОВОДНИК-СТЕКЛО

Национальный университет имени М.Улугбека,
Вузгородок, г. Ташкент, 100174, Республика Узбекистан, aanasirov1962@mail.ru

Структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП–структуры) на основе кремния широко используются в современных полупроводниковых приборах и интегральных микросхемах. Тенденцией дальнейшего развития микроэлектроники являются повышение функциональной сложности микросхем и увеличение плотности упаковки отдельных структурных элементов. При этом стабильное и надежное функционирование таких приборов и микросхем зависит не только от технологических возможностей, оно определяется в первую очередь физическими процессами, происходящими в приповерхностных слоях полупроводника и на межфазных границах различных материалов, входящих в состав МДП–структур. Основным контролируемым параметром таких структур – энергетический спектр распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника [1].

Для определения спектра распределения плотности поверхностных состояний N_{ss} по ширине запрещенной зоны полупроводника наиболее часто используется метод высокочастотных вольт-фарадных (С-V) характеристик [2–5]. Метод основан на сравнении теоретической вольт-фарадной характеристики идеальной (без поверхностных состояний) МДП–структуры с экспериментальной характеристикой реальной структуры с последующим дифференцированием результата сравнения [2]. Давая достаточно точную информацию об «интегральной» плотности поверхностных состояний, рассматриваемый метод обладает существенной погрешностью при определении распределения dN_{ss}/dE по ширине запрещенной зоны полупроводника, обусловленной операцией графического (или численного) дифференцирования разности двух близких С-V-зависимостей [2]. В [6] описан метод определения распределения $dN_{ss}/d\psi_s$ (где ψ_s – поверхностный потенциал), исключающий операцию графического дифференцирования зависимости $N_{ss}(E)$ (где E – ширина запрещенной зоны полупроводника). Существенный недостаток метода [6] – сложность расчетных соотношений, что связано с использованием теории поверхностного заряда, развитой в [7], и необходимостью предварительного построения зависимостей $R(y_s)$, $\Phi(y_s)$ [6].

Здесь предлагается метод определения спектра распределения плотности поверхностного заряда по ширине запрещенной зоны полупроводника, свободный от указанных недостатков.

Для получения расчетных соотношений воспользуемся выражением (2) работы [4], описывающим падение напряжения на идеальной МДП–структуре как функцию безразмерного поверхностного потенциала y . Прибавив к рассмотренному выражению падение напряжения ΔV на поверхностных состояниях N_{ss} , получим полное падение напряжения на реальной МДП–структуре. Продифференцировав это соотношение по y , с помощью выражения (1) работы [4] и известного соотношения $N_{ss}=C_0\Delta V/Sq$ (где C_0 – емкость диэлектрического слоя, S – площадь структуры, q – заряд электрона), запишем

$$\frac{Sq}{C_0} \frac{dN_{ss}}{dy} = \frac{dV}{dy} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon C_0} \frac{kT}{q} C(y) - \frac{kT}{q}, \quad (1)$$

где ϵ , ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость полупроводника и диэлектрика соответственно, T – температура, $C(y)$ – емкость МДП–структуры как функция поверхностного потенциала.

Подставив в (1) зависимость dV/dy , полученную из выражения (2) работы [4],

$$\frac{dV}{dy} = \left(\frac{dC_s}{dV} \right)^{-1} \left(1 - \frac{C_s}{C_0} \right)^2 \frac{dC(y)}{dy}, \quad (2)$$

где C_3 – экспериментально измеренная высокочастотная емкость МДП-структуры, получим выражение, описывающее изменение поверхностного заряда при изменении поверхностного потенциала. Далее, воспользовавшись связью между поверхностным потенциалом, квазиуровнем Ферми и изгибом зон энергии полупроводника, найдем

$$\frac{dN_{ss}}{dE} = \frac{C_0}{SkT} \left(\frac{C_3 C_1}{dC_3/dV} - \left(\frac{AC_3}{C_1} + \frac{kT}{q} \right) + \frac{C_3 C_1}{dC_3/dV} \left(1 - \frac{BC_3^2}{C_1^2} \right) \frac{1}{e^y - 1} \right). \quad (3)$$

здесь

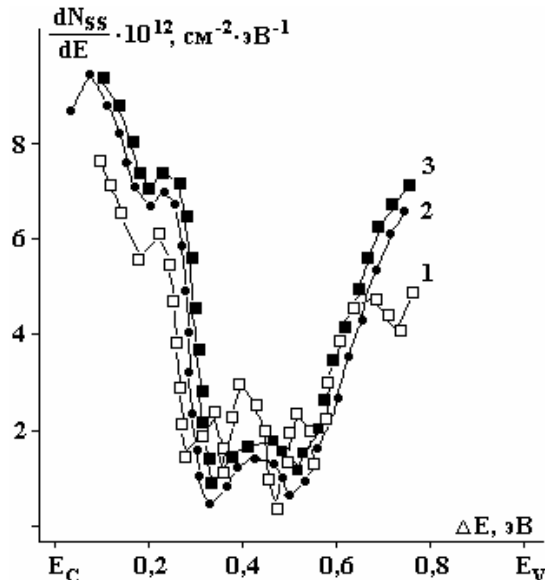
$$C_1 = 1 - \frac{C_3}{C_0}, \quad A = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon C_0} \frac{kT}{q}, \quad B = \frac{kT}{\varepsilon \varepsilon_0 N_M (qS)^2},$$

где N_M – концентрация примеси в полупроводнике, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

Из выражения (3) видно, что спектр плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника E можно определить, непосредственно используя экспериментальные значения C_3 ; dC_3/dV ; V ; T . Значение y , входящее в (3), находится из равенства $\left. \frac{C}{C_0} \right|_{теор} = \left. \frac{C}{C_0} \right|_{эсп}$.

Проверка полученных соотношений проводилась на тестовых МДП-структурах, изготовленных путем нанесения свинцово-боросиликатного (СБС) стекла на подложку кремния n -типа, полученного методом бестигельной зонной плавки, с кристаллографической ориентацией (111). Состав стекла: SiO_2 – 32,9 %, PbO – 49%, B_2O_3 – 15%, Al_2O_3 – 2,1%, Ta_2O_5 – 1%, содержание оксидов щелочных металлов (КО и NaO) составляет менее 0,01%. Электрофизические характеристики СБС стекла и способ его нанесения на кремниевую подложку аналогичны описанным в [8]. Температура формирования границы раздела Si-стекло составляла 700°C. Площадь управляющего электрода полученных структур составляла 0,01 см². Толщина слоя диэлектрика, определенная по емкости МДП-структур в режиме обогащения, равнялась $(2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ см.

На рисунке приведены спектры dN_{ss}/dE для исследуемых МДП-структур, полученные согласно методам [2] (кривая 1), [6] (кривая 3), и методу, предложенному в данной работе (кривая 2).



Распределение dN_{ss}/dE для МДП-структуры типа Al-СБС стекло- n -Si, построенное по предлагаемой методике (2), согласно методам [2] (1) и [6] (3)

Из сравнения полученных распределений dN_{ss}/dE по ширине запрещенной зоны кремния (см. рисунок) видно, что распределение 2, построенное при помощи выражения (3), совпадает с кривой 3 во всем энергетическом интервале и является более «гладким» по сравнению с

распределением 1. В распределении 2 отсутствует разброс значений dN_{ss}/dE , обусловленный погрешностью графического дифференцирования и воспринимаемый в виде отдельных пиков распределения dN_{ss}/dE . Следовательно, метод электрического дифференцирования с использованием выражения (3) для определения распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника менее трудоемок по сравнению с [6] и более точен и однозначен по сравнению с [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nicollian E.H., Brews J.R.* MOS physics and technology. Wiley. N.Y. 1982. P. 900.
2. *Terman L. M.* An investigation of surface state at silicon / silicon oxide interface employing metal – Oxide – Silicon diodes // Sol. St. Electron. 1962. V. 5. № 2. P. 285–299.
3. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. В 2-х т. М.: Мир.1984. Кн.1. 456 с.
4. *Власов С.И., Зайнабидинов С.З., Каримов И.Н.* Определение плотности поверхностного заряда на границе раздела полупроводник–диэлектрик // ДАН УзССР. 1985. № 4. С. 28–30.
5. *Власов С.И.* Эффекты влияния приповерхностных глубоких центров на параметры переходных слоев полупроводник-диэлектрик.: Автореф. дис. док. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ, 1991.
6. *Gorban A.P., Litovchenko V.G.* Investigation of the fast surface state spectrum of MIS structures by a differential $C - V$ method // Phys. St. Sol.(a). 1972. V.10. № 1. P. 289–296.
7. *Garrett C.G.B., Brattain W.H.* Physical theory of semiconductor surfaces // Phys.Rev. 1955. V.99. № 2. P. 375–387.
8. *Парчинский П.Б., Власов С.И., Насиров А.А.* Исследование медленно релаксирующего заряда в пассивирующих покрытиях на основе свинцово-боросиликатных стекол методом изотермической релаксации емкости // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. № 18. С. 65–70.

Поступила 14.02.08

Summary

The method of determination of surface state density at semiconductor-glass interface of MIS-structure is offered. It is shown, that the method of differentiation of C-V-dependence is more exact and unequivocal, and also less labour-intensive in comparison with known methods.

ПАМЯТИ БОРИСА НИКИФОРОВИЧА ЗОЛОТЫХ



17 апреля 2008 года после продолжительной болезни на 88-м году жизни скончался один из основоположников нового направления в технологии машиностроения – электроэрозионной обработки материалов – доктор технических наук, профессор, член редколлегии журнала “Электронная обработка материалов” Борис Никифорович Золотых.

Б.Н. Золотых – один из ближайших соратников Бориса Романовича и Наталии Иосифовны Лазаренко, основоположников электроэрозионного метода. Окончив физический факультет МГУ, Борис Никифорович (учился в одной группе с акад. А.Д. Сахаровым) начал заниматься проблемой электроэрозионной обработки и посвятил этому перспективному направлению науки всю свою жизнь. Его заслугой является создание теоретических основ процесса электроэрозионного разрушения материалов, в том числе разработка моделей, описывающих энергетические процессы в столбе разряда, тепловые процессы в поверхностных слоях электродов, гид-

ромеханические процессы в межэлектродном промежутке. Им обоснованы физические модели, описывающие эвакуацию материала, претерпевшего фазовые превращения с поверхности электрода в объем рабочей среды, и удаление твердых продуктов разрушения из межэлектродного промежутка. Работы ученого отличаются высоким профессиональным уровнем и органической взаимосвязью экспериментальных и теоретических исследований, направленностью на достижение конкретного конечного результата, представляющего практический интерес.

Б.Н. Золотых постоянно подчеркивал необходимость всемерного расширения и углубления теоретических знаний о процессе электрической эрозии, дальнейшей разработки технологических основ этого метода обработки, без которого в настоящее время трудно представить эффективное функционирование современного наукоемкого производства.

Многие годы ученый осуществлял плодотворную педагогическую деятельность, читая лекции и работая с дипломниками и аспирантами на кафедре технологии электронного машиностроения Московского государственного университета электроники и математики, созданной в 1963 году.

С развитием новых отраслей техники появилась необходимость создания качественно новых механизмов, приборов и технических систем. В то же время был достигнут предел возможностей технологии общего машиностроения. Требовалось решение задач дальнейшего совершенствования технологии отраслевого направления, изыскание и изучение новых методов производства. Для решения этой проблемы в рамках специальности “Электронное машиностроение” на кафедре была организована новая специализация “Электрофизические и электрохимические методы размерной обработки”, в основе которой лежали методы формообразования, использующие высококонцентрированные потоки энергии — лазерный и электронный луч, импульсный электрический разряд и другие.

Новый заведующий кафедрой, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, профессор д.т.н. Борис Никифорович Золотых за творческий вклад в ракетно-космическую технику решением Бюро Президиума Федерации космонавтики награжден медалями им. М.В. Келдыша, Ю.А. Гагарина, В.П. Глушко. На кафедре были созданы учебно-исследовательские лаборатории – электроэрозионная, электрохимическая, электронно-лучевая, магнито-импульсная, ультразвуковая, лазерная. Более 10 лет проводились НИР совместно с НПО “Энергия”, в результате которых была разработана и внедрена на предприятии прогрессивная технология изготовления деталей катодов термоэлектронных преобразователей из монокристаллов вольфрама.

В течение почти 30 лет Борис Никифорович являлся членом редколлегии журнала «Электронная обработка материалов», постоянно принимал активное участие в работе международных форумов по электрическим методам обработки. Светлая память о профессоре Б.Н. Золотых навсегда сохранится в памяти тех, кто с ним работал и сотрудничал.

Коллеги