

В.И. Юрченко *, Е.В. Юрченко *, В.М. Фомичев *, С.А. Баранов **, А.И. Дикусар **,

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОНИТЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОМ Al-Sn

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

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

При применении электроэрозионной обработки материалов возможны различные варианты ее осуществления: собственно электроэрозионная (электроискровая) обработка, при которой деталь является анодом, а электрод-инструмент (ЭИ) – катодом, и так называемое электроискровое легирование (ЭИЛ), когда ЭИ служит анодом, а на образец (деталь) вследствие полярного переноса наносятся слои из материала ЭИ. В первом случае электроэрозионные процессы происходят в диэлектрической среде (керосине, воде), а во втором – на воздухе или в среде инертного газа [1, 2].

Физической основой процессов, происходящих при этих видах обработки, являются локальное плавление металла и перенос его в диэлектрическую среду (в условиях электроэрозионной обработки) либо на поверхность стали в условиях ЭИЛ [1, 2]. В настоящей работе демонстрируется, что в определенных условиях продуктами электроэрозионной обработки в воздушной среде могут быть нанонити из материала ЭИ.

Методика эксперимента

Источником питания для электроэрозионной обработки служила установка ALIER-31 (фирма SCINTI, Молдова). Электроискровые источники питания типа ALIER названной фирмы с успехом используются для различных видов электроискрового нанесения покрытий [3–5]. Особенностью этой установки является то, что частота генерируемых импульсов непосредственно не связана с частотой вибрации ЭИ, а задается независимо. При этом она зависит от энергии в импульсе. В табл. 1 приведены параметры технологических импульсов генератора установки ALIER-31.

Таблица 1. Параметры технологических импульсов генератора установки ALIER-31

№ п/п	Режим	Длительность импульса, мкс ($\pm 10\%$)	Амплитуда тока импульса, А ($\pm 20\%$)	Энергия импульса, Дж
1	1	16	125	0,036
2	2	31	125	0,07
3	3	62	175	0,2
4	4	125	175	0,39
5	5	250	175	0,79
6	6	500	175	1,58
7	7	1000	175	3,15

В настоящем исследовании использовались все семь режимов установки ALIER-31 (табл. 1) при постоянном времени обработки 1 мин, но частота задаваемых импульсов соответствовала приведенной на рис. 1. Это достигалось с помощью специального регулятора частоты («коэффициента энергии»). При этом следует учитывать, что, поскольку применяли установку с ручным ЭИ, реальное количество импульсов в промежутке зависит от руки оператора и условий в нем. Практически количество импульсов в промежутке можно принять равным 0,6–0,9 от значений, соответствующих приведенным на рис. 1.

ЭИ служили стержни диаметром ~8 мм из специально изготовленного сплава Al – Sn, легированного медью и титаном (~1% (вес.) Cu и 0,1% (вес.) Ti).

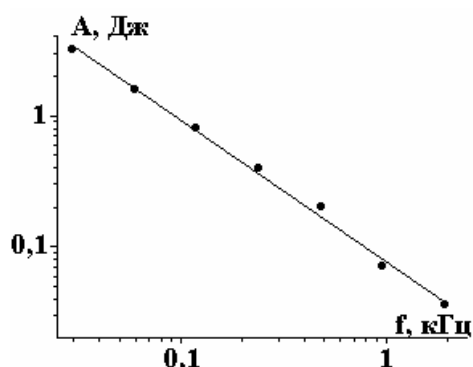


Рис. 1. Частоты и величины энергий в импульсе при различных режимах электроэрозивной обработки

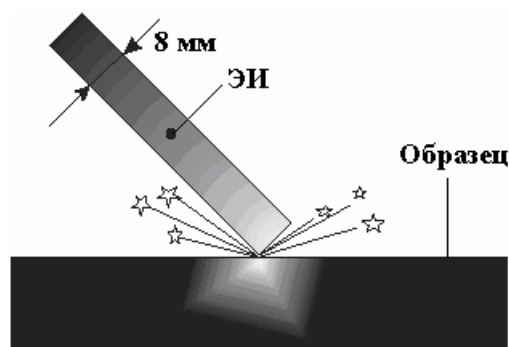


Рис. 2. Схема обработки

Сплав необходимого химического состава расплавлялся в графитовом тигле в индукторе высокочастотной установки В4И10У, а затем разливался в специально изготовленный кокиль размером $\varnothing 8 \times 50$ мм. Технология изготовления содержала следующие операции: а) приготовление шихты; б) плавка в индукционной печи; в) разливка сплава в кокиль; г) отрезка прибылей, очистка, обточка.

Для получения сплава заданного состава брались чистый алюминий и олово. Легирующие компоненты вводились в виде лигатур (50% Al + 50%Cu) и (90% Al + 10% Ti). Расчет шихты проводился на среднее содержание элементов (% вес.): Sn – 20; Cu – 1; Ti – 01; Al – ост.

В качестве образца использован алюминиевый сплав Д1 (ГОСТ4784). Осуществлялась ручная обработка. При этом ЭИ по отношению к образцу располагался так, как это показано на рис. 2.

ЭИ и образец взвешивались до и после обработки каждого опыта. Их поверхность (до и после обработки) исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп TESCAN с приставкой для элементного анализа поверхности INCA Energy EDX (Oxford, Великобритания)).

Результаты и их обсуждение

Состав и структура использованного ЭИ. На рис. 3 приведена диаграмма состояния двойной системы Al-Sn [6, с.418]. Видно, что при комнатной температуре (до температуры плавления олова - 228°C) материал, используемый в качестве ЭИ (AlSn20), должен представлять собой алюминиевую матрицу с диспергированным в ней металлическим оловом. Это подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии и EDX-элементного анализа (рис. 4), а также сканирования по поверхности образца с одновременным определением алюминия и олова (рис. 5). Видно, что ЭИ действительно представляет собой алюминиевую матрицу с диспергированными в ней частицами олова размером 3–5 мкм (рис. 5).

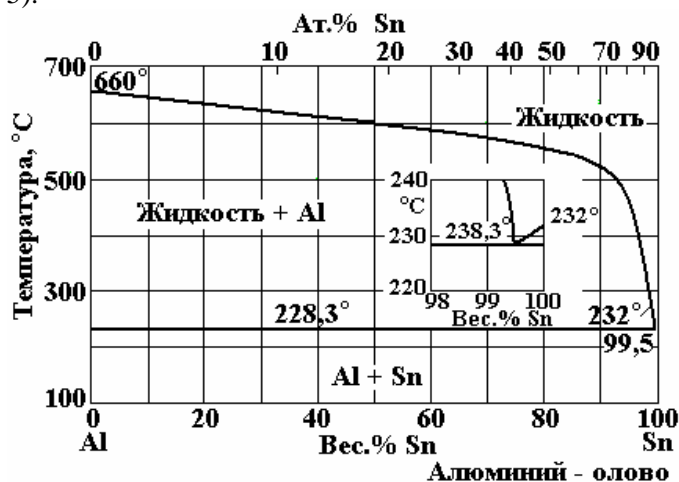


Рис. 3. Диаграмма состояния системы алюминий – олово [6]

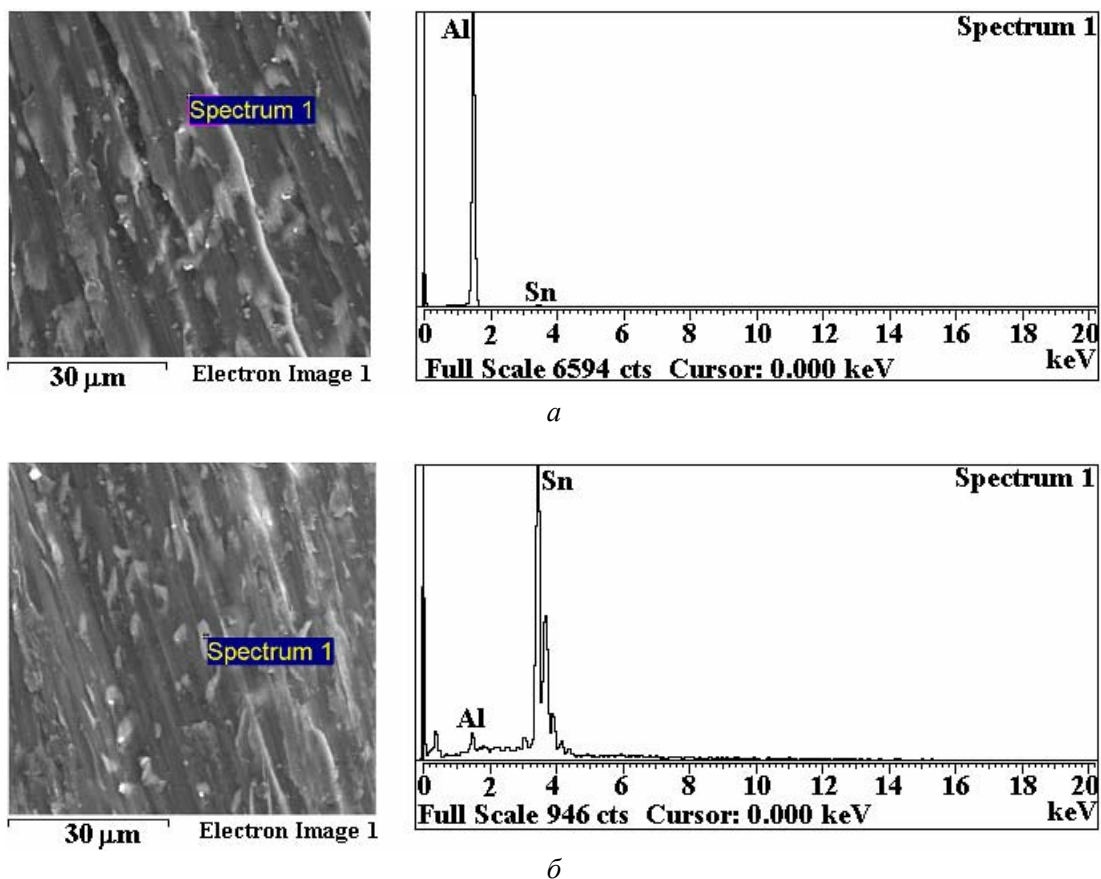


Рис. 4. Микрофотографии поверхности ЭИ и EDX-спектры матрицы (а) и диспергированного олова (б). Крестиками на микрофотографиях показаны места локального EDX-анализа

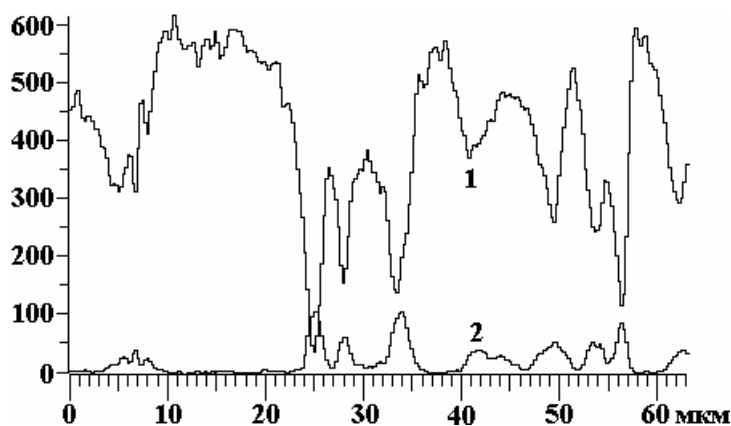


Рис. 5. Распределение алюминия (1) и олова (2) по поверхности ЭИ. Уровни EDX-спектра приведены в относительных единицах

Эффекты переноса массы. На рис. 6 показаны изменения в весе в процессе экспериментов как для образца, так и для ЭИ. Видно, что при относительно малых энергиях импульса (и соответственно высоких частотах, см. рис. 1) имеет место потеря в весе образца, увеличивающаяся с увеличением энергии импульса. Это область I на рис. 6. В указанной области наблюдается также потеря в весе ЭИ, но относительно малая. Очевидно, что область I – область, характерная для электроэрозионной обработки в воздушной среде, для которой характерны удаление вещества с поверхности детали (увеличивающееся с ростом энергии в импульсе) и малый износ ЭИ.

При увеличении энергии в импульсе картина существенно менялась. И при достаточно высоких энергиях наблюдался полярный перенос на поверхность образца, сопровождающийся приращением его в весе. Коэффициент переноса (отношение массы привеса к массе вещества, удаленного с

ЭИ) был равным $\sim 0,3$. Эта область (II на рис. 6) представляет собой классический вариант ЭИЛ применительно к использованному материалу ЭИ.

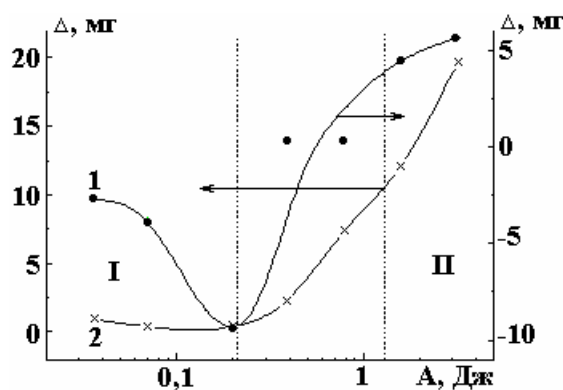


Рис. 6. Влияние энергии импульса на изменение массы образца (1) и электрода-инструмента (2)

В промежуточной области наблюдался значительный износ ЭИ при относительно низком переносе материала на поверхность образца (рис. 6).

Морфология и состав поверхности. На рис. 7 показаны поверхности образца и ЭИ после обработки при режимах, соответствующих области I на рис. 6, а также для промежуточной области. Из результатов элементного анализа (табл. 2) видно, что они представляют смесь оксидов и нитридов алюминия (образец), а также оксидов алюминия, олова и меди (ЭИ). Приведенные фотографии поверхности и результаты анализа типичны для обработки в режимах 1–5. При этом состав поверхностей мог незначительно изменяться. В частности, на поверхностях образцов в режимах 2–5 присутствовало олово (в незначительных количествах), а иногда – и медь. В состав ЭИ и образца входил углерод. Это может быть обусловлено тем, что плавку ЭИ проводили в графитовом тигле. Морфология поверхностей, полученных в указанных условиях, является характерной для оплавленных поверхностей.

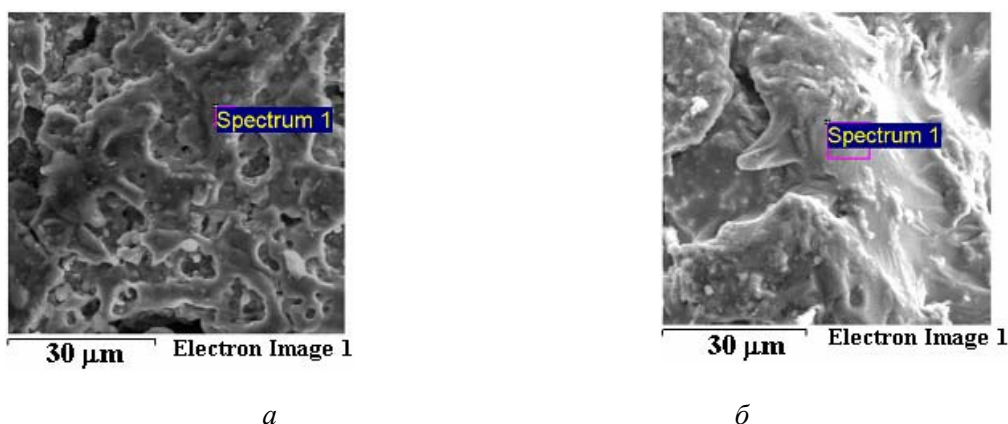


Рис. 7. Морфология поверхности образца (а) и электрода-инструмента (б) после обработки в режимах 1 (а) и 4 (б)

Приведенные результаты подтверждают результаты измерений потерей в весе, из которых следует, что область I – это область электроэрозионной обработки в воздушной среде. Похожая картина наблюдается для образцов, обработанных при режимах 4, 5 (см. табл. 1, область промежуточных режимов, представленных на рис. 6).

Таблица 2. Состав (вес. %) поверхности образца после обработки в режиме 1 (табл. 1) и электрода-инструмента в режиме 4

Элемент	C	N	O	Al	Cu	Sn
Образец	4,1	13,1	29,4	53,3	-	-
ЭИ	10,4	-	3,3	82,7	1,8	1,3

Что же касается области II на рис. 6, то наряду с составом и морфологией поверхности, характерных для области I и промежуточной области, на поверхностях образцов и ЭИ, обрабатываемых

при этих режимах, зафиксированы специфические структуры в виде нитей, диаметр которых меньше 1 мкм (рис. 8). На рис. 9 нанонити представлены при большем увеличении. Видно, что их диаметр лежит в пределах ~200–600 нм.

В табл. 3 представлен состав поверхности образцов после обработки в этих условиях. Видно, что по сравнению с другими режимами резко возрастает концентрация олова на поверхности образца (рис. 10). Анализ состава нитей показывает, что в основном это олово (табл. 4, рис. 8,а). В табл. 4 представлены результаты элементного анализа крупного фрагмента нити на ЭИ, из которого следует, что концентрация олова в нити более 60% (вес.) (см. также EDX-спектр на рис. 8,а).

Таблица 3. Состав поверхностей образцов после обработки в режимах 6 и 7 (средние значения)

Элемент	Al	Sn	O	N	C
вес. %	50,0 ± 4,8	34,8 ± 2,6	7,7 ± 1,5	2,2 ± 0,6	5,3 ± 2,6

Таблица 4. Элементный состав нити на ЭИ после обработки в режиме 6 (см. рис. 8,а)

Элемент	Al	Sn	O	N	C
вес. %	19,1	61,5	11,5	4,9	3,0

Однако ответить на вопрос, являются ли они исключительно состоящими из олова (его оксидов) или содержат также алюминий и его оксиды (но в меньшем, чем олово количестве), нельзя, поскольку используемый метод анализа фиксирует соотношение компонентов в объемах, превышающих объем только нитей, а частично включает объемы поверхностных слоев, на которых эти нити находятся.

Физические основы получения нанонитей. Причиной образования нанонитей является, видимо, специфика диаграммы состояния Al-Sn при температурах, превышающих температуру плавления олова (228°C), но меньших температуры плавления сплава Al-Sn (~ 655°C для сплава AlSn20) (рис. 3). В этом случае система представляет собой расплавленные частички диспергированного олова, находящегося в твердой матрице алюминия (рис. 3–5). Перенос этих частиц в межэлектродный промежуток осуществляется вследствие пондермоторных сил, которые деформируют поверхность расплавленной капли в том случае, если для расплавленных частиц сила поверхностного натяжения системы расплав-воздух достаточно мала. Известно [7], что именно для системы расплав олова – воздух наблюдаются минимальные значения сил поверхностного натяжения. Очевидно, что вследствие малости сил поверхностного натяжения расплавленных частиц олова (или олова, частично обогащенного алюминием) пондермоторные силы, возникающие вследствие наличия поля в промежутке, настолько их превышают, что в результате образуются нити диаметром ~ 1мкм и менее (рис. 8, 9).

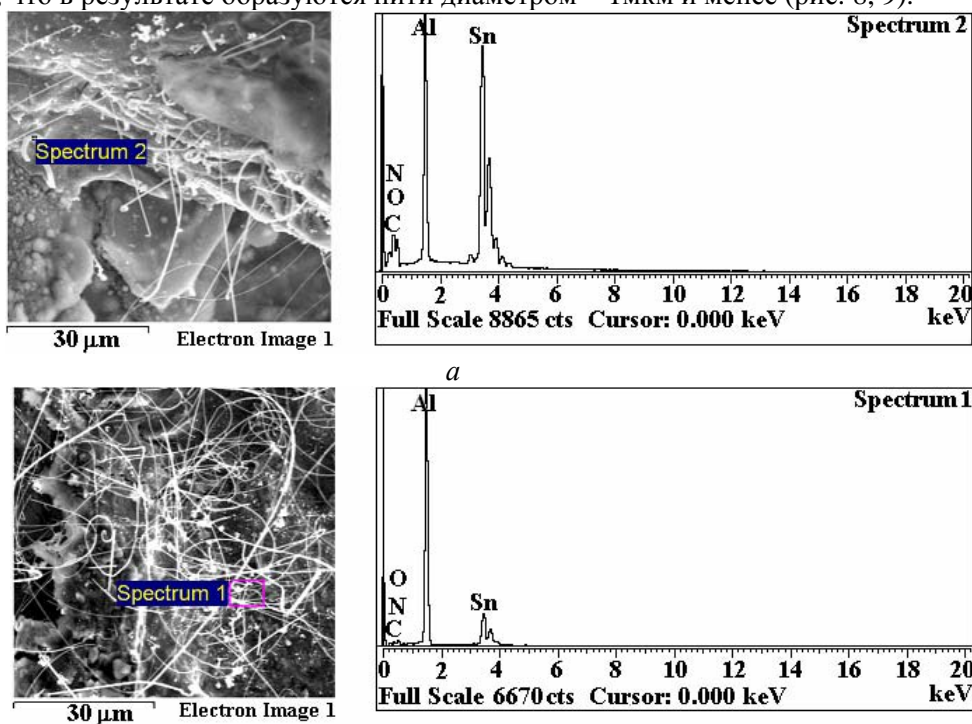


Рис.8. Морфология поверхности и EDX-спектры ЭИ (а) и образца (б) после обработки в режимах 6 (а) и 7 (б)

Эффекты подобного рода должны наблюдаться не только для системы Al-Sn, но и для любых других систем, которые при определенных температурах будут представлять собой систему расплавленных частиц, находящихся в твердой матрице, например для системы Al-Pb [6].

Из возможных практических приложений, следующих из результатов описываемых экспериментов, необходимо указать на возможность повышения концентрации легкоплавкого компонента в поверхностном слое в условиях ЭИЛ с использованием ЭИ подобного типа (рис. 10).

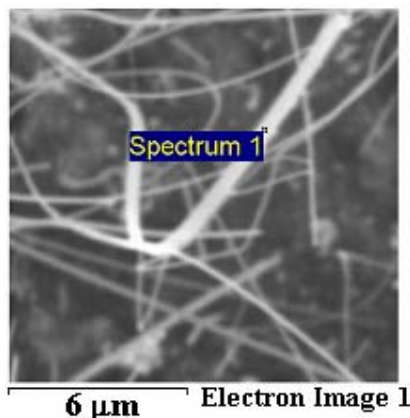


Рис. 9. Поверхность образца после обработки в режиме 7 (фрагмент рис. 8,б)

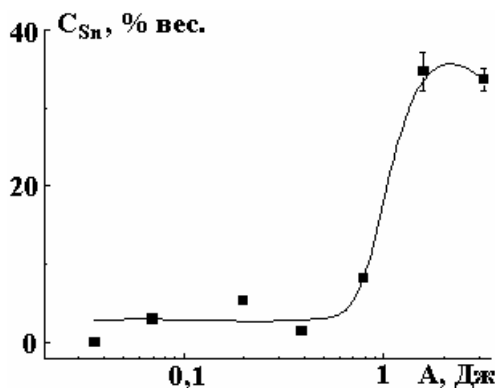


Рис. 10. Влияние энергии импульса на концентрацию олова в поверхностях образцов

Заключение

Показано, что в условиях электроискрового легирования (ЭИЛ) материалами, представляющими механическую смесь легкоплавкого компонента, диспергированного в высокоплавком (например, система Al-Sn), возможно образование в межэлектродном промежутке нанонитей из материала, обогащенного легкоплавким компонентом. Образующиеся нанонити переносятся с поверхности ЭИ на поверхность образца, что резко увеличивает концентрацию легкоплавкого компонента в поверхностном слое при ЭИЛ. Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли пондермоторных сил в переносе расплавленных частиц в условиях ЭИЛ.

Авторы выражают благодарность А.М.Парамонову за полезные обсуждения и Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за исследование морфологии поверхности и элементного анализа.

Работа частично финансировалась в рамках проекта АНМ „Procese electrofizico-chimice de suprafața la scara micronanometrică”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электроискровая обработка металлов. М.: Госэнергоиздат, 1950. 120 с.
2. Гитлевич А.М., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
3. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Питюлин А.Н., Боровинская И.П. Особенности влияния добавок ультрадисперсного алмаза на процесс горения и структурообразования СВС-систем Ti-B, Ti-Cr-C-Ni, Ti-Ta-C-сталь // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 3. С. 74–79.

4. Левашов Е.А., Кудряшов Е.А., Потапов Н.Г. Новые СВС-материалы для электроискрового легирования с использованием ультрадисперсных порошков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 6. С. 67–72.
5. Barbas V., Mindru D., Grichuk D., Dikusar A.I. Electrodischarge Treatment of Surfaces Using Electrode Materials Fabricated by SMS // International Workshop “Technology Transfer in Electronic Engineering Multifunctional Materials and Fine Mechanics”. Chisinau / September 17, 2005. P. 84–85.
6. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. 1959.
7. Ниженко В.И., Флока А.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. М., 1981.

Поступила 19.03.09

Summary

It has been showed the principal possibility of nanowires manufacturing using electrodischarge treatment by means of materials composed of mechanical mixture of low-melting component dispersed into high-melting template (e.g. Al-Sn alloys). The basic component of nanowires it is low-melting component, thereof in superficial layer at electrodischarge treatment sharply increased Sn concentration. Experimental results demonstrate that an important influence on transfer of molten particles at electrodischarge treatment have ponderomotive forces.

Е.К. Севидова*, Л.А. Забашта**, В.Н. Ридозуб**, В.А. Мухина**

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПИТТИНГОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

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

**Акционерное общество научно-технологический институт транскрипции,
трансляции и репликации, ул. Коломенская, 3, г. Харьков, 61166, Украина

Введение

Среди металлических материалов, используемых в медицинской практике при изготовлении имплантатов (в том числе эндопротезов и изделий остеосинтеза), доля аустенитных нержавеющей сталей остается достаточно высокой. Как конструкционный биоматериал сталь 12Х18Н10Т уступает титановым сплавам только в коррозионной стойкости, что ограничивает и сужает номенклатуру стальных имплантатов, пригодных для длительной эксплуатации в организме.

Коррозия аустенитных хромоникелевых нержавеющей сталей типа 12Х18Н10Т в нейтральных растворах, содержащих хлорид-ионы, каким является физиологический раствор, носит локальный, питтинговый характер [1, 2]. В связи с этим одним из определяющих критериев коррозионной стойкости нержавеющей сталей, используемых в имплантологии, можно считать питтингостойкость.

Проблему повышения питтингостойкости нержавеющей аустенитных сталей, используемых в том числе для биомедицинских целей, в основном решают двумя путями. В первом случае совершенствуют их составы за счет введения легирующих компонентов, повышения содержания азота до 0,5–0,7% и создания супераустенитных структур, устойчивых к локальной коррозии [3].

Второе направление разработок связано с применением различных методов поверхностной обработки нержавеющей сталей [4, 5], позволяющих модифицировать поверхностный слой или сформировать защитное покрытие.

Цель настоящей работы – исследование влияния различных ионно-плазменных методов воздействия, в том числе за счет нанесения покрытий и ионного азотирования, на коррозионную стойкость аустенитных нержавеющей сталей в физиологическом растворе – 0,9% растворе хлорида натрия.

Методика исследования

Исследуемым материалом служила нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, образцы которой вырезали из технологического листа толщиной 1 мм. Предварительную обработку поверхности проводили по аналогии с подготовкой изделий остеосинтеза – полировали механически до $R_a = 0,1–0,16$.

Ионно-плазменную обработку образцов по четырем технологическим схемам (табл. 1) проводили на установке «Булат-б».

Для электрохимических исследований, в т.ч. измерения потенциалов коррозии $E_{корр}$ и снятия анодных поляризационных кривых (АПК), использовали импульсный потенциостат ПИ-50-1. Показатели снимали при первичном погружении в течение часа и после 40-дневной выдержки. Значения потенциалов приведены относительно потенциала хлоридсеребряного электрода.

В качестве оценочного критерия питтингостойкости принимали значение $\Delta E_{no} - E_{no} - E_{корр}$ / $\Delta E_{no} - E_{no} - E_{корр}$, где E_{no} – потенциал питтингования, определяемый с помощью анодных поляризационных кривых (измеренный в точках перегиба АПК).

При коррозионных испытаниях применяли метод полного погружения с периодическим последующим визуальным осмотром поверхности. Температура раствора – комнатная. Время выдержки – 45 суток.

Таблица 1. Режимы обработки стали 12Х18Н10Т

№ варианта технологической обработки	Вид обработки	Режим обработки					Внешний вид
		P_{N_2} , Па	P_{O_2} , Па	U , В	I_d , А	τ , мин	
1	Исходный	-	-	-	-	-	Серебристо-белый
2	Азотирование	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-	400	-	10	С желтоватым отливом
3	Азотирование + покрытие нитрида титана	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-	400	-	10	Золотисто-желтый
		$1,25 \cdot 10^{-1}$	-	200	90	10	
4	Покрытия титана + оксида титана	$2 \cdot 10^{-3}$	-	190	90	5	Сине-фиолетовый
		$1,5 \cdot 10^{-2}$	-		90	10	
5	Покрытия титана + нитрида титана	$2 \cdot 10^{-3}$	-	190	90	5	Золотисто-желтый
		$1,25 \cdot 10^{-1}$	-	200	90	10	

Обсуждение результатов

В течение первичной экспозиции образцов (одного часа погружения) наблюдались аperiodические колебания и всплески потенциалов коррозии, которые обычно связывают с нарушением стойкости пассивной пленки хлорид-ионами [6]. Их можно также трактовать как инициирование очагов питтинговой коррозии на начальных стадиях, проходящих соответственно фазы зарождения и заживания [7].

В большей степени при первичном погружении осцилляция потенциалов проявлялась на образцах с покрытиями, в которых на кинетику зарождения и репассивацию питтингов, происходящих в порах или других дефектах внешних слоев, влияли размерно-количественные характеристики этих дефектов и природа контактируемых материалов. Этот процесс принято рассматривать как случайно распределенный во времени и на поверхности, описываемый вероятностным законом распределения [7, 8]. Поэтому зафиксированные при эксперименте значения $E_{корр}$ можно считать лишь условно стационарными, статистически усредненная величина которых может быть использована для сравнительной качественной оценки коррозионной стойкости поверхности.

В частности, из результатов наших исследований (см. табл. 2) следует, что по значениям $E_{корр}$, измеренным после часовой выдержки в физиологическом растворе, определить преимущество обработанных поверхностей практически невозможно. Этот показатель становится информативным только после длительной (45-суточной) выдержки, когда стабилизируются физико-химические процессы на поверхности, в том числе связанные со смачиванием, адсорбцией и т.д. Наиболее положительные значения потенциалов коррозии были зафиксированы для образцов, обработанных по технологическим схемам №2 и №3, то есть подвергавшихся ионному азотированию. Существенно, что только для этих вариантов обработки с увеличением времени экспозиции наблюдалось относительное «облагораживание» $E_{корр}$, то есть сдвиг их значений в область положительных значений.

Таблица 2. Коррозионно-электрохимические характеристики стали 12Х18Н10Т в физиологическом растворе

Вид обработки поверхности	Первичные (через 1 час)		После выдержки (через 45 суток)		Время появления очагов коррозии, сутки
	$E_{корр}$, В	$\Delta E_{но}$, В	$E_{корр}$, В	$\Delta E_{но}$, В	
1. Исходный	0,12	0,13	0,01	0,04	11
2. Азотирование	0,12	0,21	0,2	0,43	-
3. Азотирование + покрытие TiN	0,11	0,25	0,21	0,65	-
4. Покрытия Ti + TiO _x	0,14	0,18	0,06	0,38	20
5. Покрытия Ti + TiN	0,10	0,21	0,03	0,34	15

Показатель питтингостойкости оказался более чувствителен к различным видам обработки. Относительно исходного состояния улучшение (увеличение) ΔE_{no} на 50–120 мВ наблюдалось для всех образцов уже на этапе первоначальных исследований. Небольшое преимущество при этом можно все-таки отметить у образцов вариантов 2 и 5, которое существенно увеличилось после 1,5-месячной выдержки образцов в коррозионной среде. Наилучшие результаты ($\Delta E_{no} = 650$ мВ) отмечены для образцов, обработанных по варианту №3, то есть подвергнутых ионному азотированию с последующим нанесением покрытия TiN. За это же время ΔE_{no} исходной поверхности практически упал до нуля.

С показателями электрохимических исследований коррелируют результаты коррозионных испытаний. Видимые очаговые коррозионные повреждения поверхности появились на исходной поверхности уже на 11-й день. Нанесение двухслойных покрытий Ti+TiO₂ и Ti+TiN замедляет коррозионные процессы, но, как и в электрохимических исследованиях, эти технологические решения уступают по эффективности вариантам 2 и 3. За время наблюдения на азотированных образцах (в т.ч. и без внешнего покрытия TiN) очаговые коррозионные повреждения со следами ржавчины не были обнаружены.

Очевидно, что определяющая роль в ингибировании питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в данном случае принадлежит слою, сформированному в процессе ионного азотирования. При идентичности физико-химических характеристик внешнего слоя TiN (варианты 3 и 5) он защищает подложку более эффективно, чем титановый подслоя. Благоприятное влияние ионного азотирования на питтингостойкость исследователи объясняют созданием на поверхности относительно тонкого, но бездефектного слоя химически гомогенной аморфной коррозионностойкой субстанции [9, 10].

Двухслойные ионно-плазменные покрытия из титана и соответственно нитридов и оксидов титана (варианты 4 и 5) не обеспечивают полной защиты подложки из-за наличия в них сквозных пор и дефектов. Более того, наличие разности потенциалов между материалами основы и покрытия может привести к анодно-анионной активации поверхностной пленки и ускорить появление локальных очагов коррозии. В частности, из результатов наших исследований следует, что пленка оксидов титана при сопоставимых толщинах более эффективно защищает основу от агрессивных хлоридов по сравнению с нитридами. С одной стороны, это может быть объяснено меньшей напряженностью и дефектностью оксидов, а с другой – меньшей их эффективностью, как катодов в гальванопарах. Однако при выборе рациональных покрытий применительно к медицинским имплантатам следует также учитывать, что нитриды титана превосходят оксиды по износостойкости. Поэтому при наличии трущихся поверхностей преимущества TiO_x могут нивелироваться из-за ускоренного износа.

Выводы

1. Все виды ионно-плазменной обработки, в т.ч. азотирование и нанесение различных двухслойных покрытий, повышают устойчивость нержавеющей стали к питтинговой коррозии в физиологическом растворе.

2. Наиболее эффективную защиту от питтинговой коррозии оказывает ионное азотирование поверхности, связанное с образованием гомогенного аморфного коррозионностойкого слоя. Ингибирующее действие усиливается при нанесении на азотированную поверхность ионно-плазменного покрытия нитрида титана, который отличается также высокой механической износостойкостью и сможет защищать поверхность медицинских имплантатов от коррозии в условиях трения.

3. В качестве внешнего слоя в двухслойном покрытии защитная способность оксидов титана проявляется в большей мере, чем у нитридов. Это может быть связано как с меньшей дефектностью оксидных соединений, так и с их относительной инертностью в качестве катодов гальванопар подложка-покрытие.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burstein G.T., Liu C.* Nucleation of corrosion pits in Ringers solution containing bovine serum // *Corros. Sci.* 2007. 49. № 11. P. 4296–4306.
2. *Замалетдинов И.И.* О питтингообразовании на пассивных металлах // *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 5. С. 515–521.
3. *Чигиринская Л.А., Чернова Г.П., Томашов Н.Д.* Коррозионное поведение хромоникель-молибденовой стали с азотом // *Защита металлов.* 1984. Т. 20. № 3. С. 404–407.
4. Формирование коррозионностойких слоев на нержавеющей стали при ионной имплантации / *Чигиринская Л.А., Гусева М.И., Владимиров Б.Г. и др.* // *Защита металлов.* 1987. Т. 23. № 4. С. 588–593.

5. Повышение коррозионной стойкости стали 12Х18Н10Т путем обработки интенсивным пучком низкоускоренных электронов /Гончаренко И.М., Итин В.И., Исиченко С.В. и др. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 932–937.
6. *Конюхов А.Д., Котиков В.Е.* Использование осцилляций потенциала для оценки устойчивости пассивного состояния стали // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 2. С. 212–216.
7. *Котенев В.А.* Лазерная диагностика микролокализованных случайных коррозионных процессов // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 3. С. 229–236.
8. *Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Ведь М.В., Желавский С.Г.* Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 4. С. 378–383.
9. *Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Шкурпело А.И., Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л.* Коррозионно-электрохимическое поведение стали 40Х после различных вариантов азотирования // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 53–56.
10. *Охота Г.Г., Калахан О.С., Похмурська Г.В.* Вплив іонної імплантації азоту і бору та покритву TiN на кородування титанового сплаву ВТ-6 // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2008. № 3. С. 89–94.

Поступила 19.02.09

Summary

Corrosion-electrochemical study in 0,9% NaCl physiological solution of the steel 12X18H10T subjected to ion-plasma treatment on different flowsheet processes was made. It is set that most effectively pitting-resistance of substrate rises when use of combine technology – ionic nitriding and arc deposition (КИБ) of titanium nitride Advantage of processed steel is increased in relation to initial depending of stay measure in a corrosion environment.

Ю.В. Титова, А.И. Максимов

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

Введение

Разряд атмосферного давления в виде быстро перемещающихся плазменных образований в заполненных раствором электролита диэлектрических трубках является одной из разновидностей «подводных» разрядов, в котором осуществляется непосредственный контакт плазмы с раствором. Последнее обстоятельство определяет эффективность химической активации раствора таким объёмным разрядом в системе и перспективность его практического использования. Возникновение плазменных сгустков и некоторые свойства такого типа разряда были описаны в работах [1, 2].

Цель работы – исследование влияния обработки объёмным разрядом на электропроводность и кислотность растворов, а также изучение динамических вольт-амперных характеристик этого разряда в зависимости от состава электролита.

Методика эксперимента.

Для исследований применялась ячейка, конструкция которой дана на рис. 1.

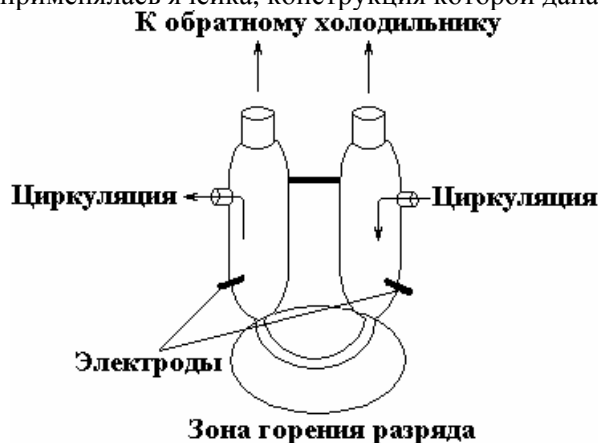


Рис. 1. Схема ячейки для инициирования объемного разряда

Установка для инициирования объемного разряда представляла собой два цилиндрических стеклянных сосуда с впаянными электродами, соединенными либо стеклянной трубкой, либо шлангом из силиконового каучука. Пробой и образование плазменных сгустков происходят в трубке, заполненной раствором электролита. Оба сосуда были снабжены обратными холодильниками, чтобы избежать потери раствора, поскольку при достаточно длительной обработке последний сильно нагревается. Ячейка включена в циркуляционную систему с перистальтическим насосом. Место первичного возникновения плазменного образования случайно. Внешний вид стеклянного реактора и цилиндрического плазменного образования приведен на рис. 2. Однако при наличии потока раствора плазменный сгусток всегда смещается по потоку, и постепенно место возникновения сгустка стабилизируется вблизи нижнего участка трубки. Зажигание разряда осуществлялось без балластного сопротивления от трансформатора (на промышленной частоте 50 Гц), обеспечивающего напряжение не менее 1 кВ при токе до 1А. Электрическая схема установки приведена в работе [2].

В качестве объектов исследования были использованы растворы серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия различных концентраций (0,01–0,25 моль/л). Объем раствора составлял 300 мл. Время обработки 20–40 минут. Токи разряда составляли 250–650 мА в зависимости от исходной проводимости растворов.



Рис. 2. Внешний вид реактора и разряда

Электропроводность растворов измеряли кондуктометром «inoLab», pH растворов контролировали при помощи pH-метра «Аквилон». И то и другое осуществляли с периодическим отбором проб.

Изменение электропроводности и кислотности растворов электролитов под действием объемного разряда изучали в сравнении с другими типами разрядов с электролитными электродами – тлеющим и диафрагменным. Времена обработки и объемы растворов во всех случаях были одинаковыми. Токи тлеющего и диафрагменного разрядов составляли соответственно 40 и 200 мА.

Внутренний диаметр трубок равнялся 6, 8 и 10 мм. Основные результаты получены при использовании трубки с диаметром 8 мм. Ток в цепи и падение напряжения на ячейке контролировались с помощью схемы с АЦП Minilab 1008 и ПК.

Результаты и их обсуждение

Влияние обработки в объемном разряде на электропроводность и кислотность растворов электролитов.

В данной работе изучалось изменение электропроводности и кислотности растворов серной кислоты (концентрации 0,025; 0,05 и 0,1 моль/л), гидроксида натрия (концентрации 0,05 и 0,1 моль/л) и сульфата натрия (концентрации 0,05; 0,1 и 0,2 моль/л). Обработка растворов кислоты и щелочи в плазменно-растворной системе объемного разряда оказывает весьма незначительное влияние на электропроводность, в начальный момент времени она несколько уменьшается, затем остается практически неизменной. В случае же Na_2SO_4 электропроводность растворов увеличивается со временем обработки, причем ее рост тем заметнее, чем больше ее первоначальное значение. Полученные данные приведены на рис. 3.

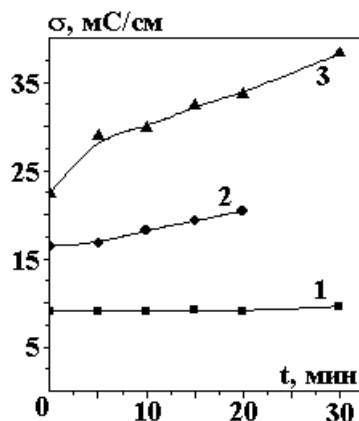


Рис. 3. Изменение электропроводности раствора сульфата натрия при обработке в объемном разряде (концентрация сульфата натрия, М: 1 – 0,05, 2 – 0,1, 3 – 0,2

Следует отметить, что возрастание электропроводности растворов солей практически всегда наблюдается при действии тлеющего разряда в воздухе [3, 4]. При этом существенный вклад в рост электропроводности даёт подкисление раствора под действием разряда. В случае объёмного разряда ситуация оказалась иной. Действие объёмного разряда в отличие от тлеющего приводит не к подкислению, а к некоторому подщелачиванию раствора (рис. 4). Приближение кислотности раствора к нейтральной ($pH = 7$) должно приводить к уменьшению, а не к росту электропроводности. Следовательно, наблюдаемый эффект роста электропроводности раствора соли нужно объяснять изменением не концентрации носителей зарядов, а их подвижности, то есть изменением структурных характеристик раствора. К аналогичным выводам приходим, исследуя действие на растворы электролитов тлеющего и диафрагменного разрядов, но в данном случае эффект оказывается наиболее сильным.

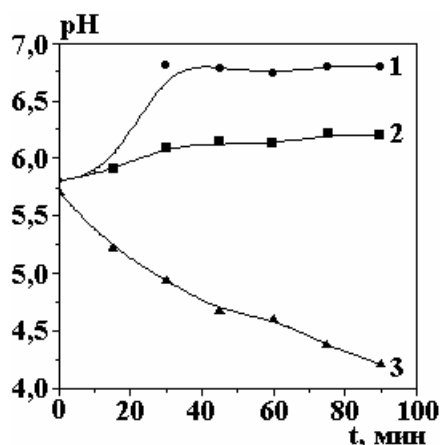


Рис. 4. Изменение pH 0,1 М раствора сульфата натрия под действием плазменной обработки: 1 – объёмный разряд, 2 – диафрагменный разряд, 3 – тлеющий разряд

Электрические характеристики объёмного разряда

Наблюдения показали, что объёмный разряд представляет собой последовательность плазменных сгустков, стохастически образующихся в растворе (не синхронизовано с внешним напряжением) и перемещающихся вдоль трубки в направлении потока раствора [1, 2]. Максимальное время жизни плазменного сгустка на основе видеосъёмки со скоростью 25 кадров в секунду было оценено не менее чем в 0,2 сек. При видеосъёмке одновременно могут наблюдаться два, а в некоторых случаях и три плазменных сгустка. Зажиганию разряда предшествует скачкообразное изменение внешнего вида раствора в трубке. Прозрачный раствор становится гораздо более светлым, «белесым», и менее прозрачным. Наблюдается выделение многочисленных очень мелких пузырьков газа. В дальнейшем зажигание разряда происходит только в области «белесого» раствора или на ее границе.

В ходе экспериментов получены временные зависимости изменения тока разряда и падения напряжения на разрядном промежутке, а также динамические вольт-амперные характеристики (фазовые портреты) данного типа разряда для различных электролитов – серной кислоты, гидроокиси натрия и сульфата натрия. Полученные данные приведены на рис. 5–7. На осциллограммах тока ясно видны участки, соответствующие прохождению отдельных импульсов разряда (плазменных сгустков). Так как сопротивление возникающих плазменных зон выше сопротивления исходного раствора, суммарное сопротивление плазменно-растворной системы возрастает, а ток уменьшается. На полученных осциллограммах тока видно прохождение одного, двух или большего числа плазменных образований. Они возникают во времени последовательно. Судить об одновременном существовании нескольких плазменных зон на основе полученных осциллограмм нельзя. В то же время наблюдаются случаи, когда прохождение отдельных плазменных зон разделено очень малым интервалом, меньшей длительности одного кадра при использованной видеосъёмке. Это может быть одной из причин одновременного наблюдения двух светящихся зон. Кроме того, средняя продолжительность активной фазы разряда по осциллограммам тока составляет не более 0,1 с, при этом время свечения, оцениваемое по результатам видеосъёмок, превышает 0,2 с. Это говорит о достаточно длительном послесвечении, которое тоже может быть причиной визуального наблюдения двух и даже трех плазменных сгустков

одновременно. Отмечается, что ток, лимитируемый сопротивлением плазменных образований, оказывается очень малым. Он измеряется единицами миллиампер и в масштабе наших рисунков близок к нулю (рис. 7). Это говорит о возможности существования разных форм объёмного разряда в длинных диэлектрических трубках.

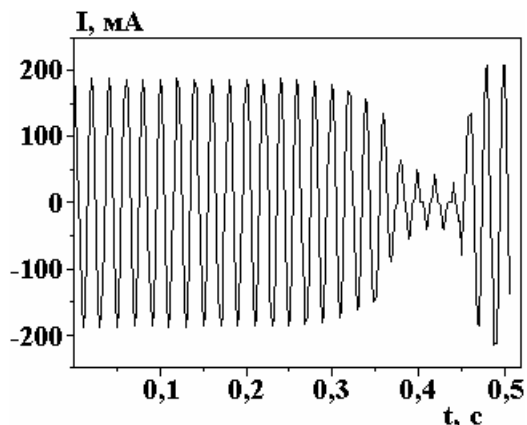


Рис. 5. Осциллограмма тока для 0,05 M раствора NaOH при диаметре трубки 8 мм

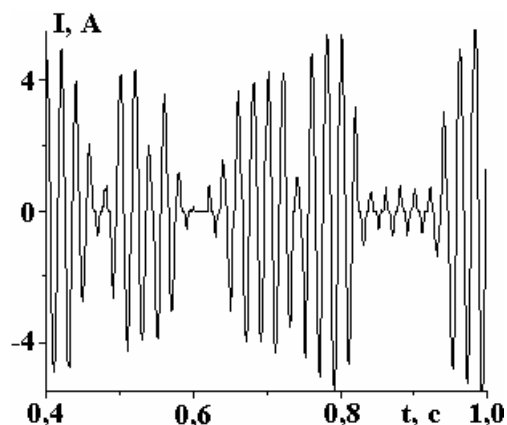


Рис. 6. Осциллограмма тока для 0,5M раствора Na_2SO_4 при диаметре трубки 10 мм

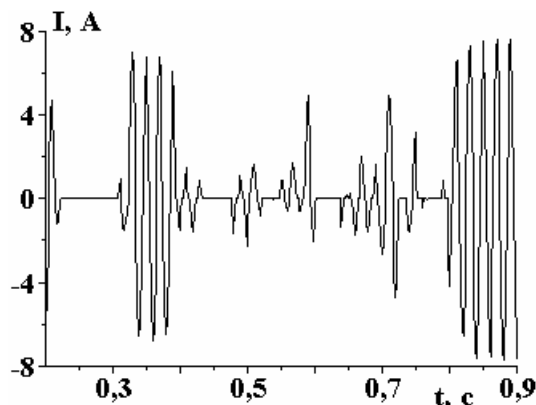


Рис. 7. Зависимость силы тока от времени для 0,5 M раствора Na_2SO_4 при диаметре трубки 6 мм

Пример динамических вольт-амперных характеристик объёмного разряда (бегущих плазменных сгустков) показан на рис. 8–9.

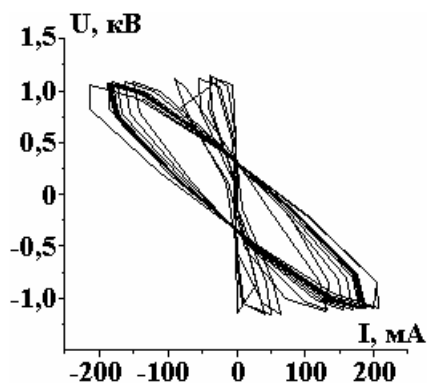


Рис. 8. Фазовая диаграмма для раствора NaOH 0,05M. Диаметр трубки 8 мм

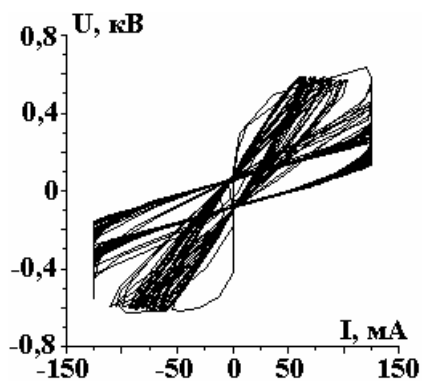


Рис. 9. Фазовая диаграмма для раствора Na_2SO_4 0,5M. Диаметр трубки 10 мм

И временные изменения тока, и напряжения разряда, и динамические вольт-амперные характеристики свидетельствуют о том, что изучаемый нами процесс имеет периодический характер. В данном случае характер кривых фазовых портретов (эллипсы с различным наклоном, смещенные друг относительно друга) говорит о наличии изменяющегося во времени сдвига фаз между током и напряжением. Наклон большей полуоси эллипса также может изменяться, что

объясняется переходом от растущей ветви вольт-амперной характеристики к падающей. В некоторых случаях наблюдается переход динамических характеристик от эллипсов к восьмёркам, когда ток и напряжение одновременно принимают нулевое значение (рис. 8). При этом вид фазовых портретов и их временное изменение зависят не только от электропроводности раствора, но и его химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А. И., Никифоров А. Ю., Сергеева И. Н., Титова Ю. В. Образование плазменных структур в растворе электролита // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 37–41.
2. Maximov A.I., Kuzmicheva L.A., Nikiforov A.Y., Titova J.V. The observation of plasma structures in electrolyte solution. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2006. № 3 (26). P. 205–209.
3. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Трошенкова С. В. Влияние тлеющего разряда на кислотность растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 31–35.
4. Кузьмичева Л. А., Максимов А. И., Титова Ю. В. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение pH // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 57–61.

Поступила 05.03.09

Summary

The effect of gas discharge of atmospheric pressure in dielectric tubes filled by electrolyte solution at pH and electroconductivity of sulfuric acid, sodium hydroxide and sodium sulfate of various concentrations was under study. Dynamic current-voltage characteristics of volume discharge were obtained for wide concentration range of electrolytes. Solution pH was shown to be increased under discharge action at the decrease of electroconductivities. The process under study was found out to be periodic, electrophysical parameters being dependent not only from solution electroconductivity, but also from its chemical composition.

ОБ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ КАПЛИ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия, shir@uniyar.ac.ru

Введение. Исследование физического механизма реализации неустойчивости заряженной капли по отношению к собственному заряду представляет значительный интерес в связи с многочисленными приложениями в технике и технологии (см., например, обзоры [1–7] и приведенные там ссылки). Первое корректное аналитическое исследование проведено Рэлеем еще в 19-м веке [8]. Тем не менее многие вопросы, касающиеся устойчивости заряженной капли, остаются малоизученными. Сказанное в первую очередь относится к осцилляциям и устойчивости заряженных капель, отличных от сферических форм [9–11]. Этой проблеме и посвящена данная работа, выполненная по аналогии с [12], но с учетом слагаемых в асимптотических разложениях более высоких порядков малости по отклонению формы капли от сферической.

Формулировка задачи. Будем решать задачу об устойчивости капиллярных осцилляций бесконечно малой амплитуды капли радиуса R_0 несжимаемой идеально проводящей жидкости, имеющей заряд Q и находящейся в идеальной несжимаемой диэлектрической среде.

Предположим, что заряд капли чуть больше критического в смысле реализации ее неустойчивости по отношению к поверхностному заряду [8]. При этом теряет устойчивость основная мода капиллярных осцилляций капли, и она принимает вытянутую слабосфероидальную форму, эксцентриситет которой растет по мере роста амплитуды неустойчивой основной моды.

Уравнение поверхности вытянутого сфероида в сферических координатах с началом в его центре имеет вид

$$r(\vartheta) = \frac{(1 - e^2)^{1/6}}{\sqrt{1 - e^2 \cos^2 \vartheta}}, \quad (1)$$

где e – эксцентриситет сфероида, который будем принимать малым $e^2 \ll 1$.

Примем, что поверхность сфероидальной капли возмущена капиллярным волновым движением тепловой природы так, что уравнение свободной поверхности капли имеет вид

$$F(r, \vartheta, t) \equiv r - r(\vartheta) - \xi(\vartheta, t) = 0, \quad (2)$$

где $\max |\xi(\vartheta, t)| \ll \min r(\vartheta)$, а функция $\xi(\vartheta, t)$ описывает отклонение осциллирующей поверхности капли от сфероидальной поверхности.

Будем исследовать устойчивость мод капиллярных осцилляций такой капли на интервале времени, много меньшем характерного времени увеличения амплитуды неустойчивой основной моды осцилляций так, что на указанном интервале времени эксцентриситет сфероида можно считать постоянным.

Движения жидкости в капле и среде, так же как и электрическое поле собственного заряда капли во внешней среде, будем считать потенциальными с потенциалами $\psi_1(\vec{r}, t)$, $\psi_2(\vec{r}, t)$ и $\Phi(\vec{r}, t)$ соответственно. Математическая формулировка задачи расчета капиллярных осцилляций будет иметь вид

$$\Delta \psi_i(\vec{r}, t) = 0, \quad i = 1, 2, \quad \Delta \Phi(\vec{r}, t) = 0, \quad (3)$$

$$r \rightarrow \infty: |\nabla \psi_2| \rightarrow 0; \quad |\nabla \Phi(\vec{r}, t)| \rightarrow 0;$$

$$r \rightarrow 0: |\nabla \psi_1| \rightarrow 0;$$

$$r = r(\vartheta) + \xi(\vartheta, t): \Phi(\vec{r}, t) = \text{const} \equiv \Phi_0;$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial n_1} = -\frac{\partial \psi_2}{\partial n_2} \equiv \frac{\partial \psi}{\partial n}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial n}, \quad (5)$$

$$-\rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial t} + P_E = P_\sigma, \quad (6)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотность сред внутри и вне капли; $P_E \equiv (-\nabla \Phi(\vec{r}, t))^2 / 8\pi$ – давление электростатических сил на границе раздела сред, происходящее при наличии заряда на капле; $P_\sigma \equiv \sigma \cdot \text{div } \vec{n}$ – давление сил поверхностного натяжения; \vec{n}_i – нормаль к границе раздела, внешняя к i -й среде. Аналитические выражения для P_E и P_σ приведены в Приложении А и Приложении В соответственно.

Все рассмотрение проведем в сферических координатах, связанных с центром массы капли, в безразмерных переменных, в которых $R_0 = \rho_1 = \sigma = 1$, в линейном по $|\xi|$ и квадратичном по e^2 приближении.

Процедура определения решения. Неизвестные функции будем искать в виде разложений по полиномам Лежандра $P_n(\mu)$:

$$\begin{aligned} \xi(\vartheta, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) \cdot P_n(\mu); & \psi_1(\vec{r}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} A_n^{(1)}(t) \cdot r^n \cdot P_n(\mu); \\ \psi_2(\vec{r}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} A_n^{(2)}(t) \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu); & \Phi(\vec{r}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} B_n(t) \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu); \quad \mu \equiv \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (7)$$

Удовлетворяя граничным условиям (4) и (5), можно найти связь между коэффициентами $A_n^{(1)}(t)$, $A_n^{(2)}(t)$ и $M_n(t)$.

Производную по нормали в (4) можно представить в виде

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial n} \equiv \vec{n} \cdot \nabla \psi_i, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \vec{n} &= \frac{\nabla F(r, \vartheta, t)}{|\nabla F(r, \vartheta, t)|}, & \nabla F(r, \vartheta, t) &= \vec{e}_r - \frac{\partial_g r(\vartheta) + \partial_g \xi}{r} \vec{e}_g, \\ |\nabla F(r, \vartheta, t)| &\approx \sqrt{1 + \frac{(\partial_g r(\vartheta))^2 + 2 \cdot \partial_g r(\vartheta) \cdot \partial_g \xi}{r(\vartheta)^2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Оператор ∂_g означает частную производную по полярному углу. Выражение (9) выписано в линейном приближении по $|\xi|$.

Раскладывая (1) в ряд по e^2 и сохраняя слагаемые до e^4 включительно, получим

$$r(\vartheta) = 1 + e^2 \cdot \left(\frac{1}{6} \cdot (3 \cdot \cos^2 \vartheta - 1) \right) + e^4 \cdot \left(\frac{1}{72} \cdot (27 \cdot \cos^4 \vartheta - 6 \cdot \cos^2 \vartheta - 5) \right)$$

или

$$r(\vartheta) = 1 + \frac{1}{3} e^2 P_2(\mu) + \frac{1}{315} e^4 (50 P_2(\mu) + 27 P_4(\mu) - 7). \quad (2a)$$

Подставляя (2a) в (9), можно получить для орта нормали к поверхности капли, возмущенной волновым движением, выражение

$$\vec{n} = n_r \cdot \vec{e}_r + n_g \cdot \vec{e}_g,$$

где \vec{e}_r и \vec{e}_g – единичные векторы радиального и полярного направлений в сферической системе координат, а n_r и n_g – соответствующие проекции вектора нормали на орты сферической системы координат, определяющиеся следующим образом:

$$n_r = 1 - e^4 \cdot \left(\frac{1}{18} \cdot \partial_g P_2(\mu)^2 \right) - \frac{1}{3} \cdot e^2 \cdot \partial_g P_2(\mu) \cdot \partial_g \xi(\vartheta, t) + e^4 \cdot \left(\frac{1}{9} \cdot (\partial_g P_2(\mu))^2 \cdot \xi(\vartheta, t) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \left(-\frac{10}{63} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) + \frac{2}{9} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mathcal{G}, t) - \frac{3}{35} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_4(\mu) \right) \cdot \partial_{\mathcal{G}} \xi(\mathcal{G}, t) \Big); \\
n_{\mathcal{G}} = & e^2 \cdot \left(-\frac{1}{3} \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) \right) + e^4 \cdot \left(-\frac{10}{63} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) + \frac{1}{9} \cdot P_2(\mu) \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) - \frac{3}{35} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_4(\mu) \right) - \\
& - \partial_{\mathcal{G}} \xi(\mathcal{G}, t) + e^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) \cdot \xi(\mathcal{G}, t) + \frac{1}{3} \cdot P_2(\mu) \cdot \partial_{\mathcal{G}} \xi(\mathcal{G}, t) \right) + \\
& + e^4 \cdot \left(\left(-\frac{10}{63} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) - \frac{2}{9} \cdot P_2(\mu) \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu) + \frac{3}{35} \cdot \partial_{\mathcal{G}} P_4(\mu) \right) \cdot \xi(\mathcal{G}, t) + \right. \\
& \left. + \left(-\frac{1}{45} + \frac{10}{63} \cdot P_2(\mu) - \frac{1}{9} \cdot P_2(\mu)^2 + \frac{3}{35} \cdot P_4(\mu) + \frac{1}{6} \cdot (\partial_{\mathcal{G}} P_2(\mu))^2 \right) \cdot \partial_{\mathcal{G}} \xi(\mathcal{G}, t) \right). \quad (10)
\end{aligned}$$

В итоге выражение (8) можно представить в виде

$$\vec{n} \cdot \nabla \Psi_i = (n_r \cdot \partial_r \Psi_i + n_{\mathcal{G}} \cdot r^{-1} \cdot \partial_{\mathcal{G}} \Psi_i) \Big|_{r=r(\mathcal{G})}. \quad (8a)$$

Оператор ∂_r означает частную производную по радиальной координате.

Поскольку Ψ_i имеет тот же порядок малости, что и ξ вместе со своими производными, то при подстановке компонентов вектора нормали (10) в (8a) слагаемые вида $\partial_j \xi(\mathcal{G}, t) \cdot \partial_j \Psi_i$ и $\xi(\mathcal{G}, t) \cdot \partial_j \Psi_i$, где $j = r, \mathcal{G}$, имеют второй порядок малости и в линейном по $|\xi|$ приближении должны быть отброшены.

Подставляя выражения для проекций вектора нормали в (8a), из кинематического граничного условия (5) можно найти связь коэффициентов $A_n^{(1)}(t)$, $A_n^{(2)}(t)$ и $M_n(t)$:

$$A_n^{(i)}(t) \sim \partial_t M_n(t), \quad i = 1; 2. \quad (11)$$

Оператор ∂_t по-прежнему означает частную производную. Подставляя (11), (A.9), (B.2.) в динамическое граничное условие (6), получаем систему связанных дифференциальных уравнений для отыскания временной зависимости неизвестных коэффициентов $M_n(t)$:

$$\begin{aligned}
& \alpha_{n\pm 4} \cdot \partial_{tt} M_{n\pm 4} + \alpha_{n\pm 2} \cdot \partial_{tt} M_{n\pm 2}(t) + \alpha_n \cdot \partial_{tt} M_n(t) = \\
& = -\beta_{n\pm 4} \cdot M_{n\pm 4}(t) - \beta_{n\pm 2} \cdot M_{n\pm 2}(t) - \beta_n \cdot M_n(t), \quad (12) \\
\alpha_{n-4} = & e^4 \left(\frac{(4 \cdot n^4 - 30 \cdot n^3 + 53 \cdot n^2 + 10 \cdot n - 45)}{9n \cdot (n-3)(n-1)(n+1)} \cdot K_{2(n-4)n-2} \cdot K_{2(n-2)n} - \right. \\
& \left. - \frac{(2n-9)(4n-9)}{35n \cdot (n-3)} \cdot K_{4(n-4)n} \right), \\
\alpha_{n+4} = & e^4 \cdot \left(\frac{(6 \cdot n^3 + 33 \cdot n^2 + 22 \cdot n - 32)}{9n \cdot (n+1)(n+2)(n+4)} \cdot K_{2(n+2)n} \cdot K_{2(n+4)(n+2)} - \right. \\
& \left. - \frac{(2 \cdot n^3 + 20 \cdot n^2 + 82 \cdot n + 145) \cdot K_{4(n+4)n}}{35 \cdot (n+1)(n+4)} \right), \\
\alpha_{n-2} = & e^2 \left(-\frac{(2n^2 - 3n - 1)}{3n \cdot (n-1)(n+1)} K_{2(n-2)n} \right) + \\
& + e^4 \left(\left(-\frac{(2n-3)}{63} - \frac{(n^3 + 6n^2 - 10n - 3)}{9n(n-2)(n-1)^2(n+1)} \right) \cdot K_{2(n-2)(n-2)} + \right. \\
& \left. + \frac{(4n^4 + 4n^3 - 14n^2 + n + 3)}{9n^2(n-1)(n+1)^2} K_{2nn} \right) \cdot K_{2(n-2)n} - \frac{2n-3}{35} \cdot K_{4(n-2)n} \Big),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \alpha_{n+2} = e^2 \cdot \left(-\frac{2n^2 + 7n + 4}{3n \cdot (n+1)(n+2)} \cdot K_{2(n+2)n} \right) + \\
& + e^4 \cdot \left(-\frac{1}{35}(2n+5) \cdot K_{4(n+2)n} + \left(-\frac{2n+5}{63} + \frac{(4n^4 + 12n^3 - 2n^2 - 25n - 12)}{9n^2(n+1)^2(n+2)} \cdot K_{2nn} + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{(n^3 - 3n^2 - 19n - 12)}{9n(n+1)(n+2)^2(n+3)} \right) \cdot K_{2(n+2)n} \right), \\
& \alpha_n = -\frac{2n+1}{n(n+1)} + e^2 \cdot \left(-\frac{(2n+1)(n^2 + n + 3)}{3n^2(n+1)^2} \cdot K_{2nn} \right) + \\
& + e^4 \cdot \left(-\frac{(2n+1)(30 \cdot P_2(\mu) - 75 \cdot P_4(\mu) + 14)}{630n \cdot (n+1)} - \frac{(2n+1)}{9n^2(n+1)^2} \left(\frac{2}{7}(4n^2 + 4n + 15) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{(n^4 + 2n^3 + 10n^2 + 9n + 9)}{n(n+1)} \cdot K_{2nn} \right) \cdot K_{2nn} - \frac{(2n+1)(n^2 + n + 30)}{35n^2 \cdot (n+1)^2} \cdot K_{4nn} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{(4n^4 + 2n^3 - 9n^2 - n + 2)}{9n^2(n-1)(n+1)} K_{2(n-2)n} K_{2n(n-2)} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{(4n^4 + 14n^3 + 9n^2 - 7n - 4)}{9n(n+1)^2(n+2)} \cdot K_{2n(n+2)} \cdot K_{2(n+2)n} \right), \\
& \beta_{n-4} = e^4 \cdot \left(-\frac{1}{70}(25n^2 - 75n - 196) \cdot K_{4(n-4)n} + \right. \\
& \quad \left. + W \cdot \left(\frac{2}{9}(n^2 + 15n - 42) \cdot K_{2(n-4)(n-2)} + \frac{1}{105}(12n^2 - 237n - 613) \cdot K_{4(n-4)n} \right) \right), \\
& \beta_{n+4} = e^4 \cdot \left(-\frac{1}{70}(25n^2 + 125n - 96) \cdot K_{4(n+4)n} + \right. \\
& \quad \left. + W \cdot \left(\frac{1}{105}(463 + 237n + 12n^2) \cdot K_{4(n+4)n} - \frac{2}{9}(n+10)(n+5) \cdot K_{2(n+2)n} \cdot K_{2(n+4)(n+2)} \right) \right), \\
& \beta_{n-2} = e^2 \cdot \left(\frac{1}{3}(2n^2 - 6n + 12) + W \cdot (n-5) \right) \cdot K_{2(n-2)n} + \\
& + e^4 \cdot \left(\frac{1}{63}(23n^2 - 51n + 30) \cdot K_{2(n-2)n} - \frac{1}{70}(25n^2 - 25n - 561) \cdot K_{4(n-2)n} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{W}{2} \cdot \left(-\frac{2}{63} \cdot K_{2(n-2)n} \cdot \left(-n \cdot (n^2 - 12n - 9) + 7(2n^3 - 5n + 12) \cdot K_{2(n-2)(n-2)} - \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - 7(2n^2 + 7n - 16) \cdot K_{2nn} \right) + \frac{2}{105}(3n^3 - 15n^2 + 36n + 37) \cdot K_{4(n-2)n} \right), \\
& \beta_{n+2} = e^2 \cdot \left(\frac{1}{3}(2n^2 + 10n + 20) + W \cdot (n-7) \right) \cdot K_{2(n-2)n} + \\
& + e^2 \cdot \left(\frac{1}{63}(23n^2 + 97n + 104) \cdot K_{2(n+2)n} - \frac{1}{70}(25n^2 + 75n - 271) \cdot K_{4(n+2)n} + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{W}{2} \cdot \left(\frac{2 \cdot K_{2(n+2)n}}{63} \cdot (n^3 - n - 40 - 7(2n^2 + 19n + 36) \cdot K_{2nn} - 21(n+8) \cdot K_{2(n+2)(n+2)}) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{2}{105} \cdot (3n^3 + 21n^2 + 144n + 115) \cdot K_{4(n+2)n} \right) \Bigg), \\
\beta_n = & -(n-1)(n-2) + W \cdot (n-1) + e^2 \cdot \left(\frac{1}{3}(2n^2 + 2n + 8) + W \cdot (n-4) \cdot K_{2nn} \right) + \\
& + e^4 \cdot \left(\frac{2}{45}(2n^2 + 2n - 13) + \frac{1}{63}(23n^2 + 23n - 7) \cdot K_{2nn} - \right. \\
& - \frac{1}{70}(25n^2 + 25n - 346) \cdot K_{4nn} + W \cdot \left(-\frac{13}{45}(n-1) - \frac{2}{63}(n+8 + 42 \cdot K_{2nn}) \cdot K_{2nn} + \right. \\
& + \frac{1}{105}(57n - 23) \cdot K_{4nn} + \frac{1}{9}(n-1)(n+1)(n+2) \cdot K_{2(n-2)n} \cdot K_{2n(n-2)} + \\
& \left. \left. + \frac{2}{9}n \cdot (n+6) \cdot K_{2n(n+2)} \cdot K_{2(n+2)n} \right) \right); \quad (W \equiv Q^2/4\pi).
\end{aligned}$$

При записи (12) были использованы рекуррентные формулы:

$$\Delta_g P_n(\mu) = -n(n+1) \cdot P_n(\mu); \quad \Delta_g \equiv \frac{1}{\sin g} \frac{\partial}{\partial g} \left(\sin g \cdot \frac{\partial}{\partial g} \right);$$

$$P_l(\mu) \cdot P_k(\mu) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} K_{lkn} \cdot P_n(\mu); \quad \partial_g P_l(\mu) \cdot \partial_g P_k(\mu) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{lkn} \cdot P_n(\mu),$$

$$K_{lmn} = \left[C_{l0m0}^{n0} \right]^2; \quad \alpha_{lmn} = -\sqrt{m \cdot (m+1) \cdot l \cdot (l+1)} \cdot C_{l0m0}^{n0} \cdot C_{l(-1)m1}^{n0}.$$

C_{l0m0}^{n0} и $C_{l(-1)m1}^{n0}$ – коэффициенты Клебша-Гордана.

Решения системы (12) будем искать в виде

$$M_n(t) = D_n \cdot \exp(-i\omega t). \quad (13)$$

Подставляя (13) в (12), получаем однородную бесконечную систему линейных алгебраических уравнений для отыскания коэффициентов D_n , которая связывает между собой частоты осцилляций, номера мод и физические параметры задачи. Чтобы система однородных алгебраических уравнений имела нетривиальные решения, необходимо, чтобы определитель, составленный из ее коэффициентов, был равен нулю, что и даст дисперсионное уравнение задачи в виде алгебраического уравнения относительно ω^2 [12]. При некоторых значениях физических параметров квадрат частоты ω^2 может уменьшиться до нуля и стать отрицательным, что будет соответствовать появлению мнимых ω и экспоненциальному росту амплитуд соответствующих волн, т.е. проявлению неустойчивости.

Приравняв нулю свободный коэффициент дисперсионного уравнения (необходимое условие появления нулевых решений [12]), несложно получить уравнение для отыскания критических условий проявления неустойчивости.

Для сферы ($e^2 = 0$) система уравнений (12) после подстановки в нее (13) приводится к системе несвязанных уравнений: $\alpha_n \cdot \omega^2 + \beta_n = 0$, или

$$\frac{(2n+1)}{n \cdot (n+1)} \cdot \omega^2 - (n-1) \cdot (n+2 - W) = 0,$$

Приравняв свободный член этого уравнения нулю, легко получить критическое условие реализации неустойчивости n -й моды сферической капли: $W = n + 2$, совпадающее с найденным Рэлеем [8].

Если учесть сфероидальность капли, то критические условия появления неустойчивости для первых осесимметричных мод осцилляций получатся в виде

$$n = 2: W_2 = 4(1 - 0,285 \cdot e^2 - 0,075 \cdot e^4); \quad n = 3: W_3 = 5(1 - 0,240 \cdot e^2 - 0,138 \cdot e^4);$$

$$\begin{aligned}
n=4: \quad W_4 &= 6(1-0,232 \cdot e^2 - 0,202 \cdot e^4); & n=5: \quad W_5 &= 7(1-0,229 \cdot e^2 - 0,267 \cdot e^4); \\
n=6: \quad W_6 &= 8(1-0,229 \cdot e^2 - 0,334 \cdot e^4); & n=7: \quad W_7 &= 9(1-0,230 \cdot e^2 - 0,402 \cdot e^4); \\
n=8: \quad W_8 &= 10(1-0,231 \cdot e^2 - 0,471 \cdot e^4). & &
\end{aligned} \tag{14}$$

Из (14) видно, что для всех мод с ростом e^2 критические значения параметра W_n снижаются, причем величина снижения растет с увеличением номера моды.

Заключение. В проведенном анализе выяснилось, что с увеличением эксцентриситета заряженной сфероидальной капли снижаются критические условия реализации электростатической неустойчивости всех мод ее осцилляций.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Для того чтобы найти электростатическое давление на поверхность заряженной капли P_E , воспользуемся выражением [14]:

$$P_E = \frac{E^2}{8\pi} = \frac{1}{8\pi} (\nabla \Phi(\vec{r}, t))^2, \tag{A.1}$$

где E, Φ – напряженность и электростатический потенциал электрического поля на поверхности капли. Электростатический потенциал должен удовлетворять уравнению Лапласа:

$$\Delta \Phi(\vec{r}, t) = 0 \tag{A.2}$$

и граничным условиям

$$\begin{aligned}
r \rightarrow \infty: \quad \Phi(\vec{r}, t) &\rightarrow 0; \\
r \rightarrow r(\mathcal{G}) + \xi(\mathcal{G}, t): \quad \Phi(\vec{r}, t) &\rightarrow \text{const} \equiv \Phi_S(t),
\end{aligned} \tag{A.3}$$

$\Phi_S(t)$ – электростатический потенциал, постоянный на всей поверхности капли и зависящий только от времени.

Вне капли $\Phi(\vec{r}, t)$ в линейном по $\xi(\mathcal{G}, t)$ приближении можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \delta\Phi, \tag{A.4}$$

где Φ_0 – потенциал невозмущенной поверхности капли, а $\delta\Phi$ – добавка, вызванная волновым возмущением поверхности капли, имеющая тот же порядок малости, что и $\xi(\mathcal{G}, t)$. В линейном по $|\xi|$ приближении из (A.4) получим

$$\Phi|_{r=r(\mathcal{G})+\xi(\mathcal{G}, t)} = \Phi_0|_{r=r(\mathcal{G})} + \partial_r \Phi_0|_{r=r(\mathcal{G})} \cdot \xi(\mathcal{G}, t) + \delta\Phi|_{r=r(\mathcal{G})}. \tag{A.4a}$$

В окрестности заряженного сфероида в сферических координатах Φ_0 определяется выражением (см. (C.5)) в Приложении С:

$$\begin{aligned}
\Phi_0 &= \frac{Q}{R} \cdot \frac{(1-e^2)^{1/3}}{e} \times \text{Arth}(eR \cdot \sqrt{2} \cdot ((1-e^2)^{2/3} \cdot r^2 + e^2 R^2 + \\
&+ \sqrt{(1-e^2)^{4/3} \cdot r^4 + e^4 R^4 - 2e^2 \cdot (1-e^2)^{2/3} \cdot r^2 R^2 \cdot \cos(2\mathcal{G})})^{-1/2},
\end{aligned} \tag{A.5}$$

R – радиус равновеликой сферической капли, а поскольку задача решается в безразмерных переменных, то $R = 1$.

Раскладывая (A.5) в ряд по e^2 , ограничиваясь слагаемыми $\sim e^4$, получаем

$$\Phi_0 = Q \cdot \left(\frac{1}{r} + e^2 \cdot \frac{P_2(\mu)}{3 \cdot r^2} - e^4 \cdot \frac{9 \cdot P_4(\mu) + 10 \cdot r^2 \cdot P_2(\mu)}{45 \cdot r^5} \right). \tag{A.6}$$

Поскольку для потенциала Φ справедливо уравнение (A.2), то, учитывая (A.4), имеем

$$\Delta \delta\Phi = 0 \tag{A.7}$$

при условии:

$$r \rightarrow \infty: \quad \delta\Phi \rightarrow 0. \tag{A.8}$$

Решение уравнения (A.7) с учетом (A.8) имеет вид

$$\delta\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} D_n(t) \cdot r^{-(n+1)} \cdot P_n(\mu), \quad (\text{A.9})$$

где $D_n(t)$ – неизвестная функция времени, которую можно выразить через функцию $M_n(t)$. Из (A.4a) по порядку малости получим в нулевом порядке:

$$r = r(\vartheta): \quad \Phi_0 = \Phi_s(t),$$

в первом порядке:

$$r = r(\vartheta): \quad \delta\Phi + \partial_r \Phi_0 \cdot \xi(\vartheta, t) = 0. \quad (\text{A.4b})$$

Из соотношения (A.4b) можно найти связь между функциями $D_n(t)$ и $M_n(t)$.

Раскладывая $(\nabla\Phi)^2$ в выражении (A.1) на возмущенной волновым движением поверхности в ряд с учетом (A.4), будем иметь

$$\begin{aligned} (\nabla\Phi)^2 \Big|_{r=r(\vartheta)+\xi(\vartheta,t)} &= (\nabla(\Phi_0 + \delta\Phi))^2 \Big|_{r=r(\vartheta)+\xi(\vartheta,t)} = \\ &= (\nabla\Phi_0)^2 \Big|_{r=r(\vartheta)} + \partial_r \left((\nabla\Phi_0)^2 \right) \cdot \xi(\vartheta, t) + 2(\nabla\Phi_0)(\nabla\delta\Phi) \Big|_{r=r(\vartheta)}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Подставляя (A.6), (A.9), (2a) в (A.10) и учитывая полученную в (A.4b) связь, разложим все выражение в ряд по e^2 , сохраняя слагаемые, содержащие e^4 . В итоге получим искомое выражение для электростатического давления на возмущенной капиллярными осцилляциями поверхности заряженной капли:

$$\begin{aligned} P_E = \frac{(\nabla\Phi)^2}{8\pi} \Big|_{r=r(\vartheta)+\xi(\vartheta,t)} &= \frac{Q^2}{8\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ e^4 \cdot \left(\frac{4}{9} \cdot (n^2 - n - 10) \cdot K_{2(n-4)(n-2)} \cdot K_{2(n-2)n} - \right. \right. \\ &- \frac{2}{105} (12n^2 - 69n + 173) \cdot K_{4(n-4)n} \Big) \cdot M_{n-4}(t) + (e^2 \cdot \frac{2}{3} (n-5) \cdot K_{2(n-2)n} + \\ &+ e^4 \cdot \left(\frac{2}{63} \cdot K_{n(n-2)n} \left(n \cdot (n^2 - 12n - 9) - 7(n+12) \cdot K_{2(n-2)(n-2)} + \right. \right. \\ &+ 7(2n^2 + 7n - 16) \cdot K_{2nn} \Big) + \frac{2}{105} (3n^3 - 15n^2 + 36n - 59) \cdot K_{4(n-2)n} \Big) \Big) \cdot M_{n-2}(t) + \\ &+ \left(2(n-1) + e^2 \cdot \frac{2}{3} (n-4) \cdot K_{2nn} + \right. \\ &+ e^4 \cdot \left(-\frac{26(n-1)}{45} - \frac{4}{63} (n+8 + 42 \cdot K_{2nn}) + \frac{2 \cdot (57n - 23)}{105} \cdot K_{4nn} - \right. \\ &- \frac{4}{9} (n^2 + 6n + 4) \cdot K_{2(n-2)n} \cdot K_{2n(n-2)} + \frac{4}{9} \cdot n \cdot (n+6) \cdot K_{2n(n+2)} \cdot K_{2(n+2)n} \Big) \Big) \cdot M_n(t) + \\ &+ \left(e^2 \cdot \frac{2(n-7)}{3} \cdot K_{2(n+2)n} + e^4 \cdot \left(\frac{2}{105} (3n^3 + 21n^2 + 144n + 115) \cdot K_{4(n+2)n} + \right. \right. \\ &+ \frac{2}{63} \cdot K_{2(n+2)n} \cdot (n(n+1)(n-1) - 40 - 7 \cdot (2n^2 + 19n + 36) \cdot K_{2nn} - \\ &- 21 \cdot (n+8) \cdot K_{2(n+2)(n+2)}) \Big) \Big) \cdot M_{n+2}(t) + \\ &+ e^4 \cdot \left(-\frac{4}{9} (n+5)(n+10) \cdot K_{2(n+2)n} \cdot K_{2(n+4)(n+2)} + \right. \\ &+ \left. \frac{2}{105} \cdot (12n^2 + 237n + 463) \cdot K_{4(n+4)n} \right) \cdot M_{n+4}(t) \Big\} \cdot P_n(\mu). \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Лапласовское давление P_σ на поверхности сфероидальной капли, искаженной капиллярными осцилляциями, будем искать в линейном по $\xi(\vartheta, t)$ и квадратичном по e^2 приближении, используя выражение

$$P_\sigma \equiv \sigma \cdot \operatorname{div} \vec{n}, \quad (\text{B.1})$$

где \vec{n} – внешняя нормаль к поверхности капли.

Известно, что нормаль к поверхности $F(r, \vartheta, t) = 0$ определяется выражениями

$$\vec{n} = \frac{\nabla F(r, \vartheta, t)}{|\nabla F(r, \vartheta, t)|}, \quad \nabla F(r, \vartheta, t) = \vec{e}_r - \frac{\partial_\vartheta r(\vartheta) + \partial_\vartheta \xi}{r} \vec{e}_\vartheta, \quad (\text{B.2})$$

где учтен явный вид функции $F(r, \vartheta, t)$ (см.(2)). Подставляя (B.2) в (B.1), с точностью до e^4 получим

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{n} = & \frac{2}{r} - \frac{1}{r^2} \Delta_\vartheta \left(\frac{1}{3} e^2 \cdot P_2(\mu) + e^4 \left(\frac{10}{63} P_2(\mu) + \frac{3}{35} P_4(\mu) \right) + \xi(\vartheta) \right) + \\ & + e^4 \frac{1}{6 \cdot r^2} \frac{1}{\sin(\vartheta)} \partial_\vartheta (\sin(\vartheta) \cdot \partial_\vartheta P_2(\mu) \cdot \partial_\vartheta \xi(\vartheta)). \end{aligned}$$

Последнее слагаемое может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} e^4 \frac{1}{6 \cdot r^2} \frac{1}{\sin(\vartheta)} \partial_\vartheta (\sin(\vartheta) \cdot \partial_\vartheta P_2(\mu) \cdot \partial_\vartheta \xi(\vartheta)) = & e^4 \frac{1}{6 \cdot r^4} \left[\frac{6}{5} \Delta_\vartheta (\xi(\vartheta, t)) + \right. \\ & + \frac{6}{7} (\partial_\vartheta P_2(\mu) \cdot \partial_\vartheta \xi(\vartheta, t) + P_2(\mu) \cdot \Delta_\vartheta \xi(\vartheta, t)) - \\ & \left. - \frac{72}{35} (\partial_\vartheta P_4(\mu) \cdot \partial_\vartheta \xi(\vartheta, t) + P_4(\mu) \cdot \Delta_\vartheta \xi(\vartheta, t)) \right]. \end{aligned}$$

В итоге для давления Лапласа находим:

$$\begin{aligned} P_\sigma = & \sigma \cdot \sum_{n=0}^{\infty} [f_n^{(1)}(e, n) \cdot M_n(t) + f_{n\pm 2}^{(2)}(e, n) \cdot M_{n\pm 2}(t) + f_{n\pm 4}^{(4)}(e, n) \cdot M_{n\pm 4}(t)] \cdot P_n(\mu); \\ f_n^{(1)}(e, n) = & (n-1) \cdot (n+2) \cdot e^2 \cdot \left(-\frac{2}{3} (n^2 + n + 4) \cdot K_{2nn} \right) + e^4 \left(-\frac{2}{45} \cdot (2n^2 + 2n - 13) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{63} \cdot (23n^2 + 23n - 7) \cdot K_{2nn} + \frac{1}{70} \cdot (25n^2 + 25n - 346) \cdot K_{4nn} \right), \\ f_{n-2}^{(2)}(e, n) = & e^2 \cdot \left(-\frac{2}{3} (n^2 - 3n + 6) \cdot K_{2(n-2)n} \right) + e^4 \cdot \left(-\frac{1}{63} (23n^2 - 51n + 30) \cdot K_{2(n-2)n} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{70} (25n^2 - 25n - 321) \cdot K_{4(n-2)n} \right); \\ f_{n+2}^{(2)}(e, n) = & e^2 \cdot \left(-\frac{2}{3} (n^2 + 5n + 10) \cdot K_{2(n+2)n} \right) - \\ - e^4 \cdot & \left(-\frac{1}{63} (23n^2 + 97n + 104) \cdot K_{2(n+2)n} + \frac{1}{70} (25n^2 + 75n - 271) \cdot K_{4(n+2)n} \right); \\ f_{n-4}^{(4)}(e, n) = & e^4 \cdot \left(\frac{1}{70} (25n^2 - 75n - 196) \cdot K_{4(n-4)n} \right); \\ f_{n+4}^{(4)}(e, n) = & e^4 \cdot \left(\frac{1}{70} (25n^2 + 125n - 96) \cdot K_{4(n+4)n} \right). \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ С. Согласно [13] выражение для электростатического поля заряженного сфероида в вытянутых сфероидальных координатах имеет вид

$$\Phi_0 = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{Arth} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{\xi + a^2}}, \quad (\text{C.1})$$

где a и b – большая и малая полуоси вытянутого сфероида; ξ – сфероидальная координата, задающаяся корнями уравнения:

$$\frac{z^2}{a^2 + \xi} + \frac{\rho^2}{b^2 + \xi} = 1, \quad \rho^2 = x^2 + y^2; \quad \xi \geq -b^2, \quad (\text{C.2})$$

x, y, z – декартовы координаты, ось OZ направлена вдоль оси сфероида.

Чтобы записать выражение (C.1) для Φ_0 в сферических координатах с началом в центре сфероида, выразим a и b через эксцентриситет сфероида e и радиус равновеликой сфероиду капли – R , а z и ρ в сферических координатах:

$$a = R(1 - e^2)^{-1/3}; \quad b = R(1 - e^2)^{1/6}; \quad z = r \cdot \cos(\vartheta); \quad \rho = r \cdot \sin(\vartheta). \quad (\text{C.3})$$

Подставив (C.3) в (C.2) и решив квадратное уравнение относительно сфероидальной координаты ξ , получим два корня:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{2(1 - e^2)^{2/3}} \left((1 - e^2)^{2/3} r^2 + (e^2 - 2)R^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(1 - e^2)^{4/3} r^4 + e^4 R^4 - 2e^2 (1 - e^2)^{2/3} r^2 R^2 \cos(2\vartheta)} \right); \\ \xi_2 &= \frac{1}{2(1 - e^2)^{2/3}} \left((1 - e^2)^{2/3} r^2 + (e^2 - 2)R^2 - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{(1 - e^2)^{4/3} r^4 + e^4 R^4 - 2e^2 (1 - e^2)^{2/3} r^2 R^2 \cos(2\vartheta)} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Поскольку области пространства вне сфероида соответствуют значения сфероидальной координаты ξ в пределах от 0 до $+\infty$, то следует ограничиться корнем ξ_1 , так как второй отрицателен.

Используя (C.3) и (C.4), из (C.1) для электростатического потенциала в окрестности заряженного сфероида получим выражение

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \frac{Q}{R} \cdot \frac{(1 - e^2)^{1/3}}{e} \times \operatorname{Arth} \left(eR \cdot \sqrt{2} \cdot \left((1 - e^2)^{2/3} \cdot r^2 + e^2 R^2 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{(1 - e^2)^{4/3} \cdot r^4 + e^4 R^4 - 2e^2 \cdot (1 - e^2)^{2/3} \cdot r^2 R^2 \cdot \cos(2\vartheta)} \right)^{-1/2} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Работа выполнена в рамках тематического плана университета, при поддержке грантов: губернатора Ярославской обл., Рособразования № 2.1.1/3776 и РФФИ № 09-01-00084.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коженков В.И., Фукс Н.А. Электрогидродинамическое распыление жидкости (обзор) // Успехи Химии. 1976. Т.45. №12. С. 2274–2284.
2. Bailey A.G. The theory and practice of electrostatic spraying (revue) // Atomization and Spray Technology. 1986. V.2. P. 95–134.
3. Бураев Т.К., Верещагин И.П., Пашин Н.М. Исследование процесса распыления жидкостей в электрическом поле // Сб. Сильные электрические поля в технологических процессах. М.: Энергия. 1979. № 3. С.87–105.
4. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
5. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.

6. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н., Коромыслов В.А. Нелинейные осцилляции заряженных капель. Часть I. Аналитические и численные исследования общих закономерностей нелинейных осцилляций. Экспериментальные работы (обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 3. С. 25–36.
7. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н., Коромыслов В.А. Нелинейные осцилляции заряженных капель. Часть II. Внутреннее резонансное взаимодействие и излучение. Влияние внешних полей. Учет вязкости / (обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 24–35.
8. Rayleigh (Strutt J.W.) On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // Phil. Mag. 1882. V.14. P.184–186.
9. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Мокшеев П.В. Равновесная форма заряженной капли, вращающейся вокруг своей оси симметрии // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 46–52.
10. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Мокшеев П.В. Об устойчивости вращающейся заряженной капли // Электронная обработка материалов. 2007. № 4. С. 42–45.
11. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Мокшеев П.В. Нелинейный анализ равновесной формы заряженной капли в стенке воронки смерча // ЖТФ. 2008. Т.78. Вып. 3. С. 11–20.
12. Григорьев А.И. О механизме неустойчивости заряженной проводящей капли // ЖТФ. 1985. Вып.7. С. 1272–1278.
13. Варшолович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.

Поступила 26.02.09

Summary

In the range of analytical asymptotic method by series development on small parameters: amplitude of oscillation in first power and amplitude of spheroidal deformation in second power, was found dispersion equation for capillary oscillation of charged spheroidal drop. Results show that critical conditions of electrostatic instability all modes of a drop oscillation are lower down with growth up spheroidal deformation range.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ МЕТОДОМ

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

**Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Введение

В настоящее время традиционные триботехнические материалы в известной мере достигли предела своих эксплуатационных возможностей, поэтому разработка новых материалов, обеспечивающих комплекс повышенных служебных свойств, в том числе износостойкости и снижения трения, является актуальной задачей. Нанокристаллические материалы, содержащие фуллерены, уже используются в качестве антифрикционных покрытий, твердых смазок и присадок к промышленным маслам [1–3]. Но необходимо признать, что на данный момент сведения о влиянии нанокристаллических добавок очень ограниченные, и в первую очередь они относятся к влиянию фуллеренов C_{60} . Кроме того, остаются совсем не выясненными механизмы влияния нанокристаллических материалов на трибологические характеристики и структурно-фазовые превращения в зоне взаимодействия пар трения. Отсутствие достоверных сведений об особенностях взаимодействия углеродных наночастиц с материалами, участвующими в процессе трения, не позволяет осуществлять обоснованный выбор типа модификаторов трения, их концентрации и материала трения, обеспечивающий высокие износостойкость и антифрикционные свойства.

Цель работы – исследование влияния нанокристаллических материалов, полученных электроразрядными методами, на трибологические свойства промышленного масла и структурно-фазовые превращения в зоне взаимодействия пар трения.

Получение нанокристаллических материалов

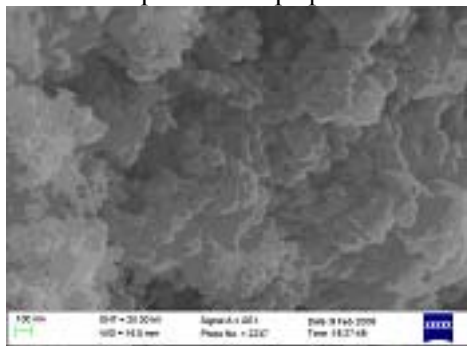
Получение наноматериалов возможно только при воздействии на исходный материал концентрированных потоков энергии. Результаты исследований, проведенных в Институте импульсных процессов и технологий (ИИПТ) НАН Украины и Институте металлофизики (ИМФ) НАН Украины, показали, что применение высокоэнергетических режимов электроразрядной обработки углеродсодержащих материалов позволяет получать продукты взрыва, в состав которых входят алмазо-, фуллереноподобные и другие наноструктуры, наличие которых подтверждено методами рентгенофазового анализа [4–7].

В Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины разработано и изготовлено электроразрядное оборудование (запасаемая энергия конденсаторной батареи – до 45 кДж, ток – до 1,0 МА) для получения нанокристаллических материалов из твердых и жидких углеродсодержащих веществ. Предложен новый электроразрядный метод получения нанокристаллических материалов при обработке органических жидкостей. Определены эффективные режимы получения электроразрядными методами новых перспективных углеродных порошков, в состав которых входят алмазоподобные наночастицы, нанотрубки и нановолокна [8]. Нанокристаллические материалы, получаемые высокопроизводительным методом электроразрядной обработки жидких углеводородов, имеют низкую себестоимость, поэтому могут оказаться перспективными триботехническими материалами.

Спектр синтезируемых в процессе электрического взрыва графитовых проводников и электрического разряда в органических жидкостях структур углерода очень разнообразен – от элементарных наноструктур (фуллеренов, графенов и углеродных нанотрубок) до ультрадисперсных аморфно-кристаллических частиц и кристаллитов, содержащих большинство известных аллотропных форм углерода (графит, алмаз и фуллерит). Электронно-микроскопические изображения полученных порошков и условные размеры d частиц порошка приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изображения материалов, полученных при электровзрывной и электроразрядной обработках углеродных веществ

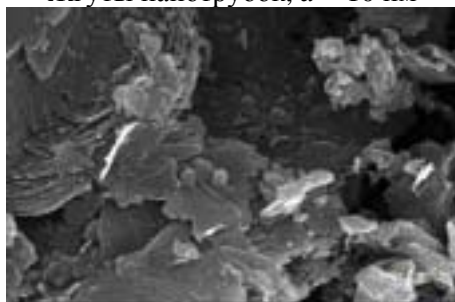
Материалы, полученные электровзрывной обработкой графита



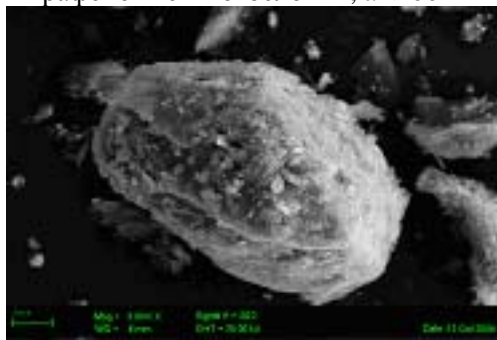
Скопления частиц, $d = 100$ нм



Жгуты нанотрубок, $d = 10$ нм

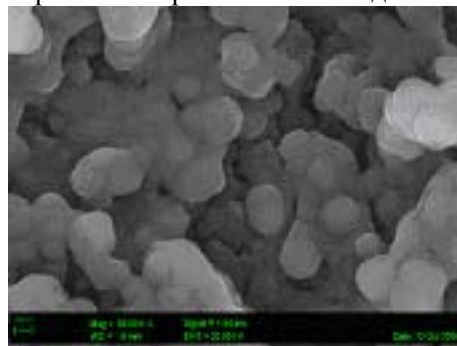


Графеновые многослойки, $d < 100$ нм

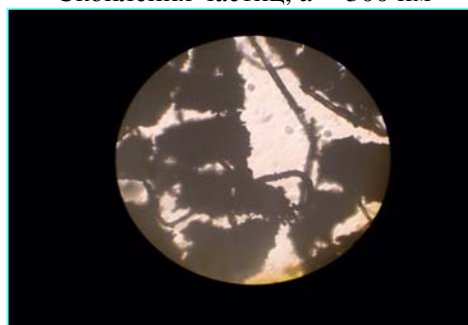


Эквивалентные каркасы порошков, $d \approx 100$ мкм

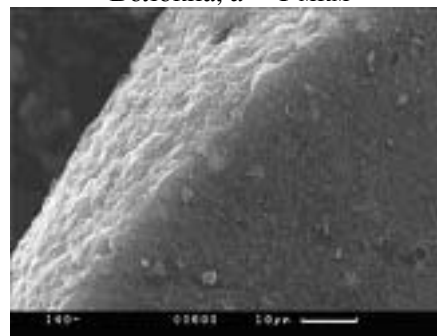
Материалы, полученные электроразрядной обработкой органических жидкостей



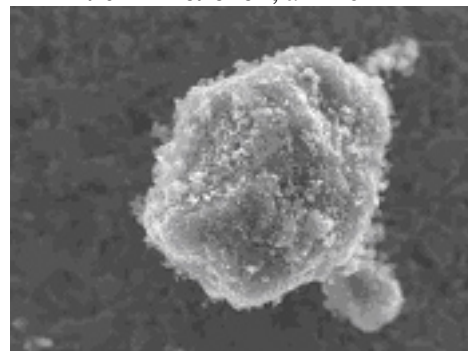
Скопления частиц, $d = 300$ нм



Волокна, $d = 1$ мкм



Пленки волокон, $d = 20$ мкм



Эквивалентные каркасы порошков, $d \approx 200$ мкм

Методика исследования триботехнических характеристик

В качестве материалов для пар трения были выбраны стали 120X15, 120X15Д15 и 20X13 ГОСТ 5632- 72. Их выбор обусловлен тем, что эти высокохромистые стали применяются для изготовления узлов трения насосного оборудования энергетической, нефтедобывающей и горно-обогатительной отраслей хозяйства.

Испытания материалов на трение проводились на стандартной машине трения 2070СМТ-1 в условиях трения скольжения при нормальной нагрузке $5 \cdot 10^6$ Н/м² и скорости скольжения 1 м/с по схеме колодка – диск. Применялись две контактные пары трения:

- сталь 120X15 (колодка) - сталь 20X13 (диск);
- сталь 120X15Д15 (колодка) - сталь 20X13 (диск).

Испытание проводили на воздухе, в воде, индустриальном масле И 20А ГОСТ 20799-88 и индустриальном масле И 20А с добавкой наноуглеродного материала. Весовая частица наноуглерода в масле составляла 2%. Среднеквадратичные погрешности измерений весового износа сталей не превышали $5 \cdot 10^{-6}$ г/м при трении на воздухе и в воде, $2 \cdot 10^{-6}$ г/м – при трении в масле и в масле с наноуглеродом.

Для исследования изменения химического состава и структурных превращений материала контактной зоны трения сталей в работе применяли методы локального рентгеноспектрального анализа и оптической микроскопии.

Локальные рентгеноспектральные исследования проводили с помощью рентгеновского микронзонда MS-46. Количественный анализ химического состава делали на косых шлифах по точкам при режиме зонда 20 кВ, 13 нА. Для расчета концентраций применяли программу ZOND. Суммарная погрешность расчета концентраций металлических компонентов в исследуемых соединениях не превышала 0,5 масс. %.

Металлографические исследования зон трения проводили на оптическом микроскопе Neophot-30. Микромеханические испытания материала контактной зоны трения проводили на твердомере ПМТ-3, максимальную нагрузку на индентор избирали равной 0,5 Н.

Механические испытания на трение

Результаты механических испытаний на трение контактных пар сталь 120X15 (колодка) - сталь 20X13 (диск) и сталь 120X15Д15 (колодка) – сталь 20X13 (диск) приведены на рис. 1–4.

Для пары трения сталь 120X15 (колодка) – сталь 20X13 (диск) применение масла приводит к существенному уменьшению суммарного износа и коэффициента трения. Но износ диска при переходе от воды к маслу без фуллеренов даже увеличивается. Существенная разница в износе тел контактной пары вредит нормальной работе узлов трения машин и механизмов. Поэтому индустриальное масло И 20А в условиях данного эксперимента не может обеспечить оптимальный режим работы пары трения. Введение в масло наноуглерода почти не изменяет суммарный износ и коэффициент трения f контактной пары, но при этом триботехнические характеристики трущихся тел становятся одинаковыми. Это переводит пару трения в оптимальный режим работы и позволяет использовать индустриальное масло И 20А в качестве смазки.

Для пары трения сталь 120X15Д15 (колодка) – сталь 20X13 (диск) применение вместо воды масла без наноуглерода уменьшает коэффициент трения, но значительный рост износа диска приводит к тому, что суммарный износ пары трения даже увеличивается. Следует отметить, что при работе этой контактной пары на воздухе, в воде и в масле без наноуглерода наблюдается большая разница в износе трущихся тел, а это, как отмечалось выше, ухудшает триботехнические характеристики узлов трения. Введение в масло наноуглеродного материала значительно уменьшает суммарный износ пары трения, при этом, как и в предыдущем случае, износ обоих тел контактной пары становится почти равным.

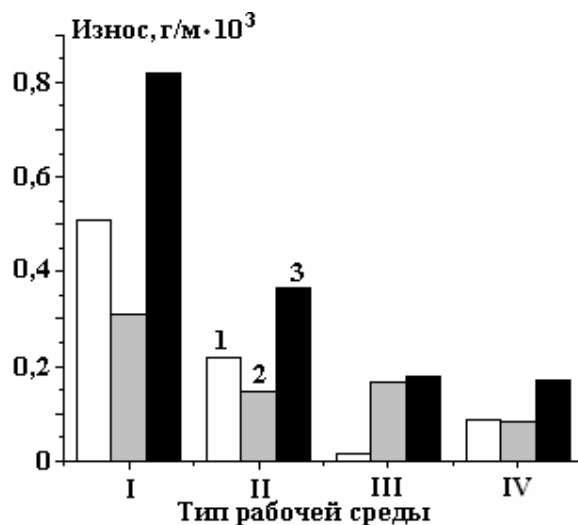


Рис. 1. Зависимость весового износа сталей 120X15 и 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (I), в воде (II), индустриальном масле И 20А (III) и в индустриальном масле И 20А с добавкой наноуглерода (IV)). 1 – сталь 120X15; 2 – 20X13; 3 – суммарный износ сталей

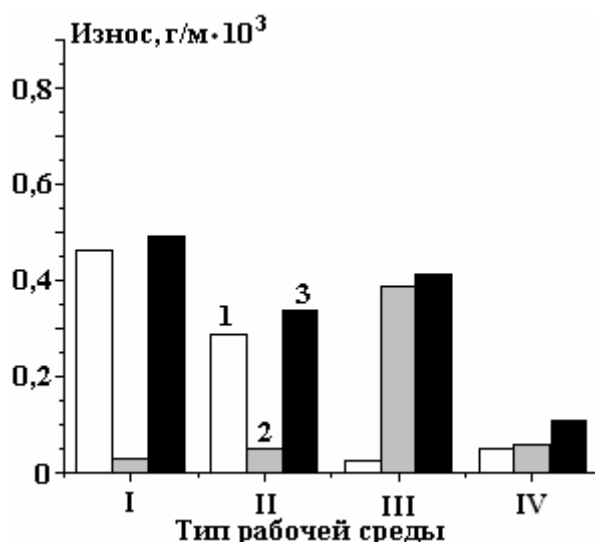


Рис. 2. Зависимость весового износа сталей 120X15Д15 и 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (I), в воде (II), индустриальном масле И 20А (III) и в индустриальном масле И 20А с добавкой нанюглерода (IV)). 1 – сталь 120X15Д15; 2 – 20X13; 3 – суммарный износ сталей

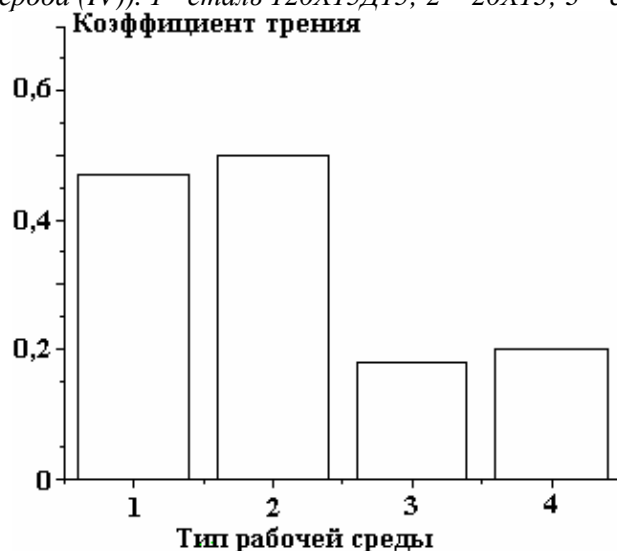


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения контактной пары сталь 120X15 - сталь 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (1), в воде (2), индустриальном масле И 20А (3) и в индустриальном масле И 20А с добавкой нанюглерода (4))

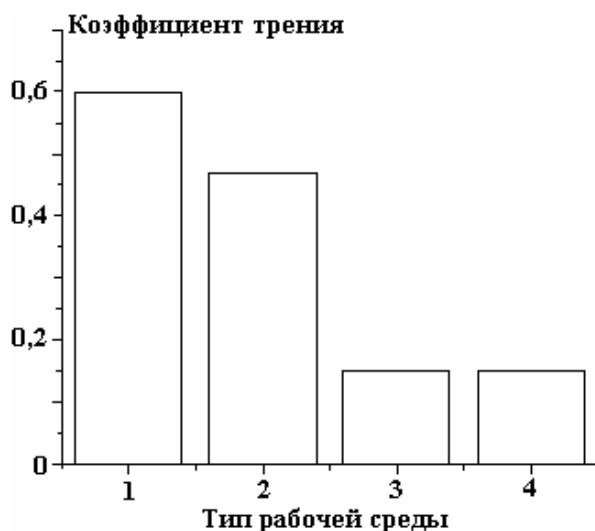


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения контактной пары сталь 120X15Д15 - сталь 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (1), в воде (2), индустриальном масле И 20 А (3) и в индустриальном масле И 20 А с добавкой нанюглерода (4))

Коэффициенты трения в случаях работы контактной пары в простом масле и масле с наночастицами углерода почти не отличаются.

Структурные превращения в зоне контактного взаимодействия пары трения

Падение величин коэффициента трения и износа и переход системы к стационарному режиму работы связаны с формированием на рабочих поверхностях обоих тел слоев трения. Эти слои образуются в результате физико-химических процессов, которые имеют место в приповерхностной зоне контактирующих тел в начальный период трения. Как видно на рис. 5–8, слои трения (зоны А) расположены поверх деформированного исходного металла, имеют с ним четкую границу и отличаются большой твердостью (табл. 2) и степенью травления. Эти зоны состоят из отдельных слоев, которые имеют после соответствующего травления разный цвет. Общее количество слоев в пределах зон А и их взаимное расположение могут меняться вдоль поверхности трения. Буквами В и С на рис. 5–8 обозначены зоны, отвечающие деформированному и недеформированному исходным металлам соответствующих сталей.



Рис. 5. Структура контактной зоны трения стали 120X15 после работы в индустриальном масле II 20A. Косой шлиф x250



Рис. 6. Структура контактной зоны трения стали 120X15 после работы в индустриальном масле II 20A с наночастицами углерода. Косой шлиф x750

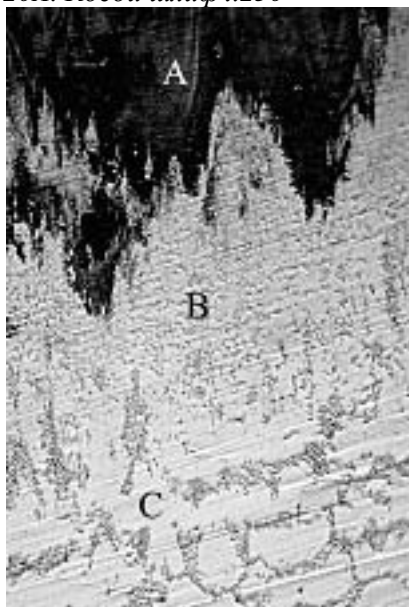


Рис. 7. Структура контактной зоны трения стали 120X15Д15 после работы в индустриальном масле II 20A. Косой шлиф x50



Рис. 8. Структура контактной зоны трения стали 120X15Д15 после работы в индустриальном масле II 20A с наночастицами углерода. Косой шлиф x500

Таблица 2. Средняя микротвердость H_d поверхностных слоев трения и расположенных под ними деформированного (зона В) и недеформированного (зона С) исходных металлов стали 120Х15, что терлась в чистом индустриальном масле и индустриальном масле с нанокремнеземом

	Вода			Индустриальное масло И 20А			
	Исходный металл	Деформ. металл	Слой трения	Без нанокремнезема		С нанокремнеземом	
				Деформ. металл	Слой трения	Деформ. металл	Деформ. металл
Средняя микротвердость H_d , ГПа	4,0	6,1	8,9	5,6	8,4	5,3	8,7

Детально механизм формирования и природа этих поверхностных слоев трения исследованы в работах [9, 10]. Авторами этих работ развита новая концепция структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при трении в активных средах, в основе которой лежит тот факт, что при высокоэнергетических импульсных воздействиях в зоне контакта формируется новый наноструктурный сплав металла с кислородом и другими активными элементами рабочей среды. Этот сплав формируется при локальных термомеханических импульсных воздействиях, мощность которых превышает критическую. Эти воздействия обеспечивают при соответствующем соотношении элементов контактирующих тел и рабочей среды образования в поверхностном слое соответствующих дисперсных систем и переход их микрообъемов в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери цельности при малых напряжениях сдвига.

Было показано, что интенсивность термомеханических воздействий на материал при трении в активном взаимодействии металлических поверхностей достигается определенной степенью локализации пластической деформации в микрообъемах металла в пятнах контакта и скоростью скольжения, которые обуславливают величину нормальных нагрузок, относительные скорости сдвига и вспышки температур в пятнах контакта. Интенсивность необходима для образования наноструктурных поверхностных слоев трения и определяется энергией перехода дисперсных систем, образующихся в поверхностных слоях металла, в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние с малым напряжением сдвига.

Наноструктурные поверхностные слои, формирующиеся при трении, являются продуктом быстрого закала дисперсных систем из квазижидкого структурно-неустойчивого состояния и представляют собой совокупность микрокристаллов с решетками исходного металла, расположенными в квазиаморфной фазе. Строение квазиаморфной фазы адекватно описывается моделью совокупности малых кластеров Me-O, погруженных в матрицу из атомов основного металла – Me с неупорядоченным строением.

Все это показывает, что процессы структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при интенсивных внешних воздействиях в корне отличаются от традиционных механизмов физико-химических взаимодействий металлов в условиях, близких к равновесным.

Микрообъемы дисперсных систем, образующихся в поверхностном слое стали 20Х13 в условиях сильных адгезионных связей, вызывающих большие напряжения сдвига и локальные вспышки температуры, легче, по сравнению с дисперсными системами сталей 120Х15 и 120Х15Д15, переходят в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери цельности при малых напряжениях сдвига. Поэтому именно они преимущественно наслаиваются на поверхности контакта, образуя поверхностные слои трения (зоны А, рис. 5, 7). Это приводит к тому, что при работе контактных пар в чистом индустриальном масле преимущественно изнашивается колодка, что снижает эксплуатационные характеристики данных узлов трения. Толщина отдельных слоев, формирующих зоны А, изменяется вдоль поверхности трения и может достигать в данном случае 1,5 мкм. Общая толщина поверхностных слоев трения (зона А, рис. 5–8) достигает в отдельных участках 20 мкм.

Когда в качестве рабочей среды применяется индустриальное масло с добавками нанокремнезема, последний экранирует контактирующие поверхности, снижая площадь непосредственного кон-

такта металлов, что существенно снижает величину адгезионных связей. Пластическая деформация в этом случае локализована в меньших объемах, при этом значительно снижается средняя температура поверхностей трения. Локализация пластической деформации дисперсных систем, образующихся в поверхностных слоях контактирующих тел в период приработки, приводит к тому, что они одновременно переходят в структурно-неустойчивое состояние, при котором происходит их гидродинамическое течение, следствием чего является формирование на поверхностях контакта слоев трения (зона А, рис. 6, 8), образованных из материала обоих тел контактной пары.

Это должно приводить к равномерному износу обоих тел узлов трения, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 3–4). Толщина отдельных слоев, формирующих зоны А, изменяется вдоль поверхности трения и может достигать в этом случае лишь 0,5 мкм. Общая толщина поверхностных слоев трения (зона А, рис. 5–7) не превышает 7 мкм. Это также свидетельствует о существенной локализации процессов пластической деформации металлов в поверхностных слоях, прилегающих к пятнам контакта.

Заключение

Установлено, что при испытаниях контактных пар сталь 120Х15 – сталь 20Х13 и сталь 120Х15Д15 – сталь 20Х13 в воде, чистом индустриальном масле и индустриальном масле с наноглеродным порошком переход систем трения в стационарный режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения происходит лишь после формирования на поверхности контакта износостойких слоев, образованных из химических элементов исходных металлов и активных элементов рабочей среды, которые имеют многослойную структуру и четкую границу с деформированным исходным металлом и отличаются большой твердостью.

При применении чистого индустриального масла износостойкие поверхностные слои обеих пар трения формируются преимущественно из материала стали 20Х13. Чистое индустриальное масло в условиях данной работы не может обеспечить химическую модификацию поверхностей трения, что приводит к возникновению сильных адгезионных связей и наслоения на поверхности контакта микрообъемов дисперсных систем стали 20Х13, они в этих условиях первыми переходят в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери цельности при малых напряжениях сдвига. Это приводит к неравномерному износу тел контактных пар, что снижает их эксплуатационные характеристики.

При применении индустриального масла с добавками наноглерода в формировании поверхностных слоев обеих пар трения принимают участие в равной степени оба контактирующих тела. Наноглеродные частицы экранируют поверхности контакта и локализуют пластическую деформацию в участках контакта в тонком поверхностном слое. Локализация пластической деформации дисперсных систем, образующихся в поверхностных слоях контактирующих тел в период приработки, приводит к тому, что они одновременно переходят в структурно-неустойчивое состояние, при котором происходит их гидродинамическое течение, следствием чего является формирование на поверхностях контакта слоев трения, образованных из материала обоих тел контактной пары. Это приводит к равномерному износу обоих тел пар трения и повышению их эксплуатационных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Байдакова М.В. и др. Образование защитной пленки на поверхности трения меди в присутствии фуллерена C_{60} // Журн. технич. физики. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 113–120.
2. Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Киреенко О.Ф. и др. Влияние фуллерена C_{60} , фуллереновых саж и других материалов на граничное трение скольжения металлов // Журн. технич. физики. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 87–97.
3. Кускова Н.И. Триботехнические характеристики наноглеродных материалов // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 50–56.
4. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н. и др. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 6. С. 833–847.
5. Патент 45181 Украина, МКИ 7 С01 В 31/02. Способ получения фуллеренов / Л. З. Богуславский, Н. И. Кускова, В. А. Дюпин и др.; Опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7.
6. Патент 6747 Украина, МКИ 7 С01 В 31/02. Способ получения углеродных наноструктур / А.П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь и др.; Опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
7. Патент 77370 Украина, МКИ С01 В31/06. Способ получения порошка синтетического ультрадисперсного алмаза / А. И. Вовченко, В. И. Городян, Н. И. Кускова и др.; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11.
8. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноглерода методом

электроэрозивной обработки органических жидкостей // Электронная обработка материалов. 2007. № 4. С. 46–52.

9. Немошкаленко В.В., Горский В.В., Тихонович В.В., Якубцов И.А. Электронно-микроскопическое исследование поверхностных слоев трения / // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 6. С. 93–97.

10. Gorsky V.V., Gripachevsky A.H., Nemoshkalenko V.V. et al. The nature of nanostructured Cu-Fe-0 alloys produced by copper – steel eliding. Part 1. Experimental data. Part 2. Theoretical analysis // Nanostructured Materials. 1995. Vol. 5. N 6. P. 123–139.

Поступила 12.01.09

Summary

A new electrodischarge method of nanocarbon materials' producing at treatment of organic liquids is offered. The effective modes of new perspective carbon powders' producing by the electrodischarge methods. Nanocarbon powders includes nanoparticles similar to the diamond, nanotubes and nanofibres. Tribologic properties of these powders are explored. It is shown that application of nanocarbon powders in the contact area of friction of surfaces allows to reduce a wear and promote their operating descriptions.

ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ РАСЧЕТА ИОНИЗАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ В СЛАБОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПРЕДПРОБОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

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

Введение

Достаточно сильные отклонения от закона Ома для твёрдых слабопроводящих сред в предпробойных постоянных по времени приложенных полях плоского конденсатора экспериментально обнаружил Пуль [1]. Позже аналогичный нелинейный рост электрического тока с ростом высокого напряжения как в однородном, так и в сильно неоднородном приложенном электрическом поле, экспериментально фиксировался как в жидких (типа трансформаторного масла), так и газообразных слабопроводящих средах.

Теоретически рост проводимости рассматриваемых сред с ростом модуля напряженности электрического поля обосновал Френкель в [2], используя уравнение Аррениусовского типа для объемной скорости ионизации с учетом снижения потенциала такой ионизации сильным электрическим полем. Аналогичное снижение работы выхода в предпробойном поле определено Шоттки. Онзагер [3] получил математически близкое к френкелевскому выражение для зависимости предпробойной скорости диссоциации слабых электролитов от модуля напряженности электрического поля методами физической кинетики. Постулируя выполнение закона химического равновесия (действующих масс) для рассматриваемых сред типа трансформаторного масла, Онзагер [3] и Френкель [2] получили и зависимости их проводимости от напряженности электрического поля вплоть до её пробойной величины. При этом ими не учитывались влияние дрейфа зарядов и движения жидкости в таком поле. Кроме того, в [2, 3] не учитывается их диффузия, обусловленная градиентом объёмных концентраций зарядов. В работах известных учёных теоретически не исследовались временные изменения предпробойных электродинамических характеристик, наблюдаемые при проведении опытов даже с высоковольтным источником постоянного приложенного напряжения и малой мощности. Отметим, что случаи использования источника переменного или импульсного по времени высокого напряжения с немалой разрядной мощностью в работе не рассматриваются.

С учётом таких макроскопических процессов были выведены электрогидродинамические уравнения предпробойного образования зарядов в слабопроводящих жидких средах типа трансформаторного масла. Показано [4, 5], что для применения формул Френкеля и Онзагера при расчёте установившейся проводимости исследуемых сред достаточно сохранения условия их электрической (плазменной) квазинейтральности в рассматриваемых полях. При этом плотность образующегося в предпробойных полях объёмного заряда должна быть гораздо меньше плазменной плотности само-нейтрализующегося фона зарядов разных знаков. Тогда по [4] система электродинамических уравнений зарядообразования может решаться независимо от системы гидродинамических при малости и соизмеримости скорости течений среды по сравнению со скоростью дрейфа ионов в электрическом поле. Отметим также, что в гидродинамических уравнениях движения изучаемых достаточно плотных и теплопроводных сред в сильном электрическом поле, которые рассматриваются в работе, следует учитывать влияние вязкости, например по [6]. В таких полях молекулы жидкостей типа трансформаторного масла и имеющих в них примесей частично распадаются на ионы. Считается, что свободные электроны в указанных средах до образования в них электрических дуг и электрического пробоя в основном прилипают к нейтральным молекулам. Поэтому дополнительная макроскопическая электронная компонента при описываемом теоретическом моделировании предпробойных явлений в исследуемых средах нами не рассматривается.

В случае плоского высоковольтного конденсатора квазистационарная экспоненциальная вольт-амперная характеристика достаточно легко получается из френкелевской формулы для проводимости и уравнения сохранения заряда в дифференциальной форме. В случае сферического конденсатора распределение установившегося потенциала электрического поля в его межэлектродном промежутке удовлетворяет получаемому из этого закона сохранения заряда и френкелевской проводимости достаточно сложному обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка с интегральным условием равенства разности этих потенциалов приложенному напряжению на обкладках конденсатора.

Из аналитического решения этого уравнения, полученного в [4] и удовлетворяющего такому условию, следуют омическая линейность вольт-амперной характеристики в слабых полях и её квадратичность в предпробойных, наблюдаемых при их сильной неоднородности. Полученное решение описывает математически и физически более строго, чем униполярные решения для таких полей в случае разреженных газов типа таунсендовского, переходной от линейного к квадратичному участок вольт-амперной характеристики. В этом решении вместо таунсендовской эмпирической константы напряжения зажигания короны для расчёта таких характеристик используется справочная или аккуратно определяемая по измерениям омических вольт-амперных характеристик, а в некоторых случаях рассчитываемая по составу молекул среды константа её низковольтной проводимости. В полученной нами теоретической высоковольтной вольт-амперной характеристике учтено, в отличие от таунсендовских, влияние температуры и зарядового состава молекул среды на эти предпробойные характеристики. Отметим также, что константу типа напряжения зажигания короны для рассматриваемых сред использовать при получении расчётных вольт-амперных характеристик менее целесообразно, чем для разреженных газов, ввиду имеющихся трудностей по экспериментальной регистрации такого напряжения в достаточно плотных, вязких и теплопроводных средах. При этом актуальными являются задачи расчёта ионизационного выделения энергии, приводящего к образованию разрядных дуг в таких средах и к их пробоям в окрестностях высоковольтных электродов. Для высоковольтного электрода, близкого к точечному, такая энергия нами ранее уже рассчитывалась [5]. Актуальными являются задачи расчёта такой энергии для диагностики электрических пробоев вплоть до аварий в маслонаполненных трансформаторах. Ниже будут получены аналитическое решение электрогидродинамических дифференциальных уравнений для такой нестационарной задачи в случае плоскопараллельных электродов с межэлектродным расстоянием $d \ll \sqrt{S}$ (здесь S – площадь поверхности пластины конденсатора) и численное решение уравнений электродинамического приближения для аналогичной задачи в случае коаксиальных цилиндрических электродов с межэлектродным расстоянием гораздо меньшим, чем длина их образующих. По результатам решений будут оценены время, за которое происходит выделение энергии в нагретом цилиндрическом слое масла в трансформаторе у его поверхности, приводящее как к пробоям масла, так и к авариям в трансформаторах ввиду пробоев, а также порядок величины такого выделения.

Теоретическая модель и исходные уравнения

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

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

Объёмная скорость ионизации с последующим прилипанием свободных электронов к молекулам рассматриваемых жидкостей или их частичной диссоциации – это термодинамическая функция объёмных концентраций молекул среды и, возможно, имеющихся в ней молекул примесей, а также температуры и напряжённости электрического поля. Рекомбинацию зарядов ввиду прилипания свободных электронов в рассматриваемых жидкостях предполагаем только ионной (двухчастичной):

$$W_I = W_I(n_a, n_p, T, |E|) = W_I(n_a, n_p, T, 0) f(|E|) \quad (2)$$

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

Выражение, используемое для K_r , в 1903 году получено Ланжевенем. Онзагер, применяя методы физической кинетики, обосновал [3] слабое влияние электрических полей вплоть до полей пробоя на величину ионного коэффициента рекомбинации. В [3] описано достаточно сильное влияние электрического поля на величину константы (коэффициента) диссоциации рассматриваемых слабых

жидких электролитов. При этом для коэффициента рекомбинации в [3] было также получено второе из уравнений (3), а для монотонно возрастающей зависимости константы диссоциации от модуля напряжённости макроскопического электрического поля выражение в виде аналитической и в нуле функции Бесселя первого порядка мнимого аргумента, близкой в предпробойных полях к неаналитической в нуле френкелевской экспоненте от корня этого модуля.

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

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

Вид непрерывной скалярной функции f векторного аргумента в (2) используем, с учётом вышеизложенного, по Френкелю [2]:

$$f(\vec{E}) = \exp(\beta/\vec{E}^{1/2}); \quad \beta = \frac{|Ze|^{3/2}}{\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0} k_B T}. \quad (5)$$

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

$$\frac{\partial q}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla q) - \frac{k_B T b}{Z|e|} \Delta q + (\vec{E}, \nabla \sigma) = -\frac{q\sigma}{\epsilon\epsilon_0}, \quad \Delta \phi = -\frac{q}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (6A)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla \sigma) + b^2 (\vec{E}, \nabla q) - \frac{k_B T b}{Z|e|} \Delta \sigma - \frac{\sigma_0^2}{\epsilon\epsilon_0} \exp(\beta/\vec{E}^{1/2}) + \frac{\sigma^2}{\epsilon\epsilon_0} = 0. \quad (6B)$$

Систему электродинамических уравнений (6), где учтены диффузионный и конвективный переносы ионных компонент в движущейся среде и уравнение Пуассона для потенциала макроскопического электрического поля, следует замкнуть математически гидродинамическими уравнениями для её нейтральной компоненты, близкими к уравнениям для всей смеси при выполнении соотношений (1). При этом дифференциальное уравнение, описывающее неразрывность массы несжимаемых сред, предстанет в виде

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

К (7) согласно [6] достаточно добавить только уравнение движения, не рассматривая при этом уравнение сохранения энергии и уравнения состояния. Эти уравнения, например, при теоретическом анализе охлаждения трансформаторов следует решать, используя решения выписанных выше электрогидродинамических уравнений (при этом вместо уравнения энергии можно использовать стандартное уравнение притока тепла [6], не учитывая слабого джоулева нагрева и влияния электрической поляризации, а также диссипации энергии, обусловленной вязкостью жидкости). Поле сил электрической поляризации связанных зарядов только перераспределяет давление рассматриваемой среды, что позволяет использовать вместо импульсного уравнения уравнение переноса вихрей [6]:

$$\vec{\chi} = \text{rot} \vec{V}; \quad (8)$$

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

В начальный момент времени

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

Аналитическое решение для установившегося распределения потенциала высоковольтной сферы выписанных выше уравнений получено в [4] при выведенных из них там же условиях квазинейтральности рассматриваемых слабопроводящих сред. Оно выглядит так:

$$\phi(r) = \left(\frac{I}{4\pi\sigma_0} \right)^{1/2} \left[\frac{8}{\beta} - \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0}{\tau\sigma_0}} \left(|\vec{E}|^{1/2} + \frac{8}{\beta} \right) \right] \text{sign}(\phi(r_0));$$

$$|\vec{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\vec{E}|^{1/2} \right) = \frac{I}{4\pi\sigma_0 r^2}; \quad |\phi(r_0)| = U. \quad (11)$$

Аналогично выглядит решение в случае сферического высоковольтного конденсатора с заданной разностью потенциалов U между его обкладками. Вышеупомянутая линейность вольт-

амперной характеристики слабых полей и квадратичность сильно неоднородных предпробойных полей получаются из (11) соответствующими предельными переходами. Распределение же предпробойного установившегося потенциала сферической симметрии по (11) порядком отличается от лапласовского ввиду влияния поля объёмного заряда. Вместе с тем в случае плоского высоковольтного конденсатора электрическое поле вне приэлектродных погранслоёв нарушения квазинейтральности электрических зарядов остаётся однородным, что подтверждается из закона сохранения заряда. Зависящая от граничных условий на электродах неоднородность пространственного распределения полей образуется при наложении предпробойного напряжения наряду с объёмным зарядом только в таких слоях. Для этих случаев результаты разных экспериментов в поле плоского конденсатора подтверждают формулу расчета квазистационарной предпробойной вольт-амперной характеристики в условиях френкелевской квазинейтральности рассматриваемых сред, которая теоретически получается из соответствующего интеграла одномерного уравнения сохранения заряда в дифференциальной форме. Тогда в случае определения константы такого интегрирования по электрическому току эта зависимость выглядит следующим образом:

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

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

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

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

Решения этих уравнений, удовлетворяющие электрохимическим (в случае диссоциации) или ионизационным граничным условиям на пластинах конденсатора, а также интегральному условию независимости от времени разности потенциалов между обкладками пластин, близки за пределами неквазинейтральных погранслоёв к решению (13). Теоретически это может быть обосновано описанными, например, в [7] методами асимптотических погранслоевых разложений по малым параметрам, соответствующим режимам квазинейтральности, при членах уравнений (6) со старшими пространственными производными. Скорости предпробойных течений рассматриваемой слабопроводящей среды при этом могут быть и малыми, и соизмеримыми по сравнению со скоростями дрейфа ионов в электрическом поле. Выражения для таких критериев подобия описываемых явлений выписаны, например, в [4, 5, 8]. Там же проведены оценки величин этих параметров для исследуемых предпробойных режимов. При этом показано, что для достаточно широкого класса рассматриваемых сред условия электрической (плазменной) квазинейтральности могут выполняться и при наложении сильных электрических полей. Тогда независимо от граничных условий на электродах ампер-временную характеристику плоского конденсатора в случае источника постоянного по времени высокого напряжения можно в одномерном приближении рассчитывать по (13), откуда следует, что с ростом приложенного напряжения (до пробоя) усиливаются и временные отклонения предпробойных токов до установления. Из (13), как и следовало ожидать, формула Френкеля [2] для зависимости проводимости от напряжённости поля получается в виде временного асимптотического приближения. Далее следует, что для идеальных диэлектриков известная формула становится практически неприменимой, ибо время релаксации рассматриваемых сред при этом становится достаточно большим. Оно является и временем накопления ионизационной энергии, большая величина которой приводит к электрическим пробоям. Как следует из результатов [8], в условиях квазинейтральности формулу (13) можно получить также при разных величинах подвижностей положительных и отрицательных зарядов. Аналитического аналога формулы (13) в случае цилиндрического и сферического конденсаторов, а тем более

для двумерных конфигураций высоковольтных электродов типа “провод над плоскостью” и трёхмерных типа “игла-плоскость” из уравнений (6) получить не удаётся даже без учёта влияния гидродинамики на электродинамические характеристики. В этих случаях расчёт ампер-временных характеристик до установления можно проводить численно, используя упрощённую для решения внешних по [7] задач систему уравнений (6) с начальными условиями (10). Аналог же формулы (13) для сильных неоднородных электрических полей любой сложной конфигурации может быть получен только при сохранении их лапласовости (при этом соответствующая (13) общая формула, в которой f определяется не обязательно по (5), была выписана в [9]). Для получения простейшего численного решения при цилиндрическом конденсаторе и последующих расчётах нелинейных вольт-амперных и предпробойных ампер-временных характеристик использовалась система нестационарных одномерных электродинамических уравнений, получаемая из уравнений (6А) с применением в одномерных случаях уравнения Гаусса для напряжённости электрического поля цилиндрической симметрии вместо уравнения Пуассона для её потенциала:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{E \cdot \partial \sigma}{\partial r} &= -\frac{q \cdot \sigma}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}; \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} &= \frac{\sigma_0^2 \cdot \exp(\beta \cdot E^{1/2}) - \sigma^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}; \\ \frac{\partial E}{\partial r} + \frac{E}{r} &= \frac{q}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}. \end{aligned} \quad (14)$$

При получении системы уравнений (14) в левых частях (6А) сохранены члены, описывающие нестационарные изменения квазинейтральной проводимости. При этом можно анализировать и образование объемного заряда с ростом от нулевого в начальный момент времени до установления (ранее на возможность образования такого заряда указал Остроумов [10]). Исключенные, как и в [11], члены с пространственными старшими производными влияют при выполнении критерия квазинейтральности только на изменение искоемых распределений электродинамических характеристик в неквазинейтральных тонких слоях у границ объёмов, заполненных рассматриваемыми средами. При получении численного решения системы уравнений (14) использовались начальные условия (10) для проводимости и плотности объемного заряда, а также условие лапласовости электрического поля цилиндрического конденсатора в начальный момент времени:

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

В (15), в отличие от аналогичных задач, решённых численно в предыдущих работах [12, 13], r_1 и r_2 – внутренний и внешний радиусы цилиндрического слоя жидкости типа слоя масла в трансформаторе (у его поверхности), охлаждаемом таким маслом. При выборе шага сетки по радиальной координате считалось, что толщины образующихся погранслоёв нарушения квазинейтральности малы по сравнению с этим шагом. Расчёты производились от внутренней цилиндрической поверхности рассматриваемого слоя к внешней. В расчётах отмечалось, что эта поверхность заряжена положительно. При смене знака её заряда задача расчёта выделения энергии в таком слое сводится к предыдущей со сменой знака по напряженности поля и плотности объемного заряда. Последнее утверждение обосновано численно в [11], где с использованием обобщений уравнений типа (14) на неизотермический случай рассматривалась аналогичная нестационарная задача об электрическом поле в окрестности остывающей дисперсной сферической частицы. Но, в отличие от неизотермической, при решении описываемой в настоящей работе изотермической задачи нестационарный интеграл сохранения заряда

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

не удаётся использовать для понижения порядка системы уравнений (14).

При расчетах, результаты которых будут представлены ниже, интеграл (16) применялся для контроля численного счета разностных уравнений, получаемых из дифференциальных уравнений (14) в безразмерной форме. Кроме того, по (16) определялась искомая зависимость электрического тока от времени до установления. В (16) l – длина образующей рассматриваемого цилиндрического слоя ($l=1,626$ м для поверхности трансформатора).

Переход к безразмерным уравнениям осуществлялся изменением искомых и исходных величин:

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

Тогда получаемая из (14) система безразмерных уравнений примет вид

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

Начальные условия для безразмерных переменных выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}(\tilde{r}, 0) &= \exp\left(\frac{\tilde{\beta}}{2}\right), \\ \tilde{q}(\tilde{r}, 0) &= 0, \\ \tilde{E}(\tilde{r}, 0) &= \frac{1}{\tilde{r} \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}.\end{aligned}\tag{19}$$

При этом интеграл (16) в безразмерном виде выглядит так:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\sigma} \tilde{E} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{r}},\tag{20}$$

где

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

Из аналогичной задачи для плоского конденсатора и её аналитического решения (13) следует, что установление происходит при времени $\tilde{t} \approx 1$. Поэтому для получения искомого численного решения выбирался шаг по времени $\Delta \tilde{t} = 0,02$. Установление происходило примерно за 50 шагов. Для проведения конкретных численных расчетов по радиальной координате выбирался слой у поверхности трансформатора с внутренним радиусом 0,25 м и внешним, равным радиусу поверхности трансформатора (0,42 м). То есть считалось, что охлаждаемый слой у поверхности трансформатора, заполненного маслом, можно аппроксимировать цилиндрическим слоем толщины d ($d = r_2 - r_1$). При расчётах из справочников выбирались диэлектрическая проницаемость среды (2,24) и её низковольтная

проводимость ($10^{-11} \frac{\text{Sm}}{\text{m}}$). Среди сред с такой низковольтной проводимостью и диэлектрической проницаемостью можно указать, например, очищенное трансформаторное масло.

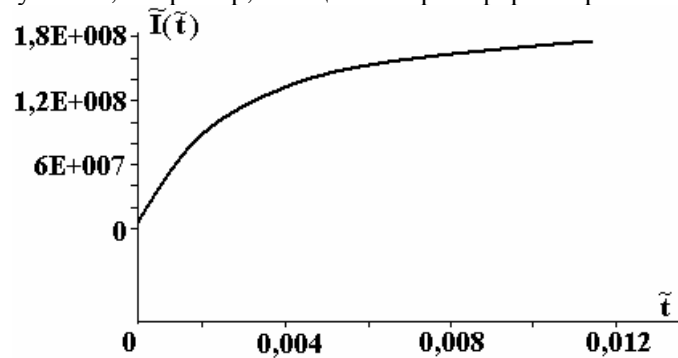


Рис. 1. Предпробойная ампер-временная характеристика цилиндрического охлаждаемого слоя у поверхности маслонаполненного трансформатора (пояснения в тексте)

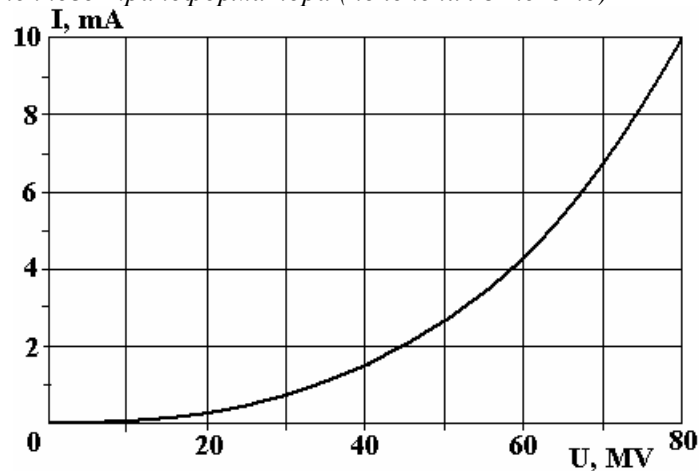


Рис. 2. Квазистационарная вольт-амперная характеристика трансформаторного масла для генерируемых трансформатором наиболее высоких напряжений

Температура среды, в отличие от предыдущих работ [12, 13], в которых численно решались близкие задачи при цилиндрической симметрии, считалась не комнатной, а близкой к температуре нагретого масла у обмоток трансформатора (400К). Приложенное напряжение выбиралось равным 10 MV (по порядку величины самого высокого напряжения, генерируемого трансформатором). При счете по пространственной координате шаг равнялся 0,1. Дифференциальные уравнения (18) заменялись соответствующими разностными [4, 9, 14]. Из них на каждом следующем временном шаге рассчитывались сначала пространственное распределение проводимости, затем плотности объемного заряда. Для получения распределения напряженности электрического поля в межэлектродном промежутке использовалось уравнение Гаусса для поля цилиндрической симметрии. После выполнения этих расчетов на каждом временном шаге по разностному аналогу интеграла (20) рассчитывались временные изменения полного тока до установления. На каждом шаге пересчитывались соответствующие матричные массивы пространственно-временных распределений искомых переменных. После чего они подставлялись в разностный аналог интеграла (20). Отметим, что результаты расчетов на первых шагах по времени уже описывались в [4, 9]. При этом там же описано отличие результатов по расчетам q и E для начальных лапласовских высоковольтных полей плоского и цилиндрического конденсаторов. Кроме того, в [3, 9] отличие искомых электродинамических характеристик в случае однородности предпробойного приложенного поля от сильной неоднородности проанализировано и в установившихся q и E . Отличие же структуры течений в сильном неоднородном приложенном поле от ячеистых течений в плоском конденсаторе описаны ранее. Поэтому в данной работе, исходя из полученных аналитических и численных решений, опишем, как и в [13], сходство искомых характеристик для случая однородного и сильно неоднородного приложенных полей. Оно состоит в достаточно быстрой в обоих случаях временной эволюции и быстром накоплении энергии, приводящих к электрическим пробоям, например в трансформаторах. Из формулы (13) следует, что время выделения такой энергии, например для трансформаторного масла, составляет доли секунды. Отметим, что

счетная устойчивость описанной в настоящей статье разностной схемы не исследовалась. Но это может быть сделано по аналогии с анализом устойчивости [14] для близких одномерных задач.

Изменение $\tilde{\sigma}$ обусловлено влиянием предпробойного поля на скорость реакции диссоциации (ионизации) рассматриваемых сред. При этом для исходных данных, при которых проводились численные расчеты, схема которых описана выше, достаточно быстрое установление проводимости происходило за достаточно малое время (тоже доли секунды). Такие же времена установления проводимости получаются и из аналитического решения (13). Кроме того, это сходство касается и ампер-временных характеристик.

На графике рис. 1 представлена временная эволюция предпробойного тока до установления с учетом результатов численных расчетов уравнений (18) и их интеграла (20). Этот график геометрически близок к кривым предпробойных нестационарных токов плоского конденсатора, которые можно построить по формуле (13). На графике рис. 2 представлена квазистационарная вольт-амперная характеристика, аппроксимируемая квадратичной зависимостью, как и в [12], но для более высоких порядков U , генерируемых трансформатором. Для предпробойных квазистационарных режимов пространственное (радиальное) распределение напряженности поля цилиндрической симметрии из закона сохранения заряда получаем:

$$|\vec{E}| \exp\left(\frac{\beta}{2} |\vec{E}|^2\right) = \frac{I}{2\pi\sigma_0 l r}; \quad (21)$$

где I – квазистационарный ток.

Интегральный заряд Q вне приэлектродных слоев нарушения квазинейтральности

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

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

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

Тогда по (23) для данных, при которых проводились описанные численные расчеты при установлении, по порядку величины для трансформаторного масла можно достичь $Q = 10^{-2}$ Кулон даже без учёта объёмного заряда, образующегося в неквазинейтральных погранслоях (для дуговой электрон-ионной плазмы такие слои известны как легмюровские [15]). Этот теоретический результат свидетельствует о высокой степени зарядки в высоковольтных установках. В частности, в трансформаторах, что подтверждается экспериментально. Поэтому при разработке конструкций таких установок и их эксплуатации следует предусматривать дополнительные устройства нейтрализации такого заряда или его отводки в связи с возможными электрическими пробоями. Для больших объемов масла, например в трансформаторах, генерирующих напряжение $U = 10 \text{ MV}$, порядок накапливаемой (в нагретом слое масла у его поверхности) энергии $W = QU$ достигает 0,1 МДж даже без учета энергии, выделяемой в легмюровских пограничных слоях нарушения квазинейтральности [15]. Удельная плотность выделяемой энергии в случае трансформаторного масла по порядку величины для приводимых выше исходных данных поверхности трансформатора получается близкой к порядку взрывных (1 МДж/кг) [16]. То есть расчет выделения в жидкости энергии, обусловленного предпробойными электродинамическими и ионизационными процессами по предложенной модели, можно использовать для диагностики пробоев, наблюдаемых в высоковольтных устройствах, например в трансформаторах.

Основные обозначения:

U – приложенное электрическое напряжение; d – межэлектродное расстояние; e – заряд протона; k_B – постоянная Больцмана; D – коэффициент диффузии; b – коэффициент подвижности; q – объемная плотность заряда; V – скорость движения среды; n – концентрация; E – напряженность электрического поля; S – площадь поверхности электрода; r – радиальная координата; t – время; τ – время релаксации заряда; χ – завихренность; ε – диэлектрическая проницаемость; I – сила электрического тока; T – абсолютная температура; f – функция скалярного или векторного аргумента; W – объемная скорость образования зарядов или нейтралов; Z – валентность иона; σ – проводимость среды

ЛИТЕРАТУРА

1. *Poole H.H.* On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense field // *Philosophical magazine*. 1916. S. 6. V.2. № 187. P. 112–129.
2. *Френкель Я.И.* К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1938. Т. 8. Вып. 12. С. 1291–2001.
3. *Onsager L.* Deviation from Ohm's law in a weak electrolytes // *Journal of chemical physics*. 1934. № 2. P. 599–611.
4. *Апфельбаум М.С.* Об одной расчётной схеме электрогидродинамических течений // *Электрохимия*. 1986. Вып. 11. С. 1463–1471.
5. *Апфельбаум М.С.* Задача о точечном электровзрыве слабопроводящих сред // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 6. С. 31–42.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидромеханика. М., 1989.
7. *Васильева А.Б., Бутузов В.Ф.* Асимптотические разложения решений сингулярно возмущённых уравнений, Москва, 1973.
8. *Апфельбаум М.С., Козыренко В.Е.* Физическое моделирование и расчёт электрогидродинамических течений // *Электрохимия*. 1991. Вып. 7. С. 855–863.
9. *Апфельбаум М.С.* Ионизация и течение слабопроводящей жидкости в неоднородном электрическом поле // *Электронная обработка материалов*. 1988. № 1. С. 60–65.
10. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
11. *Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M.* On electric field distribution in the vicinity of particles in a weakly ionized disperse medium // *Chem.Phys, Report*. 2000. Vol.18. P. 2313–2328.
12. *Апфельбаум М.С.* Одномерные стационарные задачи расчёта предпробойных вольт-амперных характеристик слабоионизованных сред // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 2. С. 50–53.
13. *Апфельбаум М.С.* Одномерные нестационарные задачи расчёта предпробойных электродинамических характеристик слабоионизованных сред // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 3. С. 36–45.
14. *Марчук Г.И.* Методы вычислительной математики. М., 1970.
15. *Tonks L., Langmuir I.* A general theory of the plasma of an arc // *Physical review*. 1929.V.14. P.876–922.
16. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.

Поступила 23.03.09

Summary

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ В ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВЫМ СПОСОБАМИ ТРАВЛЕНИЯ

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83114, Украина, aleksandr.kosse@gmail.com*

Исследовалась эпитаксиальная феррит-гранатовая пленка состава $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ с параметрами: поле коллапса (ЦМД–цилиндрические магнитные домены) $H_0=105$ Э, поле эллиптической неустойчивости $H_2=80$ Э, поле анизотропии $H_a=1200$ Э, намагниченность насыщения $M_S=210$ Гс, температура Кюри $T_C = 410$ К, толщина пленки 4,8 мкм. Травление топологического барьера проводилось двумя способами: 1) опусканием части пленки в горячий раствор ортофосфорной кислоты при различных температурах и концентрациях последней. Такая процедура проводилась с целью получения ступенек травления с углами наклона от 20° до 70° . 2) Травление электронным лучом производилось через маску двуокиси кремния. Скорость травления таким способом была в четыре раза медленнее, но угол травления достигал величины, близкой к 90° . Угол травления и его глубина определялись с помощью интерферометрического микроскопа МИИ – 4. Для исследований были выбраны пленки с углами травления 20° , 38° , 45° , 56° и 68° (ошибка измерения $\pm 4^\circ$), полученные химическим способом травления, а пленка с углом травления около 80° – электронно-лучевым способом. Отметим, что при больших углах барьера точность измерения угла травления и поля барьера вблизи его границ (менее 5 мкм) резко падает. Выбранные для исследований пленки имели толщину в протравленной части $3,2 \pm 0,2$ мкм. Независимо от способа травления при одинаковой толщине стравленной части пленки поля коллапса и эллиптической неустойчивости совпадали с точностью до ошибки измерения.

Исследования проводились магнитооптическим методом [1] на основе эффекта Фарадея с использованием поляризационного микроскопа МБИ-6. Зарождение решетки ЦМД осуществлялось путем воздействия локального импульсного магнитного поля смещения на зону пленки с барьером при помощи плоской улиткообразной катушки, подключенной к импульсному генератору. Поле смещения реализовывалось катушками Гельмгольца от источника постоянного тока (рис. 1). Одиночные домены, продвигаемые через барьер, генерировались следующим образом. Вначале генерировалась решетка ЦМД, затем плавным увеличением поля смещения коллапсировалось основное количество доменов. При этом, благодаря различной величине поля коллапса отдельных «жестких» доменов в диапазоне 2–3 Э, оставалось несколько удаленных друг от друга доменов, не взаимодействующих друг с другом. Снижая поле смещения до необходимой для исследований величины, получали ЦМД различных диаметров. Трансляция ЦМД через барьер осуществлялась градиентным полем смещения, реализуемым двумя токовыми полосками, напыленными на покровное стекло. Часть пленки с барьером помещалась между токовыми полосками. Изменяя величину и направление тока в полосках, получали различные значения градиентного поля смещения.

Калибровка величины градиентного поля проводилась следующим образом. Генерировалась ЦМД решетка по методу, описанному в [2], который позволял получить «мягкие» домены с одинаковым значением поля коллапса с точностью до ошибки измерения $\pm 0,4$ Э (рис. 2). По измерению поля коллапса ЦМД между полосками строился график топологии магнитного градиента между токовыми полосками и за их пределом. Наилучшая линейность градиента между полосками достигалась при зазоре, равном двойной ширине полоски.

Для изучения поведения ЦМД при прохождении им топологического барьера из протравленной части пленки в нетронутую и наоборот применялись метод и устройство для «качания» ЦМД в градиентном поле смещения, описанном в [3]. На рис. 2 изображена часть ЦМД,

содержащих пленки с барьером травления, расположенные между двумя параллельными полосками с током. При толщине токовой полоски из алюминия 0,45 мкм и ширине 100 мкм величина тока в ней регулировалась в пределах 0,1–65 мА.

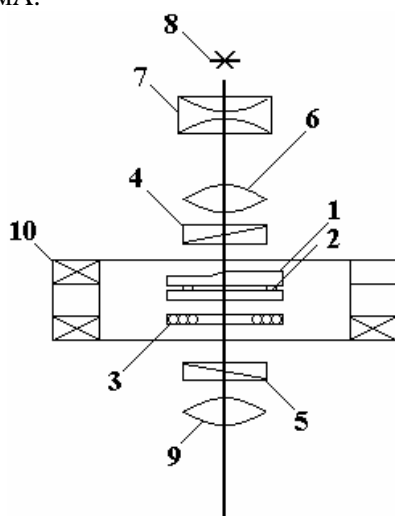


Рис. 1. Схема магнитооптической установки: 1 – ЦМД, содержащая пленку с топологическим барьером; 2 – алюминиевые токовые полоски, напыленные на покровном стекле для создания градиентного магнитного поля; 3 – улиткообразная катушка для генерации ЦМД; 4 – поляризатор, 5 – анализатор; 6 – объектив микроскопа; 7 – конденсор; 8 – источник света; 9 – окуляр микроскопа; 10 – катушки Гельмгольца

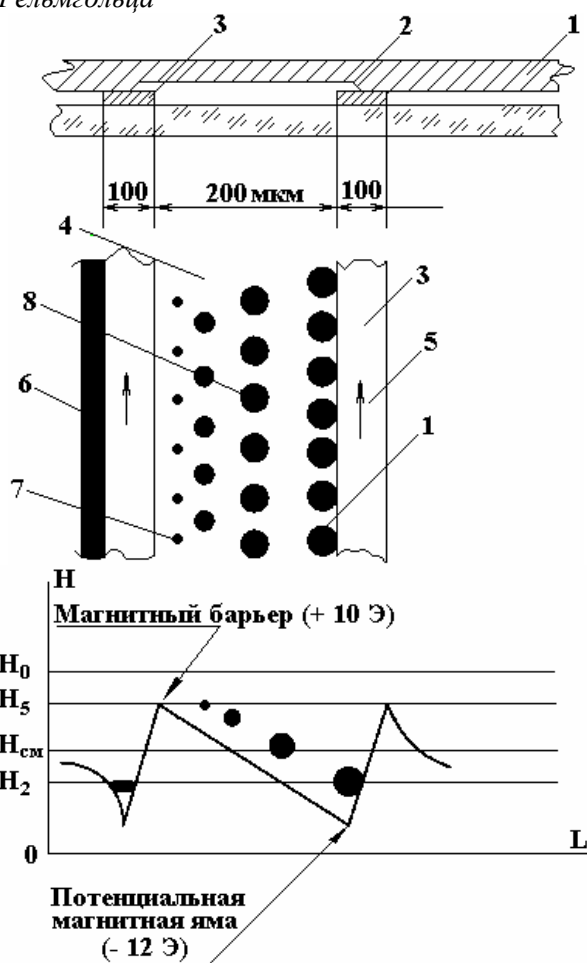


Рис. 2. Топология градиентного магнитного поля, образованного током 50 мА между полосками. Угол травления равен 45°: 1 – пленка с топологическим барьером; 2 – топологический барьер; 3 – токовые полоски на покровном стекле; 4 – ЦМД решетка в градиентном поле; 5 – направление тока в полосках; 6 – полосовой домен; 7 – ЦМД в предколлапсовом состоянии; 8 – ЦМД в поле смещения

Наилучшая линейность градиентного поля достигалась, когда расстояние между полосками было вдвое больше ширины полоски. ЦМД транслировались через барьер туда или обратно с помощью градиентного поля, перпендикулярного линии травления. Естественно было ожидать изменение характера взаимодействия ЦМД с барьерами, имеющими различную топологию. При плавном увеличении градиентного поля смещения нужной полярности отдельный ЦМД, находящийся в тонкой части пленки, двигается к барьеру, уменьшаясь в диаметре. При дальнейшем увеличении тока в полосках ЦМД резко перескакивает барьер и там застревает, что указывает на наличие потенциальной ямы H_g топологического барьера травления. При трансляции ЦМД через барьер его удавалось фиксировать на расстоянии не менее 5 мкм от барьера. Изменение градиентного поля вблизи барьера на $\pm 0,5$ Э/мкм приводило всегда к скачкообразному переходу ЦМД из тонкой части пленки в толстую и наоборот. Извлечь и переместить домен из потенциальной ямы H_g топологического барьера можно только увеличением градиентного поля.

Исследование величины барьера (в эрстедах) для различных углов травления проводилось следующим образом. Включалось поле смещения $H_{CM} = 94 \pm 0,4$ Э, градиентным полем ЦМД подводился к барьеру на расстояние 5 мкм (для данной пленки ближе домен было невозможно подвести, так как он при дальнейшем увеличении градиентного поля до определенной величины, практически не сдвигаясь, мгновенно «перепрыгивал» через барьер) и измерялся его диаметр. При дальнейшем увеличении тока в полосках домен «перепрыгивал» барьер и попадал в топологическую потенциальную яму H_g . Зная разницу тока в полосках, когда ЦМД подошел к границе барьера на расстояние 5 мкм и перескочил через барьер, по градуировочной кривой определяли величину барьера в эрстедах. Результаты измерений приведены на рис. 3. Видно, что величина барьера возрастает при увеличении угла травления. Необходимо отметить, что, изменяя направление тока в полосках, можно осуществить обратный скачкообразный переброс ЦМД из толстой части пленки в тонкую.

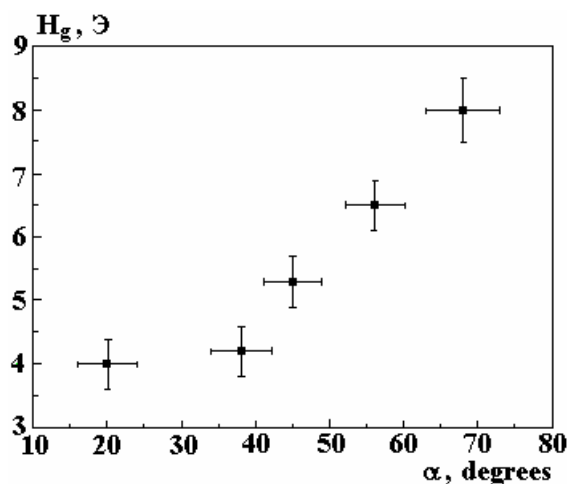


Рис. 3. Зависимость величины поля барьера H_g от угла травления. ■ – химическое травление, ● – электронно-лучевое травление

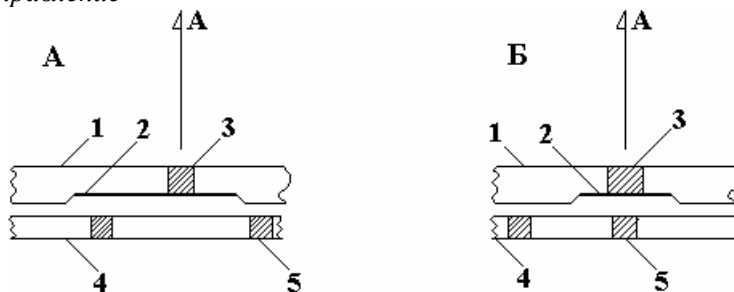


Рис. 4. Схема визуализации информации на магнитном носителе: А – в области барьеров нет намагниченной зоны на носителе информации. Диаметр ЦМД мал (информационный ноль); Б – намагниченная зона носителя в области барьеров. Диаметр ЦМД увеличен, что соответствует информационной единице. 1 – пленка с барьерами травления; 2 – напыленный слой алюминия; 3 – ЦМД; 4 – носитель информации; 5 – бит информации

Используя данные по свойствам топологических барьеров, можно предложить схему некоторых устройств:

1. Микропереключающее устройство в пространственных областях порядка единиц микромикрон, например затвор в стыковочных узлах торцов световодов. Для этого необходимо протравить в пленке (лучше висмутсодержащей) узкую, в несколько микрон, полоску и наложить пленку на управляющие шины, создающие градиентное поле. Поскольку для световодов обычно используется лазерный (то есть поляризованный) источник света, то на пленку достаточно наложить только анализатор. Далее методом, описанным выше, в канавке создаем ЦМД. Теперь если сверху и снизу протравленной части пленки поместить стыковочные концы световода, то при наличии домена в канавке световой поток через световод существенно уменьшится. Изменяя ток градиентного поля, перебрасываем домен через барьер, при этом свет через световоды будет проходить с минимальными потерями. Изменяя направление тока в управляющих шинах, ЦМД вновь возвращается в канавку и перекрывает световой поток. Используя систему канавок и управляющих шин, можно снабдить переключающими устройствами целый оптоволоконный кабель.

2. Похожее устройство (но без токовых шин) может быть использовано для расшифровки информации (в двоичном коде) на плохо читаемых поврежденных магнитных носителях информации «черных ящиков» самолетов, кораблей (рис. 4). Если продвигать магнитный носитель под протравленной полоской, где сформировано ЦМД, то намагниченная часть носителя будет увеличивать или уменьшать (в зависимости от направления поля носителя по отношению к направлению поля смещения в пленке) диаметр ЦМД. Если область носителя не намагничена, то диаметр домена не изменится. Остается только зарегистрировать эти изменения. Это можно сделать, если запылить протравленную канавку тонким слоем алюминия и зарегистрировать ЦМД с помощью микроскопа, работающего на отражение с подключенным к нему фоточувствительным устройством. С помощью этого метода была расшифрована информация на поврежденном участке реальной пермалоевой ленты от «черного ящика» самолета.

Таким образом, в результате проведенных исследований были изготовлены образцы с различными углами наклона топологических барьеров. Предложен метод определения величины потенциала барьера в функции его угла наклона. Предложены две схемы устройств, использующие свойства топологических барьеров в ЦМД, содержащих гранатые пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрченко С.Е., Розенблат М.А. Методы измерения динамических характеристик ЦМД материалов // Препринт. Институт проблем управления. М., 1982. С. 13–15.
2. Ходосов Е.Ф., Кожухарь А.Ю., Нецветов В.И. Динамический коллапс решетки ЦМД // ФТТ. 1980. Т.22. №6. С. 147–148.
3. Brown B R. Wall state stability during translational motion // AIP Cont. Proc. 1975. Vol.29. P. 69–71.

Поступила 30.03.09

Summary

The results of experimental study of interaction of cylindrical magnetic domains (CMD) with topological potential barrier in the form of etching step with different inclination angles are presented. A method for determining of barrier field magnitude is presented. The barrier field value is estimated for given film as function of step inclination angle. On the basis of obtained results we suppose some possible devices based on the topological barriers in CMD-containing films.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, Az-1143, Республика Азербайджан, musafir_g@rambler.ru,
rafiqa55@rambler.ru*

Введение. Несмотря на большие успехи, достигнутые в области синтеза полимеров с собственной проводимостью, проблема получения электропроводящих композиционных материалов (ЭКМ), обладающих сочетанием разнообразных свойств, не теряет своей актуальности, поскольку невысокая механическая прочность и химическая нестабильность синтезированных полимеров ограничивают возможности их практического использования [1]. Наиболее простой способ их получения – введение в полимерную матрицу твердых нерастворимых наполнителей неорганической природы в виде дисперсных частиц. Дисперсные наполнители способны вызывать поляризационные явления за счет наличия границ раздела наполнитель – полимерное связующее. Это обстоятельство, как правило, в значительной мере влияет на структуру исходного полимера, что при воздействии различных факторов определяет свойства композиционных материалов. В свете интенсивно развиваемых в настоящее время теоретических представлений о взаимосвязи молекулярных движений и свойств полимерных материалов [2, 3] представляет интерес исследования влияния дисперсных наполнителей на закономерности изменения их свойств. Известно также [4–6], что одним из эффективных способов модифицирования полиолефинов является применение ионизирующего излучения. Каждый из названных способов модифицирования полиолефинов производит изменения в определенном направлении конкретного свойства или ограниченной группы свойств полимерного материала. Более универсальный характер имеет способ модифицирования полиолефинов путем воздействия ионизирующего излучения на композиционные материалы. Такой способ открывает новые возможности в направленном регулировании структуры и свойств полимеров. При этом возможно как суммарное воздействие на полимеры модифицирующих факторов, так и их неаддитивный вклад.

В настоящей работе представлены первичные результаты экспериментального исследования концентрационных, дозовых и температурных зависимостей электропроводности полимерных композитов в постоянном и переменном электрических полях.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовали композиты на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 20806-024 с окисью меди (Cu_2O) и бария (BaO). Композиции, содержащие объемной концентрации до 50% указанных добавок, были получены из гомогенной смеси порошков ПЭВП и наполнителя с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 433 К и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации: закалка – охлаждение образца в смеси вода – лед. Размер частиц наполнителей составлял менее 50 мкм.

В экспериментах использовали образцы в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 100–150 мкм. Ввиду высокой липкости поверхности образцов надежный электрический контакт электродов обеспечивался применением накладных электродов диаметром 30 мм из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Пленочные образцы композитов подвергали γ -излучению при комнатной температуре на установке с источником излучения ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы $3,3 \cdot 10^3$ Гр/ч.

Объемную электропроводность на постоянном токе σ_{ac} измеряли тераомметром Е6-13А двухэлектродным методом в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца. Электропроводность σ_{ac} , диэлектрическую проницаемость ϵ_{ac} и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в переменных полях определяли в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца с использованием измерителя иммитанса типа Е7-20 в диапазоне частот $25 \cdot 10^6$ Гц и температур 293–413К.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены зависимости электропроводности от поглощенной дозы (D) γ -облучения для ПЭВП (кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2 и 3).

Как видно, увеличение D до $50 \cdot 10^3$ Гр практически не влияет на σ_{dc} чистого полиэтилена. Предполагаем, что неизменность σ_{dc} ПЭВП с ростом D в исследованном диапазоне обусловлена тем, что большинство электронов, порожденных при каждом акте ионизации, не выходя за пределы сферы кулоновского поля своих ионов, рекомбинируют с ними и не могут участвовать в процессе проводимости.

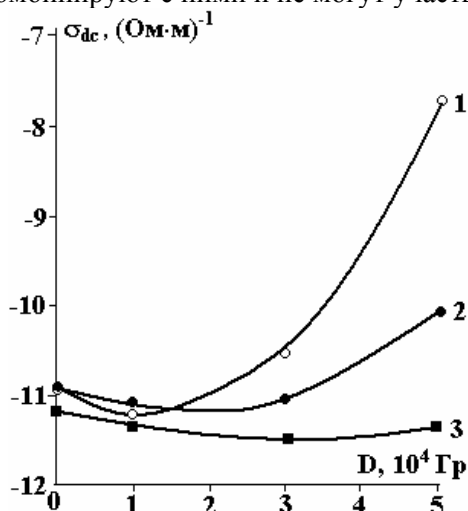


Рис. 1. Зависимость электропроводности на постоянном токе от поглощенной дозы γ -излучения полимерных композитов на основе ПЭВП (1) и наполнителей BaO (2) и Cu₂O (3)

При переходе от чистого ПЭВП к наполненным системам, содержащим 5% об. Cu₂O и BaO, наблюдается увеличение σ_{dc} . Следует отметить, что степень увеличения σ_{dc} композита с наполнителем Cu₂O заметно выше, чем в случае BaO. Определяющее влияние химической природы наполнителей на электропроводность композитов однозначно свидетельствует о том, что именно наполнители, а не основной материал являются донорами носителей тока.

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности на постоянном токе от объемного содержания наполнителя для композиций на основе ПЭВП и дисперсных оксидов Cu₂O и BaO до (кривые 1, 2) и после (кривые 3, 4) γ -облучения. Видно, что введение в ПЭВП до 5% об. Cu₂O и BaO приводит к незначительному увеличению его электропроводности. Сопоставление концентрационных зависимостей электропроводности показывает, что γ -излучение по-разному влияет на значение σ_{dc} композитов и меняет ход зависимости $\sigma_{dc} = f(\Phi)$. В случае наполнителя Cu₂O электропроводность системы ПЭВП+ Cu₂O в исследованном диапазоне концентрации возрастает более чем на один порядок. А в случае BaO с увеличением Φ электропроводность системы незначительно уменьшается, при $\Phi=3\%$ об. достигает минимума, а затем также незначительно растет. Предполагаем, что это связано с появлением тока обратной полярности у этих композитов при γ -облучении. Следует отметить, что и в этом случае степень изменения электропроводности σ_{dc} композита с дисперсным наполнителем Cu₂O заметно больше, чем с BaO.

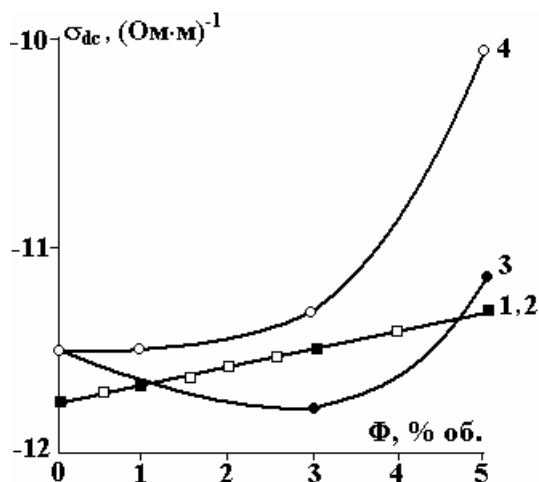


Рис. 2. Концентрационные зависимости электропроводности на постоянном токе для композитов на основе ПЭВП и наполнителей BaO и Cu₂O до (1,2) и после (3,4) γ -облучения. Поглощенная доза $3 \cdot 10^4$ Гр

Исследованы и зависимости электропроводности на постоянном токе от температуры для ПЭВП и композитов на его основе с наполнителями Cu_2O и BaO . Типичные кривые этих зависимостей на примере композита ПЭВП + 5% об. Cu_2O до (кривая 1) и после (кривые 2, 3) γ -облучения представлены на рис. 3. Во всех случаях электропроводность σ_{dc} необлученных образцов практически не изменяется. Температурные зависимости электропроводности облученных образцов более сложны и немонокотны, а именно величина σ_{dc} с увеличением температуры (до 353–363 К) растет, а затем уменьшается почти до уровня электропроводности необлученных композитов. Падение σ_{dc} с ростом температуры показывает, что зависимость электропроводности от температуры меняет знак. Это может быть связано с изменением электрических свойств компонентов и разностью коэффициентов теплового расширения полимера и наполнителя. В результате чего при нагревании происходит разрыв проводящих цепочек, по которым идет транспорт носителей тока.

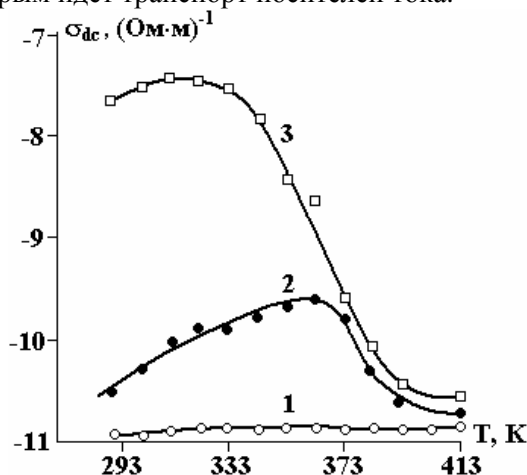


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе образцов ПЭВП + 5% об. Cu_2O при разных поглощенных дозах γ -излучения D , Гр: 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^4$; 3 – $5 \cdot 10^4$

Использование в последние годы композитов в электронных и радиотехнических устройствах вызывает потребность в материалах со строго заданными электрическими свойствами в переменных электрических полях, что стимулирует проведение экспериментальных работ, посвященных электрическим свойствам [1, 7, 8].

На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности исследуемых материалов на частоте 1 кГц. Видно, что в переменных полях сохраняется та же зависимость от температуры, что и на постоянном токе. Известно, что электропроводность в переменных полях является суммой двух составляющих – сквозной электропроводности (как правило, совпадает с электропроводностью на постоянном токе) и релаксационной части:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma_{rel},$$

σ_{rel} определяется релаксационными процессами в полимере, наполнителе и на межфазной границе. Значение σ_{rel} композитов в основном определяется интенсивностью процесса межфазной поляризации [9, 10].

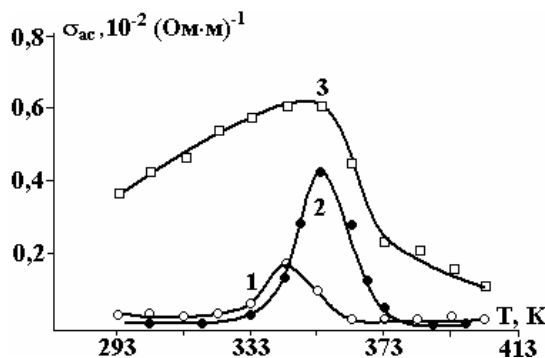


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности при частоте 1 кГц для ПЭВП (1), ПЭВП + 5% об. Cu_2O (2) и ПЭВП + 5% об. BaO (3) и при дозе облучения $D = 5 \cdot 10^4$ Гр

Следует отметить, что в отличие от предыдущих случаев степень изменения электропроводности композитов ПЭВП+5%об. ВаО в переменном электрическом поле в исследованном температурном интервале выше, чем для композитов ПЭВП + 5% об. Cu_2O .

Установленные экспериментальные зависимости еще не позволяют сделать заключительный вывод о конкретном механизме электропроводности в исследованных γ -облученных композитных материалах.

Вопрос определения механизма транспорта носителей зарядов в γ -облученных композиционных материалах в широком диапазоне концентрации наполнителя, поглощенной дозы и температуры требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрин Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., McQueen D.H. Высокомолекулярные соединения. А., 2004. Т. 46. № 6. С.1061.
2. Хатинов С.А., Жугаева Ю.Р., Сичкарь В.П. Высокомолекулярные соединения. Б. 1998. Т. 40. №12. С. 2068.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Высокомолекулярные соединения. А., 2000. Т. 42. № 12. С.16.
4. Гардиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наук.думка. 1986, 176 с.
5. Гардиенко В.П., Вапиров Ю.М., Ковалева Г.Н. Пластические массы. 2008. № 4. С.6.
6. Маггеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001. С. 327.
7. Карулина Е.А., Ханин С.Д. // Межд.конф. "Электрическая изоляция-2002". Санкт-Петербург, 2002. С. 190.
8. Khanin S.D., Karulina E.A. // Proc.10-th Int.Symp. on Electrets. Greece, Athens. 1999. P.517.
9. Ryvkina N.G., Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., McQueen D.H. // Proc.Int.Symp.EUROFILLERS. Villeurbanne, 1999. (4 pp.on CD).
10. Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т. // Изв. РАН.Сер.физ.2000. Т. 64. № 9. С.1750.

Поступила 02.03.09

Summary

The electrical properties of polymer composition materials with dispersed fillers were investigated. The dependence of the conductivity on the concentration, absorbed doze of γ -irradiation and temperature was studied. The narrow connection of the electroconductivity of the compositions and the chemical natural of the fillers was shown. It has been determined that the change caused by the interaction of γ - radiation with the fillers isle to considerably increase electroconductivity of polymeric composition.

ДИНАМИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В ДИМЕРНОМ НАНОКЛАСТЕРЕ

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

Введение

Проблема электронной локализации-делокализации в молекулярных кластерных системах одна из центральных в молекулярной электронике и тесно связана с созданием на их основе приборов, таких как молекулярные выпрямители, ключи, триггеры, ячейки памяти и др. [1, 2]. Особо выделяются бистабильные системы, в которых реализуются два устойчивых режима с возможностью параметрического переключения между ними. Весьма перспективны такие молекулярные системы, как металлоорганические нанокластеры, простейший представитель из них – димерный нанокластер [3, 4]. При изучении кинетических процессов в редокс-полимерах удачным является приближение квазиизолированного димера, так как каждое из звеньев полимера может быть рассмотрено как металлоорганический димер с одним или более избыточным электроном, поскольку ионы металла (ванадия, титана, платины, циркония) имеют различную валентность [5]. Вместе с этим при наличии двух или более идентичных центров в нанокластерах локализация электрона на одном из центров может приводить к конформационной перестройке окружения, тем самым затрудняя перенос электрона на другие центры.

Таким образом, проблема локализации-делокализации лишнего электрона и электрон-колебательное взаимодействие тесно взаимосвязаны, и степень локализации-делокализации электрона сильно зависит от соотношения между параметрами электрон-колебательного взаимодействия и величины расщепления энергии электронных состояний центров. Важно отметить, что наряду с полной локализацией электрона на одном из центров системы, обремененной электрон-колебательному взаимодействию, возможна также частичная делокализация электрона. Понятно, что чем больше конформационная перестройка, производимая дополнительным электроном на данном центре, тем глубже потенциальная яма, которую сам себе создает этот электрон, и меньше вероятность перехода его на другой центр, то есть делокализация электрона. Известно, что молекулярная система может осуществлять электронный перенос, если она легко принимает и отдает электроны. Для этого электрон должен быть не локализованным на одном центре, а делокализоваться по возможно большему числу центров, при этом сильно не поднимая энергию системы. Такая способность системы характеризуется параметром, называемым электронной емкостью системы, равной отношению величины заряда, перенесенного в нее, к величине энергии, на которую изменилась энергия в системе [6]. Другими словами, большая электронная емкость системы – это ее способность к существенной делокализации электрона. Именно по этой причине металлоорганические комплексы, в которых ионы металла встроены в полимерную матрицу, характеризующуюся π -электронным сопряжением, а значит, и высокой степенью делокализации электрона, полученного от иона металла, являются хорошей транспортной средой и находят своё применение в молекулярной электронике [7].

В работе на основе метода квантово-механических уравнений движения и в приближении самосогласованного поля реализована схема расчета временных зависимостей средних значений физических величин, описывающих кинетику переноса электрона в димерном нанокластере, который взаимодействует с колебательным термостатом.

Постановка задачи

Рассмотрим димерный кластер, состоящий из двух эквивалентных центров с одним дополнительным электроном. Приготовим систему так, чтобы электрон был локализован на первом центре. Предполагаем, что электрон, находясь на первом центре, взаимодействует только с полносимметричным колебанием Q_i ($i = 1, 2$) ближайшего окружения и может туннелировать с центра на центр (рис. 1).

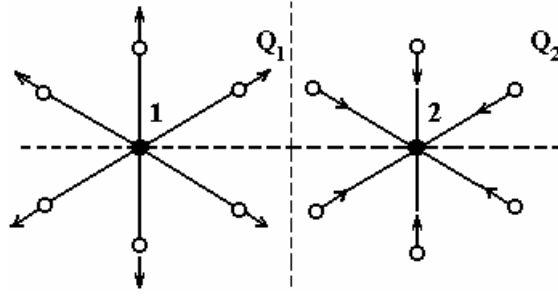


Рис. 1. Полносимметричные колебания 1-го и 2-го центров димерного нанокластера

Введем нормальные координаты:

$$Q = (Q_1 + Q_2)/\sqrt{2}, \quad q = (Q_1 - Q_2)/\sqrt{2}. \quad (1)$$

Первая из двух нормальных координат исключена из рассмотрения как полностью симметричная координата, умноженная на единичную электронную матрицу. Тогда гамильтониан двухуровневой электронной системы, взаимодействующей с одной колебательной модой в колебательном термостате, может быть представлен в виде

$$H = (p^2 + q^2)/2 + v(a_1^+ a_2 + a_1 a_2^+) + gq(a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2) + \frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2 x_j^2}{2} + c_j x_j q \right\}, \quad (2)$$

где a_i, a_i^+ – операторы рождения и уничтожения электронов на i -м центре, p, q – операторы канонически сопряженных импульса и координаты локальной колебательной моды q , константы v и g – измеренные в единицах $\hbar\Omega$ константы переноса электрона с центра на центр в димере и электронно-колебательного взаимодействия соответственно ($\hbar\Omega$ – квант энергии колебательной моды). Для колебательного термостата использована модель типа Калдейра-Леггетта [8, 9], при этом величины $p_j, x_j, m_j, \omega_j, c_j$ – соответственно координата, импульс, масса, частота и константа связи с выделенной кластерной модой для j -й моды термостата. В гамильтониане (2) электрон-колебательное взаимодействие и связь выделенной моды со степенями свободы термостата выбраны линейными. Адиабатические потенциалы двухуровневой электронной системы, смешиваемой одним неполносимметричным колебанием, имеют вид $\varepsilon_{\pm}(q) = q^2/2 \pm \sqrt{v^2 + g^2 q^2}$ и представлены на рис. 2: a – случай слабого электрон-колебательного взаимодействия $g/v < 1$ и b – случай сильного электрон-колебательного взаимодействия ($g/v > 1$).

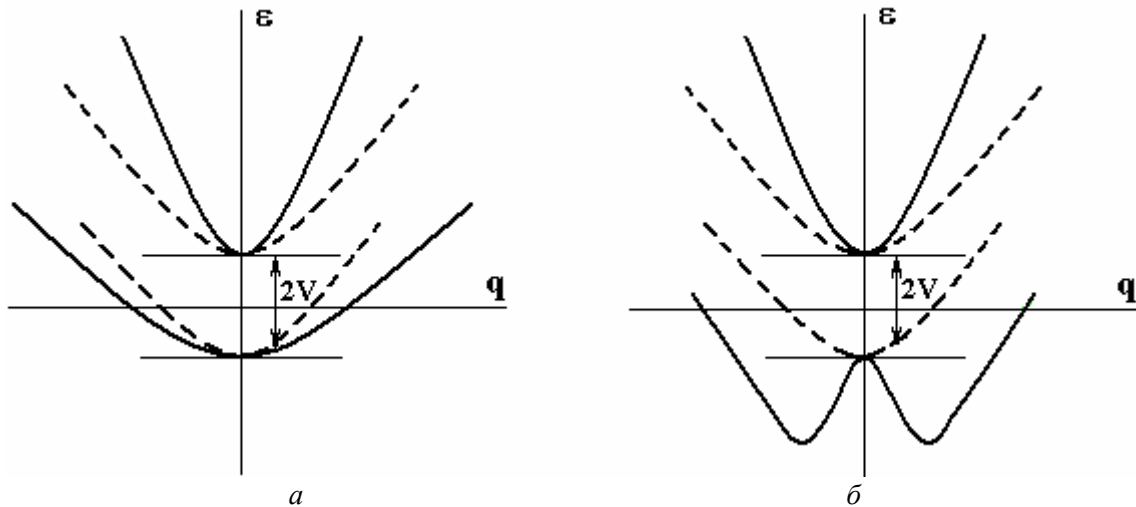


Рис. 2. Адиабатические потенциалы двухуровневой системы для случаев $g/v < 1$ и $g/v > 1$

Из чего следует, что в случае b (сильное электрон-колебательное взаимодействие – $g/v > 1$) нижний лист адиабатического потенциала становится двухъямным. Вместо одного положения

равновесия при $q = 0$, как в случае слабого электрон-колебательного взаимодействия, появляются два устойчивых положения равновесия при $q_{\pm} = [g^2 - (v/g)^2]^{1/2}$, а при $q = 0$ теперь находится максимум. Таким образом, в случае b в системе есть два устойчивых состояния, между которыми возможен как туннельный, так и надбарьерный переход.

Система приготовлена так, что в начальный момент времени электрон локализован на первом из двух центров, колебательная подсистема имеет вид смещенного осциллятора:

$$\psi(0) = a_1^+ |0\rangle |n\rangle_g. \quad (3)$$

Используя уравнения движения Гейзенберга для средних значений физических величин

$$\frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} = i\langle [H, A] \rangle, \quad (4)$$

получаем систему зацепляющихся дифференциальных уравнений относительно средних значений физических величин в приближении самосогласованного поля:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \sigma_z(t) \rangle}{dt} &= 2v\langle \sigma_y(t) \rangle, \\ \frac{d\langle \sigma_y(t) \rangle}{dt} &= -2v\langle \sigma_z(t) \rangle + 2g\langle q(t) \rangle\langle \sigma_x(t) \rangle, \\ \frac{d\langle \sigma_x(t) \rangle}{dt} &= -2g\langle q(t) \rangle\langle \sigma_y(t) \rangle, \\ \frac{d\langle q(t) \rangle}{dt} &= \langle p(t) \rangle, \\ \frac{d\langle p(t) \rangle}{dt} &= -\langle q(t) \rangle - g\langle \sigma_z(t) \rangle - \frac{1}{\hbar\Omega} \sum_{j=1}^N c_j \langle x_j(t) \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\langle \sigma_z(t) \rangle$, $\langle \sigma_x(t) \rangle$, $\langle \sigma_y(t) \rangle$ – средние значения матриц Паули $\sigma_{z,x,y}(t) = e^{-i\hat{H}t} \sigma_{z,x,y} e^{i\hat{H}t}$, а $\langle q(t) \rangle$, $\langle p(t) \rangle$ – средние значения координаты и импульса выделенной колебательной моды, $\langle x_j(t) \rangle$ – среднее значение координаты j -й колебательной моды гармонического термостата.

Воспользуемся решением уравнения для гармонического осциллятора с вынуждающей силой [10]:

$$x_j(t) = x_j(0)\cos(\omega_j t) + p_j(0)\sin(\omega_j t) - \frac{c_j}{m_j\omega_j} \int_0^t d\tau \sin(\omega_j(t-\tau))q(\tau). \quad (6)$$

Взяв интеграл в (6) по частям и сделав далее приближение $\dot{q}(\tau) \rightarrow \dot{q}(t)$, получим следующее выражение:

$$\langle x_j(t) \rangle = -\frac{c_j}{m_j\omega_j\Omega} (\langle q(t) \rangle - q(0)\cos(\omega_j t)) - \frac{c_j}{m_j\omega_j^2\Omega} \langle p(t) \rangle \sin(\omega_j t). \quad (7)$$

Далее воспользуемся следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{m_j\omega_j\Omega} (\langle q(t) \rangle - q(0)\cos(\omega_j t)) &= \int_0^{\omega_m} d\omega I(\omega) / (\pi\omega) (q(t) - q(0)\cos(\omega t)), \\ \sum_{j=1}^N \frac{c_j^2}{m_j\omega_j^2\Omega} \sin(\omega_j t) &= \int_0^{\omega_m} d\omega I(\omega) / (\pi\omega^2) \sin(\omega t), \end{aligned} \quad (8)$$

$$I(\omega) = \pi \sum_{j=1}^N c_j^2 \delta(\omega - \omega_j) / m_j.$$

Предполагаем, что $I(\omega) = \gamma\omega$, то есть соответствует линейной спектральной плотности в колебательном термостате, и учитываем только взаимодействие с низкочастотными акустическими фононами [11].

Тогда:

$$\sum_{j=1}^N c_j \langle x_j(t) \rangle = \gamma \langle q(t) \rangle + \gamma \langle p(t) \rangle Si(\omega_m), \quad (9)$$

где $Si(z) = \int_0^z \frac{\sin t}{t} dt$.

Система (5) численно решена для некоторых значений параметров ν , g и γ . Временные зависимости вероятности обнаружения электрона на первом и втором центрах имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} P_1(t) &= (1 + \langle \sigma_z(t) \rangle) / 2; \\ P_2(t) &= (1 - \langle \sigma_z(t) \rangle) / 2. \end{aligned} \quad (10)$$

Обсуждение результатов и выводы

На рис. 3–5 представлена временная зависимость $P_1(t)$.

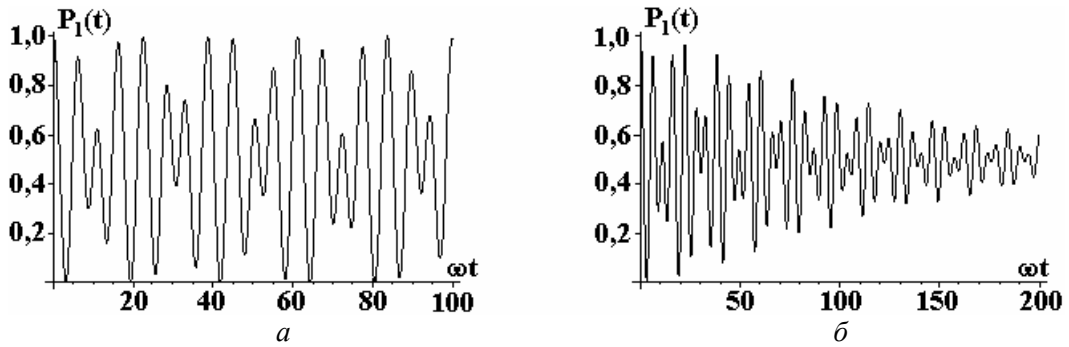
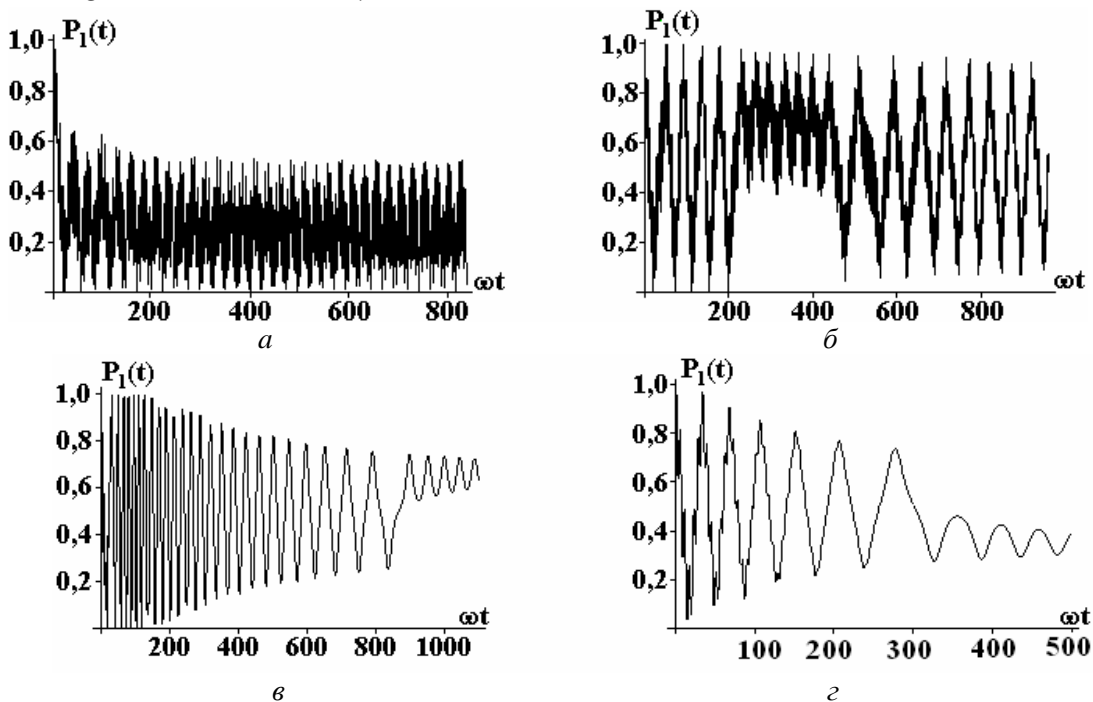


Рис. 3. Временная зависимость вероятности обнаружения электрона на первом центре димерного кластера для $g = 0,25$, $\nu = 0,5$ и $\gamma = 0; 0,025$ (а–б)



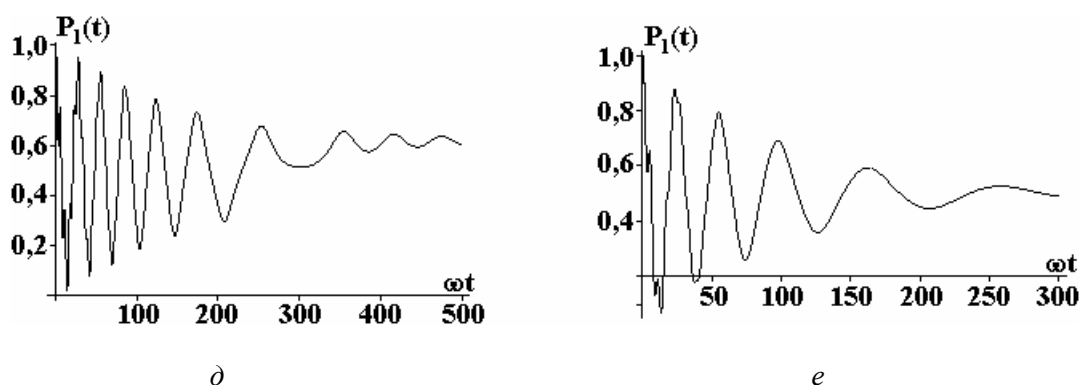


Рис. 4. Временная зависимость вероятности обнаружения электрона на первом центре димерного кластера для $g = 0,52$, $\nu = 0,25$ и $\gamma = 0; 0,001; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1$ (a – e)

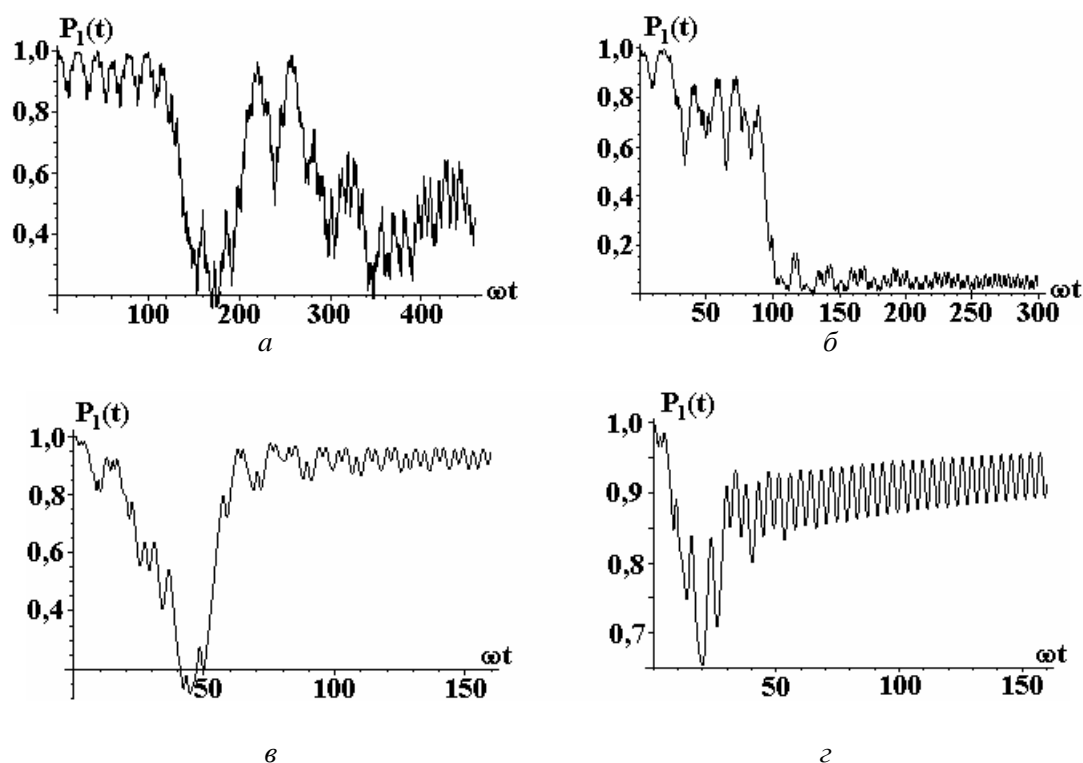


Рис. 5. Временная зависимость вероятности обнаружения электрона на первом центре димерного кластера для $g = 1$, $\nu = 0,1$ и $\gamma = 0,001; 0,0125; 0,025; 0,1$ (a – г)

Анализируя рис. 3–5, можно сделать следующие выводы относительно динамики нестационарного состояния электрона в исследуемой системе. Случай, представленный на рис. 3 ($g = 0,25$, $\nu = 0,5$ ($\gamma = 0; 0,025$)), соответствует слабому электрон-колебательному взаимодействию ($g/\nu = 0,5$). Адиабатический потенциал имеет минимум в точке $q = 0$. В отсутствие диссипации ($\gamma = 0$) вероятность обнаружения электрона на первом центре меняется периодически. Таким образом, электрон практически равное количество времени проводит на каждом из центров нанокластера. Учет диссипации ($\gamma = 0,025$) в этом случае приводит к экспоненциальному уменьшению вероятности обнаружения электрона на первом центре и при $\omega t \geq 50$ величина $P_1(t)$ стремится к 0,5. При таких значениях параметров системы электрон, первоначально локализованный на первом центре, будет делокализован полностью. Причем в отсутствие диссипации характер делокализации таков, что электрон попеременно одинаковое количество времени проводит на каждом из центров димера ($P_1(t)$ осциллирует между значениями 1 и 0, при этом $P_1(t) \neq P_2(t)$), тогда как при учете взаимодействия с колебательным термостатом с

течением времени $P_1(t) \rightarrow 0,5$ и $P_1(t) \approx P_2(t)$, то есть электрон одновременно с равной вероятностью принадлежит каждому из центров димера.

На рис. 4 приведены те же зависимости для значений параметров $g = 0,52$, $v = 0,25$, $\gamma = 0; 0,001; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1$. Адиабатический потенциал имеет максимум в точке $q = 0$. Система имеет два положения равновесия: $q_{\pm} = \pm \sqrt{g^2 - v^2} / g^2$, однако максимум адиабатического потенциала слабо выражен ($q_{\pm} \approx \pm 0,4$; $E_{max} - E_{min} \approx 0,2$). В отсутствие диссипации вероятность обнаружения электрона на первом центре димерного нанокластера осциллирует около значения 0,3 (рис. 4,а). Таким образом, в этом случае электрон более вероятно обнаружить на втором центре. Учёт диссипативных эффектов уже для значений $\gamma = 0,001$ приводит к существенному изменению временного поведения электрона. Величина $P_1(t)$ осциллирует около значения 0,5, а ее амплитуда слабо затухает (рис. 4,б). Дальнейшее увеличение параметра γ от 0,025 до 0,1 (см. рис. 4, в-е) приводит к экспоненциальному уменьшению амплитуды осцилляций для вероятности обнаружения электрона на первом центре. Причем для $\gamma = 0,0125$ на временах $\omega t \geq 900$ $P_1(t)$ затухает к значению 0,67 (рис. 4,в), а для $\gamma = 0,025$ – к значению 0,33 уже на временах $\omega t \geq 400$ (рис. 4,г). Для $\gamma = 0,05$ (рис. 4,д) $P_1(t)$ затухает к значению 0,6, а при значении $\gamma = 0,1$ $P_1(t)$ выходит на значение 0,5 (рис. 4,е). Таким образом, динамика нестационарного состояния электрона в системе для $g = 0,52$, $v = 0,25$ отличается двумя тенденциями для населенности центров. Первая когда электрон с течением времени неравномерно распределен между центрами (частичная локализация) и при различных величинах параметра γ происходит переключение (рис. 4,в-д) и вторая когда вероятности обнаружения электрона на центрах с течением времени становятся равными.

На рис.5 рассмотрен случай $g = 1$, $v = 0,1$ ($\gamma = 0,001; 0,0125; 0,025; 0,1$), когда отношение $g/v = 10$. Это случай сильного электрон-колебательного взаимодействия. Адиабатический потенциал имеет выраженный максимум при $q = 0$ и два минимума ($q_{\pm} \approx \pm 1$; $E_{max} - E_{min} \approx 0,3$). В этом случае в отсутствие диссипации вероятность обнаружения электрона на первом центре меняется в интервале от 1 до 0,8. Учет диссипации выявляет два режима переноса электрона, первоначально локализованного на первом центре, при которых электрон с вероятностью 0,9 с течением времени локализуется на первом центре при $\gamma = 0,025; 0,1$. Тогда как для $\gamma = 0,0125$ электрон с течением времени локализуется на втором центре с примерно такой же высокой вероятностью. В исследуемой системе в случае, когда $g/v \gg 1$, реализуются режимы практически полной локализации электрона на каком-то из центров.

Таким образом, локализация электрона в системе существенно зависит от параметра γ , изменение которого сопровождается переключением режимов локализации (делокализации), что имеет несомненный интерес для практического использования таких систем в молекулярной электронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Molecular Electronic Devices / eds. Carter F.L. et al. Amsterdam, Elsevier, 1988.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.
3. Kenkre V., Wu H. Time evolution of the nonlinear quantum dimer // Phys. Rev. B, 1989. V.39. N.10. P. 6907–6913.
4. Rice M.J. Towards the experimental determination of the fundamental microscopic parameters of organic ion-radical compounds // Solid State Com., 1979. V.31. N.2. P. 93–98.
5. Choukroun Robert and Lorber Christian. Adventures in Vanadocene Chemistry // Eur. J.Inorg.Chem., 2005. V.23. P. 4683–4692.
6. Берсукер И.Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. 344 с.
7. Алёшин А.Н. Квазиодномерный транспорт в проводящих полимерных нанопроводах // ФТТ. 2007. Т.49. Вып.11. С. 1921–1941.

8. *Nitzan A. and Silbey R.* Relaxation in a simple quantum system // *J. Chem. Phys.*, 1974. V. 60. N.10. P. 4070–4075.
9. *Arnold G., Holstein T.* High order effects in hopping type transport of small polarons // *Annals of Phys.*, 1981. V.132. P. 163–211.
10. *Бидерман В.Л.* Теория механических колебаний. М.: Высшая школа, 1980. 408 с.
11. *Steffen Thomas and Tanimura Yoshitaka.* Two-Dimensional Spectroscopy for Harmonic Vibrational Modes with Nonlinear System-Bath Interactions // *J. Phys. Soc. of Japan*, 2000. V.69. N.9. P. 3115–3132.

Поступила 16.06.08

Summary

The phenomena of the electron's localization and delocalization in the dimer's nanocluster, were investigated by the quantum-mechanical methods. The influence of the vibrational bath on electron transfer process was taken into account. The offered theoretical model can be applied for the description of the kinetic properties of the metalorganic nanodimers. The regimes of the localization and delocalization processes of the electron, and also conditions of the switching between them were revealed theoretically.

ADSORPTION OF QUINALIZARIN FROM NON AQUEOUS SOLUTION ONTO ACID ACTIVATED Palygorskite

¹*Departement de chimie, Faculté des Sciences de Tunis, université El Manar,
Campus Universitaire, Tunisie*

²*Unité Matériaux, Centre National de Recherche des Sciences des Matériaux,
Technopole Borj Cedria, BP95- 2050 Hammam-Lif Tunisie*
Corresponding author. Tel.: +216 71 430 470 ; Fax: +216 71 430 934. nfrini@gmail.com

Introduction

Aromatic compound constitute a major class of pollutants in waste waters from many industries. These compounds must be removed from waste-waters before they are discharged into the environment because of their high toxicological potential. Quinalizarin (1,2,5,8-Tetrahydroxy-antraquinone) is among such compounds. The major use of quinalizarin is in manufacture of dyes and pigments. The treatment of textile waste, comprising of dyestuffs and other non-biodegradable organics, poses considerable problems in the waste water treatment industry. It is difficult to remove this kind of waste because they are stable to light, heat and oxidizing agents and biologically non-degradable [1].

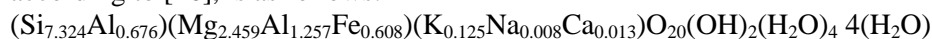
Adsorption is known to be one of the most promising processes of removing pollutant dyes from waste [2, 27, 3]. Activated carbon is the most widely used adsorbent for the removal of colour from textile effluents due to its high surface area and high adsorption capacity [4–6]. However it has a high cost and needs regeneration after each adsorption experiment. Recently, clay materials either as such or after modification, have been increasingly paid attention because they are cheaper; they have high specific surface area, high chemical stability and a variety of surface and structural properties [7–10]. To our knowledge, little attention was paid to fibrous clays even more, to acid activated fibrous clay. A limited number of studies were achieved using sepiolite as adsorbent [11–13] and palygorskite [14, 15].

The aim of this work is to study the adsorption of quinalizarin from organic solution onto acid activated palygorskite. Palygorskite was classed as a 2:1 layer inverted structure. Because of the inversions in the silica tetrahedral sheet, the structure has parallel channels or holes throughout, give a high surface area and a high capacity to adsorb and absorb various materials. Appropriate acid treatments modify its structural and textural properties and make it beneficial for many industrial applications (Environment absorbent, pharmaceuticals, catalyst support, petroleum refining, mineral and vegetable oil refining...).

Materials and methods

Adsorbent

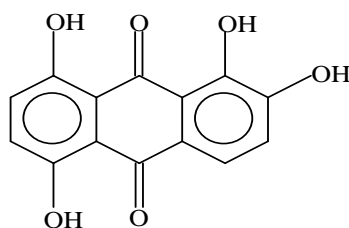
Red palygorskite from south Tunisia was used as starting material. The crude sample contains impurities mainly dolomite (8%, measured by calcimetry) and less than 5% of quartz. Crude palygorskite was firstly treated with dilute HCl solution in order to remove carbonate. Then, it was washed with distilled water by centrifugation and dialysis to remove excess chloride. After sedimentation, the purified fraction was dried and ground to less than 60 μm . Referring to ASTM file (Reference code: 21-0957), Tunisian palygorskite has monoclinic structure. Chemical composition of purified sample is SiO₂ 53.5%, Al₂O₃ 11.98%, MgO 12.05%, Fe₂O₃ 5.9%, K₂O 0.72%, Na₂O 0.03%, CaO 0.09%, LOI 16% and its structural formula, calculated according to [16], is as follows:



The cation exchange capacity (CEC) determined by Kjeldahl method is 23 meq/100g and its specific surface area is 59.7 m^2g^{-1} . The purified palygorskite sample was subjected to acid treatment with 2M hydrochloric acid using solid/liquid ratio of 1/10 (w/w) at boiling temperature under reflux for different periods. The resulting solids were washed with distilled water until chloride free and constant pH.

Adsorbate

The organic molecule dye used as adsorbate in this study is the 1,2,5,8-Tetrahydroxy- anthraquinone (quinalizarin). Its molecular structure is given by the following chemical formula:



Methods

Activated and non-activated palygorskite was characterised by X-ray diffraction (using Pan analytical X'Pert High Score Plus diffractometer equipped with a Cu anticathode), Chemical analysis [17] and specific surface area (using Micrometric Autosorb 2050 Analyser) was determined from the nitrogen adsorption isotherms at 77 K by the BET method and after out-gassing the samples at 150°C with the residual pressure of 10^{-5} mm Hg. Acid-base properties of different samples were determined using potentiometric titration [18].

The adsorbate concentration was analysed spectrophotometrically with UV-Visible spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 90) at 492 nm).

Adsorption experiment

Adsorption tests were carried out by mixing 0.1g of each adsorbent with 50ml of quinalizarin dissolved in ethanol. The initial quinalizarin concentration is ranged between $2.5 \cdot 10^{-4}$ and $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. The whole was shaken at 100 rpm at room temperature for 24h to ensure adsorption equilibrium. After the contact time was completed, the suspension was centrifuged at 4000 rpm for 15min. Quinalizarin remaining in the supernatant was analysed by spectrophotometry at 492 nm. Adsorption isotherm is constructed by measuring the concentration of the adsorbate in the medium before and after adsorption using the following equation:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{m}$$

Where Q_{ads} is the amount of quinalizarin adsorbed on palygorskite sample at considered equilibrium concentration (mol g⁻¹), C_0 the initial concentration of quinalizarin solution (mol L⁻¹), C_{eq} the equilibrium concentration of quinalizarin solution (mol L⁻¹), V the volume of quinalizarin solution (L) and m the mass of adsorbent used (g).

Results and discussion

Characterisation of the adsorbents

Acid treatment caused a progressive decrease in octahedral cations (Al, Mg and Fe) and a residual enrichment in SiO₂ (table 1). In the beginning of acid treatment, the decrease in octahedral cations is limited showing the resistance of palygorskite structure and the difficulties of the opening of the channels. Once the H⁺ access throughout the structure is facilitated, the dissolution becomes rapid and reaches its maximum at 35h. For longer activation times, we note an increase in the octahedral cations, which can be attributed to coprecipitation.

Table 1. Chemical compositions of untreated and acid treated samples expressed in oxide form/100g of calcined sample

Samples	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
Paly	63.69	7.023	14.34	14.26
Paly 2M8h	71.4	5.96	11.89	11.09
Paly 2M14h	73.33	5.59	11.38	10.06
Paly 2M35h	88.08	0.66	4.60	7.08
Paly 2M50h	79.58	3.79	5.76	8.57

The X-ray diffractograms of purified and acid treated samples are presented in fig. 1. The untreated palygorskite has sharp strong reflexions at 10.5, 6.4, 5.4, 4.5, 3.68 and 3.23Å. With increasing treating time, the crystallinity of palygorskite decreased, with a concomitant formation of amorphous matter. The latter can

be observed by the appearance and increase of a broad ham at 16-30° 2θ. After 35h treatment only this ham is observed indicating the complete destruction of the clay.

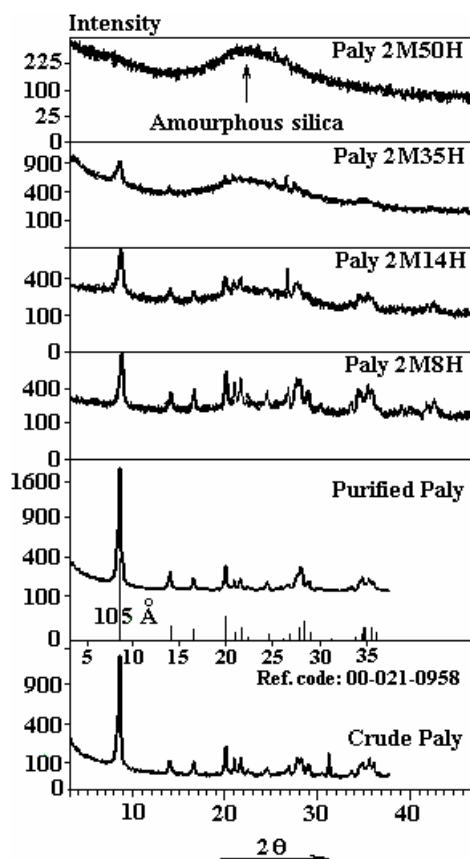


Fig. 1. XRD diffractograms of treated and untreated palygorskite

BET specific surface area gradually increases with treating time up to 35h (from 59.7 to 437 m²g⁻¹) decreasing thereafter (table 2). Such behaviour has been observed in the past [19–21]. The initial increase of S_{BET} is attributed to the opening of the structure channels following dissolution of the octahedral sheet and amorphous silica formation; whereas the decrease can be attributed to the condensation of the silanol groups [26]. This confirms that silica contributes to the total amount of the surface area. Moreover, activation increases the total pore volume, from 0.3494 to 1.039 cm³g⁻¹, due to development of mesoporosity.

Table. 2. Surface parameters of different palygorskite samples and maximum amount of adsorbed quinalizarin

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	H _s (mmol g ⁻¹)	D _s * (sites nm ⁻²)	Q _{max} (μmol g ⁻¹)
Paly	59.7	0.3494	0.518	5.22	1.8
Paly2M8h	161.6	0.5517	1.003	3.74	3.8
Paly2M14h	212,3	0.6118	1.012	2.87	3.56
Paly2M35h	437.0	1.0390	1.527	2.1	3.65
Paly2M50h	138.3	0.6631	1.425	6.2	2.5

$$* D_s = \frac{(H_s \times N_A)10^{-3}}{S_{BET} \times 10^{18}} \text{ (sites nm}^{-2}\text{); Where: } N_A \text{ is the Avogadro's number (6,02} \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

The total surface site per solid weight (H_s) calculated from the potentiométric data by using the Gran plot in a previous work [22] is given on table 2. As expected, the H_s value increases with the period of acid activation. It passes from 0.518 mmolg⁻¹ in starting material to 1.53 mmolg⁻¹ in Paly 2M35h. Beyond this activation time, the total surface site decreases slightly.

The site density values (D_s) show that no correlation exists between the total surface site (H_s) and the surface site area S_{BET} (table 2).

Adsorption isotherms

To identify the mechanism of the adsorption process, the adsorption of quinalizarin onto palygorskite is determined as a function of equilibrium quinalizarin concentration (C_e) and the corresponding adsorption

isotherms are plotted in fig. 2. According to the classification of [23], the isotherm seems to be of the L type, indicating that the quinalizarin has a high affinity for the palygorskite surface. All isotherms are similar in shape and they show two clear plateaus. Adsorption isotherms with two plateaus were also observed in some studies concerning the adsorption of organic molecules on silica surface [24] and a sulphate adsorption on a volcanic ash soil [25].

According to the results of the quinalizarin adsorption isotherm experiments, the modified palygorskites had higher adsorption capacities than the natural sample. It was believed that the surface structural changes of the material, play the most important role in the adsorption capacities of the quinalizarin. When the natural palygorskite sample was treated with 2M HCl, the surface structural of the material was changed due to the opening of channels, the creation of mesoporosity and the increase of the surface acidity. However, no correlation of Q_{max} was observed nor with specific surface area, nor with the total surface site (H_s) (table 2).

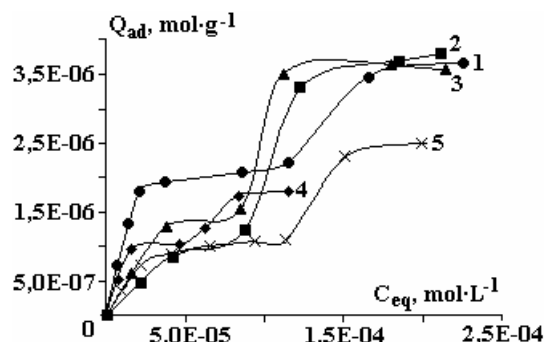


Fig. 2. Adsorption isotherms of quinalizarin onto palygorskite before and after acid activation

Modelling adsorption isotherms

The equilibrium adsorption isotherms are one of the most important data to understand the mechanism of the adsorption systems. Several isotherm equations can be used to explain solid/liquid adsorption system. The most commonly used are Langmuir and Freundlich isotherms. The Langmuir adsorption isotherm assumes that adsorption occurs at specific homogeneous sites within the adsorbent and has found successful application in many studies of monolayer adsorption. The linear form of the Langmuir isotherm equation is written as:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{ad}} = \frac{1}{KQ_m} + \frac{1}{Q_m} C_{eq}$$

Where Q_{ad} is the equilibrium capacity of adsorbate on adsorbent (mol g^{-1}), C_{eq} is the equilibrium concentration of adsorbate solution (mol L^{-1}), Q_m is the monolayer adsorption capacity of the adsorbent (mol g^{-1}), and K is the Langmuir adsorption constant (L mol^{-1}) and is related to the free energy of adsorption.

The Freundlich isotherm is an empirical equation employed to describe heterogeneous adsorption surface with sites that have different energies of adsorption and are not equally available. The Freundlich isotherm is more widely used but provides no information on the monolayer adsorption capacity, in contrast to the Langmuir model. Its linearized form can be written as follows:

$$\ln Q_{ad} = \ln K_f + n \ln C_{eq}$$

Where: K_f (L g^{-1}) and n (dimensionless) are the Freundlich adsorption isotherm constants, being indicative of the extent of adsorption and the degree of nonlinearity between solution concentration and adsorption, respectively.

The correlation coefficients, calculated from the linear Langmuir and Freundlich equations, show that the measured adsorption could not be fitted with these models (table 3).

Table 3. The correlation coefficients calculated from the linear Langmuir and Freundlich

	Langmuir	Freundlich
Paly	0,896	0,987
Paly 2M8h	0,32	0,837
Paly 2M14h	0,67	0,675
Paly 2M35h	0,892	0,840
Paly 2M50h	0,52	0,851

Based on this result and the isotherms shape we can suggest that the adsorption sites aren't homogenous but there are two kinds of adsorption sites: the stronger and the weaker sites. In order to check this hypothesis, we modified the Langmuir model as follows:

$$Q_{ad} = \frac{Q_{m_1} K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}} + \frac{Q_{m_2} K_2 C_{eq}}{1 + K_2 C_{eq}}$$

where Q_{m_1} , K_1 et Q_{m_2} , K_2 are respectively the Langmuir parameters for the stronger and weaker sites.

The modified Langmuir parameters for the adsorption of quinalizarin are listed in table 4. Results show regression coefficients close on the unity (0.941-0.998). The maxima of quinalizarin adsorption at the stronger (Q_{m_1}) and the weaker adsorption sites (Q_{m_2}) increase with the acid activation time up to 35h and decrease thereafter. The experimental data produced perfect fit with the modified Langmuir isotherm showing that the surface of palygorskite was non-uniform in nature (fig. 3).

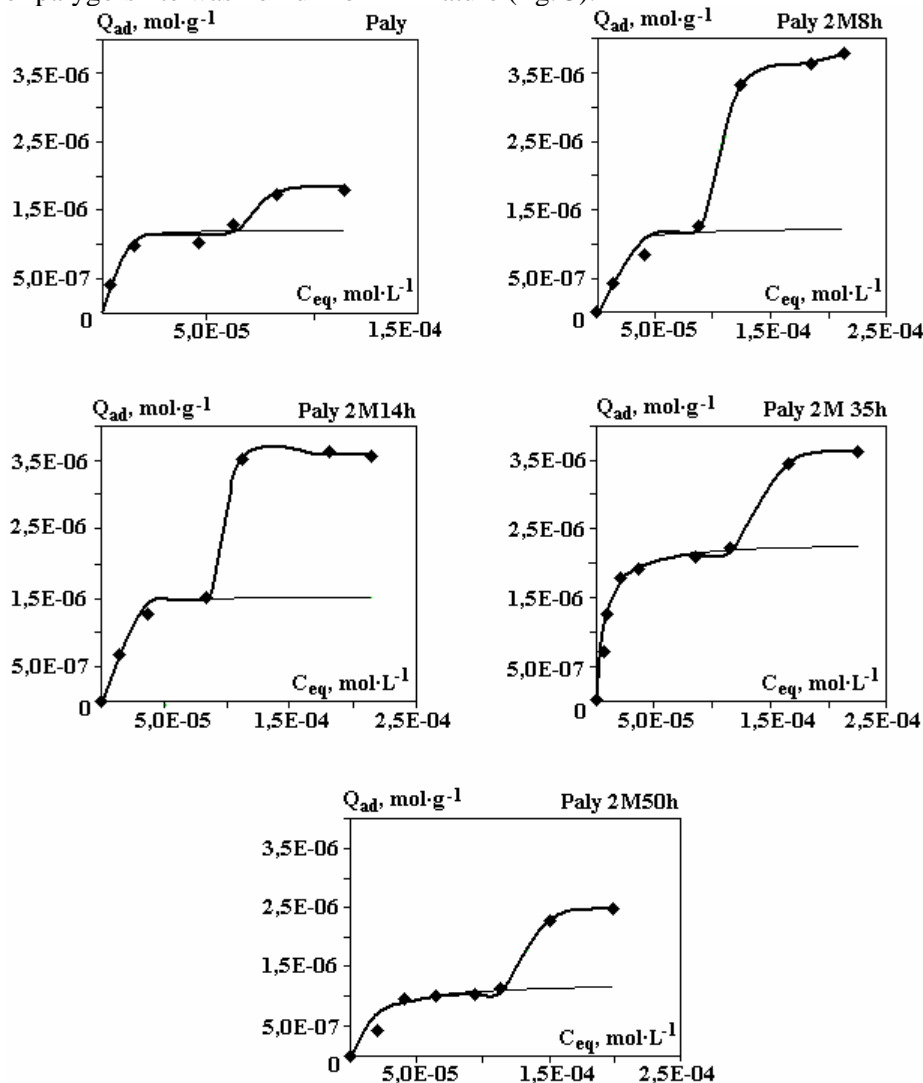


Fig. 3. The measured quinalizarin adsorption isotherms and the calculated Langmuir isotherms
Table 4. Langmuir isotherm constants and correlation coefficients. (1)for the stronger and (2) for weaker adsorption sites

	Paly	Paly 2M8h	Paly 2M14h	Paly 2M35h	Paly 2M50h
R^2_1	0.974	0.988	0.998	0.995	0.941
$Q_{m_1} \mu\text{mol g}^{-1}$	1.23	1.25	1.54	2.32	1.23
$K_1 \text{ L mol}^{-1}$	372136	160482	350391	139605	68072
R^2_2	0.998	0.987	0.992	0.997	0.995
$Q_{m_2} \mu\text{mol g}^{-1}$	1.00	2.73	2.12	2.25	2.55
$K_2 \text{ L mol}^{-1}$	16085	11723	181800	7232	5602
$(Q_{m_1}+Q_{m_2})\mu\text{mol g}^{-1}$	2.23	3.98	3.66	4.57	3.78

The thin lines were obtained using the simple Langmuir equation at the stronger adsorption sites. The thick lines were obtained using the modified Langmuir equation.

Conclusion

Acid activation increases the adsorption capacity of palygorskite. Under the same conditions the Q_{max} value for HCl activated palygorskite was about twice larger than for the non treated palygorskite. This increase is the result of structural surface changes.

Using the measured and theoretical isotherms, two kinds of adsorption sites was suggested: stronger and weaker adsorption sites. This heterogeneity was checked by using the modified Langmuir model.

REFERENCES

1. Aksu Z. and Dönmez G. (2003), A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for removal blue reactive dye, *Chemosphere* 50 (8) 1075–1083.
2. Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B., Kumar R. (2003), Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.*, 89 ,2, 121–124.
3. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Montagnaro F., Santoro L. (2008), Adsorption of chlorophenol, chloroaniline and methylene blue on fuel oil fly ash, *J. Hasard. Mater.* 157, 599-604.
4. Davies R.A., Kaempff H.J., Clemens M.M. (1973), Granular carbon for the treatment of textile effluents, *chem. Ind.*, 9, 827–831.
5. Walker G.M., Weatherley L.R. (1997), Adsorption of acid dyes onto granular activated carbon in fixed beds, *water Res.*, 31, 2093–2101.
6. Ayranci E. and Duman O. (2005), Adsorption behaviours of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *J. Hasard. Mater.* B124, 125–132.
7. Essington M. E. (1994), Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite, *Soil. Sci.* 158 181–188.
8. Lin S. H., Juang R. S. and Wang Y. H. (2004), Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds., *J. Hasard. Mater.* B113, 195–200.
9. Boubberka Z., Kacha S., Kameche M., Elmaleh S., Derriche Z. (2005), Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, , *J. Hasard. Mater.* B119, 117–124.
10. Bulut E., Özacar M., Sengil I.A. (2008), Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *J. Hasard. Mater.* 154, 613–622.
11. Gonzalez-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Socias-Viciano M., Fernandez-Perez M. and Urena-Amate M.D. (1999), Preliminary studies in removing atrazine, isoproturon and imidacloprid from water by natural sepiolite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (5) 417–422.
12. Alkan M., Özkan D., Celikçapa S. and Dogan M. (2004), Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *J. Hasard. Mater.* B116, 135–145.
13. Özcan A. and Özcan A. S. (2005), Adsorption of acid red 57 from aqueous solution onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hasard. Mater.* B125 252–259.
14. Vico L.I., Acebal S.G. (2006), Some aspects about the adsorption of quinoline on fibrous silicates and Patagonian saponite, *Applied clay Sci.*, 33, 1427–148.
15. Al-Futaisi A., Jamrah A., Al-Hanai R. (2007), Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite, *Desalination* 214, 327–342.
16. Bailey, S. W. (1980), Structures of layer silicates: in cristal structures of clay minerals and their X-ray identification, G. W. Brindley and G. Brown, eds., Mineralogical Society, London, 2-123.
17. Solgic, Z., Marjanovic-Krajovan, Y. (1968). Méthode rapide d'analyse de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO et MgO dans une bauxite: analyse rapide de calcaire et de dolomite. *Chimie Analytique.* 50, 122–127.
18. Frini Srasra N., Kriaa, Srasra E. (2007), Acid base properties of Tunisian palygorskite in aqueous medium. *Russian Journal of Electrochemistry*, 43 (7) 794–801.
19. Vicente M. A., Lopez-Gonzalez J.D., Banares M.A. (1994), Acid activation of a spanish sepiolite : physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Miner.* 29, 361–367.
20. Suarez, M., Flores L.V., Vicente M. A., Martin-Pozas J. M. (1995), Acid activation of palygorskite with HCl : Development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied clay Sci.*, 10, 247–258.
21. Myriam, M., Suarez, M., Martin-Pozas, J. M. (1998), Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. *Clays and clay minerals*, Vol, 46, N°3, 225–231.

22. *Frini Srasra N. and Srasra E.* (2008), Determination of acid-base properties of HCl activated palygorskite by potentiometric titration, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, to will appear in vol.44 N°5.
23. *Giles C.H., MacEwan S.N., Nakhwa S.N., Smith D.* (1960), Studies in adsorption Part XI. A. System of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 3973.
24. *Parida SK. and Mishra BK.* (1998), Adsorption of styryl pyridinium dyes on alkali treated silica, *Indian J. Chem.*, 37A, 618–629.
25. *Ishiguro M., Makino T., Hattori Y.* (2006), Sulfate adsorption and surface precipitation on a volcanic ash soil (allophonic andisol), *J. Colloid Interface Sci.* 300, 504–510.
26. *Gonzalez, F., Pesquera, C., and Benito, I.* (1989), Mecanism of acid activation of magnesian palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, vol. 37, N°3, 258–262.
27. *Bhatnagar A. and Jain A.K.* (2005), A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (1), 49–55.

Received 15.04.09

Summary

In this study, the adsorption of quinalizarin by natural and mesoporous acid activated palygorskite has been examined in order to remove coloured textile dyes from non aqueous solutions. The adsorption of quinalizarin from ethanol solution onto acid activated palygorskite was followed by UV-Visible measurement. The adsorption capacity was largely improved when the clay was activated by HCl. The high adsorption extents were observed from 2M8h to 2M 35h acid treated palygorskite samples. Adsorption isotherms of quinalizarin on acid activated palygorskite were determined and correlated with common isotherm equations such as Langmuir and Freundlich models. It was found that i/the adsorption isotherm exhibits two plateaus ii/ no model fit the isotherm data. In order to explain the adsorption behaviour of quinalizarin from ethanol onto palygorskite, the presence of stronger and weaker adsorption sites was suggested and checked by using the modified Langmuir model.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В.А. Матвеевич, Г.Г. Дука, М.В. Гонца, В.Ф. Ямбарцев, Л.В. Мокану

УДАЛЕНИЕ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ

*Государственный университет Молдовы,
ул. А. Матеевича, 60, г. Кишинев, МД -2009, Республика Молдова, vmatveevici@yahoo.com*

Введение

Выброс текстильными предприятиями сточных вод, недостаточно очищенных и имеющих низкий биологический индекс (БПК/ХПК < 0,3), в открытые водоемы недопустим, поскольку они являются токсичными для водных живых организмов.

Для удаления текстильных красителей из сточных вод исследователи применяют различные методы: нейтрализацию и коагуляцию [1–2], электрохимическое окисление [3–5], каталитическое окисление с помощью перекиси водорода [6–9], озона или хлора [10–12].

Методы коагуляции являются эффективными в случае удаления текстильных красителей из концентрированных растворов или сточных вод, в которых концентрация красителей доходит до 150–250 мг/л и более, а значение химического потребления кислорода (ХПК) – до 8000–10000 мгО₂/л. Эти методы приводят к эффективному обесцвечиванию красителей (эффект обесцвечивания 90–97%), однако степень превращения и минерализации в результате окисления молекул красителя достаточно низкая (57–62%). При применении алюминиевого коагулянта практически все молекулы красителя исчезают в результате нейтрализации и коагуляции с помощью положительных коллоидных частичек гидроксида алюминия, которые в дальнейшем удаляются в форме осадка при отстаивании. Однако эти методы приводят к образованию и накоплению больших количеств осадка, требующего дальнейшей переработки. Следовательно, с одной стороны, применение только методов коагуляции для удаления красителей из сточных вод приводит к повышению стоимости процесса, поскольку тратится большое количество химических реагентов, с другой – образуется большое количество осадков, которые необходимо перерабатывать и обеззараживать. Применение только окислительных методов не решает вопрос окончательной очистки сточных вод, поскольку с их помощью молекулы красителей окисляются до более простых органических веществ, удаляемых в дальнейшем с помощью активированного угля [13], они могут использоваться только для малозагрязненных сточных вод. Эти методы достаточно дороги, поскольку концентрация красителей в сточных водах высокая и очень быстро утрачивается адсорбционная способность активированных углей, а их регенерация является еще нерешенным вопросом.

В связи с этим необходимо сначала провести обесцвечивание и удаление с помощью коагулянтов алюминия молекул красителей, а потом уже осуществлять процесс окисления для их окончательной деструкции. Кроме того, необходимо на предварительной стадии очистки применять электрокоагуляционные методы с использованием электрогенерированного алюминия, так как известно [14], что этот коагулянт более активный по сравнению с полученным в результате гидролиза соответствующих солей алюминия. В результате электрохимической обработки часть молекул красителя обесцвечивается, а часть молекул окисляется до более простых веществ [15].

С этой целью в работе был исследован процесс удаления прямых текстильных красителей из модельных растворов при их последовательной электрохимической и каталитической окислительной обработке, а также зависимость степени очистки воды от количества электрогенерированного коагулянта, начальной концентрации и природы красителей, расхода окислителя (H₂O₂) и длительности процесса.

Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили на модельных растворах, приготовленных из

прямых красителей, прямой чистоголубой (ПЧГ) и прямой коричневой (ПК) с добавлением сульфата натрия для поддержания электропроводности [16].

Концентрацию красителей варьировали в пределах 50–200 мг/л, поскольку такие концентрации встречаются в реальных сточных водах текстильных предприятий. Модельные растворы обрабатывали в электрохимической ячейке с растворимыми электродами из алюминия. Площадь рабочих электродов – 8 дм², расстояние между электродами – 4–5 мм, плотность анодного тока – 0,5 А/дм². Количество пропущенного электричества находили расчетным путем в зависимости от требуемой дозы гидроксида алюминия. После электрокоагуляции значение рН каждой пробы изменяли с помощью раствора соляной кислоты или гидроксида натрия до величины 5,0–5,1, отстаивали в течение двух часов, твердую фазу отделяли путем декантации, пробы фильтровали и в растворе определяли остаточную концентрацию красителя на спектрофотометре СФ-46 путем измерения оптической плотности при соответствующей длине волны (для красителя ПЧГ – 590 нм, а для красителя ПК – 490 нм).

Каталитическое окисление молекул красителя осуществляли следующим образом: к 500 мл модельного раствора добавляли разные объемы раствора перекиси водорода для получения концентрации в пределах $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и определенный объем раствора сульфата железа (II), чтобы концентрация ионов железа (II) была в пределах $1 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С помощью серной кислоты доводили значение рН раствора до 2,0–2,5. Растворы постоянно перемешивали на магнитной мешалке в течение 5, 10, 20, 40 и 60 минут. После окисления молекул красителей пробы анализировали на остаточную концентрацию красителей и образовавшиеся промежуточные продукты окисления при использовании величины „химического потребления кислорода” (ХПК), которую определяли по методике [17]. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали эффект удаления красителей (ЭУК) и степень минерализации красителей (СМК) по формулам:

$$\text{Эффект удаления (\%)} = (C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot 100 / C_0$$

$$\text{Степень минерализации (\%)} = (XPK_0 - XPK_{\text{ост}}) \cdot 100 / XPK_0,$$

где C_0 – начальная концентрация красителей в модельном растворе, мг/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация красителей в очищенных растворах, мг/л; XPK_0 – химическое потребление кислорода в начальном модельном растворе, мгО₂/л; $XPK_{\text{ост}}$ – остаточное значение химического потребления кислорода в окисленных растворах, мгО₂/л.

Результаты и их обсуждение

Обесцвечивание модельных растворов происходит в результате нейтрализации и коагуляции ассоциированных молекул красителей, которые образуются за счет водородных связей между молекулами красителей [18] и постепенно осаждаются при увеличении их размеров в результате электрокоагуляции. После осаждения образовавшихся хлопьев остаточная концентрация красителей уменьшается при постепенном увеличении количества электрогенерированного коагулянта. Эта закономерность наблюдается и при увеличении начальной концентрации красителей (табл. 1).

Однако, как следует из экспериментальных данных, с увеличением начальной концентрации прямых красителей увеличивается и количество электрогенерированного коагулянта, необходимого для удаления красителей до их обесцвечивания. С другой стороны, с увеличением начальной концентрации красителей происходит уменьшение удельных расходов электрогенерированного коагулянта для удаления 1 мг красителя – процесс удаления и очистки становится более эффективным. Эта закономерность наблюдается для обоих красителей, прямого чистоголубого и прямого коричневого. Уменьшение удельного расхода электрогенерированного коагулянта объясняется тем, что при увеличении начальной концентрации прямых красителей наблюдается образование больших ассоциатов в результате возникновения водородных связей между молекулами красителей. Как следствие, уменьшается поверхностный заряд частичек и требуется меньшее количество гидроксида алюминия для их нейтрализации и коагуляции. Поэтому более экономично добавить сначала такое количество электрогенерированного коагулянта, чтобы остаточная концентрация красителей стала равной 18–20 мг/л. В этом случае количество израсходованного коагулянта и полученного осадка уменьшается в 2 раза.

Для дальнейшего уменьшения концентрации прямых красителей до норм, предусмотренных для сброса очищенных вод в открытые водоемы, предлагается использовать каталитический метод окисления с применением перекиси водорода. В этом случае происходит разрушение молекул краси-

телей до углекислого газа и воды, то есть они превращают их в безвредные неорганические вещества.

В связи с этим был исследован процесс удаления красителей из растворов путем их каталитического окисления с применением перекиси водорода в присутствии ионов железа (II). Полученные результаты представлены в табл. 2–4.

Таблица 1. Зависимость эффекта удаления прямых красителей ПЧГ и ПК от количества электрогенерируемого коагулянта и начальной концентрации красителей. $pH=5,0-5,1$. $I=4,0$ А

N п/п	$C_{Al^{3+}}$, мг/л	Краситель ПЧГ			Краситель ПК		
		$C_{ост}$, мг/л	ЭУК, %	$m(Al^{3+})/m_{кр-}$	$C_{ост}$, мг/л	ЭУК, %	$m(Al^{3+})/m_{кр-}$
$C_0 = 50$ мг/л							
1	4,32	1,55	97,0	0,09	2,10	96,6	0,09
2	5,40	1,25	97,5	0,11	1,38	97,4	0,11
3	6,48	1,05	97,9	0,13	0,60	98,9	0,13
4	7,56	0,55	98,8	0,15	0,40	99,2	0,15
$C_0 = 100$ мг/л							
1	4,32	31,42	68,6	0,06	35,60	64,4	0,07
2	5,40	29,57	70,4	0,08	30,10	69,1	0,08
3	6,48	15,56	84,4	0,08	14,50	85,5	0,07
4	7,56	6,15	93,8	0,08	6,10	93,9	0,08
5	8,64	5,25	94,7	0,09	5,20	94,8	0,09
6	9,72	1,30	98,7	0,10	1,35	98,6	0,10
7	10,80	0,55	99,4	0,11	0,55	99,4	0,11
$C_0 = 200$ мг/л							
1	4,32	92,30	53,8	0,04	94,20	52,9	0,04
2	5,40	84,70	57,6	0,05	86,10	56,9	0,05
3	6,48	42,60	78,7	0,04	43,20	78,4	0,04
4	7,56	18,47	90,8	0,04	19,05	90,5	0,04
5	8,64	7,68	96,2	0,04	8,10	95,9	0,04
6	9,72	6,18	96,9	0,05	7,20	96,4	0,05
7	10,80	3,72	98,1	0,05	3,91	98,0	0,05
8	12,96	2,75	98,6	0,06	2,75	98,6	0,06
9	15,12	1,15	99,4	0,08	1,20	99,4	0,08

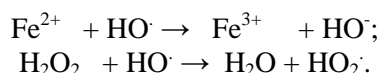
Как видно из табл. 2, с увеличением времени окисления (без кипячения растворов) для всех концентраций ионов железа (II) происходит увеличение степени минерализации молекул красителей. При этом максимальная степень минерализации (78,5 % для ПК и 82,2% для ПЧГ) достигается при оптимальной концентрации ионов железа, равной $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Увеличение температуры реакции (при кипячении проб в течение 10 минут) приводит к увеличению степени минерализации для обоих красителей. Максимальная степень минерализации доходит до 98,49% для красителя ПЧГ и до 96,43% для красителя ПК при тех же концентрациях ионов железа (II). Значение максимальной степени минерализации при $t=100^{\circ}C$ указывает на возможное максимальное окисление молекул красителей, и эта величина отличается от значения степени минерализации, полученной после окисления молекул при перемешивании красителей в течение 5, 10, 20, 40 и 60 минут при $t=20^{\circ}C$. Разница в значении степени минерализации красителей ПЧГ и ПК говорит о разной стабильности указанных красителей по отношению к окислителям. Более стабильный краситель ПК окисляется более трудно, а значение степени его минерализации отличается от таковой для ПЧГ только на 1,0–1,5%.

В дальнейшем был исследован процесс каталитического окисления прямых красителей в зависимости от концентрации перекиси водорода. Как следует из данных табл. 3, увеличение концентрации перекиси водорода до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л включительно приводит к росту степени минерализации, а потом эта величина для обоих красителей уменьшается.

Как и в случае использования ионов железа (II), степень минерализации раствора красителей при $20^{\circ}C$ постепенно увеличивается с длительностью окисления при всех концентрациях перекиси

водорода. Максимальная СМК достигается при концентрациях H_2O_2 $2 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и составляет (при длительности окисления 40 минут) 78,6–78,7%.

Уменьшение степени минерализации красителей с увеличением концентрации перекиси водорода можно объяснить тем, что в этих условиях в модельном растворе появляется избыток перекиси водорода, в результате чего часть образующихся гидроксильных радикалов расходуется в соответствии с реакциями:



Следовательно, при повышении концентрации перекиси водорода степень минерализации красителей уменьшается, так как уменьшается и концентрация активных гидроксильных радикалов. Применяя оптимальную концентрацию перекиси водорода и ионов железа, можно уменьшить концентрацию прямых красителей путем их окисления с помощью перекиси водорода до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) по величине ХПК_{ост} при их начальной концентрации до 50 мг/л.

Таблица 2. Зависимость степени минерализации прямых красителей ПЧГ и ПК от времени каталитического окисления при разных концентрациях ионов железа (II). $\text{pH}=2,5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	t, min	Краситель ПЧГ (ХПК ₀ =41 мгО ₂ /л)				Краситель ПК (ХПК ₀ = 35 мгО ₂ /л)			
		Без кипячения		При кипячении 10 мин		Без кипячения		При кипячении 10 мин	
		ХПК _{ост} , мг О ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост} , мг О ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост} , мг О ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост} , мг О ₂ /л	СМК, %
[Fe²⁺]=1•10⁻⁴ М									
1	5	20,62	49,7	1,25	96,4	13,75	60,7	3,12	91,1
2	10	13,12	68,0	1,25	96,4	12,50	64,3	2,50	92,9
3	20	12,55	69,5	0,62	98,5	11,25	67,9	1,87	94,7
4	40	6,87	82,2	0,62	98,5	10,00	71,4	1,87	94,7
5	60	6,85	83,3	0,62	98,5	9,98	71,5	1,87	94,7
[Fe²⁺]=3•10⁻⁴ М									
1	5	13,37	68,0	1,25	96,4	10,62	69,7	1,25	96,4
2	10	12,50	69,5	1,25	96,4	9,37	73,2	1,25	96,4
3	20	10,78	73,7	0,62	98,5	8,75	75,0	1,25	96,4
4	40	6,87	82,2	0,62	98,5	7,50	78,6	1,25	96,4
5	60	6,80	83,4	0,62	98,5	7,35	79,0	1,25	96,4
[Fe²⁺]=5•10⁻⁴ М									
1	5	12,50	69,5	0,62	98,5	17,50	50,0	8,75	75,0
2	10	11,25	72,6	0,62	98,5	16,25	53,5	8,75	75,0
3	20	10,0	75,5	0,62	98,5	15,62	55,4	8,75	75,0
4	40	8,75	78,7	0,62	98,5	15,00	57,1	1,25	96,4
5	60	8,90	78,3	0,62	98,5	14,50	58,6	1,25	96,4
[Fe²⁺]=7•10⁻⁴ М									
1	5	13,75	68,0	0,62	98,5	16,25	53,6	10,00	71,4
2	10	12,50	69,5	0,62	98,5	15,00	57,1	9,37	73,2
3	20	10,78	73,7	0,62	98,5	13,75	60,7	9,37	73,2
4	40	10,00	75,6	0,62	98,5	12,50	64,3	9,37	73,2
5	60	9,95	75,7	0,62	98,5	12,50	64,3	9,37	73,2

В связи с этим был исследован процесс удаления и минерализации прямых красителей в зависимости от их начальной концентрации (табл. 4). Видно, что при увеличении начальной концентрации прямых красителей незначительно уменьшается степень их минерализации и остаточное значение ХПК превышает значения, предусмотренные для сброса вод в открытые водоемы (до ПДК). Кроме того, окисление красителя прямого коричневого (с увеличением начальной его концентрации) происходит неэффективно и остаются большие остаточные концентрации в растворах.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при оптимальных параметрах каталитического окисления можно уменьшить концентрацию прямых красителей из модельных растворов и сточных вод до ПДК только при их начальной концентрации до 50 мг/л.

Более концентрированные растворы и сточные воды можно очистить от прямых красителей до ПДК только комбинированием методов электрокоагуляции и каталитического окисления перекисью водорода.

Таблица 3. Зависимость степени минерализации прямых красителей от времени окисления и концентрации перекиси водорода. $pH=2,5$; $[Fe^{2+}]_0=3 \cdot 10^{-4}$ моль/л

№ п/п	T, мин	Краситель ПЧГ, ХПК _{ост.} =41 мгО ₂ /л				Краситель ПК, ХПК _{ост.} =35 мгО ₂ /л			
		Без кипячения		При кипячении		Без кипячения		При кипячении	
		ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %
[H₂O₂]₀ = 2·10⁻³ моль/л									
1	5	10,62	74,1	4,37	89,3	14,37	58,9	7,50	78,5
2	10	10,00	75,6	4,37	89,3	14,37	58,9	6,87	80,4
3	20	10,00	75,6	4,37	89,3	12,50	64,3	7,50	78,6
4	40	8,75	78,7	4,37	89,3	11,87	66,1	7,50	78,6
[H₂O₂]₀ = 3·10⁻³ моль/л									
1	5	12,50	69,5	0,62	98,5	10,62	69,7	1,25	96,4
2	10	11,25	72,6	0,62	98,5	9,87	73,2	1,25	96,4
3	20	10,00	75,6	0,62	98,5	8,75	75,0	1,25	96,4
4	40	8,75	78,7	0,62	98,5	7,50	78,6	1,25	96,4
[H₂O₂]₀ = 5·10⁻³ моль/л									
1	5	16,87	58,8	0,62	98,6	23,12	33,9	5,00	85,7
2	10	15,00	63,4	0,62	98,5	21,25	39,1	5,00	85,7
3	20	13,12	68,0	0,62	98,5	20,00	42,9	5,00	85,7
4	40	10,00	75,6	0,62	98,5	18,75	46,4	5,00	85,7
[H₂O₂]₀ = 7·10⁻³ моль/л									
1	5	24,37	40,6	6,25	84,6	24,2	29,7	5,00	85,7
2	10	22,50	45,1	6,25	84,6	21,70	38,0	5,00	85,7
3	20	20,62	49,7	6,25	84,6	21,1	39,7	5,00	85,7
4	40	18,75	54,3	6,25	84,6	19,2	45,1	5,00	85,7

Таблица 4. Зависимость степени минерализации прямых красителей от времени окисления и их начальной концентрации. $[Fe^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pH=2,5$

№ п/п	T, мин	Краситель ПЧГ				Краситель ПК			
		Без кипячения		При кипячении		Без кипячения		При кипячении	
		ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %	ХПК _{ост.} , мгО ₂ /л	СМК, %
C₀ = 50 мг/л									
1	5	8,75	78,7	0,625	98,5	10,62	69,7	1,25	96,4
2	10	7,50	81,7	0,625	98,5	9,87	73,2	1,25	96,4
3	20	5,00	87,8	0,625	98,5	8,75	75,0	1,25	96,4
4	40	4,75	88,4	0,625	98,5	7,50	78,6	1,25	96,4
C₀ = 100 мг/л									
1	5	31,25	56,9	5,00	93,1	80,00	0,0	52,50	34,4
2	10	25,00	65,5	5,00	93,1	80,00	0,0	47,50	40,6
3	20	14,375	80,3	5,00	93,1	72,50	9,4	42,50	46,9
4	40	13,75	81,0	4,37	94,0	45,00	43,7	37,50	53,1
C₀ = 150 мг/л									
1	5	35,00	65,8	4,37	95,7	105,00	0,0	75,00	28,6
2	10	28,125	72,6	4,37	95,7	105,00	0,0	75,00	28,6
3	20	23,75	76,8	4,37	95,7	105,00	0,0	70,00	33,3
4	40	19,375	81,1	4,37	95,7	105,00	0,0	67,50	35,7

Выводы

1. Установлено, что эффект удаления прямых красителей из модельных растворов с помощью электрогенерированных коагулянтов зависит от их начальной концентрации. С повышением концентрации красителей от 50 до 200 мг/л происходит уменьшение удельных расходов коагулянта. Поэтому более экономично удалять указанные красители с помощью электрогенерированного коагулянта до остаточных концентраций, равных 18,0–20,0 мг/л.

2. Удаление прямых красителей с помощью электрогенерированного коагулянта более эффективно и экономно осуществлять из более концентрированных модельных растворов и текстильных сточных вод (начальная концентрация красителей – более 200 мг/л).

3. При применении каталитического окисления можно удалять прямые красители из менее концентрированных растворов (концентрация прямых красителей не должна быть более 50 мг/л).

4. Установлено, что с увеличением времени каталитического окисления от 5 до 60 минут увеличивается степень минерализации для обоих красителей, которая зависит в свою очередь и от концентрации ионов железа (II).

5. С увеличением концентрации ионов железа степень минерализации сначала растёт, проходит через максимум при концентрации ионов $(\text{Fe}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а затем уменьшается.

6. Установлено, что в результате комбинирования метода электрокоагуляции и каталитического окисления перекисью водорода прямых красителей можно очистить модельные растворы и текстильные сточные воды, содержащие более 200 мг/л и более указанных красителей. При этом достигается 97–98% степень очистки и минерализации, а количество затраченного электрогенерированного коагулянта и полученного осадка уменьшается в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klimiuk E., Kowska U.F., Libecki B. Coagulation of wastewater containing reactive dyes with the use of polyaluminium chloride (PAC) // Polish. Journal of Environmental Studies. 1999. 8. Nr.2. P. 81–88.
2. Vigneswaran S., Chaudhary D.S., Ngo H.H., Shim W.G., Moon H. Application of a PAC- membrane hybrid system for removal of organics from secondary sewage effluent. // Experiments and modelling separ. sci and technol. 2003. 38. Nr.10. P. 2183–2199.
3. Kobotaeva N.S., Sirotkina E.E., Mikubaeva E.V. Electrochemical Oxidation of Tritane Dyes // Russian Journal of Electrochemistry. 2006. 42. Nr.3. P. 268–272.
4. Lechem E.N., Pines D.S., Ergas S.J., Reckhow D.A. Electrochemical oxidation and ozonation for textile wastewater reuse.// Journal of environmental engineering. 2006. 32. Nr.3. P. 324–330.
5. Dogan Dogan and Haluk Turkdemir. Electrochemical oxidation of textile dye indigo // J. Chem. Tehnol. Biotechnol. 2005. 80. P. 916–923.
6. Stanislaw L., Monika S., Renata Z. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes // Journal of Biotechnology. 2001. 89. P. 175–184.
7. Galindo C., Kult A. UV –H₂O₂ oxadation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study // Dyes and Pigments. 1998. 40. P. 27–35.
8. Nilsun H.J. „Critica” effect of hidrogen peroxide in photochemical dye degradation // Water Research. 1999. 33. P. 1080–1084.
9. Arslan I.A., Isil A.B. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/ UV-C and their sequential application // J. Chemical Technology and Biotechnology. 2001. 76. P. 53–60.
10. Arslan I.A., Isil A.B. The effect of pre-ozonation on the H₂O₂/ UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater // Water Seience and Technology. 2002. 45. P. 297–304.
11. Arslan I., Buhkanen I.A. Advansed oxidation of synthetic dyehouse effluens by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes. Enveronmental Technology. 1999. 20. P. 921–931.
12. Tanja K., Alenka M.L.M., Darinko B.V. Comparison of H₂O₂/ UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactiv dyes // Dyes and Pigments. 2003. 58. P. 245–252.
13. Lupaşcu Tudor. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chişinău. Ştiinţa. 2004. 223 p.
14. Donini J.C., Angle C.W., Kasperski K.I., Preston C.K., Kar K.L., Hassan T.A., Thind S.S. The effect of different parameters on the optimisation of electrocoagulation // Waste Process. Recycl. Min.Metall.Ind.Symp. 1992. P. 119–124.
15. Lin Sheng H., Lai Chang L. Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon // Environ.Int. 1999. 25. N 4. P. 497–504.

16. *Duca G., Matveevici V., Gonța M., Coptu O.* Înlăturarea coloranților direcți din apele reziduale textile prin metode electrochimice // *Studia Universitates. Științe ale naturii.* 2007. Nr.1. P. 256–261.
17. *Лурье Л.М.* Химия. Унифицированные методы анализа вод. 1968.
18. *Когановский А.М., Лунашку Ф.Т., Клименко Н.А., Ропот В.М.* Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов // *Коллоид. журн.* 1979. 41. N 1. С. 134–137.

Поступила 07.04.09

После переработки 22.05.09

Summary

The process of removal of textile coloring agents from model solutions by means of consecutive electrochemical and catalytic oxidative treatment in the presence of hydrogen peroxide, and its dependence of the amount of electrochemical coagulant, initial concentration and properties of the coloring agent as well as the iron ions (II) content was discussed in current paper. The obtained results prove that removal of direct colorants through electrical generation of coagulants is more effective and economically sound when carried out from more concentrated model solutions of textile residual waters (the initial concentration should be between 150–200 mg/l.) The application of catalytic oxidation procedure can be applied in case of removal of direct colorants of less concentrated solutions (the amount of colorants should not exceed 50 mg/l). From the acquired results was identified that combined methods of electrochemical removal and catalytic oxidation by hydrogen peroxide of direct colorants assure their effective removal from model solutions of residual waters containing up to 200 mg/l of mentioned colorants. The mineralization and residues content was reduced by 97–98%, while the consumption of coagulant was lower by a factor of two in comparison with conventional methods of treatment.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЕННОГО МАТЕРИАЛА ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР НА ИХ ПОСЕВНЫЕ КАЧЕСТВА И ПРОДУКТИВНОСТЬ

*Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», пр. Независимости, 68, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, azharonok@imaph.bas-net.by

**Государственное научное учреждение «Полесский аграрно-экологический институт НАН Беларуси», ул. Московская, 204, г. Брест, 224020, Республика Беларусь, PAEILAB@tut.by

Введение

Увеличение производства и повышение урожайности сельскохозяйственной продукции в условиях Белорусского Полесья являются одним из приоритетных направлений хозяйственного развития Республики Беларусь на 2009–2010 годы [1]. Особенно это касается зернобобовых культур: люпина узколистного (*Lupinus angustifolius* L.), донника белого (*Melilotus albus* Desr.), эспарцета песчаного (*Onobrychis arenaria* L.), люцерны посевной (*Medicago sativa* L.), галеги восточной (*Galega orientalis* L.), занимающих значительную часть посевных площадей и обеспечивающих хозяйства республики большим количеством высокобелковой зеленой биомассы [2].

Однако потенциальные возможности этих культур используются далеко не полностью. Основными причинами, сдерживающими повышение урожайности, считаются низкая всхожесть, высокая восприимчивость районированных сортов к болезням и вредителям, слабая энергия прорастания семян из-за их твердокаменности. Немаловажной задачей является сохранность выращенной продукции, так как ее потери в процессе хранения из-за воздействия грибных, вирусных, бактериальных и других заболеваний могут достигать более 20%.

Для успешного преодоления отмеченных недостатков необходимо использование современных высокоэффективных технологий предпосевной подготовки посевного материала, которые обеспечивают формирование здорового и устойчивого к стрессовым факторам проростка, передачу сортовых признаков от поколения к поколению.

Известно, что особенности процесса прорастания семени и последующего развития растения обусловлены эпигенетическими механизмами клеточной активации, «запускающими» сложные многоступенчатые биохимические реакции. В частности, имеются факторы, которые определяют полноту реализации генетического потенциала семян, увеличивают их сопротивляемость к неблагоприятным условиям окружающей среды, повышают иммунитет к вирусным, бактериальным и грибковым заболеваниям. Программа развития семени, единожды «запущенная» при его прорастании, вызывает множество последовательных биохимических реакций в онтогенезе, итогом которых могут быть устойчивость растений к неблагоприятным факторам развития и повышение урожайности. Новые фундаментальные знания о механизмах, лежащих в основе способности семян не терять физиологическое качество при действии неблагоприятных условий, позволят разработать способы целенаправленного воздействия на семенной и посадочный материал.

Традиционно применяемые способы повышения всхожести – скарификация (механическое нарушение семенной оболочки для ускорения прорастания семян) и обработка семенного материала химическими веществами – достаточно трудоемки и экологически небезопасны. Поиск новых высокоэффективных методов повышения всхожести семян ведется биологами всего мира.

В последние годы отмечен положительный эффект при использовании плазменно-пучковых, микро- и радиоволновых методов обработки различных растительных объектов [3]. Так, авторами [4] выявлено повышение энергии прорастания и лабораторной всхожести семян пшеницы, кукурузы, ячменя и подсолнечника после их обработки слабыми (величина магнитной индукции $B \approx 3-15$ мТл) низкочастотными и сверхвысокочастотными магнитными полями. В работе [5] установлено улучшение

начальных ростовых процессов семян озимой пшеницы и ячменя в результате воздействия постоянного магнитного поля с индукцией $B \approx 1,5$ Тл. Стимулирование процесса прорастания семян хлопчатника, бобовых и злаковых культур обработкой переменным электрическим и магнитным полями напряженностью $E \sim 10^4$ В/м и частотой $f \approx 1$ кГц зарегистрировано в [6-8]. Особенности предпосевной обработки семян желтого люпина слабым электромагнитным излучением с частотой $10^{13} - 10^{14}$ Гц исследовались в [9]. Более расширенная библиография по электромагнитной обработке (ЭМО) семян представлена на сайте [10].

Анализ полученных результатов показывает, что эти методы могут рассматриваться в технологии промышленного возделывания сельскохозяйственных культур как альтернатива химическим и биологическим методам их предпосевной обработки.

Цель настоящей работы – изучение воздействия высокочастотного электромагнитного поля (ВЧЭМП) на посевные качества семян донника белого сорта Коптевский, эспарцета песчаного сорта Колпатский, сои сорта Вилия, люпина узколистного сорта Прывабны, галеги восточной сорта Полеская, лядвенца рогатого сорта ИзиС, клевера лугового сорта Цудойны, вики полевой сорта Удача, гороха полевого сорта Світанок.

Выбор ВЧЭМП обусловлен тем, что имеющиеся в литературе данные по ЭМО семенного материала растений получены при воздействии на образцы семян постоянных магнитных полей или же электромагнитных полей низкой ($f \in \text{Гц} \div \text{кГц}$) и сверхвысокой ($f \in \text{ГГц}$) частот с величиной индукции магнитной составляющей порядка нескольких мТл. Причем чаще всего используется сверхвысокочастотное облучение, которое проводят в ближней зоне рупорных или же диэлектрических антенн, особенностью которых является большая пространственная неоднородность плотности мощности электромагнитного поля в ближней зоне [11–12]. Образующиеся из-за интерференции падающей и отраженной от зондируемого объекта волны локальные частотно-зависимые пятна перегрева и температурные градиенты могут быть причиной возникновения различного рода артефактов. Применение электромагнитных полей в мегагерцовом диапазоне частот (ВЧ-облучение) практически лишено подобных недостатков, однако данные по их использованию для обработки семян в литературе отсутствуют.

Материал и методика исследований

Высокочастотной ЭМО подвергались крупные и выполненные семена, предварительно отсортированные с использованием электросепаратора СДЛ-1. Воздействие на семена проводилось в Институте физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси на экспериментальной установке, созданной на основе генератора переменного тока ВЧИ-62-5-ИГ-101 [13-14], позволяющей возбуждать электромагнитное поле на промышленной частоте $f=5,28$ МГц. Поле локализовалось в водоохлаждаемом спиралеобразном трехвитковом индукторе (рис. 1, а) с внутренним диаметром $D=80$ мм и длиной $L=90$ мм, подключенным в качестве индуктивной нагрузки к выходу генератора ВЧИ-62-5-ИГ-101.

Перед включением установки стеклянная емкость 2, заполненная семенами, устанавливалась в осевую зону индуктора 3 на диэлектрическую подставку 4. Воздействие проводилось в воздухе при атмосферном давлении по циклограмме, представленной на рис. 1, б. Длительность t_1 вывода генератора на стационарный режим генерации поля и возврата t_2 в исходное нерабочее состояние в сумме не превышала 3 с. Продолжительность t_0 стационарной стадии воздействия синусоидального магнитного поля с амплитудой 835 А/м составляла 5, 10, 15 и 20 мин.

Среднеквадратичные величины напряженности магнитной H и электрической E составляющих электромагнитного поля, существующие на оси индуктора, были определены измерителем напряженности высокочастотного поля ПЗ-15 с индикатором Я6П-110: $H \sim 590$ А/м ($B \approx 1$ мТл, с погрешностью $\sim 6\%$), $E \sim 12700$ В/м (с погрешностью $\sim 4\%$). Амплитудные значения $H^* = \sqrt{2}H$ и $E^* = \sqrt{2}E$ достигали 835 А/м ($B \approx 1,5$ мТл) и 17960 В/м соответственно, то есть величина H^* лишь в 30 раз превышала фоновую индукцию магнитного поля Земли ($B_3 \approx 0,05$ мТл). Погрешность воспроизведения режима работы генератора не превышала 0,5%. С учетом этого суммарная погрешность определения величины электромагнитного поля, действующего на образец, составляла не более 10%. Значения H и E в краевой зоне на расстоянии $\sim D/2$ от оси индуктора были оценены расчетным путем с использованием данных [15]. Для магнитной составляющей отличие от осевых значений не превышало 15%. Контроль нагрева семян в результате воздействия электромагнитного поля проводился с использованием хромель-алюмелевой термопары, измерение величины э.д.с. которой осуществлялось с помощью милливольтметра М2018, начиная с момента выключения электромагнитного поля. Было установлено, что при использованных режимах воздействия электромагнитного излучения нагрев семян отсутствует.

Посевные качества семян определяли по методике согласно ГОСТу 12038-84 [16] в аккредитованной лаборатории ГНУ «Полесский аграрно-экологический институт НАН Беларуси». В лабораторных опытах семена проращивались в чашках Петри на увлажненной фильтровальной бумаге. Чашки Петри выдерживались в термостате при температуре 20° С. Контроль изменений посевных качеств исследуемых образцов осуществлялся ежедневно в одно и то же время суток. Энергия прорастания определялась на 3–4-й день, лабораторная всхожесть – на 7–10-й день после посева. Поперечные срезы кожуры семени готовили на санном микротоме с замораживающим столиком, фиксировали в 96% спирте, выдерживали в смеси спирта и глицерина (1:1) по общепринятой в анатомии растений методике М.Н. Прозиной [17].

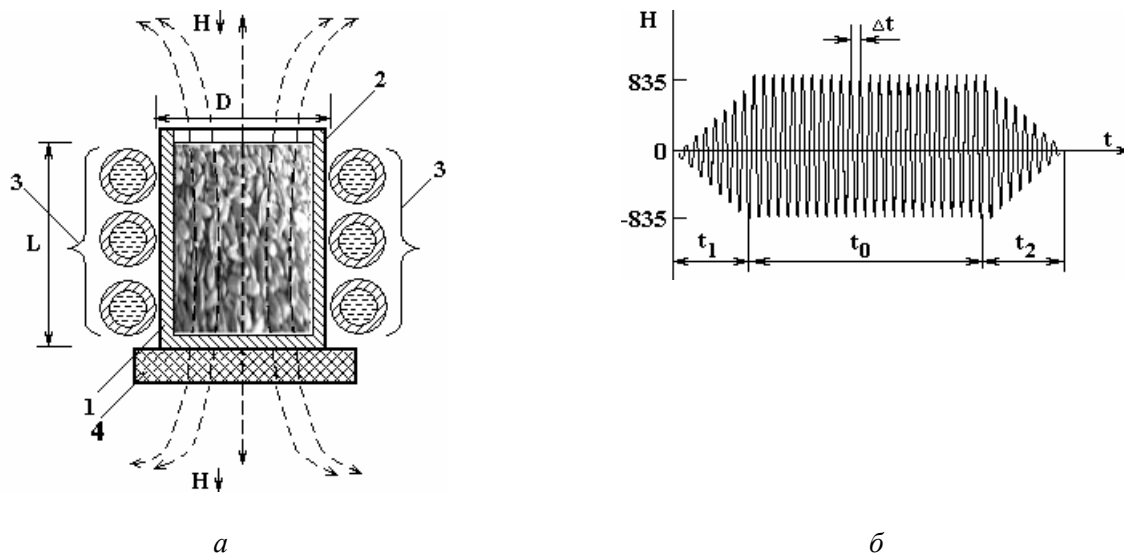


Рис. 1. Принципиальная схема (а) и циклограмма (б) обработки семян в высокочастотном магнитном поле: 1 – семена; 2 – стеклянная емкость; 3 – охлаждаемый индуктор; 4 – диэлектрическая подставка

Полевые исследования проводили в течение 2008 года на дерново-подзолистой песчаной почве в ГУСП «Племзавод Мухавец» Брестского района, где контрольные и обработанные семена высевались в 4-кратной повторности. Площадь учетных делянок составляла 25 м². Морфологические особенности используемой почвы характеризовались мощным пахотным горизонтом серого цвета Ап (0–26 см), хорошо выраженным подзолисто-иллювиальным горизонтом А₂В₁ (26–49 см), а также оглеенностью горизонтов В₁g (49–94 см), В₂g (94–137 см), имеющих сизоватый цвет с обилием ржаво-охристых пятен и оглеенной породой горизонта В₃Сg (137–180 см). По степени кислотности почвы относились к нейтральным и слабощелочным (рН_{КСl} = 5,83–7,87). Содержание гумуса составляло 1,86%, подвижного фосфора – 33,44 мг/100 г почвы и калия – 21,04 мг/100 г почвы. Норма высева семян являлась общепринятой для данного региона и устанавливалась в соответствии с принятыми отраслевыми регламентами [18]: 120 шт/м² – для люпина узколистного, 500 шт/м² – для донника белого, 80 шт/м² – для сои и 300 шт/м² – для эспарцета песчаного, галеги восточной, лядвенца рогатого и клевера лугового.

Метеобстановка на протяжении 2008 года в целом отличалась от предшествующей средне-многолетней как по температурному режиму, так и по количеству выпавших осадков. Однако во время проведения полевых опытов сложившиеся погодные условия были близки к типичным для данного региона и позволили выявить сортовые и видовые особенности исследуемых культур, проследить степень их влияния на формирование продуктивности растений при оптимизации радиоволновой обработки семян. Согласно методике полевого опыта [19] были определены всхожесть, сохраняемость и выживаемость растений, осуществлены регистрация наступления и продолжительность фенологических фаз, оценены структура урожая и семенная продуктивность посевов в зависимости от режимов ЭМО.

Результаты исследований

1. Влияние высокочастотной ЭМО на изменение толщины кожуры семени бобовых культур

Накопленный многолетний сельскохозяйственный опыт показывает, что снижение полевой всхожести и соответственно урожайности бобовых культур в значительной степени связано с боль-

шой толщиной и твердостью кожуры семенного материала, затрудняющих его набухание и прорастание в почве после посева. Морфологические особенности поверхности кожуры семян семейства бобовых к настоящему времени изучены достаточно полно [20], в то время как сведения о структуре кожуры отсутствуют.

Выполненные анатомические исследования семян бобовых культур позволили установить, что их кожура многослойна, причем видовые отличия семян проявляются в различном соотношении структурообразующих слоев, толщине и характерных особенностях их строения (рис. 2). Обнаружено, что толщина кожуры семени является видовым отличительным признаком и изменяется от 0,37 мм для узколистного люпина до 0,145 мм для донника белого, а самый наружный слой кожуры образован клетками палисадного эпидермиса (пл), пересекаемого двумя слоями уплотненных клеток, которые академик Н.А. Майсурян [20] определил как световые линии (с), между которыми распределены всевозможные пигменты семени (дубильные вещества). Палисадные клетки имеют удлинненную вытянутую форму, уплотнены в средней части и у семян узколистного люпина образуют слой эпидермиса толщиной $0,16 \div 0,166$ мм. Наружная (или верхняя) их часть – суженная, с небольшим просветом между клетками, внутренняя (или нижняя) – широкопросветная. Поперек палисадных клеток кожуры семени проходят два слоя уплотненных клеток (с), делящие палисадный эпидермис на три неравные части: соприкасающуюся с кутикулой, узкую верхнюю и две нижние примерно одинаковой ширины. У донника белого толщина палисадного слоя составляет порядка $0,050 \div 0,060$ мм.

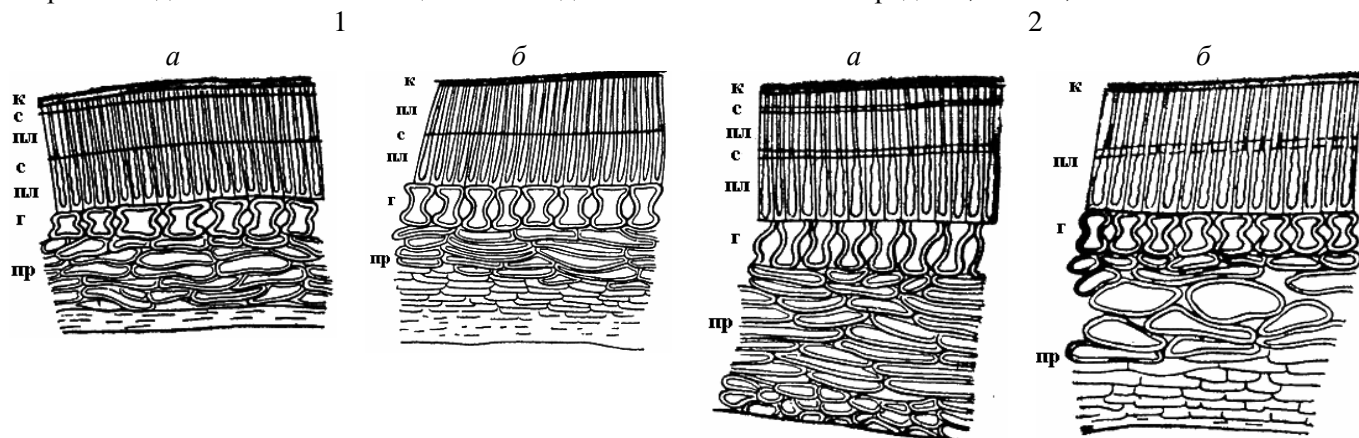


Рис. 2. Поперечный разрез кожуры семени с боковой стороны: 1 – *Lupinus angustifolius* L. сорт Прывабны, 2 – *Melilotus albus* Desr. сорт Коптевский; а – до обработки магнитным полем, б – после обработки (экспозиция – 10 мин). к – кутикула; пл – палисадная ткань; с – световая линия; г – гиподерма; пр – паренхима

Непосредственно за палисадным эпидермисом расположены клетки гиподермы (г), имеющие толщину порядка 0,045–0,050 мм у узколистного люпина и 0,030–0,035 мм – у донника. Эти клетки имеют однородно утолщенные стенки, соприкасающиеся друг с другом лишь концами, в результате чего между ними образуются большие межклетники.

Клетки гиподермы по форме несколько напоминают «песочные часы». За гиподермой располагается слой толстеной паренхимы (пр), клетки которой в незрелом семени полны питательных веществ. Этот слой соприкасается со слоем тонкостенной паренхимы, в которой проходят проводящие пучки. Кроме того, верхний, наружный слой кожуры семени образован также толстостенными клетками, сильно сплюснутыми и уплотненными. Толщина слоя клеток паренхимы у люпина варьируется в диапазоне 0,128 – 0,215 мм, у донника – 0,06 – 0,11 мм.

Изучение анатомического строения семенной оболочки семян бобовых культур, подвергнутых высокочастотной ЭМО, показало, что после воздействия верхняя световая линия либо растворялась (исчезала), либо передвигалась ближе к кутикуле. По-видимому, роль этой линии заключается в создании экранирующего защитного слоя, предотвращающего быстрое прорастание семян, так как твердость кожуры семян как эволюционно сформированный признак имеет важное биологическое значение, способствуя высокой выживаемости диких форм за счет синхронизации их жизненного цикла с условиями вегетации в экологических нишах произрастания. В процессе доместификации диких видов растений удастся получить «мягкокожурные» семена, что является положительным хозяйственным признаком. Это обеспечивает быстрое и равномерное набухание семян, дружность и равномерность их всходов, высокую продуктивность посевов.

Кроме того, в кожере семян после ЭМО отмечались изменения конфигурации и размера клеток гиподермы: их объем увеличивался, и они становились менее сжатыми, толщина клеточных обо-

лочек уменьшалась. Отмечены изменения и в структуре многослойной паренхимы: все три ее слоя (первый, или наружный, – толстостенный паренхимный, второй (мелкоклеточный) – тонкостенный с проводящими пучками и третий – сходный с первым, но более сильно сдавленный) становились более рыхлыми, стенки клеток – более тонкими, проницаемыми, толщина слоя увеличивалась. По нашему мнению, обнаруженные изменения кожуры семян должны способствовать быстрому проникновению влаги и набуханию семян.

2. Влияние продолжительности высокочастотной ЭМО семян на их посевные качества и силу начального роста – лабораторные эксперименты

Одними из основных посевных показателей семян, лимитируемых Государственными стандартами (СТБ 1123-98 и СТБ 1894-2008), являются их лабораторная энергия прорастания, всхожесть и длина проростков. Для зернобобовых культур дружность всходов, быстрый рост растений и равномерное созревание семян предоставляют возможность разработки и внедрения высокоэффективных приемов борьбы с сорной растительностью, вредителями и болезнями. Эффективность проводимой в настоящей работе предпосевной ЭМО оценивалась по изменению энергии прорастания, лабораторной всхожести и длины проростков тестируемых партий семян относительно контрольных (необработанных) образцов в зависимости от продолжительности воздействия. Для получения статистически усредненных данных эксперименты проводились в двукратной повторности, при этом в каждой контрольной и обработанной партиях содержалось по 100 семян.

В результате выполненных исследований установлено, что ЭМО всех тестируемых культур обеспечивает существенное увеличение энергии прорастания, лабораторной всхожести и длины проростков семян (рис. 3).

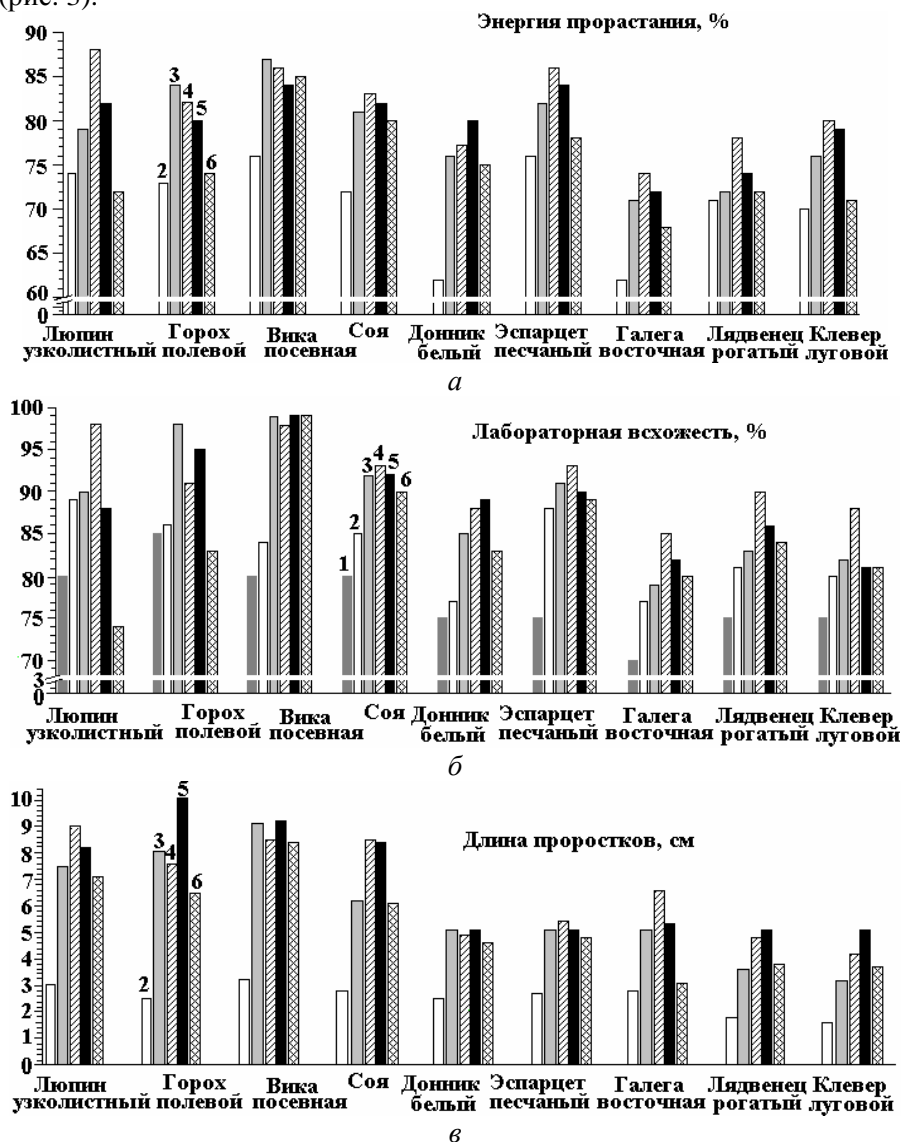


Рис. 3. Величина энергии прорастания, лабораторной всхожести и длины проростков семян в зависимости от продолжительности ЭМО

Наиболее оптимальной являлась ЭМО с продолжительностью 10–15 минут (рис. 4). Для этих экспозиций в зависимости от вида растений энергия прорастания, лабораторная всхожесть и длина проростков обработанных семян были на 5–15% выше соответствующих показателей, полученных для контрольных партий.



Рис. 4. Прорастание семян вики посевной в контрольной партии (1) и после ЭМО различной длительности: $t_0 = 5$ (2); 10 (3) и 15 мин (4)

Для сокращения затрат труда, экономии ценного селекционно-семеноводческого материала и сосредоточения внимания на изучении наиболее перспективных его форм важное значение приобретают выбор и применение эффективных способов оценки и отбора высокопродуктивных растений на ранних этапах органогенеза [21].

В проводимых исследованиях был использован метод сортовой и видовой диагностики определения потенциальной продуктивности растений ячменя и люпина, разработанный в Белорусском НИИ земледелия [22] и Белорусской государственной сельскохозяйственной академии [23]. В основу применяемой диагностики положена генетически обусловленная ростовая реакция прироста стебля на воздействие электромагнитных полей в период перехода зародышевого корня от гетеротрофного питания к аутоотрофному. С целью исключения зависимости интенсивности роста стеблей от условий выращивания обработанные и необработанные семена проращивали в рулонах из фильтровальной бумаги, равномерно их разместив по 50 штук в каждом в 4-кратной повторности. Статистический анализ результатов исследований с использованием методических данных [19] выявил положительную корреляционную зависимость (коэффициент корреляции $r=0,69-0,77$) между конечной продуктивностью и приростом центрального стебля бобовых культур на 10-й день после посева семян. Оптимальным оказалось воздействие ВЧЭМП с продолжительностью 10–15 минут.

3. Влияние продолжительности радиоволновой обработки на полевую всхожесть, сохраняемость и выживаемость растений, формирование элементов структуры урожая

Существующие в Республике Беларусь отраслевые регламенты по возделыванию сельскохозяйственных культур устанавливают оптимальные нормы их посева и соответствующую густоту стеблестоя [23]. Число стеблей на единице посевной площади и их высота определяют, с одной стороны, режим усваивания растениями фотосинтетически активной радиации (ФАР), способность накопления ими органических веществ, возможность предотвращения развития болезней и подавления роста сорных растений, минимизируют внутривидовую конкуренцию за влагу и минеральное питание, с другой – являются основным элементом, формирующим структуру урожая семян и зеленой массы зернобобовых культур.

Одним из факторов, во многом лимитирующих густоту растений и, как следствие, уровень продуктивности засеваемого земельного участка, является полевая всхожесть семян, которая в соответствии с [23] имеет тесную корреляционную связь ($r = 0,96$) с лабораторной всхожестью. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [23]: подобно лабораторной всхожести (п. 2), полевая всхожесть растений для всех культур после ЭМО семян в течение 5, 10 и 15 минут увеличивалась и достигала 70,7–91,2% (рис. 5,а).

В процессе дальнейшего развития растений, независимо от биологических и морфологических особенностей вида, влияние ЭМО положительно сказывалось на их сохраняемости (соответствующем количеству сделанной выборке продуктивных растений) и выживаемости (общем числе растений на единице площади в предуборочный период) (рис. 5,б,в). Необходимо отметить, что степень и характер угнетения части растений, определяющих непродуктивную составляющую сохраняемости, зависели от их сортовой и видовой специфики, морфологических и биологических особенностей, метеорологических условий вегетационного периода.

По достижении растениями полной спелости семян уборку семенников трав осуществляли прямым комбайнированием. На зеленую массу однолетние бобовые культуры убирались в фазу начала плодообразования, многолетние – при двукратном скашивании в фазе цветения.

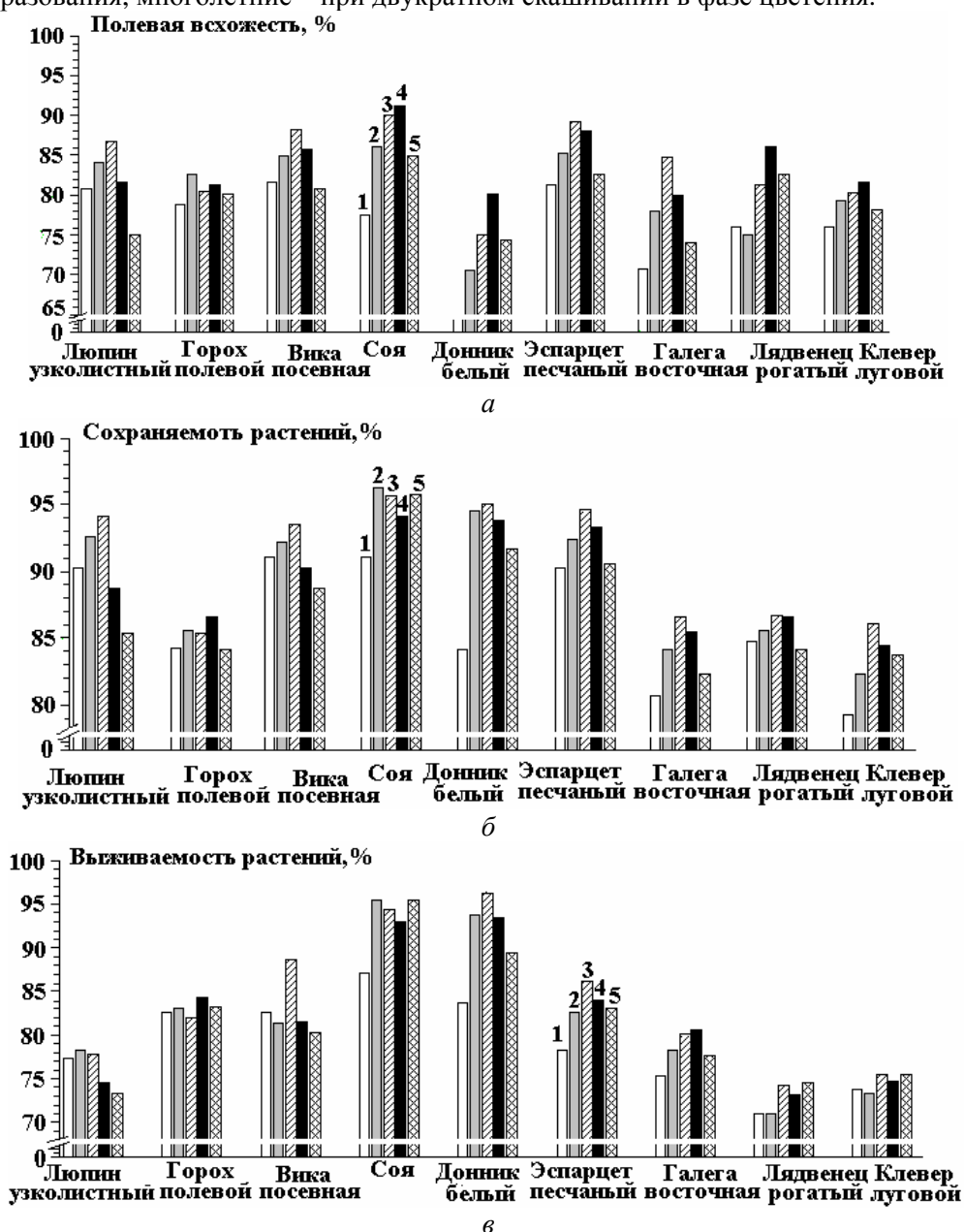


Рис. 5. Величина полевой всхожести (а), сохраняемости (б) и выживаемости (в) растений бобовых культур в зависимости от продолжительности ЭМО семян

При оценке структуры урожайности установлено (см. таблицу), что на высоту растений и количество плодоносящих побегов ЭМО семян значительного влияния не оказала. Но при подсчете бобов и семян с одного растения было замечено, что все опытные варианты имеют положительные результаты по сравнению с контролем. При этом наиболее высокая индивидуальная продуктивность растений наблюдалась при 5, 10 и 15-минутной обработке.

Приведенный в таблице критерий $НСР_{05}$ (наименьшая существенная разность измеряемых параметров при 5%-ной предельной ошибке опыта) указывает на то, что в случаях, когда фактически полученная разность между измеряемым и контрольным параметром больше $НСР_{05}$, то прибавка в урожае по сравнению с контролем существенна, и наоборот, если $НСР_{05}$ меньше, то прибавка – незначительна [19].

В целом данные по урожайности свидетельствуют о достоверно установленном преимуществе вариантов опытов, где применялась предпосевная ЭМО семян. Следует заметить, что эффективность воздействия высокочастотного электромагнитного поля на семена зависит от продолжительности «одомашнивания» того или иного вида растений: чем меньше изученный вид находится в окультуривании, тем выше эффективность ЭМО.

Влияние обработки семян высокочастотным магнитным полем на основные элементы продуктивности зернобобовых культур

Культура	Вариант опыта	Высота растений, см	Количество растений перед уборкой, шт/м ²	Урожайность, г/м ²			
				зеленой массы		зерна	
				всего	± к контролю	всего	± к контролю
Люпин узколистный	Контроль	60,2	75	2831	–	243	–
	5 мин	64,7	79	3342	+511	250	+7
	10 мин	65,0	81	3306	+475	273	+30
	15 мин	72,2	73	3455	+624	261	+18
	20 мин	58,2	66	2613	-218	226	-17
Горох полевой	Контроль	78,4	78	3037	–	197	–
	5 мин	80,3	82	3127	+90	254	+57
	10 мин	82,7	79	3392	+355	268	+71
	15 мин	84,5	82	3462	+425	272	+75
	20 мин	82,2	80	3118	+81	243	+46
Вика полевая	Контроль	76,9	134	2506	–	203	–
	5 мин	79,0	138	2642	+136	219	+16
	10 мин	80,9	157	2651	+145	227	+24
	15 мин	86,8	140	2887	+381	246	+43
	20 мин	81,3	130	2642	+136	232	+29
Соя	Контроль	60,3	54	2648	–	165	–
	5 мин	75,6	66	3012	+364	242	+77
	10 мин	77,2	68	3117	+469	267	+102
	15 мин	80,6	68	3076	+428	253	+88
	20 мин	73,9	65	3054	+406	247	+82
НСР ₀₅				382		28	
Донник белый	Контроль	104,2	249	2572	–	223	–
	5 мин	112,7	331	3114	+542	247	+24
	10 мин	126,8	361	3856	+1284	302	+79
	15 мин	135,4	375	3998	+1426	321	+98
	20 мин	118,6	333	3125	+553	250	+27
Эспарцет песчаный	Контроль	74,6	191	1919	–	357	–
	5 мин	78,9	212	2172	+253	362	+5
	10 мин	82,4	230	2808	+889	374	+17
	15 мин	81,9	222	2714	+795	370	+13
	20 мин	77,7	206	2075	+156	360	+3
Галега восточная	Контроль	88,7	160	3322	–	252	–
	5 мин	98,6	183	4045	+723	338	+86
	10 мин	110,2	204	5611	+2289	376	+124
	15 мин	100,4	193	4830	+1508	345	+93
	20 мин	95,6	172	3867	+545	307	+55
Лядвенец рогатый	Контроль	73,2	162	1572	–	154	–
	5 мин	74,2	160	1601	+29	158	+4
	10 мин	78,7	181	3303	+1731	204	+50
	15 мин	82,4	189	4145	+2573	247	+93
	20 мин	80,6	185	3622	+2050	222	+68
Клевер луговой	Контроль	68,4	168	2462	–	178	–
	5 мин	72,6	175	2713	+251	183	+5
	10 мин	76,7	182	2914	+452	218	+40
	15 мин	77,4	183	3310	+848	205	+27
	20 мин	73,4	177	2613	+151	180	+2
НСР ₀₅				337		27	

Обсуждение результатов

Несмотря на достоверно установленную биотропную активность электромагнитных полей, механизмы их стимулирующего или же ингибирующего действия на метаболизм клетки биологического объекта в настоящее время остаются малоизученными [24]. Многие исследователи связывают воздействие ЭМП на биологические объекты с вызываемым им изменением транспортных свойств клеточных плазматических мембран, играющих чрезвычайно важную роль в регулировании поступления в клетку необходимых для ее функционирования питательных веществ и вывода наружу отходов и продуктов секреции. Эффективность массообмена между клеткой и межклеточной средой определяется переносом ионов вещества через поры мембраны и зависит от размера пор, концентраций веществ, вязкости, подвижности и других материальных свойств среды по обе стороны мембраны. Как отмечено в [25–26], при воздействии ЭМП на мембрану в ней возникают акустические колебания с частотой, соответствующей частоте поля. В силу того, что мембрана поляризована, акустические колебания вызывают внутриклеточные электрические колебания протоплазмы с той же длиной волны. Имеет место и обратный механизм – электромагнитная волна вызывает в клетке электрические колебания (перемещения зарядов у поверхности мембраны), сопровождающиеся деформацией мембраны и соответственно возникновением акустических колебаний с длиной волны, равной длине электромагнитной волны в клетке. При этом в обоих случаях меняются радиус пор мембраны и, как следствие, величина ионных потоков. Кроме того, по данным [27], ЭМП приводит к разрыхлению структуры лежащей снаружи от плазматической мембраны целлюлозной клеточной стенки и очистке пор и плазодесм от закупорок, облегчая транслокацию веществ. Могут изменяться также энзиматическая активность, конформационная динамика белков, вязкость липидов [7], являющихся составными компонентами мембран и протоплазмы клетки. Отмечено также возникновение внутриклеточных магнетофоретических смещений крахмалосодержащих структур, а также цитопластических ионных токов [28–30].

Проведенные авторами [31–33] оценки резонансных акустических частот колебаний мембраны клетки показывают, что их величина лежит в диапазоне от 10^5 до 10^8 Гц. Частота применяемого ЭМП ($f=5,28$ МГц) попадает в данный частотный диапазон, т.е. можно предположить, что «мембранный» механизм воздействия является одной из причин наблюдаемых изменений агрономических свойств тестируемого семенного материала. Предложенная в [27] физическая модель отклика растительной ткани на воздействие ЭМИ, в соответствии с которой воспринимаемая энергия ЭМП вызывает увеличение внутренней энергии клетки и приводит к некоторому изобарному увеличению ее объема с последующей его фиксацией клеточными стенками и переходом к изохорному режиму восприятия, качественно объясняет результаты выполненных анатомических исследований семян.

Следует отметить, что в последние годы получила свое развитие высказанная еще в 60-х годах прошлого века гипотеза о ключевой роли, содержащейся в биологических объектах воды, в восприятии ими внешнего низкоинтенсивного ЭМП [34–37], поскольку электромагнитное излучение может влиять на слабые связи (водородные, полярные, гидрофобные), которым принадлежит ведущая роль в поддержании конформации биологических молекул и надмолекулярных структур. Через модификацию слабых взаимодействий облучение объекта может привести к изменению гидратных оболочек биологических макромолекул и физико-химических свойств мембран, к развитию процессов массопереноса и массообмена на границе раздела фаз, активности каналаобразующих белков, каталитических свойств ферментов, структурным нарушениям ассоциативно-диссоциативного характера органических водных растворов и др. Факты изменения свойств воды под воздействием ЭМП, возбуждаемого в рабочей зоне индуктора применяемой установки (рис. 1), и влияния активированной воды на свойства приготавливаемых на ее основе портландцементных систем отмечены в работе [38].

Наконец, нельзя исключать и самый неопределенный уровень воздействия – информационный, когда внешний поток энергии электромагнитного поля может вызвать изменение алгоритма процессов жизнедеятельности. В этом случае действие поля накладывается на эндогенные ритмы растительных объектов, что, в зависимости от условий и характера воздействия, может привести как к стимуляции их роста, так и к его угнетению [7].

В заключение следует отметить, что выполненная оценка экономической эффективности возделывания зерна и получения зеленой массы однолетних и многолетних бобовых культур свидетельствует о несомненном преимуществе ЭМО по отношению к традиционным химическим методам, повышающей полевою всхожесть, выживаемость растений, что в конечном результате положительно влияет на индивидуальную продуктивность и урожайность изученных культур в целом.

Выводы

В результате выполненных исследований установлено:

- слабоинтенсивное высокочастотное электромагнитное поле может быть использовано в качестве медиатора рецепторов клеток семян, «запускающих» внутриклеточные механизмы, приводящие к улучшению их посевных качеств;

- ЭМО семян бобовых культур способствует снижению твердокожурности семян за счет уменьшения толщины клеточной оболочки наружного слоя и повышения влагопроницаемости семян при прорастании;

- предпосевная ЭМО семян однолетних и многолетних бобовых культур в течение 5, 10 и 15 минут положительно влияет на повышение лабораторной и полевой всхожести, выживаемости, урожайности зерна и зеленой массы;

- наблюдаемые проявления воздействия ЭМП на семена бобовых культур можно связать с вызываемым им изменением транспортных свойств клеточных плазматических мембран.

Отмечено повышение рентабельности производства при обработке семян зернобобовых культур электромагнитным излучением по сравнению с контрольной партией.

Работа выполнена при совместной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь и Брестского областного исполнительного комитета в рамках проекта Б08Б-005 регионального конкурса проектов фундаментальных научных исследований по проблемам Брестской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная программа возрождения и развития села на 2005-2010 гг. Минск. 2005. 6 с.
2. Шик А.С. Адаптивные технологии выращивания узколистного и желтого люпина в условиях Брестского Полесья // Зборнік навуковых прац «Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця». Брэст. 2006. Т.1. С. 163–168.
3. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004. 496 с.
4. Калинин Н.Г., Бошкова И.Л., Панченко Г.И., Коломийчук С.Г. Влияние низкочастотного и высокочастотного электромагнитного поля на семена // Биофизика. 2005.Т.50. Вып. 2. С. 361–365.
5. Еськов Е.К., Дарков А.В., Швецов Г.А. Зависимость магнитной восприимчивости различных объектов от их физиологического состояния и жизнеспособности // Биофизика. 2005.Т.50. Вып.2. С. 357–360.
6. Герасимов И.В. Стимулирование процесса прорастания семян хлопчатника обработкой излучением разряда униполярного пробоя газа (УПГ) //Электронная обработка материалов. 1993. № 6. С. 54–56.
7. Penuelas J., Llusia J., Martínez B. Diamagnetic Susceptibility and Root Growth Responses to Magnetic Fields in *Lens culinaris*, *Glycine soja*, and *Triticum aestivum* // *Electromagnetic Biologu and Medicine*. 2004. V. 23. No. 2. P. 97–112.
8. Gorchakov A.M., Tereshko I.V., Gorchakova F.A., Abidzina V.V., Elkin I.E. Influence low-energy ion irradiation in glow discharge plasma on biological objects // *Abstr. of 14 th Int. Conf. «Surface Modification of Material by Ion Beams»*, 04–09 September 2005, Kusadasi, Turkey. P. 267.
9. Тарануха В.Г., Лазарь Н.Г. Влияние предпосевной обработки семян слабым электромагнитным излучением на урожайность желтого кормового люпина // Сб. научн. тр. «Селекция зерновых и бобовых культур на стабильность урожайности, иммунитет и качество зерна». Горки. 1996. С. 51–53.
10. <http://rushitech.polymixweb.com/embib.htm>
11. Бецкий О.В., Петров И.Ю., Тяжелов В.В. Распределение электромагнитного поля миллиметрового диапазона в модельных и биологических тканях при облучении в ближней зоне излучателя // ДАН СССР. 1989. Т.309. №1. С. 230–233.
12. Khizhnyak E.P., Ziskin M.C. Heating patterns in biological tissue phantoms caused by millimeter wave electromagnetic irradiation // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 1994. V.41(9). P.865–873.
13. Городецкая Е.А., Спиридович Е.В., Кореvко И.А., Ажаронок В.В., Филатова И.И., Некрашевич Я.И. Влияние плазменно-радиоволновой обработки на посевные качества семян // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2007. Т.51. №6. С. 256–262.
14. Здор Г.Н., Анисович А.Г., Шиманович В.Д., Ажаронок В.В., Дресвин С.В. Трансформация структуры и свойств бериллиевой бронзы под воздействием высокочастотного магнитного поля // Известия РАН, Металлы. 2003. № 4. С.100–105.
15. Монтгомери Д.Б. Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов. М.: Мир, 1971. 354 с.

16. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. ГОСТ 12038–84. 18 с.
17. *Прозина М.Н.* Ботаническая микротехника. М.: Высшая школа, 1960. 203 с.
18. *Гусаков В.Г.* Организационно-технологические нормативы возделывания сельскохозяйственных культур // Сб. отраслевых регламентов. Минск. Бел. наука, 2005. 460 с.
19. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта с основами статистической обработки результатов исследований. М.: Агропромиздат, 1985. 346 с.
20. *Майсурия Н.А., Атабекова А.И.* Люпин. М.: Колос, 1974. 463 с.
21. *Шевлуха В.С., Прыгун М.А., Гриб С.И.* Способы отбора высокопродуктивных растений ячменя на первом этапе органогенеза // Методические указания. М. 1985. 8 с.
22. *Шик А.С.* Изучение исходного материала и создание скороспелых, фузариозоустойчивых сортов люпина желтого. Автореф. дис. канд. с.-х. наук. Горки, 1988. 16 с.
23. *Козлов А.А.* Урожайность и качество зерна новых сортов люпина узколистного в зависимости от сроков сева и норм высева. Автореф. дис. канд. с.-х. наук. Жодино, 2008. 20 с.
24. *Бинги В.Н., Савин А.В.* Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 3. С. 265–300.
25. *Голант М.Б.* К вопросу о механизме возбуждения колебаний в клеточных мембранах слабыми электромагнитными полями // Сб. науч. тр. «Применение миллиметрового излучения низкой интенсивности в биологии и медицине». М., 1985. С.127–131.
26. *Голант М.Б., Сотников О.С.* Об ультраструктурном обеспечении электромагнитной связи в системах живых клеток // Сб. науч. тр. «Медико-биологические аспекты миллиметрового излучения». М., 1987. С. 131–137.
27. *Калинин Л.Г., Бошкова И.Л.* Физическая модель отклика растительной ткани на воздействие микроволнового электромагнитного поля // Биофизика. 2003. Т.48. Вып.1. С.122–124.
28. *Kuznetsov O.A., Hasenstein K.H.* Magnetophoretic Induction of Root Curvature // *Planta*. 1996.V. 198. P. 87–94.
29. *Kuznetsov O.A., Shwucho W.J., Sack F.D., Hasenstein K.H.* // *Plant Physiol*. 1999.V. 119. P. 645–650.
30. *Waisenseel M.H., Becker H.F., Ehlgotz J.G.* // *Plant Physiol*. 1992. V. 100. №1. P. 16–25.
31. *Шеин А.Г.* Некоторые результаты изучения воздействия низкоинтенсивного СВЧ-излучения на биологические объекты // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2007. №2-4. С.80–85.
32. *Шеин А.Г., Харланов А.В., Никулин Р.Н.* Расчет акустических колебаний клетки // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2005. № 3. С.18–25.
33. *Шеин А.Г., Харланов А.В.* Поперечные акустические колебания клетки и влияние на нее электромагнитных волн низкой интенсивности // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2006. №4. С.15–20.
34. *Лященко А.К.* Структура воды, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62–76.
35. *Оганисян А.О., Калантарян В.П.* Стимулирующее и ингибирующее воздействие воды, облученной ЭМИ миллиметрового диапазона, на прорастание семян и рост ячменя // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2008. № 5. С. 64–66.
36. *Бецкий О.В.* Пионерские работы по миллиметровой электромагнитной биологии, выполненные в ИРЭ РАН // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2003. № 8. С.11–20.
37. *Горленко Н.П.* О механизме активации биологических объектов магнитным полем // Биофизика. 2006. Т.51. Вып. 4. С.767–768.
38. *Ажаронок В.В., Белоус Н.Х., Родцевич С.П., Кошевар В.Д., Гончарик С.В., Чубрик Н.И.* Высоко-частотная магнитно-импульсная обработка воды как способ улучшения технологических свойств мелкозернистых бетонов // Инженерно-физический журнал. 2009 (в печати).

Поступила 16.04.09

Summary

The effect of low intensity radio-wave (5.28 MHz) electromagnetic field on seeds of annual and perennial legumes has been investigated. It has been shown that the pre-sowing electromagnetic seeds treatment with duration of 10–15 min contributes to their laboratory and arable germination enhancement, survival, crop capacity increase and it can be considered as a mediator of seeds' cell receptors that initiate intracellular mechanisms which lead to improvement of seed sowing quality.

О.В. Хвощан, Ю.И. Курашко, В.В. Литвинов

К ВОПРОСУ УМЕНЬШЕНИЯ МАССОГАБАРИТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОГРУЖНЫХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

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

Введение

Электрогидроимпульсные технологии достаточно широко используются в различных отраслях промышленности как Украины, так и других стран ближнего и дальнего зарубежья благодаря гибкости регулирования энергосиловых характеристик, концентрированному мощному воздействию на объект обработки, экологичности и достаточно высокой эффективности [1]. Одно из направлений, интенсивно развивающихся в последние годы вследствие острого дефицита энергоресурсов, – применение электрогидравлического эффекта для интенсификации притока нефти, газа, воды в скважины. Особенностью разработанных и действующих в настоящее время электроразрядных установок, базирующихся на использовании этого эффекта, является необходимость применения многоступенчатого преобразования энергии, что обусловлено, с одной стороны, удаленным расположением объекта обработки (призабойной зоны пласта) от источника питания, с другой – крайне ограниченным рабочим пространством скважины. Такие установки представляют собой электротехнический комплекс, состоящий из наземной части (источника питания), погружной части, располагающейся в зоне обработки при проведении ремонтных работ, и соединяющего их кабеля [2–5].

Обоснование и постановка задачи

Анализ литературных источников, патентных исследований, представленной на web-ресурсах информации показал наличие ряда разработок, касающихся создания электроразрядного погружного оборудования. Так, в нефтедобывающей отрасли широко используются разработки Института импульсных процессов и технологий (ИИПТ) НАН Украины (устройства «Скиф-100») [3] и Научно-исследовательского института электрофизической аппаратуры им. Д.В.Ефремова (г. Санкт-Петербург, Россия), передавшего права на изготовление и распространение электрогидроимпульсных установок «Приток-1М» компании NOVAS Energy Services (г. Москва, Россия) [4]. Следует также отметить некоторые сведения о присутствии на рынке нефтедобычи объединения БИНАР и общества с ограниченной ответственностью «Геокарт» (г. Саров, Россия), предлагающих скважинный электрогидравлический источник ЭГИС-5 для интенсификации добычи нефти и газа и ведения детальной сейсморазведки [5]. Сравнительные характеристики выпускающихся в настоящее время электроразрядных установок для увеличения притока нефти в скважины приведены в табл. 1 (блок-схема дана на рис. 1).

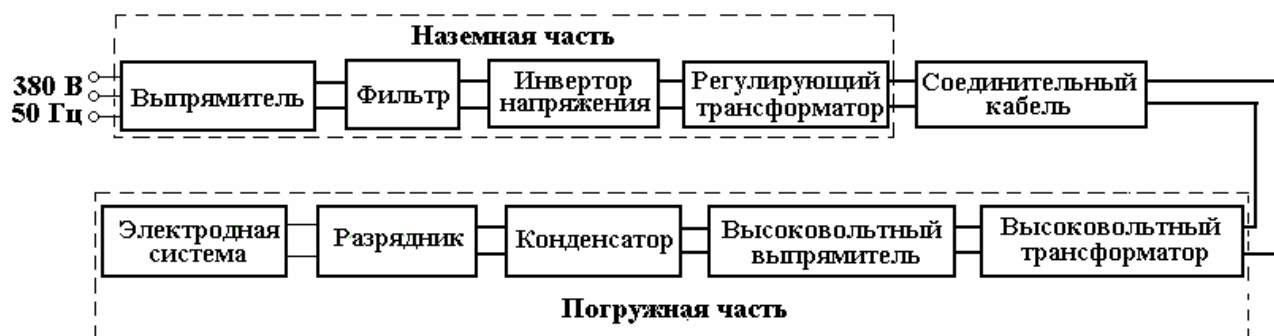


Рис. 1. Блок-схема погружной электроразрядной установки

Основным недостатком существующего в настоящее время оборудования являются высокие массогабаритные показатели погружной части комплекса (в частности, в устройстве «Скиф-100» длина составляет 6–7 м при весе порядка 170–180 кг) при низких удельных энергетических характеристиках.

Цель настоящей работы – разработка электроразрядного высоковольтного скважинного комплекса с уменьшенными массогабаритными показателями и улучшенными эксплуатационными свойствами.

Таблица 1. Сравнительные характеристики электроразрядных установок

Характеристики установки	“Приток-1М”	“Скиф-100”	ЭГИС-5
Питание	Сеть переменного тока, напряжение 220 В, частота 50 Гц		
Потребляемая мощность, кВт/ч (не более)	1,0	2,0	Нет сведений
Запасаемая энергия, кДж	1,0	1,0	От 1,0 до 5,0
Зарядное напряжение, кВ	от 2,5 до 3	30	35
Частота напряжения, передаваемого по кабелю, Гц	400	1000	Нет сведений
Частота разрядных импульсов, имп/мин	2	12	От 6 до 10
Габаритные размеры погружной части, мм:			
– диаметр,	102	102	102
– длина в сборе	2740	6000	От 2700 до 7500
Рабочая температура, К (не более)	358	373	373
Гидростатическое давление, МПа (не более)	30	50	50

Методика и результаты исследований

Электроразрядный погружной комплекс состоит из трех основных частей: наземной (источника питания); погружной, опускаемой непосредственно в зону обработки; грузонесущего геофизического кабеля, соединяющего наземную часть комплекса с погружной. Специфика создаваемого устройства состоит в необходимости размещения погружаемого в скважину оборудования в крайне ограниченном объеме, определяемом диаметром скважины. Так, диаметр цилиндрического корпуса погружной части комплекса составляет величину порядка 0,1 м, что требует тщательного подхода к выбору конструкции, проектированию и расчету высоковольтных блоков установки.

С учетом низкого (1 кВ) значения рабочего напряжения геофизического кабеля целесообразно использовать зарядную схему с многоступенчатым преобразованием энергии при передаче по кабелю в погружную часть напряжения повышенной частоты, сочетающую высокую эффективность передачи энергии в емкостный накопитель при удовлетворительных габаритных размерах погружной части комплекса [6].

Принципиальная схема наземной части комплекса (силовой части источника питания) представлена на рис. 2. Источник работает от сети промышленного напряжения (380 В, 50 Гц). Выпрямитель, выполненный на диодах VD1-VD6, преобразует сетевое напряжение в постоянное 510 В, а инвертор напряжения на транзисторах VT1-VT4 формирует ток и напряжение повышенной частоты. Выходной трансформатор TV1 регулирует величину напряжения, передаваемого в погружную часть комплекса через соединительный трехжильный геофизический кабель длиной до 5 км.

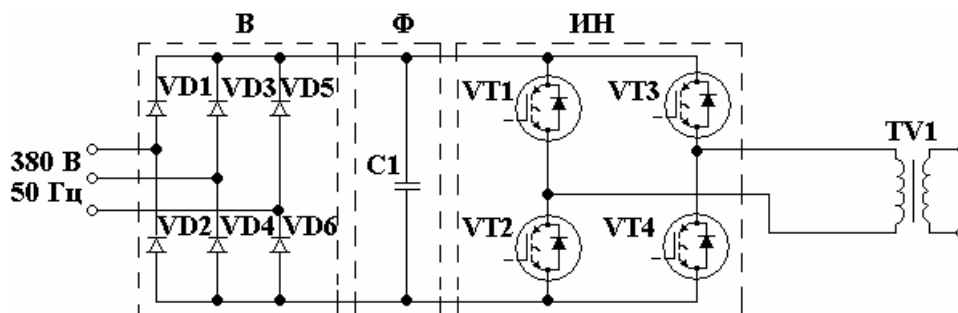


Рис. 2. Принципиальная схема силовой части источника питания комплекса

Погружная часть зарядного контура – зарядный блок – содержит высоковольтный трансформатор и выпрямитель, выполненный по несимметричной схеме удвоения (рис. 3).

Проведенные исследования [7, 8] позволили определить оптимальные схему и параметры зарядной цепи погружного электроразрядного устройства. Определение оптимальных параметров производилось с использованием программы расчета переходных процессов PSpice (погрешность 0,1 %). Соединительной линией был выбран достаточно часто встречающийся в эксплуатации геофизический кабель КГЗ-60-90 ГОСТ 6020-82 [9] с параметрами: $R_{ж}=28,5$ Ом/км, $L_0=3,1 \cdot 10^{-3}$ Ф/км, $C_0=0,102 \cdot 10^{-6}$ Ф/км. Кабель представлен в виде цепной схемы замещения, состоящей из десяти Т-образных звеньев (погрешность представления не превышает 0,1%).

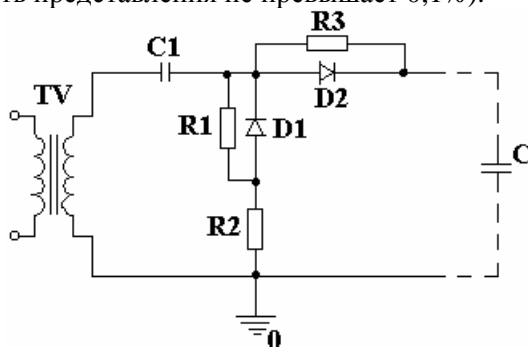


Рис. 3. Принципиальная схема зарядного блока

Согласно [7] наивысшие значения КПД передачи энергии в накопитель достигаются при применении в качестве выпрямителя диодного моста, однако необходимость снижения коэффициента трансформации высоковольтного трансформатора погружной части устройств для уменьшения его габаритов приводит к желательному использованию схем удвоения напряжения, что на 10–50% снижает эффективность передачи в зависимости от частоты передачи энергии.

Для выбранной схемы теоретически были рассчитаны режимы в зарядной цепи (содержащей линию с распределенными параметрами), оптимизированные по передаваемой мощности и промежуточной частоте преобразования энергии [8]. Были найдены основные параметры элементов, определяющие оптимальный режим работы зарядного устройства высоковольтной погружной установки и позволяющие уменьшить массогабаритные показатели погружной части комплекса:

- промежуточная частота передаваемого напряжения (рис. 4), при которой отношение пиковой мощности, потребляемой комплексом, к средней мощности минимально – 3 кГц (увеличение частоты в 3 раза сравнительно с аналогом – устройством «Скиф-100» – наряду с применением современных сердечников из нанокристаллического железа в качестве магнитопровода высоковольтного трансформатора позволило уменьшить его габариты более чем в 3 раза);
- коэффициент трансформации высоковольтного трансформатора – 36;
- емкость схемы удвоения – конденсатор КВИ-3 (470 пФ, 20 кВ);
- выходное напряжение регулирующего трансформатора – (350–750) В.

Рассчитанные параметры зарядной цепи погружного скважинного устройства позволяют производить заряд накопительной емкости $2,4 \cdot 10^{-6}$ Ф до напряжения $3 \cdot 10^4$ В за 5 с (запасаемая накопителем энергия – 1 кДж, мощность заряда – 200 Вт).

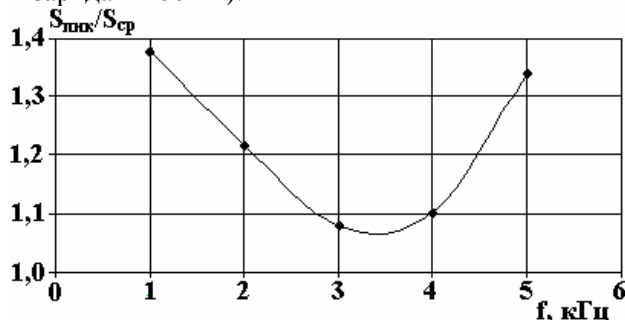


Рис. 4. Зависимость отношения пиковой мощности, потребляемой комплексом, к средней мощности от промежуточной частоты

Важным вопросом является определение температурного режима работы погружной части комплекса в целом и зарядного блока в частности. Теоретический анализ тепловых режимов работы

зарядного блока проводился с помощью программы для расчета различного рода физических полей Femlab 3.1, позволяющей, в частности, моделировать переходные характеристики и стационарную тепловую картину одно-, дву- и трехмерных конфигураций методом конечных элементов с достаточно высокой точностью.

Температурные поля были рассчитаны отдельно для каждого элемента зарядного блока: трансформатора и выпрямителя [10, 11]. Предварительно рассчитывались потери в элементах зарядного блока и выбиралась их конструкция (составлялись трехмерные модели). Наименьшей рабочей температурой обладает материал магнитопровода трансформатора (120°C). На рис. 5 изображено температурное поле трансформатора, откуда следует, что перегрев магнитопровода по отношению к температуре внешней среды при работе комплекса не превышает 10°C .

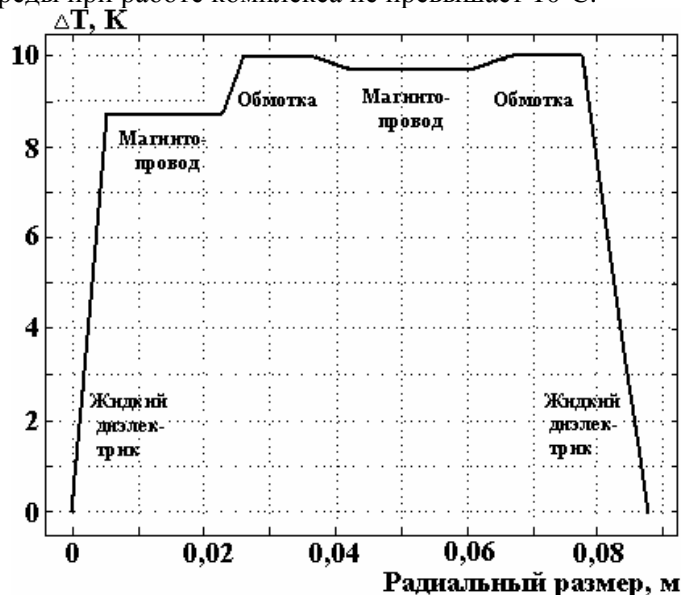


Рис. 5. Температурное поле высоковольтного трансформатора

Было проведено экспериментальное измерение температуры в макете зарядного блока термодатчиками, размещенными на поверхности его элементов. На основании проведенных исследований был сделан вывод о возможности определения температурных полей в погружных установках с использованием программы Femlab при учете лишь механизма теплопроводности в блоках с малым объемом теплоизолирующей жидкости (трансформаторного масла, полиметилсилоксановой жидкости). При малых размерах тепловыделяющих элементов и значительном объеме теплоизолирующей жидкости следует учитывать конвективный теплообмен. С учетом сложных температурных условий функционирования погружной части зарядной цепи была выбрана элементная база зарядного блока с рабочей температурой от 393 K и выше. При этом погружная часть комплекса стабильно функционирует при температуре окружающей среды до 373 K .

Выполненные расчеты легли в основу создания нового малогабаритного электроразрядного погружного комплекса «Скиф-100М». Источник питания (наземная часть) комплекса и блоки его погружной части, размещенные в цилиндрическом стальном корпусе диаметром $0,102\text{ м}$, изображены на рис. 6.

В табл. 2 представлены габаритные размеры отдельных модулей и удельная энергия (отношение запасаемой энергии к объему погружной части) разработанного электроразрядного погружного комплекса «Скиф-100М» и устройства «Скиф-100».



Рис. 6. Источник питания (наземная часть) и блоки погружной части электроразрядного погружного комплекса «Скиф-100М»

Таблица 2

Модуль	«Скиф-100»			«Скиф-100М»		
	Количество, шт.	Длина, м	Удельная энергия, Дж/м ³	Количество, шт.	Длина, м	Удельная энергия, Дж/м ³
Зарядный блок	1	1,25		1	0,65	
Конденсатор	3	1,15		1	1,65	
Разрядник	1	0,7		1	0,7	
Электродная система	1	0,35		1	0,35	
Муфта	4	0,06		2	0,06	
Всего		6,0	2·10 ⁴		3,5	3,43·10 ⁴

Разработанный и испытанный в лабораторных условиях зарядный блок имеет практически в 2 раза меньшие массогабаритные показатели сравнительно с предыдущей разработкой (устройством «Скиф-100»).

Комплекс содержит цилиндрический конденсатор с пленочным диэлектриком [12], неуправляемый разрядник, электродную систему «острие-плоскость» открытого либо закрытого типа [13].

Механическое и электрическое соединение грузонесущего кабеля и погружной части установки осуществляется посредством соединительной головки, а конденсатора с зарядным блоком и разрядником – при помощи муфт.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан новый электроразрядный погружной комплекс с уменьшенной в 1,7 раза длиной погружной части сравнительно с аналогом предыдущего поколения и массой ~ 90 кг, что позволило повысить удельные энергетические характеристики комплекса и соответственно улучшить его эксплуатационные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий / Г.А. Гулый. Киев: Наукова думка, 1990. 208 с.
2. Пат. 4345650 США, МКИ Е 21 В 43/25. Способ и устройство для электрогидравлической добычи нефти / Ричард Уэсли (США). - №139438; заявл. 11.04.80; опубл. 24.08.82.
3. А.с. 1694874 СССР, МКИ³ Е 21 В 43/25. Устройство для воздействия на призабойную зону скважины / С.И. Заславский, Ю.И. Курашко, А.Н. Руденко (СССР). № 4721989; заявлено 20.07.89; опубл. 30.11.91. Бюл. № 44. 3 с.
4. Сайт компании НОВАС [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://novas-energy.ru>.
5. Сайт компании БИНАР [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.binar.ru>.
6. Пат. №33365 Украина, МПК (2006) Е 21 В 43/25, Н 03 К 3/53 (2008.01). Генератор імпульсних струмів заглибного свердловинного пристрою / Ю. Курашко, О. Хвоцан, В. Литвинов (Україна) № u 2007 14484; заявлено 21.12.2007; опубл. 25.06.2008. Бюл. №12. 3 с.
7. Курашко Ю.И. Анализ схем зарядных цепей генераторов импульсных токов установок погружного типа / Ю.И. Курашко, О.В. Хвоцан, И.С. Швец // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Тематичний випуск «Електроенергетика і перетворююча техніка». 2006. №17. С. 127–137.
8. Щерба А.А. Оптимизация режимов в зарядных цепях высоковольтных электроразрядных погружных систем для электроимпульсной обработки нефтяных скважин / А.А. Щерба, О.В. Хвоцан, Ю.И. Курашко, И.С. Швец, Н.Н. Климанский // Технічна електродинаміка. Тематичний випуск «Проблеми сучасної електротехніки». 2006. Ч. 5. С. 98–101.
9. ГОСТ 6020-82. Кабели грузонесущие геофизические. М.: Изд-во стандартов, 1985. 5 с.
10. Хвоцан О.В. Особенности анализа температурного режима работы погружных скважинных устройств / О.В. Хвоцан, Ю.И. Курашко, В.В. Литвинов // Материалы XIII Международной научной школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 2007. С. 148–149.
11. Хвоцан О.В. Оптимизация габаритных размеров высоковольтного трансформатора погружных электроразрядных устройств повышенной мощности / О.В. Хвоцан, Ю.И. Курашко, В.В. Литвинов,

Ю.И. Мельхер // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Тематичний випуск “Техніка і електрофізика високих напруг”. 2007. № 34. С. 112–118.

12. Гребенников И.Ю. О повышении удельных энергетических характеристик и ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов / И.Ю. Гребенников, В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин, Л.И. Онищенко, И.С. Швец // Электронная обработка материалов. Кишинев: Штиинца, 2004. № 5. С. 70–73.

13. Жекул В.Г. Электроразрядные погружные установки со стабилизированными рабочими параметрами / В.Г. Жекул, С.Г. Поклонов, И.С. Швец // Нефтяное хозяйство. 2006. № 2. С. 89–91.

Поступила 07.04.09

Summary

A new electro-bit submersible complex for treatment of oil-wells with diminished in 1,7 times sizes comparative with an operating industrial prototype («Skif-100») is developed.

С.П. Сидельникова, С.П. Ющенко, А.И. Дикусар

МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ “ЧЁРНОГО НИКЕЛЯ”

*Институт прикладной физики АНРМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md*

При получении катодных осадков из электролитов, содержащих соли никеля, цинка и роданиды щелочных металлов или аммония, образуются чёрные покрытия, которые благодаря высокой степени поглощения солнечной энергии могут быть использованы в оптической промышленности, а также в других специальных отраслях машиностроения [1–6]. Эти покрытия получили название “чёрного никеля”. У него из-за небольшой толщины покрытия (0,5–0,7 мкм) низкие коррозионная стойкость, пластичность и прочность сцепления, особенно с легированной сталью. Для улучшения сцепления “чёрного никеля” с поверхностью легированной стали и повышения коррозионной стойкости перед его осаждением применяют предварительное нанесение слоёв меди или никеля [1–4].

Механизм осаждения “чёрного никеля” до конца не исследован. В литературе имеются некоторые данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав покрытия [6]. Из возможных способов его нанесения представляют интерес те, при которых используют многослойное осаждение из одной ванны. Один из таких способов предложил в свое время Н. П. Федотьев [1]. Он основан на осаждении промежуточного слоя светлого никеля и последующего слоя “чёрного” из одного электролита при различной плотности тока. При этом предполагается, что на первой стадии (при относительно низких плотностях тока) происходит осаждение светлого никеля, обеспечивающего сцепление с подложкой, а уже на этот слой осаждается покрытие “чёрным никелем”.

Опыт использования модификации этого метода получения электроосадка “чёрного никеля” на внутреннюю и внешнюю поверхности цилиндрических деталей с внутренним отверстием диаметром 3,4–5,0 мм представлен в настоящей работе. Более того, с целью дальнейшего совершенствования методов получения гальванических покрытий, основанных на соосаждении различных металлов из комплексных электролитов, а также функциональных “чёрных” покрытий на высоколегированную сталь различные стадии этого процесса (активирование поверхности подложки, нанесение промежуточного слоя, получение функционального слоя) исследованы более детально с помощью современных физико-химических методов.

Методика эксперимента

Электроосаждение проводили из раствора следующего состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 45; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 75; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 40; NH_4CNS – 15; H_3BO_3 – 25. Температура электролита 50°C, pH = 4,5–5,5 [1]. Для приготовления электролита использовали реактивы марки «чда». Двойную соль никель – аммоний сульфат готовили по методике [7].

Применяли различные режимы электроосаждения (рис. 1, табл. 1). Это было вызвано необходимостью детального исследования морфологии и состава покрытий в случае получения как промежуточного слоя (рис. 1, а, б, табл. 1, режимы I – III), так и функционального (рис. 1, в, табл. 1, режимы IV–V).

Начальной (указанная во всех случаях) была плотность тока, равная 0,02 А/дм². На первой стадии плотность тока увеличивалась с различной скоростью до 0,04 (режим I) – 0,2 (режимы III – V) А/дм² (до достижения плотности тока i_2 , рис. 1). Время τ_1 , затраченное на электроосаждение при этих режимах, изменялось от 2 до 10 минут, а величина плотности пропущенного заряда Q_1 – от 24 до 522 Кл/дм² (табл. 1). После достижения плотности тока i_2 (рис. 1, конкретные значения представлены в табл. 1) при использовании режимов I – III (за исключением режима III^а) электрод выдерживался

при этой плотности тока в течение времени τ_2 (5–8 минут). Таким образом, исследование режимов I – III – это исследование режимов формирования промежуточного слоя, образующегося при относительно низких плотностях тока. Ранее предполагалось, что в этих условиях происходит осаждение светлого никеля, выполняющего функцию промежуточного слоя.

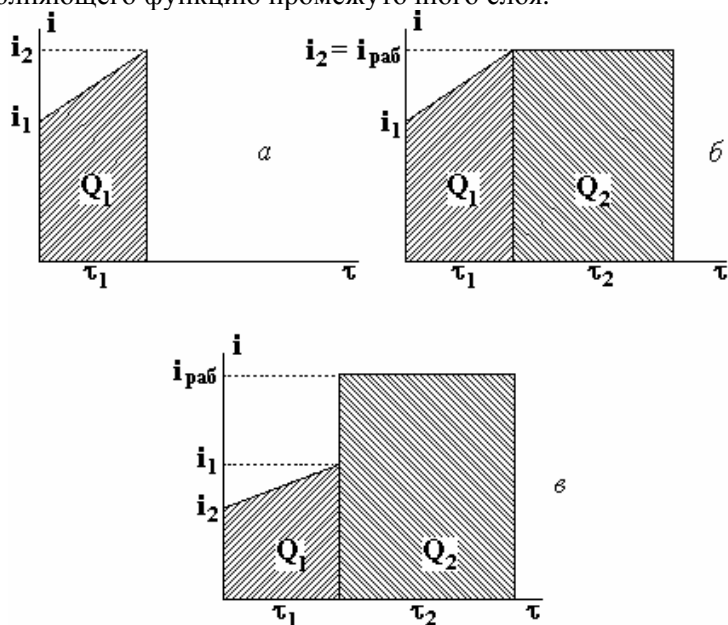


Рис. 1 Схемы различных режимов электроосаждения

Таблица 1. Параметры режимов электроосаждения

№ п/п	Режим	i_1 , А/дм ²	i_2 , А/дм ²	$i_{раб}$, А/дм ²	τ_1 , мин	τ_2 , мин	Q_1 , Кл/дм ²	Q_2/Q
1	I	0,02	0,04	0,04	2	8	24	0,8
2	II	0,02	0,10	0,10	5	5	51	0,59
3	III ^а	0,02	0,2	-	10	-	72	0
4	III ^б	0,02	0,2	0,2	2	8	110	0,87
5	IV	0,02	0,2	1,0	5	5	372	0,81
6	V	0,02	0,2	1,5	10	5	522	0,86

Общее количество пропущенного заряда $Q = Q_1 + Q_2$ (см. рис. 1) изменялось при различных режимах. При этом отношение Q_2/Q находилось в пределах приблизительно от 0,6 до 0,87 (табл. 1). То есть основная величина пропущенного заряда соответствовала плотности тока i_2 . И поскольку она была разной, наличие высоких относительных значений Q_2 являлось основанием для сравнения состава и морфологии поверхности при различных вышеуказанных плотностях тока (поскольку до достижения этой плотности тока она изменялась). Сравнение же результатов, получаемых при режимах III^а и III^б, позволяло сделать вывод, что является определяющим в формировании состава слоя – время осаждения или конкретное значение плотности тока электроосаждения.

С целью исследования условий формирования функционального покрытия использовали режимы IV и V. Плотность катодного тока изменяли плавно (в течение 5–10 минут) от 0,02 до 0,2 А/дм², затем резко увеличивали до 1–1,5 А/дм² и вели электроосаждение в течение 5 минут. Предполагалось, что при низких плотностях тока (0,02 – 0,2 А/дм²) осаждается светлый никель, который обеспечивает хорошее сцепление с основой осажденного при плотности тока 1–1,5 А/дм² «чёрного никеля» [1].

Анодом служила никелевая фольга. Электроосаждение проводили на поверхность круглых образцов, изготовленных из легированной стали с рабочей площадью ~ 1 см². Образцы стали предварительно механически полировали, затем обезжировали венской известью и тщательно промывали. Перед электроосаждением поверхность легированной стали активировали методом железнения погружением в раствор, содержащий, г/л: FeCl₃ – 50, HCl – 50 ($\rho = 1,19$ г/мл) [8]. Активирование проводили в течение 30 с при $t = 95^\circ\text{C}$ с последующей промывкой дистиллированной водой. Указанный

способ имеет преимущества перед цинкатной обработкой в щелочной среде, так как кислотная плёнка легко смывается [8].

Морфологию и химический состав поверхности покрытий, полученных после активирования, а также электроосаждения при различных вышеуказанных режимах, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью установки SEM TESCAN с приставкой для локального химического анализа INCA Energy EDX.

До и после химического активирования поверхности, а также после электроосаждения с использованием профилографа-профилометра “Surftronic” фирмы Taylor Hobson фиксировали шероховатость поверхности, в качестве которой определяли Ra .

Структуру покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН – 3 (CoK_{α} -излучение, Fe -фильтр, метод $\theta/2\theta$).

С целью определения характера совместного разряда компонентов электролита изучали поляризационные характеристики процесса восстановления с применением линейной развертки потенциала (скорость развертки 10–200 мВ/с) и циклической вольтамперометрии. Катодом была никелевая проволока диаметром 1 мм. Площадь поверхности рабочего электрода, находящегося в контакте с раствором, составила 0,63 см². Вспомогательным электродом служила никелевая фольга. Исследования проводили с использованием потенциостата PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research, USA). Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в стандартной трех-электродной ячейке при температуре 50°C. Потенциалы пересчитывались относительно водородного электрода.

Результаты эксперимента

Поляризационные измерения. Из представленных на рис. 2,а зависимостей ток-потенциал, полученных при различных скоростях развертки потенциала, видно наличие одного пика восстановления, потенциал которого смещается в сторону больших катодных потенциалов при увеличении скорости развертки. Наблюдается линейная зависимость между током пика и скоростью развертки потенциала (рис. 2,б). Наличие зависимости потенциала пика от скорости его наложения свидетельствует о том, что процесс восстановления является необратимым.

Это же подтверждается и более сильной зависимостью тока пика от скорости развертки (рис. 2,б) (для процессов, ограниченных скоростью массопереноса, наблюдается линейная зависимость плотности тока пика от корня квадратного из скорости развертки [9]). Полученные результаты свидетельствуют о том, что, по-видимому, имеет место совместное восстановление никеля и цинка из роданидного комплекса. Это подтверждается и зависимостью тока пика от скорости развертки. Обычно линейная зависимость наблюдается в случае восстановления из адсорбированного состояния [9]. Образование фазового слоя (покрытия) имеет место при потенциалах больших -1,0В (рис. 3).

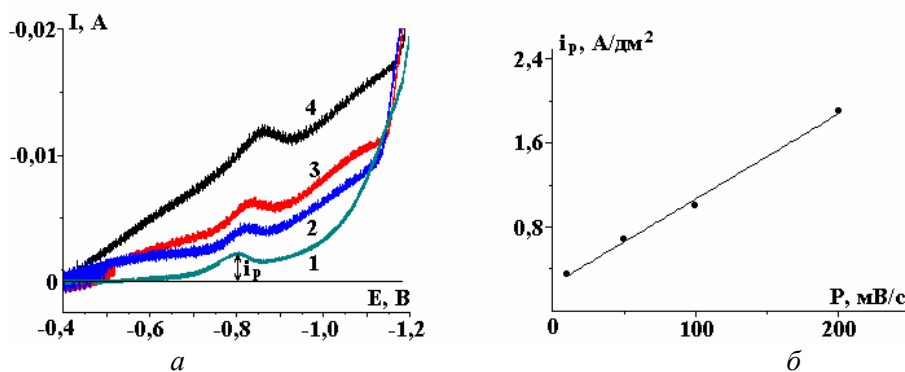


Рис. 2. Влияние потенциала на величину тока электровосстановления при различных скоростях развертки, мВ/с: 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200 (а) и зависимость плотности тока пика от скорости развертки потенциала (б)

Покрытие должно обладать малой коррозионной стойкостью, поскольку при превышении значений коррозионного потенциала (равного, как это следует из рис. 3, -1,0В) на циклической вольтамперограмме наблюдается резкий рост анодного тока. Одновременно данные рис. 3 свидетельствуют о том, что покрытие практически полностью растворяется при данных условиях эксперимента (при изменении потенциала от -1,0 до +0,2 В).

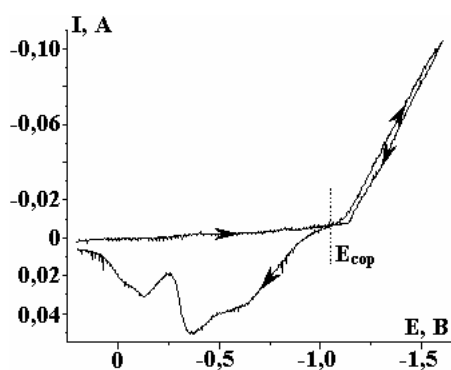


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма при скорости развертки потенциала 50 мВ/с

Активация поверхности перед электроосаждением. Электроосаждение проводили на поверхность высокохромистой стали с содержанием хрома ~ 27 % (вес.) (табл. 2). Результаты, представленные в табл. 2, получены с использованием локального EDX-анализа. В составе стали, полученном с использованием этого метода, присутствовал также углерод. Однако точность данного метода при определении легких элементов очень низкая. Поэтому приведенные и дальнейшие результаты не включают содержание углерода.

После активации поверхности стали элементный состав ее практически не изменялся, если не считать незначительного окисления и увеличения концентрации кремния, что вызвано, очевидно, селективным растворением с увеличением концентрации силицидов в поверхностном слое. Изменения концентраций основных компонентов стали практически не наблюдается (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав поверхности легированной стали (вес. %) до и после активации

Элемент	До активации	После активации
O	-	1,9 ± 0,4
Si	0,8 ± 0,1	1,4 ± 0,2
Cr	26,6 ± 0,3	25,9 ± 0,4
Fe	72,6 ± 0,6	70,7 ± 0,6

Исследование условий выхода на режим. В вышеуказанном методе получения покрытий “черного никеля” с целью лучшей адгезии к поверхности стали используются два режима, первый из которых – “выход на режим”. Исследованию этих условий посвящены режимы I–III (см. табл. 1). На представленных на рис. 4 микрофотографиях показаны морфология поверхности и соответствующие определенным ее участкам EDX-спектры, а в табл. 3 – элементный состав различных участков. Из результатов, приведенных в табл. 3, видно, что на поверхности, представляющей собой подложку, находится фаза, в состав которой входят компоненты роданидного комплекса никеля и цинка плюс кислород.

Эти результаты качественно подтверждают ранее сделанный на основании поляризационных измерений вывод о том, что получение покрытия осуществляется из адсорбированного состояния. Одновременно они показывают, что образуются осадки, имеющие структуру сферической формы. Результаты, представленные на рис. 4, получены для режима II (5 мин изменяющейся плотности тока от 0,02 до 0,1 А/дм² с последующей выдержкой при этой плотности тока в течение 5 мин). Следует отметить также, что представленные микрофотографии участков, на которых фаза не полностью покрывает подложку, приведены только для наглядности, поскольку позволяют по данным EDX-анализа сравнить состав осаждаемой фазы и подложки.

Представленные результаты показывают также, что в условиях “выхода на режим” происходит осаждение никель-цинкового слоя, в котором, однако, содержание никеля значительно превышает содержание цинка.

Выше отмечалось, что условия “выхода на режим” соответствуют низким плотностям тока (0,02–0,2 А/дм²). Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что в этих условиях шероховатость поверхности даже незначительно снижается по сравнению с полученной после активации (заметного изменения шероховатости после активации поверхности, которой предшествовала механическая ее полировка, не было обнаружено).

Увеличение плотности тока в условиях “выхода на режим” приводит к укрупнению размеров сфероидов (рис. 6,а,б), что, однако, не сказывается на величине Ra (рис. 5). Элементный состав покрытий, полученных в этих условиях при различных $i_{\text{раб}}$, практически не отличался от представленного в табл. 3 (см. также рис. 7 и табл. 4). Видно, что концентрация никеля в покрытии превышала концентрацию цинка, концентрация серы оставалась постоянной, а концентрация кислорода росла с увеличением плотности тока (рис. 7).

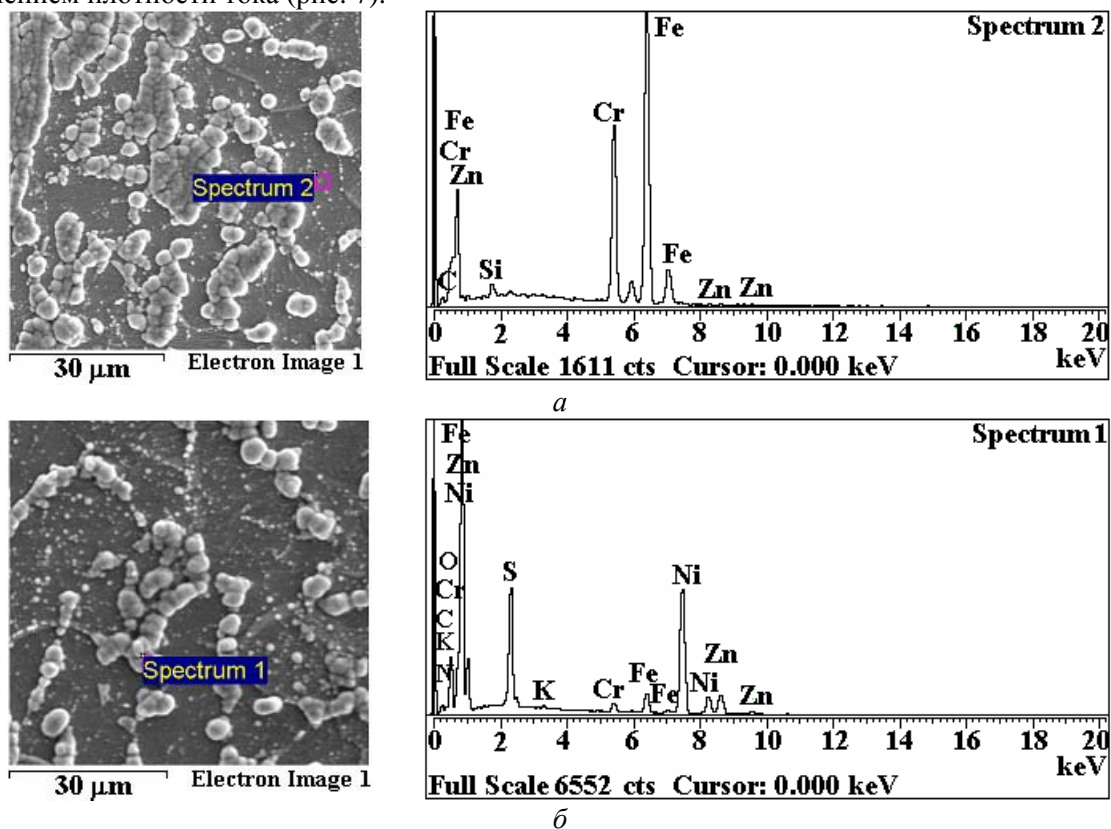


Рис. 4. Морфология поверхности и спектры EDX после электроосаждения в режиме II. EDX- спектры соответствуют участкам подложки (а) и покрытия (б)

Таблица 3. Элементный состав (вес. %) различных участков поверхности после осаждения в режиме II

Элемент \ Участок поверхности	C	N	O	S	K	Si	Cr	Fe	Ni	Zn
Подложка (рис. 4,а)	-	-	-	-	-	0,75	25,3	70,8	-	0,8
Покрытие (рис. 4,б)	3,7	3,1	10,8	10,1	0,2	-	1,7	4,7	51,3	14,4

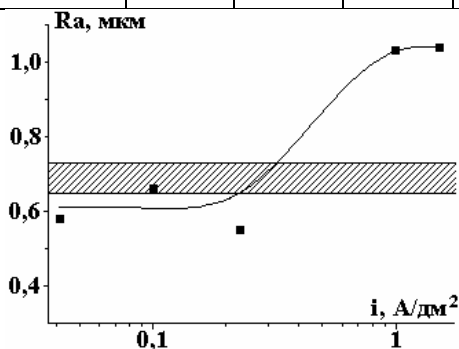


Рис. 5. Влияние условий электроосаждения на шероховатость получаемых поверхностей. Плотности тока соответствуют режимам, приведенным в табл. 1. Заштрихованная область соответствует значениям шероховатости поверхности после ее активации

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что если медленно изменять плотность тока до максимального ее значения ($0,2 \text{ A/дм}^2$), то в этих условиях концентрация цинка соответствует той, что наблюдается при более низких плотностях тока, то есть существенно меньшей, чем никеля (табл. 4). Если же ее довести до указанной плотности тока с более высокой скоростью, а затем определенное время выдержать при этой плотности тока, то соотношение концентрации никеля и цинка меняется на обратное при одновременном увеличении концентрации кислорода в покрытии (табл. 4).

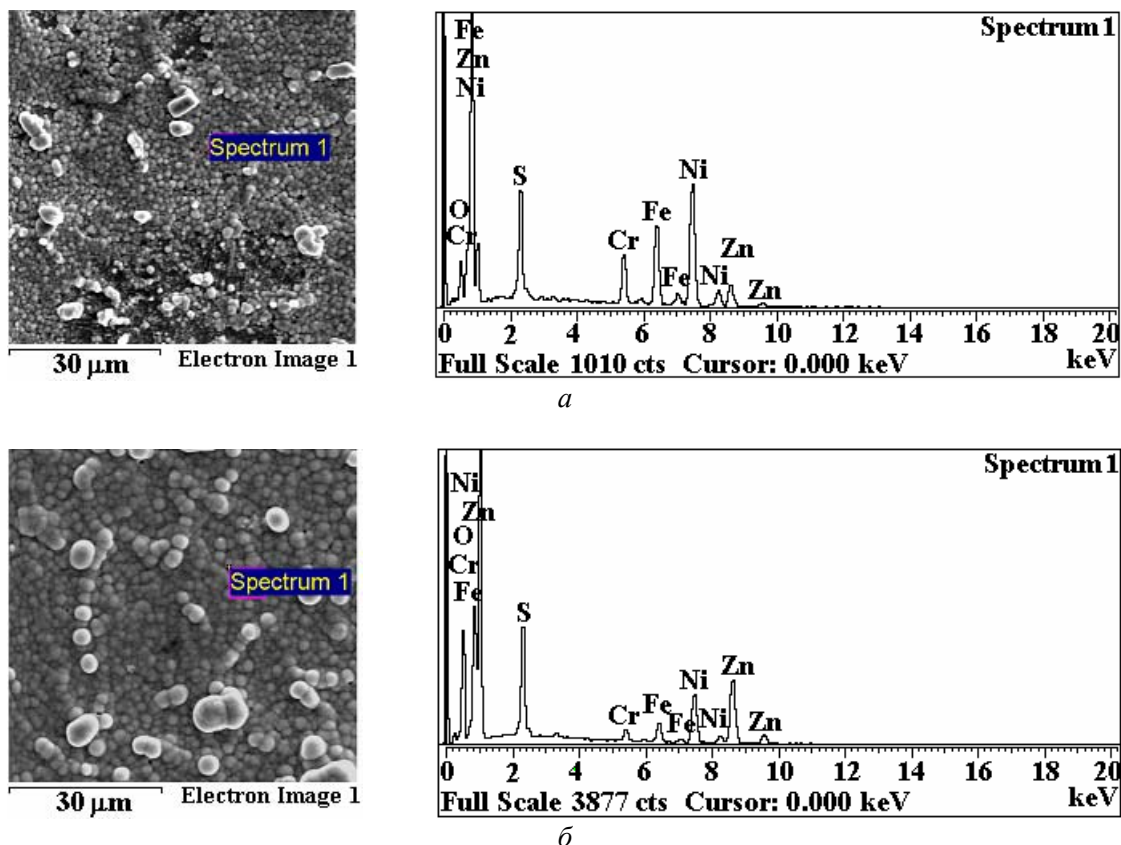


Рис. 6. Морфология и EDX -спектры поверхностей, полученных после электроосаждения в режимах III^a (а) и III^b (б)

Таблица 4. Элементный состав покрытий, полученных при режимах III^a и III^b (плотность тока $0,2 \text{ A/дм}^2$)

Элемент \ Режим	Ni	Zn	S	O
III^a	45,6	11,0	7,5	5,3
III^b	18,6	45,4	9,2	19,3

Очевидно, что причина наблюдаемых эффектов – в изменении потенциала электроосаждения. Известно, что стандартный потенциал восстановления Ni(II) (из гидратированных ионов) приблизительно на $0,5 \text{ В}$ положительнее потенциала восстановления цинка из Zn(II) (также гидратированного) [10]. Поэтому при меньших плотностях тока, а следовательно, более низких потенциалах преимущественно будет осажаться никель. (Несмотря на то что осаждение происходит из комплексного иона, всегда имеет место равновесие между концентрацией гидратированных ионов и ионов в комплексной форме.) При более высоких токах (а следовательно, потенциалах) должно наблюдаться преимущественное осаждение цинка. Поэтому, если осуществлять процесс в режиме III^a , в осадке должен преобладать никель, а в режиме III^b – цинк. Доказательством этого предположения могли бы быть измерения потенциалов в этих условиях, которые, к сожалению, не были сделаны. Переход от режима III^a к режиму III^b должен сопровождаться увеличением потенциала. На рис. 7 этой плотности тока соответствует режим III^b с более высокой концентрацией цинка.

Таким образом, результаты настоящего исследования подтверждают вывод о том, что и в области низких плотностей тока (“выхода на режим”) осаждение происходит из комплексного иона с включением в состав осадка не только никеля, но и цинка, серы, кислорода, однако с преимущественным содержанием никеля в осадке. То есть в этих условиях осаждается не светлый никель, а «черный», но с меньшим содержанием цинка и кислорода. Вероятно, оптимальные условия “выхода на режим” являются условия образования мелкозернистого осадка с большим содержанием никеля. Такие условия реализуются при использовании режимов I и III^a, для которых определяющим является не плотность тока, от которой начинается переход к рабочим режимам, а состав покрытия и его морфология.

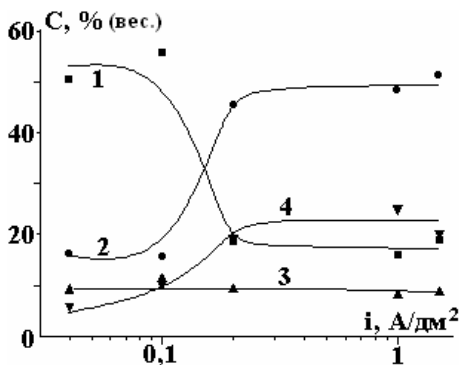


Рис. 7. Влияние условий электроосаждения на состав покрытий: 1 – Ni; 2 – Zn; 3 – S; 4 – O

Попытки исследовать получаемые покрытия методом рентгеновской дифракции показали, что эти осадки рентгеноаморфны.

Электроосаждение в рабочем режиме (высокие плотности тока)

Покрытия чёрного цвета различной толщины наблюдали после электроосаждения при всех исследуемых режимах. Также при всех режимах электроосаждения покрытия были рентгеноаморфны. Электроосадки, полученные при рабочих (высоких) плотностях тока ($1,0\text{--}1,5 \text{ А/дм}^2$, режимы IV–V, табл. 1), содержали высокие концентрации цинка (рис. 7) и обладали существенно более высокой шероховатостью (рис. 6).

Морфология электроосажденных слоев принципиально не отличалась от получаемой при более низких плотностях тока, с той лишь разницей, что образуются сфериды больших размеров (рис. 8).

Методы, обеспечивающие хорошее сцепление осадка с подложкой, как правило, основаны на получении мелкозернистой структуры в начальный период электроосаждения (см., например, [11]). В настоящей работе это достигалось использованием в начальном периоде электроосаждения малых значений плотности тока. Кажется очевидным, что подобный прием можно будет применить и для других процессов электроосаждения без необходимости предварительного нанесения промежуточного слоя.

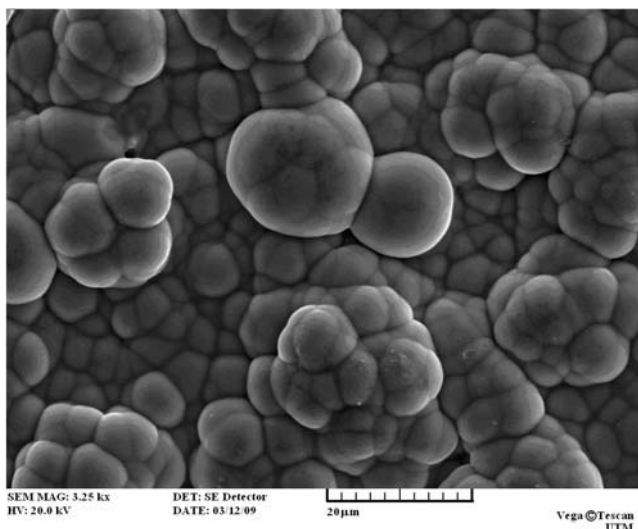


Рис. 8. Морфология покрытия, осажденного в режиме V

Получение никель-цинковых покрытий подобного типа по целому ряду признаков (соосаждение из одной ванны, сфероидная структура покрытий, их аморфность) можно отнести к процессам индуцированного соосаждения [12–14]. Индуцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами позволяет получать износостойкие покрытия, обладающие достаточно высокой коррозионной стойкостью [15, 16]. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что в условиях индуцированного электроосаждения получаются функциональные покрытия могут, но обладать совершенно иными свойствами.

Применение описанного метода для получения покрытий из “черного никеля” на поверхности деталей из нержавеющей стали с отверстиями малого диаметра. Метод, описанный выше, был использован для получения покрытий на поверхности деталей из нержавеющей стали, в том числе на внутренней поверхности отверстий малого диаметра. Деталь длиной 44 мм имела внутреннее отверстие переменного диаметра от 3,4 до 5,0 мм. Для получения таких покрытий был использован анод специальной конструкции, который вводился внутрь отверстия соосно с ним. Конструкция анода и режимы электроосаждения обеспечивали равномерное осаждение покрытия при условии растворения анода с отсутствием газовой выделением на нем. Деталь с полученным покрытием приведена на рис. 9.



Рис. 9. Деталь, покрытая “черным никелем”

Заключение

Приведены состав электролита и режимы электроосаждения с целью получения осадков “черного никеля” на поверхности деталей из нержавеющей стали, в том числе внутренних поверхностях отверстий малого диаметра (3,4–5,0 мм). Используемый при этом метод предусматривает применение двух режимов осаждения из одной ванны, содержащей соли никеля и цинка, комплексообразователь (роданид аммония) и борную кислоту, первый из которых обеспечивает получение мелкозернистого слоя с высокой концентрацией никеля в покрытии, а второй (функциональный) слой осаждается с высокой концентрацией цинка в нем. Показано, что получаемые покрытия содержат также оксиды и сульфиды и являются рентгеноаморфными.

Авторы выражают благодарность С.С. Белевскому за помощь в проведении поляризационных измерений, В.И. Петренко за измерения шероховатости поверхностей, а также Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за исследования морфологии поверхности и элементного анализа.

Работа частично финансировалась в рамках проекта АНМ „Procese electrofizico-chimice de suprafața la scara micronanometrica”, а также Государственной программы „Materiale nanostructurate multistratificate obținute electrochimice: studiul și evaluarea proprietăților tribologice, corozive și magnetice”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение. 1971. С. 83–84.
2. Ажогин Ф.Ф., Беленький М. А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника. Справочное издание. М.: Металлургия. 1987. С. 198–199.
3. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника. 1976. С.74.
4. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник, т.1 // Ред. М.А. Шлугер. М.: Машиностроение, 1985. С. 113–114.

5. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера. 2006. С. 138.
6. Шаполене Б. В., Матуляuskене Л. Ю., Гайкалас К. И. Изучение электроосаждения никель – цинковых гальванопокрытий с повышенным содержанием серы и углерода (чёрный никель) / Исследования в области осаждения металлов. Сб. статей. Вильнюс, 1990. С. 79–83.
7. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. С. 289
8. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. 1. Перевод с нем. М.: Металлургия, 1972. С. 356.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Изд.2-е. М.: Химия. Колос, 2006. 670 с.
10. Справочник по электрохимии / Ред. А.М. Сухотин: Л.: Химия. 1981. 486 с
11. Qin L, Xu J, Lian J, Jiang X, Jiang Q. A Novel Electrodeposited Nanostructured Ni Coating with Grain Size Gradient Distribution // Surf. Coatings Technology. 2008. V.203. P. 142–147.
12. Brenner A. Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New-York, 1963.
13. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. 1. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
14. Podhala E.J., Landolt D. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 893–899.
15. Tsyntsar N.I., Belevsky S.S., Dikumar A.I., Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters // Trans. Inst. Metal Finish. 2008. V. 86. № 6. P. 301–307.
16. Tsyntsar N.I., Belevsky S.S., Volodina G.F., Bersirova O.I., Yapontseva Iu.S., Kublanovsky V.S., Dikumar A.I. Composition, Structure and Corrosion Properties of Co-W Alloys Coatings Obtaining by Electrodeposition Using Direct Current // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. № 5. P. 312–317.

Поступила 18.03.09

It is shown the electrolyte composition and electrodeposition conditions in view of “black nickel” coatings obtaining on the surface of piece from alloyed steel, including into the inner surface of small diameter hole (3.4 – 5.0 mm). The used method of coatings obtaining include the application of two regimes of electrodeposition from one bath which contain the nickel and zinc salts, precursor of complex (ammonium thiocyanate) and boric acid. The first regime gives the possibility to obtain fine-grained layer with high concentration of nickel and the second – (functional) has been deposited with high concentration of zinc. The produced coatings contained also oxides and sulphides and were amorphous as was X-ray analysis shown.

КАВИТАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ И ГОМОГЕНИЗАЦИИ

*Институт прикладной физики, Академия наук Молдовы,
ул. Академическая 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, pdumitras@yahoo.com*

Введение

В последние годы наряду с расширением ассортимента и увеличением объемов реализации напитков большое внимание уделяется совершенствованию технологических режимов их производства с целью максимального сохранения биологически активных веществ. В частности, соки, пюре, вина обладают гармоничным вкусом и запахом, содержат растворимые и нерастворимые вещества, которые имеют большую пищевую и физиологическую ценность [1, 2], в связи с чем, к примеру, производство соков с мякотью получило значительное развитие. Особые требования, предъявляемые к качеству соков и вин, состоят, в частности, в сохранении природных свойств свежего винограда, фруктов и овощей (цвета, запаха и вкуса), прозрачности вин и однородной консистенции соков с мякотью, которая не дает расслоения.

При производстве натуральных соков одна из основных задач заключается в том, чтобы стабилизировать мякоть во взвешенном состоянии. С учетом этого основной операцией в производстве соков с мякотью является тонкое диспергирование до размеров частиц не более 50 мкм. При этой операции происходит клеточное измельчение мякоти, которое позволяет избежать расслоения и осаждения компонентов сока. Обычно используются гомогенизаторы высокого давления [3] и, несмотря на то что применяются сотни атмосфер при диспергировании мякоти, не всегда достигаются ожидаемые результаты [4]. Решение проблемы осветления, депротеинизации и стабилизации вин остается приоритетным, во многом зависит от разработки технологии диспергирования бентонита.

Необходимость разработки и производства экологически чистых пищевых продуктов высшего качества на основе использования перспективных технологий обязывает исследователей и практиков разрабатывать и внедрять новые методы тонкого диспергирования и гомогенизации эмульсий и суспензий (в частности, дисперсий соков с мякотью и бентонита для осветления вина), основанные на физико-механических воздействиях на границе фаз жидкость-жидкость или жидкость-твердое тело [4, 5]. Кавитационные эффекты существенно интенсифицируют процессы смешивания, обеспечивая получение стабильных эмульсий и суспензий с тонкой и гомогенной дисперсностью [6, 7]. Существенная интенсификация процессов диспергирования и гомогенизации смесей основывается на кавитационных эффектах (гидродинамических и акустических микротечениях, звуковом давлении, капиллярном эффекте), благодаря которым жидкие и твердые частицы разрушаются, становятся более мелкими и равномерно распределяются в смеси. За счет этих эффектов ограниченный слой на границе раздела жидкость-жидкость и жидкость-твердое тело модифицируется, становится более тонким, и тем самым увеличивается доступность материалов к внутренней области пористого тела, интенсифицируются процессы диффузии и диспергирования.

1. Материалы, методы анализа и оборудование

При разработке технологии тонкого диспергирования использовали бентонит с размерами частиц (200–250) мкм и мякоть натурального яблочного сока с частицами (350–400) мкм. Экспериментально исследовано диспергирование бентонита в дистиллированной воде и мякоти натурального сока под воздействием (здесь и ниже) трехчастотной кавитации в зависимости от продолжительности обработки и статического давления в контуре рециркуляции суспензии. Размеры частиц суспензии и степень диспергирования определяли электронной микроскопией до и после кавитационной обработки. С учетом того, что развитие кавитационного поля существенно зависит от вязкости суспензии и бентонит имеет способность набухать, было установлено процентное соотношение между твердой и жидкой фазами, которое составляет 5%.

В соответствии с теоретическим и экспериментальным изучением роли давления в контуре рециркуляции и температуры в кавитационных зонах были установлены оптимальные величины –

8 атм. и 70 °С. Для обоснования технологических режимов диспергирования были определены оптимальные характеристики суспензии из бентонита и мякоти сока: размер частиц дисперсии d (мкм) в зависимости от давления P (атм.) в кавитационных зонах и продолжительность обработки τ (мин) при воздействии кавитации; зависимость процентной доли частиц бентонита размерами (0,5–2) мкм и мякоти – (10–40) мкм, преобладающих в суспензии, от длительности кавитационной обработки.

Экспериментальные исследования и испытания в производственных условиях показали, что трехчастотная кавитационная установка (рис. 1) должна состоять из следующих компонентов с характеристиками: центробежный насос 1 типа НЦ-Г 1,6/100 КТЗ (давление 10 атм., дебит 3 м³/ч, мощность мотора 2,5 кВт); гидродинамический аппарат 2 (дебит до 5 м³/ч, частота гидродинамической кавитации 450–650 Гц, диспергирование частиц до размеров $d = 40$ –50 мкм за 30 мин, ширина зазора конической секции аппарата 3,5 мм; импульсный ротор 3 (дебит 3 м³/ч, частота гидродинамической кавитации 2–3,5 кГц, диспергирование частиц до размеров $d = 10$ –15 мкм за 30 мин, размеры отверстий статора и ротора (3,5 x 10,5) мм); гидроакустический излучатель 4 (дебит 0,5–1,5 м³/ч, частота гидроакустической кавитации 10–12 кГц, диспергирование частиц до размеров $d = 0,4$ –10 мкм, ширина кольцевой части сечения излучателя на выходе (0,9–1,2) мм).

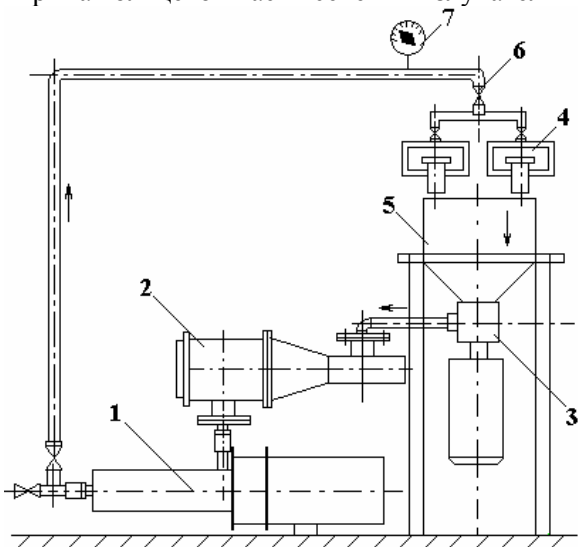


Рис. 1. Кавитационная трехчастотная установка: 1 – насос рециркуляции; 2 – гидродинамический аппарат, 3 – пульсационно-импульсный аппарат, 4 – гидроакустический излучатель, 5 – резервуар для смешивания, 6 – кран, 7 – манометр



Рис. 2. Кавитационная трехчастотная установка в линии для приготовления вина

Суспензия вода–бентонит при комнатной температуре, а сок с мякотью при температуре 60–70 °С загружаются в резервуар 5. Давление рециркуляции смеси обеспечивается насосом 1 и краном 6, контролируется манометром 7.

При реализации процессов тонкого диспергирования и гомогенизации широко используются кавитационные методы. Диспергирование и гомогенизация эффективны и оптимальны, если правильно определены статическое давление в замкнутой технологической системе рециркуляции при кавитационной обработке, продолжительность гомогенизации, соотношение жидкой и твердой фаз (концентрация). Согласно [10] и полученным результатам, действие ультразвуковой кавитации на тонкое диспергирование бентонита [9] обеспечивается при статическом давлении в зоне кавитационной обработки $P_0 = 4 \div 8$ атм.

2. Разработка технологии диспергирования и гомогенизации бентонита

Для разработки и испытания технологии тонкого диспергирования и гомогенизации бентонита до субмикронных размеров кавитационная установка была смонтирована в цехе для приготовления вина (рис. 2).

Исследования, проведенные под воздействием разных видов кавитации [8, 9], позволили сформулировать основные требования для разработки кавитационной технологии тонкого диспергирования бентонита в непрерывном потоке. Режимы диспергирования бентонита, используемого для

осветления вина под воздействием различных видов кавитации, можно определить по номограмме, представленной на рис. 3.

Оптимальные технологические режимы выбраны на основе полученных результатов [9]: давление рециркуляции суспензии бентонита $P_0 = (7-8)$ атм.; продолжительность рециркуляции и кавитационной обработки суспензии $\tau = (30-40)$ мин; температура суспензии $(30-40)^\circ\text{C}$; соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 20.

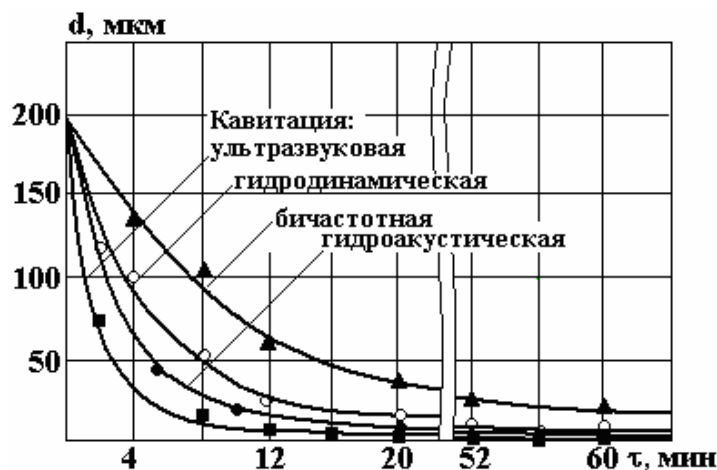


Рис. 3. Кавитационное диспергирование бентонита ($P_0 = 8$ атм.). Ультразвуковая кавитация: амплитуда $A=20$ мкм; частота $f=18$ кГц; гидродинамическая: $f = 450$ Гц; бичастотная (ультразвуковая: $A = 20$ мкм, $f_1=18$ кГц; гидродинамическая: $f_2 = 450$ Гц); трехчастотная кавитация (гидроакустическая: $f_1 = 12$ кГц, гидродинамическая: $f_2=450$ Гц; гидродинамическая: $f_3=3,5$ кГц)

Для получения суспензии бентонита вода наливается в резервуар для перемешивания 5, включаются насос для рециркуляции 1 и пульсационно-импульсный ротор 3 и в воду добавляется порошок бентонита в пропорции 1:5. Длительность обработки зависит от размера частиц бентонита. В течение диспергирования и гомогенизации через определенные интервалы времени (10 мин) берутся пробы, пока частицы не достигают размеров менее 2,0 мкм. Затем суспензия выгружается для использования и начинается приготовление новой партии (когда последующая партия не готовится, установка промывается водой). Полученные при кавитационном тонком диспергировании суспензии бентонита были испытаны для осветления, депротеинизации и стабилизации вина.

В соответствии с теорией осветления и стабилизации тонко диспергированный бентонит образует в объеме вина коллоидные или взвешенные частицы, имеющие большую поверхность адсорбции (поверхностную энергию) и несут положительный или отрицательный электрический заряд. Благодаря силам взаимодействия между зарядами частицы бентонита адсорбируют примеси и осаждают частицы различных коллоидов вина с противоположным электрическим зарядом. Вследствие адсорбции и осаждения частицы образуют большие агрегаты, которые осаждаются в массе вина, при этом происходит осветление, и содержание различных экстрактивных нестабильных веществ уменьшается.

В отличие от осветляющих белковых веществ, действующих в ассоциации с танином, минеральные вещества (бентонит) образуют коллоидные или взвешенные частицы (каолин), которые благодаря наличию отрицательных электрических зарядов осаждают противоположно заряженные частицы.

3. Условия, необходимые для осветления вина тонко диспергированной суспензией бентонита

Для осветления и стабилизации вина необходимо соблюдать выбор степени дисперсности бентонита и технологию его применения. Вина, предназначенные для обработки бентонитом, предварительно должны быть очищены от осадка дрожжей. Для осаждения частиц бентонита вино должно быть стабильным с биологической точки зрения и не содержать примесей двуокиси углерода. При обработке бентонитом исключаются резкие перемены температуры, которые могут вызвать перемешивания в массе вина, выделение двуокиси углерода и возникновение потоков. Недостаточную или слишком высокую кислотность вина предварительно следует нормализовать, добавив лимонную кислоту, или купажировать с более или менее кислыми винами соответственно. Степень дисперсности

и дозу суспензии бентонита необходимо определить для каждого вида вина на основе предварительных испытаний. Суспензия бентонита должна соответствовать плотности и вязкости вина, чтобы диспергированные частицы легко осаждались; содержать частицы, заряд которых противоположен заряду веществ, вызывающих мутность вина. При добавлении суспензии в вино нужно обеспечить быструю гомогенизацию общей массы вина. Температура помещения должна поддерживаться в интервале 8–15°C, чтобы образование осадка вина и его выпадение проходили нормально.

Обработка бентонитом при испытаниях в производственных условиях проводилась при температуре резервуаров с вином. При этом резервуары для обработки вина бентонитом должны быть чистыми, чтобы обеспечить выпадение наиболее плотного осадка, для чего после обработки нужно выждать определенное время, которое зависит от высоты и формы резервуара, вида мутности вина и степени ее дисперсности.

4. Трехчастотная кавитационная технология получения сока с мякотью

На основе исследований процесса диспергирования [8] при производстве соков с мякотью рекомендуется использовать трехчастотные кавитационные установки, которые обеспечивают тонкое диспергирование (10–50) мкм, когда мякоть во взвешенном состоянии становится гомогенной и стабильной. Кроме того, значительно уменьшается потребление энергии и металла, необходимого для изготовления оборудования.

Предварительно были определены технологические режимы производства сока под действием трехчастотной кавитации и показано, что модификация промышленной линии не требуется. Установка вмонтирована в реактор для гомогенизации сока с мякотью и не должна оказывать негативного влияния на технологические параметры процесса и техническое обслуживание линии.

При испытаниях установки и ее блоков в резервуар 5 (см. рис. 1) наливали 500 л сока с мякотью, пропускали пар для его нагрева и включали насос для рециркуляции. Оценивалось влияние температуры и давления на длину кавитационной зоны на выходе из акустического блока (рис. 4). Установлено, что температура в интервале 60–70°C не влияет на кавитационную зону, а повышение давления ведет к увеличению ее длины.

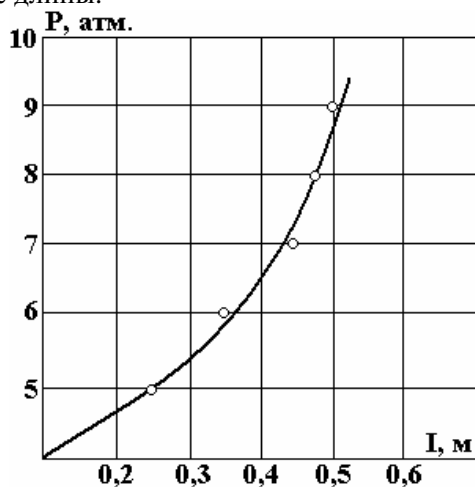


Рис. 4. Зависимость длины кавитационной зоны от давления в акустическом блоке

Для производства сока с мякотью использовали сырье из свежих яблок; их мойка осуществлялась последовательно на двух машинах: с барабаном (марка А9/КМ2) и унифицированной (марка ТИ-КУМ-5). Затем оценивалось качество сырья на ленточном транспортере, оно измельчалось в дробилке Д1 с последующим подогревом в шнековом нагревателе до 90–95 °С, чтобы инактивировать ферменты-оксиданты и облегчить последующее измельчение.

Сырье для пюре из фруктов измельчалось на машине с диаметром отверстий – сит – 0,4 мм при 600 об/мин. Готовился сахарный сироп с кипячением (5 мин) и фильтрованием через капроновую ткань. Полученное пюре и сироп смешивались в резервуаре, и в полученный нектар добавляли лимонную кислоту для регулирования рН. Стабильность во взвешенном состоянии зависит от размеров частиц, плотности и вязкости жидкой фазы, соотношения твердой и жидкой фаз. Чтобы частицы мякоти оставались во взвешенном состоянии, их размеры не должны превышать 50 мкм, а жидкая фаза должна иметь достаточно высокую вязкость [2, 5]. Эти условия обеспечивают гомогенизацию соков до дисперсий (10-30 мкм) и получение продукта высокого качества.

Вязкость можно увеличить за счет гидролиза нерастворимого протопектина с получением растворимого в воде пектина посредством термической обработки. Увеличение содержания пектиновых веществ значительно повышает вязкость сока и соответственно стабильность мякоти при хранении. Термическая обработка также инактивирует ферменты-оксиданты, которые ухудшают цвет сока. Поэтому кавитационную гомогенизацию сока рационально проводить непосредственно после смешения компонентов нектара.

При разработке кавитационной технологии использовали нектар из яблок. После измельчения нектар гомогенизировали на кавитационной установке (рис. 1), нагревали до $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ и разливали (фасовали) в стеклянную тару по методике горячей разливки. Для инактивации ферментов сока и обеспечения полного превращения протопектина в водорастворимый пектин гомогенизация проводилась при температуре $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$, что обеспечивает увеличение вязкости сока. Физико-химический состав нектара приведен в таблице.

Физико-химические параметры нектара из яблок, подвергнутого кавитационной обработке ($\tau = 1$ мин; $t = 70^\circ\text{C}$)

№ п/п	Параметры	Содержание	
		Контрольный образец	Обработанный образец
1	Массовая доля растворимых сухих веществ, %	12,6	13,3
2	Массовая доля титруемых кислот (в расчете на яблочную кислоту), %	0,28	0,31
3	pH	3,3	3,27
4	Массовая доля мякоти, %	12,9	10,2
5	Массовая доля, %:		
	пектиновых веществ	0,16	0,22
	водорастворимого пектина протопектина	0,1 0,06	0,13 0,09
6	Вязкость, сП	6,8	12,2

После кавитационной обработки качество нектара существенно улучшается. За счет уменьшения размеров частиц мякоти до $(10-50)$ мкм увеличивается стабильность. В состоянии тонкой дисперсии снижается массовая доля мякоти; за счет перехода нерастворимого протопектина в водорастворимый пектин увеличивается вязкость сока от 6,8 до 12,2 сП. Остальные показатели сока (массовая доля сухих растворимых веществ и титруемых кислот) остаются практически без изменений.

Таким образом, использование трехчастотной кавитационной обработки в качестве гомогенизатора обеспечивает получение гомогенного, стабильного продукта, который практически не расслаивается при хранении; частицы мякоти имеют мелкодисперсную структуру, обуславливающую высокие вкусовые качества. Стадии технологического процесса получения нектара из яблок в линии для производства соков с использованием трехчастотного кавитационного гомогенизатора показаны на схеме, приведенной на рис. 5.

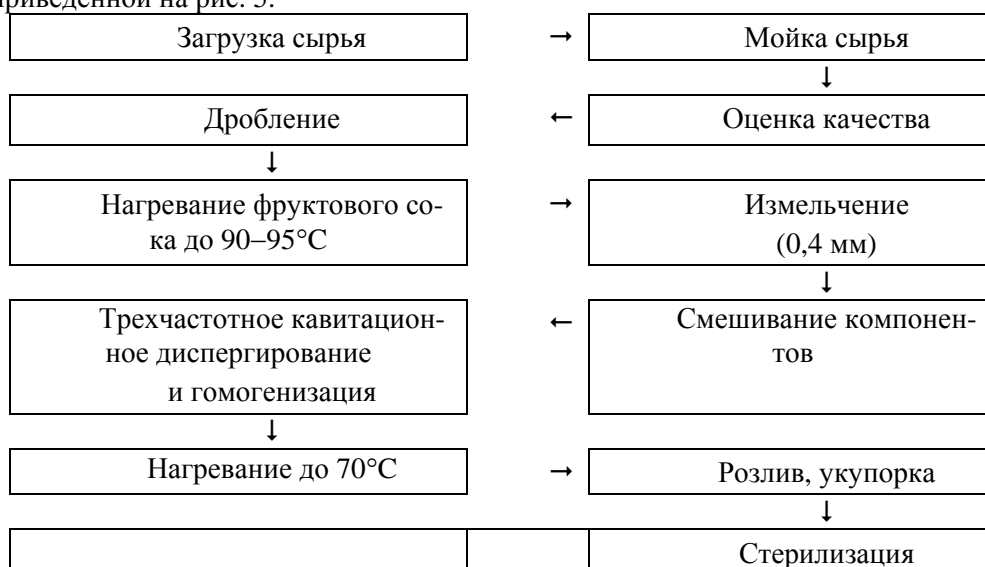


Рис. 5. Кавитационный технологический процесс получения сока с мякотью из яблок

Выводы

Полученные результаты составляют основу технологий и установок трехчастотной кавитации для производства тонкодисперсных суспензий и эмульсий с субмикронными размерами частиц. Разработана и испытана в промышленных линиях кавитационная установка для производства мелкодисперсной суспензии из бентонита и натурального сока с мякотью.

Обоснованы кавитационные трехчастотные технологии получения тонких суспензий из бентонита и сока с мякотью из яблок.

Разработанная технология способствует стабилизации мякоти во взвешенном состоянии за счет увеличения содержания гомогенных частиц с размерами не более 50 мкм (в интервале 10–30 мкм до уровня 60–90% визуального поля), а также увеличения содержания пектиновых веществ и вязкости нектара.

Кавитационная трехчастотная технология обеспечивает диспергирование бентонита до размеров частиц (0,1–2,0) мкм, уменьшение его расхода при обработке виноматериалов до 10 раз; увеличение производительности осветления (до 5–8 раз) и улучшение качества осветления вин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство натуральных плодовых соков с мякотью с применением непрерывно действующих фильтрующих центрифуг // Пищевая промышленность. Сер. 4. Консервная, овощесушильная и пищевая концентратная промышленность. Вып. 8. 1991.
2. Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Стабилизация виноградных вин. Таврида. Симферополь, 1999.
3. Ситников Е.О., Качанов В.А. Оборудование консервных заводов // Пищевая промышленность. М., 1991.
4. Menoret V. Evolution de la technologie des jus de fruits // *Industr. alim. agr.*, **87**(5), 511, 1970.
5. Самсонова А.Н., Ушева В.Б. Фруктовые и овощные соки. ВО Агропромиздат. М., 1990. С. 287.
6. Шобингер Г. Плодово-ягодные и овощные соки // Легкая и пищевая промышленность. М., 1982.
7. Коновалов А.И., Смоленцев А.В., Сосжина Н.А., Миронов В.Ф. и др. Тез. докл. II Межрегион. науч.-практ. конф. «Пищевая промышленность-2000». Казань, 1998. С. 177.
8. Dumitras P., Bologa M., Cuciuc T. Tehnologii cavitaționale de preparare a sucurilor naturale, Proc. 32nd Annual Congress ARA, USA, Boston, Polytechn. Int. Press, 2008, pp. 177–180.
9. Думитраш П., Болога М. Диспергирование и гомогенизация дисперсных систем в акустическом поле // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 71–74.
10. Агранат Б.А. Ультразвуковая технология. М.: Металлургия, 1992.

Поступила 17.02.09

Summary

The results of tests carried out in industrial conditions are presented. They allowed to elaborate technologies of dispergation and homogenization for fabricating emulsions and suspensions under the action of ultrasonic, hydrodynamic and bifrequency cavitation. Dispergation regimes were found for materials with various physico-chemical properties, including viscous media (natural juices with pulpe) and materials with lamella structure (bentonite). Cavitation effects intensify dispergation processes of materials to submicronic dimensions of particles; this considerably increases the sedimentation period of suspensions.

АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

*Институт инженерной электроники и промышленных технологий, АНМ,
ул. Академией, 3/3, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова

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

Введение

Вследствие конечных запасов традиционного органического топлива перед человечеством постоянно стоит проблема поиска и освоения альтернативных источников энергии. Одним из них является водород – высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель. Наиболее привлекательна возможность получения водорода из воды, запасы которой практически не ограничены.

Публикация статьи [1] о получении водорода прямым расщеплением воды с помощью фотокатализаторов под действием видимого света вызвала бурный рост количества синтезированных полупроводниковых фотокатализаторов. Были получены и исследованы различные смешанные полупроводниковые материалы, способные поглощать видимый свет. Среди них высокоактивные соединения $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} - \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) пироклоровой BiMO_4 ($\text{M} - \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), стиботанталитовой и InMO_4 ($\text{M} - \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) вольфрамитовой структуры [2–4].

В Академии наук Молдовы на протяжении последних пяти лет интенсивно велись работы по извлечению водорода из воды. С.П. Мунтян самостоятельно разработал технологию получения сложных оксидных полупроводников, потенциальных фотокатализаторов, методом твердофазного взаимодействия [5]. Исследованы фотокаталитические свойства следующих таких синтезированных соединений: BiSbO_4 , $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$, Bi_2YNbO_7 , $\text{Bi}(\text{Ta}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{O}_4$ и Bi_2YTao_7 . Все они активны, но последние два наиболее перспективны – содержание водорода в пробе газа, выделившегося при освещении их водной суспензии 400-ваттной ртутной лампой, – 25 и 20% соответственно.

Другой современный экономически выгодный способ получения водорода из воды состоит в использовании реакции алюминия с водой. Очистить металл от защитной оксидной пленки удастся, в частности, с помощью специальных добавок к нему небольших количеств Ga, In, Sn [6]. При введении в воду сплава, на 95% состоящего из Al, а на 5% из сложного сплава (Ga, In, Sn) в различных пропорциях, алюминий вступает в реакцию окисления, в результате которой выделяются водород и тепловая энергия, а алюминий переходит в форму оксигидроксида. Сплав (Ga, In, Sn) препятствует образованию оксидной пленки, но не участвует в реакции и может быть использован заново практически без потерь. С учетом того, что алюминий – один из самых распространенных металлов на земле, а Ga, In, Sn – редкие металлы, но могут использоваться многократно, можно утверждать, что данный сплав на сегодняшний день является одним из самых перспективных материалов для получения водорода в промышленных целях.

Однако остается еще много нерешенных вопросов о подборе наиболее экономически выгодного состава сплава, обладающего при этом и наибольшей химической активностью. Предварительные исследования дают основания полагать, что определяющим фактором, препятствующим образованию оксидной пленки на поверхности сплава, является микроструктура материала. Поэтому необходимы дополнительные эксперименты по выявлению оптимального процентного соотношения входящих в сплав компонентов для удешевления состава сплава и отработки технологии получения сплава для образования микроструктуры с наиболее активной поверхностью.

Данная работа посвящена решению задач дальнейшей модификации химического состава сплава, отработке технологии получения продукта и изучению микроструктуры.

1. Методика эксперимента

При создании алюминиевого сплава исходный состав элементов был взят в соответствии с данными работы [6]: 95% Al и 5% Ga, In, Sn. Вещества в корундовом тигле нагревались до 660°C в муфельной печи с программным управлением. Длительность цикла нагрев – отжиг – медленное ох-

лаждение составляла примерно 4 часа. В процессе работы состав сплава варьировался и отбирался экспериментально по максимуму выхода водорода при взаимодействии его с водой. Окончательный вариант – это сплав из 95% Al и 5% Ga, In, Sn в соотношении 3:1:1.

Фазовый состав полученных сплавов определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni фильтр, $\theta/2\theta$ метод). Микроструктура сплавов изучалась методом оптической микроскопии на приборах Amplival и XJL-101 с цифровой регистрацией изображения.

2. Результаты и их обсуждение

Полученный после отжига и охлаждения образец представлял собой темно-серый слиток, содержащий отдельные достаточно крупные кристаллики порядка (100–300) μm (рис. 1).



Рис. 1. Общий вид слитка состава Al(95): GaInSn(3:1:1) при 7-кратном увеличении

При рассмотрении кристалликов при большем увеличении микроскопа было выявлено, что они представляют собой скопление более мелких блоков, которые легко дробились при механическом воздействии (рис. 2).

При взаимодействии сплава с водой происходило бурное выделение водорода. Затем пропорция между элементами была изменена в сторону уменьшения содержания количества галлия, индия и олова. Установлено, что новые слитки мало отличались от первого как по химической активности, так по своей микроструктуре (рис. 3).

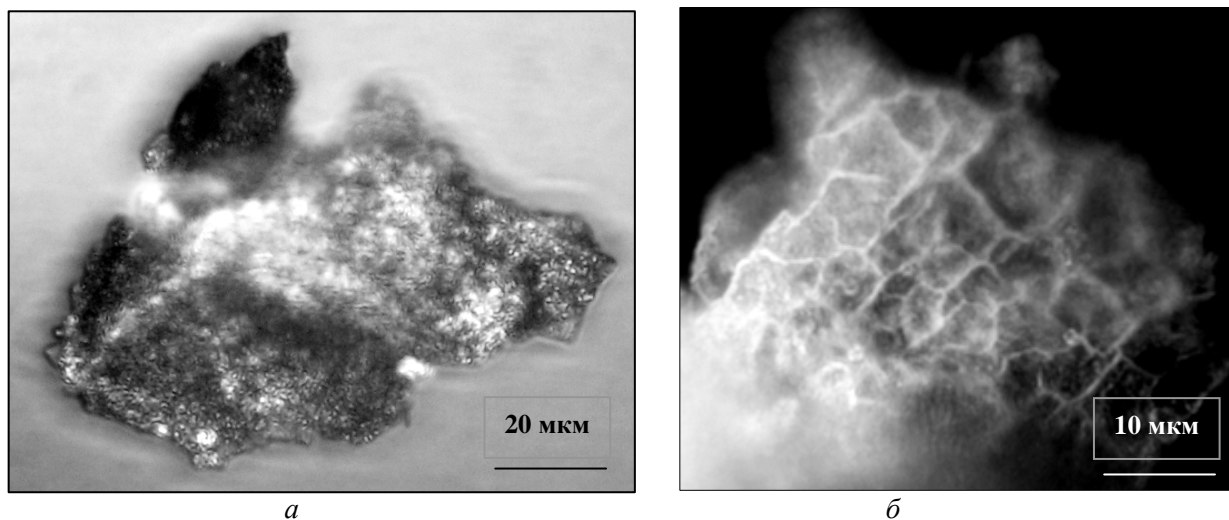


Рис. 2. Микроструктура отдельного кристаллика из слитка, представленного на рис.1 (а), и участка поверхности данного кристаллика при большем увеличении (б)

Это дает основание полагать, что имеется резерв для уменьшения пропорции сплава (95:5) тем, чтобы удешевить продукт без уменьшения его коэффициента полезного действия при генериро-

вании водорода. С другой стороны, следует ожидать, что КПД продукта можно увеличить за счет увеличения поверхности контакта между кристалликами сплава и водой.

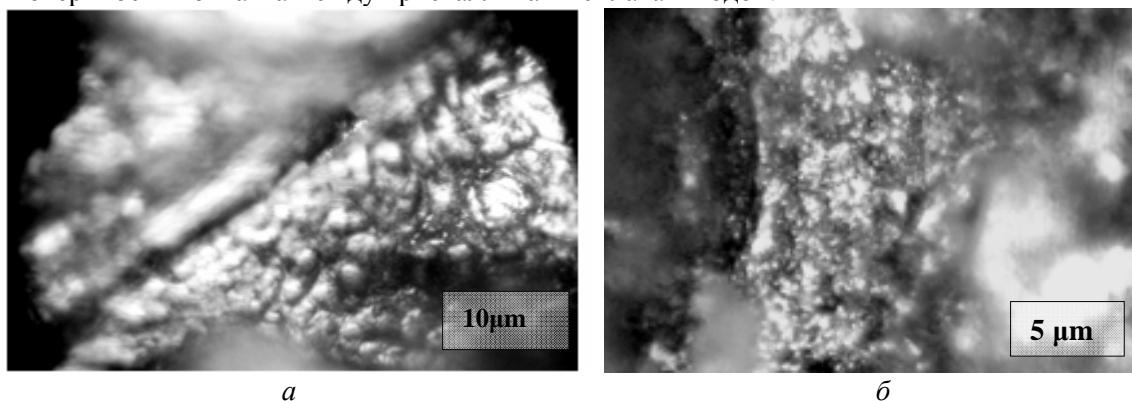


Рис. 3. Вид поверхности сплавов $Al(95):GaInSn(2:2:1)$ (а) и $Al(95):GaIn(3:2)$ (б)

Следующий эксперимент состоял в том, что полученные ранее образцы были подвергнуты повторному отжигу с тем же режимом нагрева. В результате образовался мелкопористый слиток, который при ударе легко рассыпался на мелкие частицы сферической формы. На рис. 4 представлен общий вид слитка состава $Al(95):GaInSn(3:1:1)$ после двукратного отжига. Следует отметить, что при механическом истирании слитка в агатовой ступке сплав легко дробился в мелкий порошок с формированием частиц сферической формы. Минимальный размер шариков, на которые удалось раздробить слиток, был порядка 100–200 нм (рис. 5). Новый образец обладал существенно большей площадью поверхности, и взаимодействие его с водой многократно увеличило выход водорода.

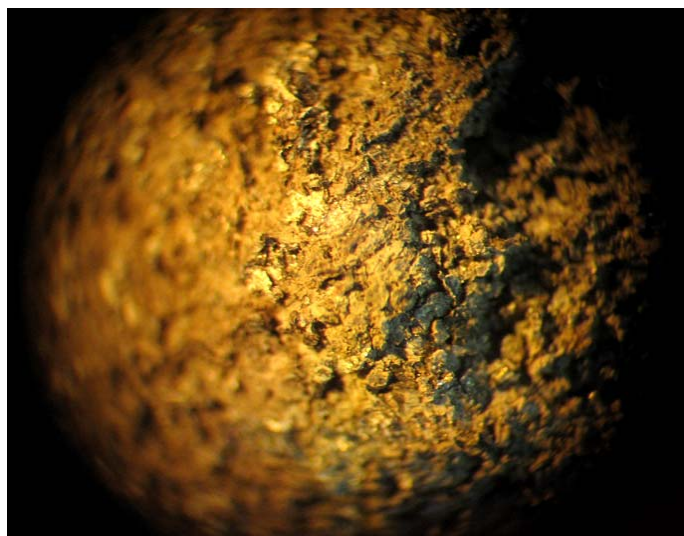


Рис. 4. Общий вид слитка сплава $Al(95):GaInSn(3:1:1)$ при 10-кратном увеличении

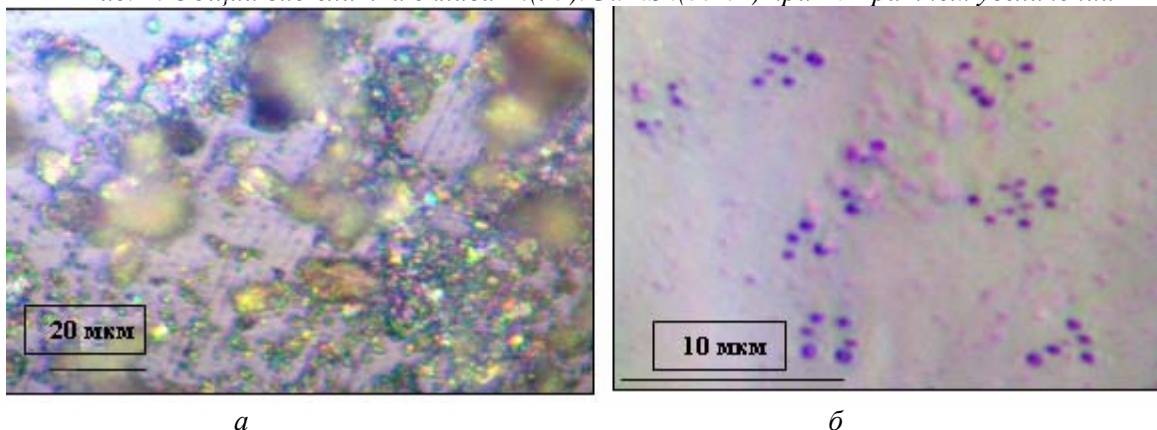


Рис. 5. Вид раздробленных частиц слитка $Al(95):GaInSn(3:1:1)$, подвергнутого двукратному отжигу (а), и минимальные частицы сферической формы при большем увеличении (б)

Дифрактограмма образца сплава (рис. 6) содержит спектр линий алюминия и группу значительно менее интенсивных линий, соответствующих фазовому составу: Ga, In, SnO, InSn₄, In₃Sn и, возможно, Ga₂O₃ – соединений из введенной 5% добавки.

По окончании реакции сплава с водой на дне сосуда формируется пушистый, рыхлый аморфный осадок оксигидроксида алюминия (рис. 7), который после высушивания превращается в мелкий порошок белого цвета. Полученный порошок можно использовать для регенерации алюминия, тем самым дополнительно удешевить циклический процесс получения водорода с помощью сплава Al:GaInSn.

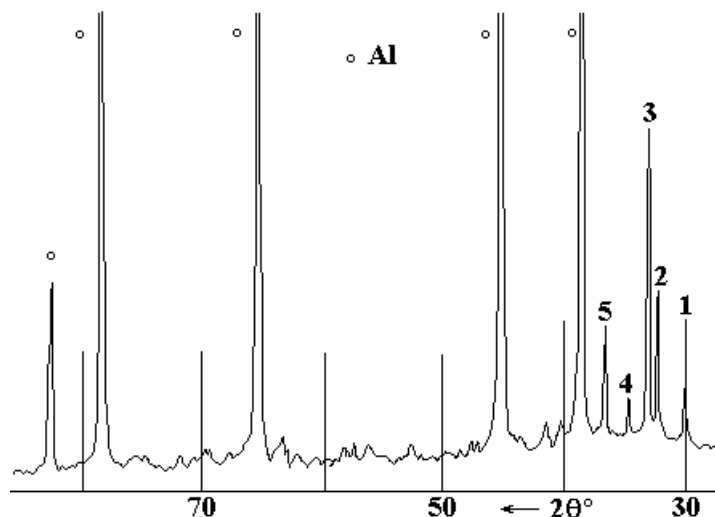


Рис. 6. Дифрактограмма сплава из 95%Al и 5%(Ga,In,Sn); линиям 1-5 соответствуют межплоскостные расстояния d – 2,98; 2,76; 2,71; 2,58 и 2,45 Å

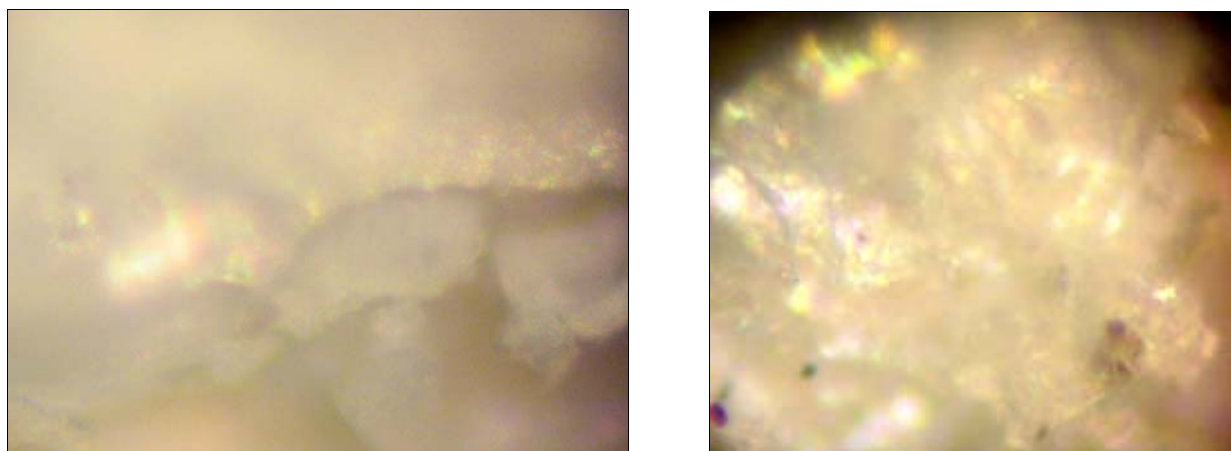


Рис. 7. Аморфный осадок оксигидрида алюминия, формирующийся в результате реакции сплава Al:GaInSn с водой с выделением водорода

Заключение

В работе исследован сплав на основе алюминия и ~5% добавки трех металлов: Ga, In, Sn. Установлено, что незначительные отклонения от соотношения 3:1:1 элементов Ga, In, Sn не играют решающей роли в химической активности сплава. Гораздо важнее технология получения сплава. Двойной отжиг приводит к формированию мелкопористой структуры с существенно развитой площадью поверхности, что обеспечивает исключительно высокий процент выхода водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zou Z., Sayama J.H.K., Arakawa H. Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst // Nature. 2001. V.414. P. 625–627.

2. Sakai O., Jana Y., Higashinaka R., Fukayawa H., Nakatsuji S., Maeno Y. New Compounds Based on Pyrochlore Structure: $R_2Nb_2O_7$ (R=Dy, Yb) // J. Physical Society of Japan. 2004. V. 73. N 10. P. 2829–2833.
3. Zou Z., Ye J., Sayama K., Arakawa H. Photocatalytic and Photophysical properties of a Novel Series of Solid Photocatalysts, $BiTa_{1-x}Nb_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) // Chemical Physics Letters. 2001. V. 343. P. 303–308.
4. Zou Z., Ye J., Arakawa H. Photophysical and Photocatalytic Properties of $InMO_4$ (M= Nb^{5+} , Ta^{5+}) under Visible Light Irradiation // Material Research Bulletin. 2001. V. 36. P. 1185–1193.
5. Канцер В.Г., Мунтян С.П., Володина Г.Ф., Рудаков С.В. Фотокатализ воды и получение водорода // Сборник докладов Международной конференции «Энергетика Молдовы – 2005». 2005. С. 703–704.
6. Woodall M. Jerry., Jeffrey T. Ziebarth, Charles R. Allen. Power Generation from Solid Aluminium // United States Patent Application. March 13, 2008.

Поступила 24.03.09

Summary

An alloy on the base of Al and the (Ga, In, Sn) additive compound (95% Al and 5% (Ga,In,Sn)) was considered in the work. It was established that a low deviation from the (3:1:1) ratio of the (Ga, In, Sn) amount didn't matter in the alloy chemical activity. The technology of the alloy obtaining was major. It was shown that the double (iterative) annealing led to the creation of a finely porous structure with a substantially developed area of surface. It ensured the extremely high efficiency of the hydrogen output.
