ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

В.Д. Шкилев, А.Н. Адамчук

ОБ УНИКАЛЬНОСТИ НАБОРА ПЯТЕН, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ СПОСОБОМ

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

Использование стохастичности электрического разряда для идентификации бумажных документов особой важности [1–2] основывалось на идее неповторимости, индивидуальности получаемого набора пятен. Проведенные исследования на разных межэлектродных промежутках и применение источников питания разного типа показали [3], что проявление стохастичности электрического разряда (невозможности попадания электрического разряда в заранее выбранную точку матрицы) создает неповторимый набор пятен.

В идентификационных технологиях требования к неповторимости очень жесткие. Если имеется принципиальная возможность сделать с помощью разных ухищрений две одинаковые матрицы, то такая технология не признается идентификационной.

Теоретически вероятность повтора матрицы при индивидуальной обработке оценивалась в 10-400. В работах [1,3] каждая матрица обрабатывалась индивидуально. Оставалась одна технологическая лазейка, когда обрабатывались не отдельные матрицы, а «стопка» из двух-трех строго позиционированных матриц. Электрический разряд, пробивая сразу всю «стопку», по замыслу мог обеспечить если не полную идентичность матрицы, то очень близкую похожесть матрицы первого уровня (ближайшую к высоковольтному электроду) с матрицей нижележащей. Наличие таких «похожих» матриц при некоторой небрежности в позиционировании могло бы поставить под сомнение надежность электроразрядной идентификации. Каждая «похожая» матрица в этом случае могла бы поставить под сомнение документ особой важности и привести к невосполнимым потерям.

Методика проведения эксперимента оставалась неизменной и почти не отличалась от описанной в [1]. Отличие заключалось в том, что вместо отдельной матрицы электрическим разрядом «пробивалась стопка» из трех. Результаты представлены на рис. 1-2.



 S_2 Рис. 1. Матрицы, полученные при одновременном пробитии трех слоев. матрица, ближайшая к высоковольтному электроду $s_1 -$

S3



Рис. 2. Зависимость относительной плотности отверстий в каждом слое

S1

[©] Шкилев В.Д., Адамчук А.Н., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 4–5.

Из полученных результатов следует, что:

– проведенные эксперименты доказали невозможность изготовления «копии» набора пятен на матрице методом одновременного пробития нескольких слоев с помощью электроразрядной идентификации;

 получены существенные различия (как в числе пятен в каждом из слоев, так и в их форме) матриц, которые подтверждают использование электроразрядного процесса для идентификации документов;

– расхождение в наборе пятен на разных слоях матриц объясняется дополнительной «непредсказуемостью» прохождения поверхностных разрядов между слоями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкилев В.Д., Адамчук А.Н., Недиогло В.Г. Электроразрядная технология защиты документов особой важности (строгой отчетности) // Электронная обработка материалов. № 2. 2008. С. 4–10.

2. Шкилев В.Д. и др. Способ идентификации материальных ресурсов. Патент Республики Молдова № 3389, MD- BOPI, №8, 2007, с. 51.

3. Шкилев В. Д., Адамчук А.Н. О новых подходах в формировании баз данных идентификационных меток, полученных электроразрядным способом // Электронная обработка материалов. № 2. 2009. С. 4–8.

Поступила 23.03.09

Summary

Unreproducibility of a set of the electrodischarge microapertures made by simultaneous processing of several target layers is experimentally proved. The applicability of electrodischarge process as identification technology is confirmed.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

А.И. Маринин

ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА ПРОЧНОСТЬ СТЕРЖНЕЙ-ТОКОВОДОВ

Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, г. Киев, 01033, Украина, <u>a_marinin@ukr.net</u>

Проектирование надежности установок связано с прогнозированием показателей прочности технических систем и выявлением качественных и количественных закономерностей в зависимости от характера изменения нагрузки или каких-либо условий.

В настоящей работе рассматривается влияние режима выделения энергии при электроразряде в жидкости на изменение механических напряжений и определения запаса прочности в стержнетоководе электродной системы электрогидравлической установки (ЭГУ).

Стержень-токовод представляет собой цилиндр [1]. Характер его напряжения определяется динамикой канала электроразряда и следующей за ним парогазовой полости.

Рассмотрим деформирование стержня-токовода давлением плазмы $P_a(t)$ цилиндрического канала радиуса $r_k(t)$. Если принять $P_a(t)$ распределенным равномерно по всему объему канала [2–4], то напряжение $\sigma(t)$ в продольно нагружаемом стержне-тоководе оценится по формуле

$$\sigma(t) = \frac{P_a(t)\pi r_k^2(t)}{S_0},\tag{1}$$

где *S*₀ – площадь поперечного сечения стержня.

Режим выделения энергии при электроразряде характеризуется величиной ее доли, выделившейся в первый полупериод тока электроразряда ξ. При этом связь между варьируемыми параметрами ЭГУ и ξ определена в монографии [3]:

$$\xi^3 = \frac{\pi A l_{\Pi}^2}{U^2 \cdot \sqrt{LC}},\tag{2}$$

где $A=0,25 \text{ B}^2 \cdot \text{с/m}^2$ – искровая постоянная; l_{II} – длина межэлектродного промежутка; U_0 – напряжения на обкладках конденсаторных батарей емкости C; L – индуктивность разрядного контура; $\xi=0,44$ при колебательном режиме выделения энергии.

Режим выделения энергии электровзрыва сказывается на параметрах напряженнодеформированного состояния стержней-тоководов, а значит, и на их ресурсе, и прочности. Из уравнения (2) можно определить l_{Π} – длину разрядного промежутка.

С учетом закона Гука из формулы (1) определим предельно допустимый диаметр стержнятоковода D_{np} , уменьшение которого приводит к появлению деформаций, превышающих предел пропорциональности ε_{np} :

$$D_{\rm np} \ge \sqrt{\frac{4P_a(t)r_k^2(t)}{E \cdot \varepsilon_{\rm np}}},\tag{3}$$

где Е – модуль Юнга материала стержня.

В настоящей работе по сравнению [2–4] получено уравнение для определения запаса прочности, что превышает предел пропорциональности.

В первом приближении считаем, что радиус канала r_k равен острию с радиусом округления r_1 (с учётом нарастания стримера) [5].

Тогда из формулы (1) следует

$$\sigma(t) = P_a(t) \cdot \frac{r_1^2}{R_1^2} = P_a(t) \frac{d_1^2}{D_1^2},$$
(4)

[©] Маринин А.И., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 6–8.

где $d_1 = \sqrt{\frac{4F \cdot K}{\pi \sigma_T}}; D_1 = \sqrt{\frac{4F \cdot K}{\pi \cdot \sigma_{-1}}}.$

Здесь K – коэффициент запаса прочности; F – равнодействующая сила; σ_T – предел текучести металла; σ_{-1} – предел усталости; D_1 – диаметр стержня-токовода, $r_1 = \frac{d_1}{2}$.

Отношения диаметров

$$\frac{d_1^2}{D_1^2} = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_T}.$$
(5)

Тогда из (4) имеем

$$\sigma(t) = Pa(t)\frac{\sigma_{-1}}{\sigma_T}.$$
(6)

Допускаемое напряжение $[\sigma] = \sigma_{np} / K$, где σ_{np} – предельное напряжение.

В случае пластических материалов $[\sigma] = \frac{\sigma_T}{K_T}$.

В первом приближении можно считать, что

$$\sigma(t) = P_a(t) \cdot \frac{K_{\rm ycr}}{K_T}.$$
(7)

Это значит, что для одних режимов ограничивающим условием прочности является предел усталости, а для других – предел текучести.

Запас прочности по текучести [5]

$$K_{T} = \frac{\sigma_{T}}{\left(\sigma_{a} + \sigma_{cp}'\right)},$$

$$\sigma_{min})$$
(8)

где $\sigma'_a = \frac{\sigma_{\max} - \left(-\sigma_{\min}\right)}{2}; \ \sigma'_{cp} = \frac{\sigma_{\max} + \left(-\sigma_{\min}\right)}{2}.$

Развитие искрового разряда во времени происходит путем последовательного «прорастания» стримеров в межэлектродном промежутке. Растущий стример, как правило, состоит не из одного, а из многих каналов с многочисленными ответвлениями от них. В процессе роста стримеров возникает основная масса тех газообразных продуктов, из которых в дальнейшем образуется парогазовая «рубашка» канала искрового разряда.

Этапы ступенчатого развития прорастания стримера имеют основные процессы для момента IV–VI этапов.

Амплитуда напряжений и среднее напряжение определяются по этапам развития растущего стримера [6] по формуле (1).

Для IV этапа – σ_{min} , для VI – σ_{max} . Запас прочности по усталости:

пас прочности по усталости.

$$K_{\rm ycr} = \frac{\sigma_{-1}}{\left(\frac{\sigma'_{a}}{\epsilon} + \varphi_{\sigma} \cdot \sigma'_{\rm cp}\right)},\tag{9}$$

где $\varphi_{\sigma} < 1$ – коэффициент уменьшения допускаемого напряжения, ε – предел усталости, $\varepsilon \ge 1$ – при $D_1 \ge 10$ (табличные данные).

Из сравнения полученных запасов прочности можно определить, что именно опаснее – наступление поломки стержня-токовода или возникновение в нем пластических деформаций в случае появления деформаций, превышающих предел прочности ε_{np} .

Если $K_T < K_{ycm}$ – возникновение пластических деформаций, в противном случае – наступление поломки стержня-токовода. Иными словами, режим выделения энергии электровзрыва сказывается

на параметрах напряженно-деформированного состояния стрежней-тоководов, а значит, и на их ресурсе прочности.

Таким образом, основным механизмом износа наконечника следует считать термическую эрозию, при которой в результате действия канала разряда некоторый объем материала электрода плавится, а давление плазмы удаляет расплав с поверхности электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А., Малюшевский А.П. Электрический разряд в силовых импульсных системах. К.: Наук. думка, 1977. 175 с.

2. Окунь И.З. Исследование электрических характеристик импульсного разряда в жидкости // Журн. техн. физики, 1969. 39. № 5. С. 850–867.

3. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. К.: Наук. думка, 1980. 207 с.

4. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.

5. Кинасошвили Р.С. Сопротивление материалов. М.: Наука, 1975. 384 с.

6. Юткин Л.Я. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд. 1986. 253 с.

Поступила 20.06.09

Summary

Dissipation of energy regimes with the electric discharges have been considered. Dissipation of energy effects the deformed-stressed condition of the conducting road, and thus, determines its strength and resources.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ И ХИМИИ

С.О. Ширяева, А.И. Григорьев

О СТАБИЛИЗАЦИИ КАПИЛЛЯРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТРУИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ОБЪЕМНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЗАРЯДОМ

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

Введение. Явлению неустойчивости заряженной поверхности жидкости, приводящему к выбросу на нелинейной стадии реализации феномена неустойчивой поверхностью сильно заряженных струй, распадающихся полидисперсным образом на отдельные капли, посвящено большое количество экспериментальных и теоретических исследований в связи с многочисленными академическими, техническими и технологическими приложениями (см., например, обзоры и монографии [1–12]), в них проанализировано состояние исследований в различных сферах использования обсуждаемого явления.) Несмотря на обилие теоретических и экспериментальных работ по изучению неустойчивости движущейся струи жидкости и феномена дробления ее на отдельные капли, многое в физике происходящих процессов остается до сих пор не выясненным и по-прежнему привлекает внимание исследователей.

Формулировка задачи. Пусть дана бесконечная, движущаяся вдоль оси симметрии с постоянной скоростью U_0 цилиндрическая струя идеальной несжимаемой жидкости с массовой плотностью р, диэлектрической проницаемостью ε_{in} и коэффициентом поверхностного натяжения σ , имеющая радиус *R*. Окружающее струю пространство характеризуется диэлектрической проницаемостью ε_{ex} и пренебрежимо малой массовой плотностью. Примем, что струя заряжена и что в рамках модели "вмороженного" заряда он распределен равномерно по объему с плотностью μ , при этом на единицу длины струи приходится заряд $\eta \equiv \pi R^2 \mu$.

Поскольку мы рассматриваем бесконечную струю, то для упрощения задачи перейдем в инерциальную систему координат, движущуюся вместе со струей с такой же скоростью U_0 . Очевидно, что в такой системе отсчета поле скоростей течения жидкости в струе U(r,t) полностью определяется возможными (имеющими, например, тепловую природу) капиллярными осцилляциями ее поверхности и является величиной такого же порядка малости, что и амплитуда колебаний. Будем искать критические условия реализации неустойчивости капиллярных колебаний поверхности такой струи.

Все расчеты проведем в цилиндрической системе координат с осью *OZ*, совпадающей с осью симметрии струи, орт n_z которой направлен вдоль вектора скорости U_0 . В безразмерных переменных, где радиус струи *R*, плотность жидкости ρ и коэффициент поверхностного натяжения σ выбраны в качестве основных масштабов ($R = \rho = \sigma = 1$), уравнение свободной поверхности струи, подверженной произвольным осцилляциям малой амплитуды, может быть записано в виде

$$r = 1 + \varepsilon \cdot \xi(\varphi, z, t);$$

где ε – амплитуда колебаний ($\varepsilon \ll 1$); $\xi(\varphi, z, t)$ – возмущение поверхности струи $|\xi(\varphi, z, t)| \sim 1$, вызванное капиллярными волнами на ее поверхности.

Математическая формулировка задачи о расчете капиллярных осцилляций струи состоит из уравнений гидродинамики и электростатики (в предположении, что скорость движения жидкости много меньше релятивистской):

[©] Ширяева С.О., Григорьев А.И., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 9–17.

$$\frac{\partial U}{\partial t} + (U \cdot \nabla)U = -\frac{1}{\rho} \nabla p; \qquad div U = 0.$$
$$\Delta \Phi^{in} = -4\pi \frac{\mu}{\varepsilon_{in}}, \ \Delta \Phi^{ex} = 0,$$

с граничными условиями:

$$r = R + \xi: \quad \frac{dF}{dt} = 0, \quad F(r, \varphi, z, t) = r - (1 + \varepsilon \cdot \xi(\varphi, z, t)) = 0;$$

$$-(P - P_{aTM}) + div \vec{n} - P_q = 0; \quad \Phi^{in} = \Phi^{ex};$$

$$\varepsilon_{in} \vec{n} \cdot \nabla \Phi_{in} = \varepsilon_{ex} \vec{n} \cdot \nabla \Phi_{ex};$$

$$r \to 0: \quad \Phi^{in} \to 0; \quad |U| < \infty;$$

$$r \to \infty: \Phi^{ex} \to 0.$$

 $P_{\text{атм}}$ – давление атмосферы; U(r,t), P(r,t) – поле скоростей и поле давлений внутри струи; P_q – давление электростатического поля на поверхность струи; Φ^{in} и Φ^{ex} – электрические потенциалы внутри и вне струи соответственно.

Кроме выписанных условий должно выполняться требование постоянства объема участка струи, длина которого равна длине волны λ:

$$\int_{z_0}^{z_0+\lambda} \int_{0}^{1+\xi} \int_{0}^{2\pi} dz r dr d\phi = \pi \lambda.$$

Дисперсионное уравнение. Решение сформулированной задачи можно представить в виде

$$\xi(\varphi, z, t) = C_1 \cdot \exp\left[i(k z - \omega t + m\varphi)\right];$$

$$\psi(\vec{r}, t) = C_2 \cdot I_m(kr) \cdot \exp\left[i(k z - \omega t + m\varphi)\right];$$

$$\Phi_{in}(\vec{r}, t) = C_3 \cdot I_m(kr) \cdot \exp\left[i(k z - \omega t + m\varphi)\right];$$

$$\Phi_{ex}(\vec{r}, t) = C_4 \cdot K_m(kr) \cdot \exp\left[i(k z - \omega t + m\varphi)\right].$$
(1)

 $I_m(k)$ и $K_m(k)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода; *m* - азимутальный параметр. Не останавливаясь на процедуре отыскания решения, детально описанной в [9–10], сразу выпишем дисперсионное уравнение задачи для осесимметричных волн [9]:

$$\omega^{2} = g(k) \left[k^{2} - 1 + W \cdot F(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}) \right];$$

$$F(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}) \equiv \frac{1}{\left(\varepsilon_{in} \cdot g(k) - \varepsilon_{ex} \cdot h(k)\right) \cdot \varepsilon_{in} \cdot \varepsilon_{ex}} \left[\left(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex}\right)^{2} \cdot g(k) \cdot h(k) + \varepsilon_{in} \cdot \left(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex}\right) \cdot g(k) + 3\varepsilon_{ex} \cdot \left(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{ex}\right) \cdot h(k) + 4\varepsilon_{in} \cdot \varepsilon_{ex} \right];$$

$$W \equiv \pi \mu^{2} \equiv \eta^{2} / \pi; \qquad g(k) \equiv k \cdot I_{1}(k) / I_{0}(k); \qquad h(k) \equiv -k \cdot K_{1}(k) / K_{0}(k).$$
(2)

Здесь следует отметить, что зарядовый параметр W определяется как отношение давления электрического поля собственного заряда на поверхность струи к давлению сил поверхностного натяжения под ее цилиндрической поверхностью. Поскольку W выражается через заряд, приходящийся на единицу длины струи, и в математическую формулировку задачи не входят никакие физические характеристики трансляции заряда, то полученное дисперсионное уравнение может быть использовано и для исследования волн на однородно заряженной поверхности идеально проводящей струи при выполнении в дисперсионном уравнении предельного перехода $\varepsilon_{in} \rightarrow \infty$.

Анализ результатов. Из дисперсионного уравнения (2) видно, что когда его правая часть положительна, то частоты вещественны, а осесимметричные волны на поверхности струи устойчивы. Если же правая часть дисперсионного уравнения отрицательна, то частоты $\omega_{1,2}$ становятся мнимыми комплексно-сопряженными. Мнимому решению дисперсионного уравнения со знаком «плюс» перед мнимой единицей согласно (1) будет соответствовать экспоненциально растущее со временем реше-

ние. В связи со сказанным анализ возможности стабилизации струи можно провести на основе исследования дисперсионного уравнения.

Функция g(k), стоящая множителем в правой части дисперсионного уравнения, всегда положительна [8]. В отсутствие электрического заряда на струе (при W = 0) в соответствии с общей теорией капиллярной неустойчивости струи [11], приводящей к ее дроблению на отдельные капли под действием капиллярных сил, дисперсионное уравнение имеет мнимые решения в диапазоне волновых чисел: $0 \le k < 1$. При $W \ne 0$ знак правой части дисперсионного уравнения определится функцией $F(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex})$, стоящей множителем при параметре W. В области значений физических параметров, где $F(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}) < 0$, заряд струи будет ее дестабилизировать, приводя к расширению диапазона волновых чисел, соответствующих неустойчивым волнам, и к увеличению инкрементов неустойчивости [8,10]. В области значений физических параметров, где $F(k, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{ex}) > 0$, заряд струи будет ее стабилизировать, приводя к сужению диапазона волновых чисел, соответствующих неустойчивым волнам, и к снижению инкрементов неустойчивости [8,10].

Капиллярно-электростатическая и электростатически-капиллярная неустойчивости струй. На рис. 1 приведены рассчитанные по (2) при $\varepsilon_{ex} = 1$ и различных значениях ε_{in} зависимости F(k). Верхние две кривые рассчитаны для жидкого гелия и жидкого водорода соответственно, остальные кривые – для абстрактных жидкостей с заданными диэлектрическими проницаемостями. Несложно видеть, что в широком диапазоне значений диэлектрической проницаемости жидкости ε_{in} для длинных волн (малых k) функция F(k) > 0, а для коротких волн (больших k) – F(k) < 0. Более детальную информацию об устойчивости струй жидкостей с различными диэлектрическими проницаемости на единицу длины ε_{in} при различных величинах электрического заряда, приходящегося на единицу длины

струи (при различных *W*), можно получить из кривых зависимости квадрата частоты волны ω^2 от волнового числа *k*, приведенных на рис. 2 и 3.



Рис. 1. Зависимости F(k), построенные при $\varepsilon_{ex} = 1$ и различных значениях ε_{in} (сверху вниз): $\varepsilon_{in} = 1,048$; $\varepsilon_{in} = 1,23$; $\varepsilon_{in} = 2,5$; $\varepsilon_{in} = 5$; $\varepsilon_{in} = 10$; $\varepsilon_{in} = 25$; $\varepsilon_{in} = 80$

На рис. 2,*a*-б приведены зависимости квадрата частоты капиллярной волны на поверхности струи жидкого гелия $\varepsilon_{in} = 1,048$ (*a*) и жидкого водорода $\varepsilon_{in} = 1,23$ (б) от волнового числа рассчитанные при различных значениях электрического заряда, приходящегося на единицу длины струи (параметра *W*). Расчеты показывают, что все кривые с $W \neq 0$ входят в начало координат сверху, со стороны положительных значений ω^2 , и только кривая, соответствующая незаряженной струе (W = 0), входит в начало координат снизу. Из рис. 2 видно, что при увеличении парметра *W* от значения W=0 зона значений волновых чисел $0 \le k < 1$, в которой осесимметричные волны претерпевают капиллярную неустойчивость при W = 0, сужается, в основном начиная с левого конца диапазона $0 \le k < 1$, смещаясь к правому концу, который слабо смещается навстречу распространения зоны. Величина инкремента неустойчивости волны, определяющаяся глубиной минимума на кривых, при этом уменьшается. При W = 0,615 для жидкого гелия (см. рис. 2,*a*) и при

W = 0.87 для жидкого водорода (см. рис. 2,6) вся кривая $\omega^2 = \omega^2(k)$ оказывается в верхней

положительной части плоскости $\{k, \omega^2\}$, и на интервале значений волновых чисел $0 \le k \le 1$ исчезают отрицательные значения ω^2 . Это означает, что при таких значениях зарядового параметра имеет место полная стабилизация струй жидкого гелия и жидкого водорода объемным электрическим



зарядом.

Рис. 2,а. Зависимости квадрата частоты волны от волнового числа, рассчитанные для жидкого гелия при $\varepsilon_{ex} = 1$ и различных значениях параметра W (снизу вверх по левому краю): W = 0; W = 0,35; W = 0,615; W = 1; W = 1,77; W = 2,2; W = 2,5



Рис. 2,6. Зависимости квадрата частоты волны от волнового числа, рассчитанные для жидкого водорода при $\varepsilon_{ex} = 1$ и различных значениях параметра W (снизу вверх по левому краю): W = 0; W = 0,35; W = 0,87; W = 1; W = 1,33;W = 1,8; W = 2,2

Естественно задаться вопросом, как станет вести себя струя при дальнейшем увеличении зарядового параметра W (объемного электрического заряда). Ответ на это вопрос дают рис. 2,*a-б*. Несложно видеть, что с ростом W при W > 0.615 для жидкого гелия (см. рис. 2,*a*) и при W > 0.87для жидкого водорода (рис. 2,*б*) кривая зависимости $\omega^2 = \omega^2(k)$, лежащая в верхней полуплоскости, деформируется, на ней правее точки k = 1 появляется точка перегиба. Левая по отношению к точке перегиба часть кривой выгибается вверх, а правая – вниз, так, что образуются два экстремума: максимум левее точки перегиба, минимум – правее. Для жидкого гелия при W = 1,77, а для жидкого водорода при W = 1,33, минимум на кривой касается оси абсцисс в точках $k \approx 1,24$ и $k \approx 1,16$ соответственно. При дальнейшем увеличении параметра W кривая $\omega^2 = \omega^2(k)$ опускается в область отрицательных значений ω², то есть снова появляются неустойчивые волны. Таким образом, струи жидкого гелия при W > 1,77, а жидкого водорода при W > 1,33 снова становятся неустойчивыми и будут дробиться на капли в основном электростатическими силами. При этом размеры капель, определяющиеся осесимметричной капиллярной волной с максимальной величиной инкремента неустойчивости (волновым числом, соответствующим положению минимума), будут меньше, чем при реализации капиллярно-электростатической неустойчивости [8], реализующейся при W < 0.615 для жидкого гелия и при W < 0,87 для жидкого водорода. В диапазонах же величин зарядов на струе: $0.615 \le W \le 1.77$ для жидкого гелия и $0.87 \le W \le 1.33$ для жидкого водорода струя будет устойчива по отношению к любым малым осесимметричным волновым деформациям, то есть будет иметь место полная стабилизация капилярной неустойчивости струи электрическим зарядом. Неустойчивость струй в диапазонах значений параметра W, удовлетворяющих условиям: W > 1,77 для жидкого гелия и W > 1,33 для жидкого водорода, естественно назвать электростатическикапиллярной [8]. Из рис. 2,а-б и рис. 3,а-б можно видеть, что диапазон значений зарядового параметра W, в котором имеет место полная стабилизация струи диэлектрической жидкости объемным электрическим зарядом, с ростом диэлектрической проницаемости жидкости є_і, сужается, и при $\varepsilon_{in} = 1,32$ вырождается в точку W = 1,05 (см. рис. 3,*a*). При $\varepsilon_{in} = 1,32$ и W = 1,05 кривая $\omega^2 = \omega^2(k)$ целиком лежит выше оси абсцисс и касается ее в точке k = 1. При $\varepsilon_{in} = 1,32$ и любых других значениях зарядового параметра $W \neq 1,05$ имеются отрицательные значения $\omega^2(k)$,

соответсвующие неустойчивым волнам. При $\varepsilon_{in} = 1,32$ точка перегиба на семействе кривых $\omega^2 = \omega^2(k)$, соответствующих различным *W*, лежит на оси абсцисс (см. рис. 3,*a*), а при $\varepsilon_{in} > 1,32$ точка перегиба смещается в нижнюю полуплоскость, в область отрицательных значений $\omega^2(k)$ и k < 1 (см. рис. 3, *б*-*в*): величина такого смещения вниз и влево увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости жидкости. Из рис. 3,6-в видно, что в области $\varepsilon_{in} > 1,32$ с ростом величины параметра W диапазон волновых чисел, соответствующих неустойчивым волнам, расширяется за счет смещения вправо, в область больших k, но и его левая граница смешается от от точки k = 0 вправо. В итоге, область значений волновых чисел в окрестности точки k = 0, где $\omega^2(k) > 0$ и имеет место стабилизация капиллярной неустойчивости, с ростом зарядового параметра W растет. Увеличение диэлектрической проницаемости жидкости приводит к уменьшению ширины области стабилизации, как это видно из рис. 3,6-г, построенных при одинаковых наборах значений параметра W, но при различных диэлектрических проницаемостях ε_{in} .

0.2



Рис.3,а. Зависимости квадрата частоты волны от волнового числа, рассчитанные для жидкости с $\varepsilon_{in} = 1,32$ при $\varepsilon_{ex} = 1$ и различных значениях параметра W (снизу вверх по левому *краю*): W = 0: W = 0.35; W = 1.05; W = 1.6; W = 1.9



-0,2 -0,4 б Рис. 3, б. Зависимости квадрата частоты волны от волнового числа, рассчитанные для жидкости

k

с $\varepsilon_{in} = 2$ при $\varepsilon_{ex} = 1$ и различных значениях параметра W (снизу вверх по левому краю): W = 0; W = 0,35; W = 1,05; W = 1,6; W = 1,9; W = 2,3



Рис. 3, в. Те же зависимости, что на рис. 3, б, Рис. 3, г. Те же зависимости, что на рис. 3, б, расрассчитанные для жидкости с $\varepsilon_{in} = 5$

считанные для жидкости с $\varepsilon_{in} = 25$

Из рис. З видно, что увеличение параметра W и диэлектрической проницаемости жидкости приводит к росту максимального инкремента неустойчивости (определяемому положением ε_{in} минимума зависимости $\omega^2 = \omega^2(k)$) и волнового числа наиболее неустойчивой моды. Увеличение максимального инкремента неустойчивости и волнового числа наиболее неустойчивой моды с ростом зарядового параметра W при фиксированной величине ε_{in} установлено отдельным расчетом, результаты которого приведены на рис. 4.

Рис. 5,а-б иллюстрируют зависимость положения левой и правой границ области неустойчивости в пространстве значений параметров $\{k, \varepsilon_{in}, W\}$. Левая граница области неустойчивости соответствует переходу зависимости $\omega^2 = \omega^2(k)$ из области положительных значений в область отрицательных. Правая граница области неустойчивости, наоборот, соответствует переходу зависимости $\omega^2 = \omega^2(k)$ из области отрицательных значений в область положительных. Из рис. 5,*a* видно, что значение $W = W_*$, критическое для перехода в область отрицательных значений, увеличивается с ростом волнового числа *k* и диэлектрической проницаемости жидкости ε_{in} . Согласно рис. 5,*б* значение $W = W_*$, критическое для перехода в область положительных значений, увеличивается с ростом волнового числа *k* и диэлектрической проницаемости жидкости ε_{in} . Согласно рис. 5,*б* значение $W = W_*$, критическое для перехода в область положительных значений, увеличивается с ростом волнового числа *k*, но слабо уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости жидкости ε_{in} .



Рис. 4. Зависимости волнового числа волны с максимальным инкрементом (пунктирная линия) и самого максимального инкремента (сплошная линия) от зарядового параметра W, рассчитанные при $\varepsilon_{ex} = 1$ для жидкости с $\varepsilon_{in} = 7$



Рис. 5,а. Связь между параметрами W, k и ε_{in} , определяющими при $\varepsilon_{ex} = 1$ положение левой границы зоны неустойчивости. Нижняя, более часто заштрихованная плоскость, указывает уровень W = 0



Рис. 5,6. Связь между параметрами W, k и \mathcal{E}_{in} , определяющими при $\mathcal{E}_{ex} = 1$ положение правой границы зоны неустойчивости. Нижняя, более часто заштрихованная плоскость, указывает уровень W = 0

Из сказанного следует, что малые электрические заряды на струе стабилизируют ее. Повидимому, именно такой феномен наблюдался в первых экспериментах по исследованию влияния заряжения струи на ее капиллярную неустойчивость [13–14].

Об ограничениях, связанных с пробойными явлениями. Большие значения параметра *W*, соответствующие проявлению электростатически-капиллярной неустойчивости, заставляют рассмотреть вопрос о возможности практической реализации подобного феномена в реальных условиях, когда при достаточно больших напряженностях электростатического поля у поверхности струи в окружающей среде могут развиваться пробойные явления [15–17]. Остановимся на этом вопросе подробнее.

В размерной форме параметр *W* записывается в виде

$$W \equiv \pi \mu^2 R^3 / \sigma. \tag{3}$$

Напряженность электростатического поля на поверхности объемно заряженного с плотностью заряда µ бесконечного цилиндра радиусом *R* определится выражением

$$E \equiv 2\pi\mu R. \tag{4}$$

Подставим (4) в (3) и получим:

$$W \equiv E^2 R / 4\pi\sigma.$$
 (5)

Пусть теперь параметр W для струи имеет некоторое фиксированное значение: $W = W_*$, тогда из (5) несложно найти соответствующее значение напряженности электростатического поля у поверхности струи:

$$E_* = \sqrt{4\pi\sigma W_*/R}.$$
(6)

В экспериментах по электродиспергированию используются жидкости, коэффициенты поверхностного натяжения σ которых изменяются в весьма широких пределах от 0,07 dyne/cm для жидкого гелия (He^3 при T = -271C) и 1.98 dyne/cm для жидкого водорода при T = -253.1C до ~1000 dvne/cm для неорганических веществ в жидком состоянии [18], а образующиеся при электродиспергировании жидкости струи имеют радиусы ~ 20÷1000 µm [8, 19-22]. Согласно (6) для струй жидкого гелия из указанного диапазона радиусов напряженность электростатического поля у поверхности струи при $W_* = 1$ будет изменяться в пределах от $\approx 21 CGSE = 6.3 kV / cm$ при $R = 2 \cdot 10^{-3}$ ст до $\approx 3 CGSE = 0.9 kV /$ ст при R = 0.1 ст. С ростом парметра W_* величина напряженности поля у поверхности струи будет увеличиваться ~ $\sqrt{W_*}$. Учтем теперь, что напряжение электрического пробоя воздуха в постоянном однородном электрическом поле при атмосферном давлении согласно [17] составляет ≈ 26 kV/cm. Это значит, что для струи жидкого гелия с $R = 2 \cdot 10^{-3}$ ст параметр W_* не может превышать $W_* \approx 17$. Сравнение этих значений параметра Wс найденными выше, соответствующими возможности дробления струи $W \sim 1$ (см. рис. 2.*a*), указывает, что пробойные явления не будут препятствием на пути реализации как капиллярноэлектростатической неустойчивости, так и электростатически-капиллярной неустойчивости струи жидкого гелия.

Для струи жидкого водорода аналогичные расчеты приводят к значениям $W_* \approx 0,6$ для $R = 2 \cdot 10^{-3}$ сm и $W_* \approx 29$ для R = 0,1 сm. Это означает, что разрядные процессы на поверхности толстой с R = 0,1 сm струи жидкого водорода не будут мешать ее дроблению на отдельные капли, но для тонкой с $R = 2 \cdot 10^{-3}$ сm электростатически-капиллярная неустойчивость уже не сможет проявиться, а капиллярно-электростатическая будет ограничена сверху значением $W_* \approx 0,6$ (см. рис. 2,6). Соответственно и режим полной стабилизации струи жидкого водорода собственным электрическим зарядом можно наблюдать только у струй с $R > 5 \cdot 10^{-3}$ сm.

Для струи керосина, жидкого хлора, бензола, декана или диэтилртути, имеющими диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{in} \approx 2$, а коэффициенты поверхностного натяжения $\sigma \approx (25 \div 30)$ dyne/cm при T = 293 K аналогично получим $W_* \approx 0,04$ для $R = 2 \cdot 10^{-3}$ cm и $W_* \approx 2,1$ для R = 0,1 cm. Сравнение этих значений с результатами расчетов, приведенных на рис. 3,6, показывает, что пробойные явления на поверхности струи будут приводить к ограничениям допустимых значений зарядового параметра как для тонких, так и для толстых струй. Расчеты показывают (см., например, рис. 3,*в-г*), что такая же картина будет иметь место и для других жидкостей с $\varepsilon_{in} > 2$ коэффициентами поверхностного натяжения, измеряющимися десятками dyne/cm.

Заключение. Проведенный анализ показывает, что для струй диэлектрических жидкостей с малыми значениями диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{in} < 1,32$) малые объемные электрические играют стабилизирующую роль: для жидкостей с такими диэлектрическими заряды проницаемостями существуют диапазоны конечной ширины величин объемных зарядов, полностью подавляющих капиллярную неустойчивость струи. При произвольных диэлектрических проницаемостях жидкости ε_{in} в окрестности точки k = 0 существует область значений волновых чисел, ширина которой зависит от \mathcal{E}_{in} и величины зарядового параметра W, в которой осесимметричные волны на поверхности струи устойчивы. Существование этой области стабилизации обусловлено зарядом струи и при W = 0 она отсутствует.

Работа выполнена в рамках тематического плана университета при поддержке грантов: губернатора Ярославской области, Рособразования №2.1.1/3776, РФФИ № 09-01-00084 и № 09-08-00148.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baily A.G. Electrostatic atomization of liquids (revue) // Sci. Prog., Oxf. 1974. V.61. P. 555–581.

2. *Коженков В.И., Фукс Н.А.* Электрогидродинамическое распыление жидкости (обзор) // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 12. С. 2274–2284.

3. *Бураев Т.К., Верещагин И.П., Пашин Н.М.* Исследование процесса распыления жидкостей в электрическом поле // Сильные электрические поля в технологических процессах. М.: Энергия. 1979. № 3. С. 87–105.

4. *Ентов В.М., Ярин А.Л.* Динамика свободных струй и пленок вязких и реологически сложных жидкостей// ВИНИТИ. Итоги науки и техники. Сер. "Механика жидкости и газа". 1984. Т.17. С. 112–197.

5. *Fenn J.B., Mann M., Meng C.K. et al.* Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules (revue) // Science. 1989. V. 246. № 4926. P. 64–71.

6. Монодиспергирование вещества: принципы и применение // Е.В. Аметистов, В.В. Блаженков, А.К. Городов и др.: Под ред. В.А. Григорьева. М.: Энергоатомиздат, 1991. 336 с.

7. *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Воронина Н.В., Егорова Е.В.* Об осцилляциях и спонтанном распаде заряженных жидких струй (обзор) // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 15–27.

8. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. Спонтанный капиллярный распад заряженных струй. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 2007. 340 с.

9. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Левчук Т.В. Об устойчивости неосесимметричных мод объемно заряженной струи вязкой диэлектрической жидкости // ЖТФ. 2003. Т.73. Вып.11. С. 22–30.

10. Григорьев А.И., Ширяева С.О. О влиянии объемного заряда струи диэлектрической жидкости на положение и ширину диапазона длин волн, приводящих к капиллярной неустойчивости // Электронный журнал «Исследовано в России». 036, С.86-395, 2009 г. <u>http://zhurnal</u>.ape.relarn.ru/ articles/2009/036.pdf

11. Strutt J.W. (Lord Rayleigh). On the instability of jets // Proc. London Math. Soc. 1878. V.10. P. 4–13.

12. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд. МАИ, 1999. 856 с.

13. *Strutt J.W. (Lord Rayleigh).* On the capillary phenomena of jets // Pros. Roy. Soc. London, 1879. V.28. P. 406–409.

14. Френкель Я.И. На заре новой физики. Л.: Наука, 1970. 384 с.

15. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.

16. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. Теория искры. М.: Атомиздат, 1975. 272 с.

17. Александров А.Ф., Бычков В.Л., Грачев Л.П. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 3. С. 38–43.

18. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского Т.1. Л.: Химия, 1971. 1072 с.

19. *Cloupeau M., Prunet Foch B.* Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes // J. Electrostatics. 1990. V.25. P. 165–184.

20. *Jaworek A., Krupa A.* Classification of the modes of EHD spraying // J. Aerosol Sci. 1999. V.30. № 7. P. 873–893.

21. *Shiryaeva S.O., Grigor'ev A.I.* The semifenomenological classification of the modes of electrostatic dispersion of liquids // J. Electrostatics. 1995. V.34. P. 51–59.

22. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Святченко А.А. Классификация режимов работы электрогидродинамических источников ионов. Препринт ИМ РАН № 25. Ярославль. 1993. 118 с.

Поступила 13.04.09

Summary

On the base of dispersion equation for capillary waves on a surface of volumetrically charged jet of dielectric liquids analysis was found that for liquids with small permittivity can occur full stabilization of the capillary instability.

А.В. Хлюстова, А.М. Манахов, А.И. Максимов, М.С. Хорев СВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМ

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, <u>kav@isc-ras.ru</u>

Введение

Наиболее перспективное направление практического применения плазменно-растворных систем (ПРС) связано с инициированием химических процессов в растворах, например, для очистки и стерилизации воды и помещаемых в раствор объектов, так же как для модифицирования природных и синтетических полимерных материалов. Мы рассматриваем ПРС, в которых раствор исполняет роль одного или обоих электродов газового разряда. При этом появляются два существенно различающихся варианта взаимного расположения плазмы и раствора. Условно ПРС делят на «надводные» и «подводные». В первом случае (тлеющий разряд, скользящий тлеющий разряд) зона плазмы расположена над поверхностью раствора, а химически активные частицы образуются в зоне плазмы (то есть вне раствора) и в тонком поверхностном слое раствора, бомбардируемом положительными ионами из плазмы.



Рис. 1. «Колебательная» форма тлеющего разряда с проточным электролитным катодом. Динамика появления светящихся зон (в секундах)

[©] Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И., Хорев М.С., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 18–23.



Рис. 2. Внешний вид «торцевого» разряда

Химическая активация растворов связана прежде всего с генерированием в их объёме радикалов H, OH. Оптическое излучение (ПРС) всегда включает линии и полосы излучения указанных частиц. Таким образом, исследование излучения ПРС позволяет получать информацию о генерации химически активных частиц и возможности их использования в химических превращениях. В то же время управление процессом химической активации раствора требует учета связи между электрофизическими характеристиками ПРС и их оптическим излучением.

В настоящей работе исследовались классический тлеющий разряд с электролитным катодом (рис. 1), а также один из видов «подводных» разрядов, зажигаемый в заполненной раствором диэлектрической трубке, погружаемой вертикально в основную ячейку с раствором, – «торцевой» разряд (рис. 2).

Предполагалось, что классический тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом принципиально малоэффективен в инициировании химических реакций в растворах, поскольку первичные активные частицы $(\dot{H}, \dot{O}H, e_{solv})$ генерируются лишь в очень тонком поверхност-

ном слое раствора и там же расходуются. При этом реагировать в основной массе раствора может только «вторичный окислитель» – пероксид водорода. В качестве более эффективного способа химической активации растворов рассматривались «подводные» разряды, например «торцевой». В то же время анализ электрических и оптических свойств тлеющего разряда с проточным электролитным катодом показывает, что имеются условия (режимы горения разряда), при которых химическая активация растворов тлеющим разрядом может быть близка к таковой для случая «торцевого» разряда.

Экспериментальная установка

Схема установки для исследования электрических и оптических свойств ПРС показана на рис. 3.



Рис. 3. Схема установки для исследования электрических и оптических свойств ПРС: а) ячейка для "торцевого" разряда: 1 – графитовый катод, 2 – анод (графит), 3 – зона плазмы, 4 – раствор, 5 – фотодетектор; б) для тлеющего разряда: 1 – рабочая ячейка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – столб разряда; 5 – направление оптического излучения; 6 – монохроматор УМ-2; 7 – блок фотодатчика; 8 – блок усиления сигнала; 9 – регистрирующее устройство (осциллограф OWON)

В экспериментах с тлеющим разрядом применялись растворы LiCl, NaCl, CaCl₂ в качестве электролитных катодов с концентрацией 0,1 моль/л. Раствор циркулировал по ячейке со скоростью 60 мл/мин. Ток разряда варьировался в диапазоне 40–75 мА.

В случае "торцевого" разряда в качестве рабочих электролитов использовались растворы Na₂SO₄ с концентрацией 0,015 моль/л и H₂SO₄ с pH=2. Ток разряда составлял 250–300 мА.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. «Колебательная форма» тлеющего разряда с проточным электролитным катодом

Как было нами показано ранее [3], достаточно длительное горение тлеющего разряда с проточным электролитным катодом приводит (при определенных режимах) к его переходу из спокойной формы квазистационарного разряда в колебательный режим. При этом наблюдается появление в поверхностном слое раствора светящихся образований, двигающихся в радиальных направлениях от катодного пятна в сторону потока раствора. Эти светящиеся зоны имеют достаточно большое время жизни, так что не только успевают пройти всю горизонтальную поверхность раствора, но и вместе с раствором «стекают» по вертикальной стенке внутреннего сосуда ячейки. Как будет показано ниже, это обстоятельство позволяет прогнозировать эффективность химической активации раствора таким тлеющим разрядом, близкую к действию «торцевого» разряда.

2. Феноменология «торцевого» разряда

Опыт показывает, что возникновение зоны плазмы, изображённой на рис. 2, при достаточно большом расстоянии между электродом и открытым концом трубки может происходить в разных участках трубки с дальнейшим её перемещением к открытому концу подобно тому, как это имеет место при возникновении плазменных образований в длинных трубках [2]. Однако при малом расстоянии от электрода до торца трубки плазма возникает, как правило, вблизи среза последней.

При этом в соответствии с данными видеосъёмки процесс разворачивается следующим образом. Развитию разряда предшествует образование пузыря у среза трубки (рис. 4,*a*). По нашим оценкам, около 95% содержимого пузыря составляет водяной пар и лишь около 5% – продукты электролиза. При недостаточно высоком напряжении источника никакого пробоя пузыря не происходит. Пузырь совершает несколько колебаний в своем объеме, после чего схлопывается без электрического разряда. На наш взгляд, колебания пузыря могут быть связаны с периодическим накоплением и выбросом в основной раствор продуктов электролиза. При более высоком напряжении возникает предшествующий основному разряд в виде множества мелких светящихся образований по периметру контакта пузыря с трубкой (рис. 4, δ). Возможно, это явление аналогично наблюдавшемуся в работе [3] зажиганию коронного разряда перед формированием основного диафрагменного разряда.





б



Рис. 4. Динамика пробоя в «торцевом» разряде: а) образование парогазового пузыря перед электрическим пробоем; б) «тихая» форма разряда, предшествующая основному пробою; в) разряд, шунтированный раствором

При достаточно высоком напряжении происходит развитие промежуточной формы разряда в основной разряд. При этом сформировавшийся основной разряд может не перекрывать всё сечение трубки (рис. 4,*s*). Таким образом, возникающая в трубке зона плазмы, как правило, шунтирована слоем (плёнкой) раствора, и этот факт нужно учитывать при анализе эквивалентной схемы «торцевого» разряда.

Изменения тока и падения напряжения на ячейке, наблюдаемые при пробое и возникновении разряда, зависят от соотношения электропроводности раствора и образовавшейся зоны плазмы. В наших экспериментах использовались растворы высокой электропроводности, поэтому зажигание разряда всегда сопровождалось уменьшением суммарного тока в цепи по сравнению с исходным током электролиза. Падение напряжения на ячейке при этом возрастало (рис. 5,*a*).



Рис. 5. Временные зависимости тока в цепи, падения напряжения на ячейке и интенсивности интегрального излучения в период электрического разряда (раствор H_2SO_4 0,015 M, $T_0=50^{\circ}C$). (a): 1 – ток, A; 2 – падение напряжения на ячейке, B/366; 3 – интенсивность интегрального излучения, отн. ед.; и участок спада интенсивности излучения, (б): данные по интенсивности излучения взяты для фиолетовой области спектра

3. Электрические и оптические характеристики «торцевого» разряда

Осциллограммы тока и напряжения «торцевого» разряда, полученные с помощью схемы, представленной на рис. 3,*a*, качественно подтверждают сделанный выше вывод о его характере (рис. 5,*a*). Из факта шунтирования разряда раствором, в частности, также следует, что при высокой электропроводности раствора толщина шунтирующего плазмы слоя (при заданном токе) лимитируется условием равенства падения напряжения на разрядном промежутке минимальному напряжению горения разряда. Последнее также зависит от свойств раствора, по меньшей мере, через коэффициент γ – эмиссии электронов из раствора, определяющий катодное падение потенциала. Такая зависимость видна из табл. 1, в которой представлены значения напряжения зажигания активного «торцевого» разряда при разных характеристиках растворов. Как следует из данных таблицы, напряжение поддержания разряда зависит не только от электропроводности, но и от химической природы электролита.

Таблица 1. Напряжение зажигания основного «торцевого» разряда при исходной температуре раствора $25^{\circ}C$

Раствор	Электропроводность, мСм/см	Напряжение пробоя, В
Na ₂ SO ₄ 0,05M	9	450
Na ₂ SO ₄ 0,025M	5	500
Na ₂ SO ₄ 0,005M	1	>1500
H ₂ SO ₄ 0,003M	2	1200
H ₂ SO ₄ 0,015M	9	950
$H_2SO_4 0,02M$	15	550

Номер пика	τ, мс			
	Фиолетовая область спектра	Желтая область спектра		
1	43	34		
2	31	36		
3	24	28		
4	14	30		
5	16	16		
6	27	30		
7	42			
8	44			
9	39			

Таблица 2. Длительность послесвечения «торцевого» разряда, оцененная по кривым спада интегральной интенсивности излучения

На рис. 5,*а* также показано изменение интенсивности интегрального излучения плазменнорастворной системы. Следует подчеркнуть наличие длительного послесвечения, продолжающегося после полного распада разряда. Если активная фаза разряда продолжается около 3 мс, то длительность послесвечения превышает 100 мс. Его следует относить к раствору и классифицировать как инициируемую разрядом хемилюминесценцию раствора. Значения длительности послесвечения, полученные из анализа кривых затухания излучения, типа приведённой на рис. 5,*6*, сведены в табл. 2.

Во всех случаях длительность послесвечения превышает 0,1 с. Существенно, что она близка для растворов сульфата натрия и серной кислоты, несмотря на явное различие их свечений: в случае раствора сульфата натрия велик вклад резонансного излучения атомов натрия, естественно, отсутствующий в случае раствора серной кислоты. В обоих случаях велик вклад в интегральное излучение полосы радикала ОН и атомов Н.

Наиболее существенным следствием существования длительного послесвечения «торцевого» разряда, на наш взгляд, является следующее. Послесвечение относится, как мы выше отмечали, не к зоне плазмы (плазма уже распалась), а к раствору. Схлопывание плазмы «торцевого» разряда вызывает интенсивный поток активированного раствора в направлении от среза трубки в основной объём раствора. За время около 0,1 с раствор успевает пройти путь в несколько сантиметров. Это значит, что на такое расстояние успевают переместиться радикалы ОН и атомы Н. Таким образом, активация раствора происходит уже в сравнительно большом объёме, что должно увеличить эффективность инициирования как гомогенных, так и гетерогенных реакций, особенно, очистки воды и модифицирования помещаемых в раствор высокомолекулярных соединений.

4. Электрические и спектральные характеристики колебательной формы тлеющего разряда

Переход в колебательный режим тлеющего разряда приводит к тому, что ток разряда и падение напряжения на ячейке перестают быть постоянными. На осциллограммах тока и интенсивности излучения (регистрировавшейся преимущественно по интенсивности резонансных линий атомов щелочных металлов) наблюдаются синхронные всплески. Они относятся к моментам прохождения светящихся плазменных образований. Следующие один за другим всплески различны по своим характеристикам. Это неудивительно, поскольку они относятся к последовательности генерируемых разрядом светящихся зон. Во время прохождения светящейся зоны ток разряда меняется, при постоянной эдс источника, следовательно, этот процесс сопровождается уменьшением полного сопротивления раствора.



Рис. 6. Осциллограммы тока (1) и единичного пика интенсивности излучения резонансной линии натрия (2) в тлеющем разряде. Раствор 0,1 M NaCl (a) и участок спада интенсивности излучения (б)

Начинается рост интенсивности излучения одновременно с ростом тока. Однако ширина пика излучения существенно больше, чем ширина пика тока разряда. Более того, встречаются условия, при которых полоса излучения перекрывает несколько импульсов тока и имеет сложную форму, которую можно интерпретировать как результат наложения излучения следующих один за другим светящихся образований (рис. 6, а). Правая ветвь кривой излучения одиночного импульса (или последнего в перекрывающейся последовательности) имеет форму спадающей экспоненты, что позволяет оценить длительность послесвечения отдельного плазменного образования (рис. 6,6). Результаты оценок длительности послесвечения по кривым спада интенсивности излучения резонансной линии натрия приведены в табл. 3.

Таблица З. Для	ительность	послесвечения,	инициируемого	колебательным	тлеющим	разрядом	в рас-
творе 0,1M Na	aCl						
-	TT						

Номер пика	τ (вс) по экспоненциальному спаду		
	интенсивности		
1	1,22		
2	0,84		
3	1,08		
4	0,75		
5	0,69		

Как видно из приведенных данных, длительность послесвечения, как правило, превышает 100 мс. К колебательной форме тлеющего разряда, таким образом, применимы все выводы, сделанные для послесвечения «торцевого» разряда, причём факт распространения активных зон по большому пространству раствора в этом случае наблюдается визуально.

Выволы

2 П

T ~

Исследованы электрические и оптические свойства колебательной формы тлеющего разряда, а также разряда, возникающего в отрезке диэлектрической трубки, погружённой в раствор электролита. Показано существование двух форм «торцевого» разряда. Длительность активной формы разряда около 3 мс. Напряжение горения и другие свойства активного разряда зависят от электропроводности и химического состава электролита.

Разряд инициирует в растворе послесвечение с длительностью, превышающей 100 мс. Переход тлеющего разряда в колебательный режим зависит от химизма раствора, его температуры и длительности горения предшествующего квазистационарного разряда. В колебательной форме разряда наблюдаются сравнительно широкие импульсы тока и синхронизованные с ними импульсы излучения, причем длительность импульсов излучения превышает длительность импульсов тока. Возникающее послесвечение, как и в случае «торцевого» разряда, относится к раствору. Его длительность может достигать ~1 с. Наличие послесвечения в растворе, инициируемого рассматриваемыми видами разряда, говорит о химической активации больших объёмов раствора, т.е. о высокой эффективности их возможных практических применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004. 496 с.

2. Maximov A.I. // Contrib. Plasma Phys. 2007. Vol.46. No. 1-2. P.8.

3. Khlyustova A.V., Khorev M.S., Maximov A.I. The non-linear features of transfer processes of solution components into gas phase under discharge action: effect of "Spread Discharge"// Euras. Phys. Tech. J. 2008. V. 5. No 2(10). P. 6-9.

4. Тесленко В. С., Дрожжин А. П., Карташов А. М. Генерация автоколебательных процессов при диафрагменном разряде в электролите // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 20. С. 83-88.

Поступила 25.03.09

Summary

The phenomenology of underwater "face" discharge and glow discharge at oscillatory regime are presented. The electric and spectral characteristics these discharges are described. It was shown that the afterglow duration exceeded 0.1s that is consequence of high degree of chemical activation of the solution volume.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН,

ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, <u>vip@isc-ras.ru</u> **Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия

Введение

В современном материаловедении ведущее место отводится наноразмерным порошкам металлов, имеющим функциональные характеристики, отличные от соответствующих конденсированных фаз [1–3]. Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов их синтеза, в частности от того, позволяет ли данный способ получать частицы, удовлетворяющие требованиям конкретной научной или практической задачи. В этом плане определенные преимущества имеет экологически безопасный электрохимический синтез наноразмерных порошков, в результате которого металл и его соединения переходят из растворенного состояния на катод в виде рыхлых осадков [4, 5]. Практическая реализация процесса электросинтеза предполагает знание факторов, влияющих на формирование осадков и определяющих в дальнейшем их физико-химические свойства.

Начальной стадией образования осадка является нуклеация на активных центрах подложки. Варьируя режим процесса и состав электролита, можно реализовать широкий спектр динамики роста осадка: ускорить либо резко затормозить рост первичных образований и сформировать на их поверхности другие кристаллы. Осаждение при предельных плотностях тока характеризуется замедленностью стадии диффузии катионов металла к поверхности электрода, что способствует формированию рыхлых губчатых высокодисперсных осадков. Добавки поверхностно-активных веществ повышают катодную поляризацию, уменьшают поверхностную энергию порошков, а следовательно, увеличивают вероятность зародышеобразования [6].

Введение полученных ультрадисперсных порошков металлов в состав пластичных смазочных материалов улучшает эксплуатационные свойства сопряженных пар [7]. Проведенные исследования материалов, модифицированных порошками меди и ее оксидами, показали целесообразность практического применения полученных порошков для создания новых, эффективных катализаторов с большой удельной поверхностью в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром [8]. Весьма перспективным представляется использование полученных медьсодержащих порошков для модификации медицинских материалов, чтобы придать им биоцидные свойства [9, 10] по отношению ко многим видам бактерий.

Цель настоящей работы – сопоставление размерных характеристик и состава электролитически осажденных ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из водных и водно– изопропанольных растворов дихлорида меди.

Экспериментальная часть

Ранее методом катодного восстановления из водно-органических растворов электролитов получены ультрадисперсные (наноразмерные) медьсодержащие порошки [11–13]. Катодные осадки, в состав которых входят ультрадисперсная медь и ее соединения, осаждали на предварительно зачищенный стальной цилиндрический катод при постоянном электродном потенциале. Анодом служили оксиднорутениево-титановые пластины. В качестве электролита использовали водный и водноизопропанольный растворы 0,1 m дихлорида меди.

По окончании электролиза полученный осадок отделяли от электрода, тщательно промывали дистиллированной водой до постоянного значения электропроводности в маточном остатке и высушивали до порошкообразного состояния.

[©] Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 24–29.

Размерные и морфологические характеристики порошков исследовали методом атомносиловой микроскопии (ACM) на приборе Solver-47-Pro. Анализируемые образцы предварительно диспергировали в ацетоне, наносили полученную суспензию на специальную подложку и высушивали на воздухе. Для равномерного распределения образца данную процедуру осуществляли при вращении подложки в центрифуге (рис. 1). Центрифугирование приводит к растеканию капли по подложке и ее быстрому испарению, что позволяет избежать образования ореолов из частиц вещества вокруг нанесенной на подложку капли.



Рис. 1. Схема установки для подготовки образца к исследованиям на атомно-силовом микроскопе

Изображения, полученные методом ACM, обрабатывали в программе, включающей в себя математическое выравнивание наклона поверхности подложки, построение гистограмм распределения частиц по высотам и анализ формы частиц с помощью диаграмм сечений.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием CuK_α – излучения. Химический состав определялся сопоставлением параметров дифракционных линий исследуемого объекта со справочными данными [14].

Обсуждение результатов

В работах [6, 11] отмечен различный характер распределения по размерам наночастиц, полученных электроосаждением из водных и водно-изопропанольных растворов 0,1 m дихлорида меди.

Сканирование поверхности образца при помощи зонда позволяет получить трехмерное изображение, дающее более полную и наглядную информацию о морфологических особенностях частиц. Пример трехмерного изображения подложки с ультрадисперсными частицами медьсодержащего порошка, полученного электроосаждением из водно-изопропанольного раствора CuCl₂, представлен на рис. 2.





Нетрудно заметить, что наряду с индивидуальными частицами присутствуют агрегаты, состоящие из более мелких частиц. На рис. 3 представлены результаты сканирования этого же образца в контактном режиме (а) и режиме фазового контраста (б).

Отметим, что режим фазового контраста имеет более высокое разрешение и дает возможность получить плоскостные размеры с высокой точностью. Однако данное изображение не несет информации о размерах изучаемых частиц вертикальной плоскости (по высотам). Высота наблюдаемой частицы может быть определена из анализа топографической картины при помощи построения профиля сечения частицы по выбранной оси (рис. 4).



Рис. 3. Характерный вид изображения образца, полученного методом АСМ



Рис. 4. Профили сечений индивидуальной (а) и агрегированной (б) частиц

Представленные сечения индивидуальной частицы (рис. 4,*a*) и агрегата (рис. 4,*б*) показывают, что для индивидуальных частиц вертикальный размер близок к диаметру, в то время как агрегаты имеют высоту, меньшую плоскостных размеров.

По набору топографических изображений исследуемого образца построены гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 5), где под размером подразумевается средний диаметр частиц. Основную часть (~70 %) частиц порошка в первом случае составляют наноразмерные частицы от 100 до 200 нм. Преимущественно это агрегаты неправильной формы, образованные в результате слипания мелких частиц. Распределение порошков по размерам в присутствии i-C₃H₇OH меняется. Большая часть (~ 90 %) частиц порошка приходится на наночастицы с размерами около 40–100 нм, меньшая часть – на более крупные образования.

Качественный состав синтезируемых порошков определён методами рентгенофазового анализа. Согласно данным, приведенным на рис. 6, полученный продукт является многокомпонентным и включает в себя неокисленную медь, оксиды меди (I, II).



Рис. 5. Гистограммы распределения наноразмерных медьсодержащих частиц в порошке, полученном электроосаждением из водного (1) и водно-изопропанольного (2) растворов дихлорида меди

Преобладание того или иного типа оксида в порошке связано с динамикой роста дендритов и природой перенапряжения, сопровождающего процесс разряда металла. В порошках, полученных из водных электролитов, содержится большее количество Си и СиО. При добавлении i-C₃H₇OH в порошке увеличивается содержание Cu₂O. На это указывает увеличение интенсивности линии закиси меди с межплоскостными расстояниями d=2,46; 2,12; 3,00; 1,51 нм (рис. 6,*a*).



Рис. 6. Рентгенограммы наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водного (a) и водно-изопропанольного (б) растворов дихлорида меди

Средний диаметр частиц рассчитывали по формуле

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{1}$$

где D – размер кристалла, θ – брегговский угол рефлекса, град, k – коэффициент, зависящий от формы кристалла (для частиц сферической формы k = 1, для остальных k = 0,9); λ – длина волны, нм; β – ширина рефлекса на ½ высоты, рад.

Обработка дифрактограмм показала, что средний размер кристаллитов меди в медьсодержащем порошке равен 70±10 нм. Средний размер кристаллитов оксидов меди CuO и Cu₂O -50±10 нм.

При интерпретировании данных рентгенографического эксперимента следует учитывать, что рассеяние рентгеновского излучения происходит на элементах объема. При этом в определение среднего кристаллографического размера кристаллита наибольший вклад будут вносить частицы, которые дают наибольшую объемную долю в общий объем образца. Объем, приходящийся на частицы со средним диаметром d, пропорционален произведению числа частиц N соответствующего размера и третьей степени линейного размера d^3 .

В случае сферических частиц суммарный объем V_d частиц со средним диаметром d можно оценить соотношением (2):

$$V_d = \frac{\pi}{6} N d^3.$$

Для сравнения порошков, полученных в различных условиях, зависимость V_d от размера частиц d была нормирована. В качестве нормировочного параметра использована величина суммарного объема частиц исследуемого порошка (принимается за 100%). Зависимость суммарного объёма частиц в порошке от их размера представлена на рис. 7.



Рис. 7. Объемная доля частиц, соответствующих различным диаметрам для порошков, полученных из водного (а) и водно-изопропанольного (б) растворов дихлорида меди

Характерной особенностью зависимостей для порошков, полученных как из водных растворов, так и из водно-органических сред, является появление периодически повторяющихся максимумов.

В случае водно-изопропанольной среды первый максимум лежит в области 75–80 нм, что позволяет предполагать присутствие в порошке заметного количества частиц, состоящих из одиночных кристаллитов. Периодичность получившихся максимумов (70, 150, 225, 300, 375, 450 нм) дает последовательность увеличения числа кристаллитов в поперечнике частицы. В случае электрокристаллизации из водной среды первый максимум смещен к размерам около 150 нм и повторяется с периодичностью, близкой к 120 нм, что соответствует сумме средних размеров кристаллитов меди и её оксида. Это, возможно, связано с тем, что электрокристаллизация меди из водных растворов сопровождается более интенсивными окислительными процессами и образованием оксидной фазы наряду с восстановленной медью. На это указывает и более высокая интенсивность рефлекса, соответствующего оксиду меди СuO в этом образце.

Выводы

Методом ACM исследованы размерные и морфологические характеристики порошков, синтезированных электрохимическим катодным восстановлением из водных и водно-органических растворов электролитов. Показано, что введение в состав водного электролита добавок изопропилового спирта приводит к изменению как размерных, так и качественных характеристик полученных порошков. Добавки изопропилового спирта смещают соотношение между компонентами, входящими в состав медьсодержащих порошков, в сторону большего содержания оксида меди (I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.

2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.

3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

4. *Мурашова И.Б., Таушканов П.В., Бурханова Н.Г.* Изменение структурных характеристик рыхлого осадка меди при гальваностатическом электролизе // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 835–840.

5. *Чуловская С.А., Лилин С.А., Балмасов А.В., Парфенюк В.И.* Электрохимическое получение ультрадисперсных медьсодержащих частиц из водно-органических растворов электролитов // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.

6. *Чуловская С.А., Парфенюк В.И.* Влияние состава электролитного раствора на процесс электрохимического синтеза наноразмерных медьсодержащих порошков // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 58–63.

7. *Тесакова М. В., Парфенюк В. И., Годлевский В. А.* Влияние добавок ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков на трибологические свойства промышленных смазок // Электронная обработка материалов. 2008. № 6. С. 56–62.

8. *Тесакова М. В., Парфенюк В. И., Ильин А. А.* Физико-химические и каталитические свойства ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим методом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 10. № 11. С. 22–26.

9. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. №10. С. 116–119. 10. Алексеева О.В., Чуловская С.А., Багровская Н.А. и др. Физико-химические и антимикробные свойства пленочных нанокомпозитов на основе гидроокицеллюлозы // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4 (22). С. 84–90.

11. *Чуловская С.А., Парфенюк В.И.* Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 6. С. 952–955.

12. *Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В.* Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.

13. *Чуловская С.А., Парфенюк В.И.* Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 11. С. 49–54.

14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматиздат, 1961.

Поступила 29.06.09

Summary

Copper-containing ultrafine powders were synthesized from copper dichloride solutions by electrochemical reduction. Morphological and size parameters of particles were analyzed using atomic-force microscope. It is shown that isopropyl alcohol addition led to the significant changes of average size and chemical composition of particles. The isopropyl alcohol admixture shifts the components ratio into powder to the increase of copper oxide (I) concentration.

Т.В. Борцой

ОСОБЕННОСТИ МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА СРАВНЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ

Институт прикладной физики АН РМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD 2028, Республика Молдова, <u>bortzoi_tudor@yahoo.com</u>

Функциональные свойства многокомпонентных электрохимических осадков во многом зависят от однородности распределения их состава на катодной поверхности. Например, для композиционных осадков показателем функционального состава является концентрация дисперсной фазы (ДФ) [1, 2 и др.]. Однако для контроля и прогнозирования на макроскопическом уровне распределения функционального состава многокомпонентного осадка возникает необходимость во всестороннем исследовании процесса их формирования в зависимости от многочисленных влияющих факторов. Последние характеризуются в основном рассредоточенными параметрами (РП) объектов электрохимической системы.

В связи с этим одно из направлений макроскопического исследования процесса формирования многокомпонентных электрохимических осадков основывается на оценке взаимного распределения РП электрохимических объектов [3–7 и др.].

Отметим, что под словом «электрохимический объект» обозначаем то, что изучается или может быть изучено, на что направлено внимание исследователя (например, физико-химические свойства осадка или процесс формирования его состава). К РП отнесем параметры электрохимических объектов, у которых возникают производные, по крайней мере, по одной из координат, а возможно, и по всем трем (например, распределение потенциала, плотности тока, количество или состав осадка).

Исследование процесса формирования многокомпонентных осадков на основе РП имеет большое практическое и теоретическое значение, так как оно позволяет прогнозировать и осуществлять надежный контроль над условиями электролиза и функциональных свойств осадков. В основе данного направления исследования лежат такие понятия, как принципы сравнения характеристик совокупностей измерений РП, способы их сравнения и методы оценки связи между РП [6, 7].

Под категорией *принцип* подразумеваем основу сравнения значений РП для выявления отличительных признаков связи между совокупностями их измерений (например, средние или относительные характеристики совокупностей РП, отклонения от средних величин совокупности и др. [3–7]).

Под категорией *способ* имеем в виду сравнения значений или характеристик совокупностей РП для выделения какого-либо отличительного признака связи (например, делением, умножением и др. [3, 6, 7]).

Под категорией *метод* подразумеваем тип количественной меры отношений между значениями или характеристиками РП для оценки выделенного отличительного признака (например, оценка значений однознаковых отношений, отношений абсолютных значений, однознаковые отношения и др. [3, 6, 7]).

Так, для оценки взаимосвязи между закономерностями распределения РП на макроуровне электрода некоторые методы данного направления основаны на принципе сравнения относительных отклонений t_i , рассчитанных от средней величины совокупности изменения значений РП на макроуровне [3, 6 и 7].

Относительное отклонение (ОО) t_i РП представляет собой разницу между единицей значения x_i и средней величиной x совокупности измерений, отнесенной к средней квадратичной величине этой разницы, или

© Борцой Т.В., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 30–38.

$$t_i(X) = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x},\tag{1}$$

где x_i – значение *i*-го измерения РП X; $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n$ – среднее значение совокупности *n* измерений

РП *X*;
$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} [x_i - \bar{x}]^2}{n-1}}$$
 – среднеквадратичное отклонение в совокупности измерений РП *X*.

Принцип сравнения ОО t_i позволяет численно устанавливать связь между закономерностями распределения РП на макроскопическом уровне путем сравнения характеристик их совокупностей различными способами и методами оценки. В работах [3, 6 и 7] для оценки связи между РП способом деления ОО РП $X_1...X_k$ (например, $t_i(X_1)/t_i(X_{2...k})$) предложены методы количественного сравнения значений ОО (больше, меньше), а способом умножения (например, $t_i(X_1) \times t_i(X_{2...k})$) – методы количественного сравнения значения знаков ОО (совпадения, несовпадения).

Методы сравнения значений ОО выражаются показателями A_B и $|A|_B$, которые определяются выражениями:

$$A_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} C_{i} / \sum_{i=1}^{n} |C|_{i}; \qquad (2)$$

$$|A|_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} C_{i}' / \sum_{i=1}^{n} |C'|_{i}, \qquad (3)$$

где $|C|_i$ и $|C'|_i$ – общие объемы отношений между ОО совокупностей РП $X_I...X_k$ соответственно для A_B и $|A|_B$, которые представлены выражениями:

$$\left|C\right|_{i} = \left|\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{2})} - 1\right| + \left|\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{3})} - 1\right| + \dots + \left|\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{k})} - 1\right|;$$
(4)

$$\left|C'\right|_{i} = \left|\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{2})}\right| - 1 + \left|\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{3})}\right| - 1 + \dots + \left|\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{k})}\right| - 1\right|,$$
(5)

где C_i и C'_i – разница значений ОО совокупностей РП $X_1...X_k$ соответственно для A_B и $|A|_B$, представленные выражениями:

$$C_{i} = \left(\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{2})} - 1\right) + \left(\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{3})} - 1\right) + \dots + \left(\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{k})} - 1\right),$$
(6)

$$C_{i}' = \left(\left| \frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{2})} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{3})} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{k})} \right| - 1 \right);$$
(7)

 $t_i(X_1)/t_i(X_{2...k})$ – основной признак способа деления; $\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2...k})}$ – 1 и $\left|\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2...k})}\right|$ – 1 – основные при-

знаки метода сравнения значений ОО для показателя A_B , представляющие собой разницу отношения соответственно ОО *i*-й единицы РП X_1 с *i*-ми единицами ОО совокупностей параметров $X_2...X_k$ и единицы, а также разницу абсолютной величины отношения ОО и единицы.

$$\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2...k})} - 1 \right|$$
 и $\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2...k})} \right| - 1 \right|$ – основные признаки метода сравнения значений ОО для пока-

зателя $|A|_{B}$, представляющие собой соответственно абсолютные значения разницы отношения ОО *i*й измеряемой единицы РП X_1 с ОО *i*-ми единицами совокупностей параметров $X_2...X_k$ и единицы, а также разницу абсолютной величины отношения ОО и единицы. Метод сравнения знаков выражается показателем Е_в, который определяют выражением

$$E_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} e_{i} / \sum_{i=1}^{n} |e|_{i}, \qquad (8)$$

где e_i – сумма сравнительных произведений ОО совокупности одного РП (X_1) с соответствующими значениями других РП ($X_{2,...k}$), представленная выражением

$$e_{i} = t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{2}) + t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{3}) + \dots + t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{k});$$
(9)

где $|e|_i$ – объем сравнительных произведений ОО совокупности одного РП (X_1) с соответствующими значениями других РП ($X_{2,...k}$), представленный выражением

$$|e|_{i} = |t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{2})| + |t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{3})| + ... + |t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{k})|;$$
(10)

 $t_i(X_1) \cdot t_i(X_{2...k})$ и $|t_i(X_1) \cdot t_i(X_{2...k})|$ – основные признаки метода сравнения знаков в показателе E_B , представленные суммой умножений *i*-й измеренной единицы параметра X_1 с *i*-ми единицами совокупностей параметров $X_2...X_k$ и соответственно ее абсолютная величина.

Из анализа выражений (2)–(10) следует, что показатели A_B , $|A|_B$ и E_B принимают значения в пределах ±1. Они позволяют численно сравнивать долю совокупности (макроповерхности катода) одного РП (X_1) с признаком сравнения ОО, совпадающим с соответствующими значениями нескольких РП ($X_{2,...k}$), относительно доли совокупности с несовпадающим признаком сравнения его ОО.

Например, значение показателя A_B указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) значение ОО одного РП (X_1) больше соответствующих значений и с таким же знаком у других РП ($X_{2,...k}$) и значений меньших или с противоположным знаком. Знак показателя A_B указывает на долю преобладающего признака ОО в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – больших значений ОО, отрицательный – меньших значений и с противоположным знаком.

Значение показателя $|A|_{B}$ указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) абсолютное значение ОО одного РП (X_{1}) больше соответствующих значений у других РП $(X_{2,...k})$ и их меньших значений. Знак показателя $|A|_{B}$ указывает на долю преобладающего признака ОО в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – больших значений ОО, отрицательный – меньших значений.

Значение показателя E_B указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) ОО одного РП (X_1) имеют знаки, совпадающие с соответствующими значениями у других РП ($X_{2,...k}$) и несовпадающие. Знак показателя E_B указывает на долю преобладающего признака в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – с совпадающими знаками ОО, отрицательный – с несовпадающими знаками.

Отметим, что приведенные показатели оценки на практике недостаточно эффективны, так как связь между РП устанавливается по разнице долей сравниваемых признаков ОО, а при расчете показателей множественных комплексов не всегда соблюдается принцип «не превышения минимальных значений двоичных комплексов», которые могут входить в них. Кроме того, на значения показателей сравниваемых комплексов может существенно повлиять численное значение ОО.

С учетом вышесказанного, в данной работе предпринята попытка разработки других показателей оценки связи между РП, преодолевающих или снижающих эффекты недостатков показателей A_B , $|A|_B$ и E_B

Рассмотрим более детально возможности и ограничения показателей A_B , $|A|_B$ и E_B на примере экспериментальной оценки связи между РП состава железной композиции. Значения РП состава композиции были получены на вертикальном длинномерном катоде в проточной ячейке [8] при режиме электролиза: pH=0,8; i_k =20 A/дм²; T=50 °C; концентрация дисперсной фазы (ДФ) – 100 г/л.

Измерения значений РП осуществляли в точках, однородно распределенных по длине катода. Отсчет точек измерения на катоде проводили снизу вверх.

В качестве измеряемых величин рассредоточенных параметров на поверхности катода использованы значения объемов композиционного осадка V_k (см³) и их ОО $t_{i(k)}$, железа V_m (см³) и их ОО $t_{i(m)}$, дисперсной фазы (ДФ) V_p (см³) и их ОО $t_{i(p)}$, объемной концентрации ДФ p_V (%) и их ОО $t_{i(a)}$.

Отметим, что для контроля и прогнозирования процесса формирования композиционных осадков наиболее существенное практическое значение имеет оценка связи между распределяемой на катоде концентрацией ДФ и остальными параметрами состава композиции.

Результат анализа распределения ОО t_i РП состава композиций показывает, что их закономерности на макроуровне имеют различный характер (см. табл. 1 и рисунок). Причем они группируются попарно ($t_k - t_m$ и $t_p - t_a$). А именно ОО объема железа V_m с ОО композиционного осадка V_k , а ОО объема ДФ V_p с ее концентрацией p_V . Очевидно, что такой характер распределения ОО указывает на то, что некоторым РП состава композиции свойственны аналогичные закономерности их формирования на катоде.

Точки измере- ния значений	Относительные отклонения в совокупно- стях РП				
РП на катоде	t_k	t_m	t_p	t_a	
1	0,394	0,273	0,806	0,770	
2	-0,134	-0,120	-0,157	-0,072	
3	0,914	0,991	0,282	0,00024	
4	0,351	0,422	-0,076	-0,169	
5	1,231	1,219	0,897	0,494	
6	0,792	0,855	0,259	0,021	
7	-1,249	-1,218	-0,991	-0,659	
8	-0,638	-0,971	1,049	1,626	
9	-1,661	-1,451	-2,069	-2,013	

Таблица 1. ОО в совокупностях РП состава железной композиции

Для оценки связи между РП показателями A_{B} , $|A|_{B}$ и E_{B} нами составлены двоичные и множественные комплексы сравнения:

1) концентрация ДФ – объем композиционного осадка $K(p_V, V_k)$;

2) концентрация ДФ – объем металла в осадке $K(p_V, V_m)$;

3) концентрация ДФ – объем ДФ в осадке $K(p_V, V_p)$;

4) концентрация ДФ – объемы композиции, металла и ДФ $K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$.

В результате оценки связи показателем A_B для двоичных комплексов концентрации ДФ p_V с другими РП состава композиции установлено, что численная доля совокупности (поверхности катода) со значением ОО p_V больших, чем соответствующие значения с одним знаком параметров V_k , V_m и V_p , в разной степени уступает доле совокупности p_V ОО с меньшим значением и с противоположным знаком. Показатель A_B для множественного комплекса p_V больше, чем наименьшее значение входящего в него двоичного комплекса $K(p_V, V_k)$, в 1,3 раза и составляет ~0,5 величины наибольшего комплекса $K(p_V, V_p)$ (см. табл. 2). Оценкой связи показателем $|A|_{B}$ для двоичных комплексов установлено, что численная доля совокупности (поверхности катода) p_{V} с абсолютным значением ОО больше, чем соответствующие значения параметров V_{k} , V_{m} и V_{p} , в разной степени уступает доле совокупности p_{V} ОО с меньшим значением. Показатель $|A|_{B}$ для множественного комплекса больше наименьшего значения входящего в него двоичного комплекса $K(p_{V}, V_{p})$ в 1,4 раза и составляет ~0,8 величины наибольшего значения комплекса $K(p_{V}, V_{p})$.

Оценкой связи показателем E_B для двоичных комплексов установлено, что численная доля совокупности (поверхности катода) p_V ОО с совпадающими знаками и с соответствующими значениями параметров V_k , V_m и V_p значительно больше доли p_V ОО с противоположными знаками. Показатель E_B для множественного комплекса больше наименьшего значения двоичного комплекса $K(p_V, V_m)$ в 1,5 раза и составляет ~0,7 наибольшего значения комплекса $K(p_V, V_m)$ (см. табл. 2).

Таблица 2. Оценка связи показателями $A_{_B}$, $|A|_{_B}$ и $E_{_B}$ для РП объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V

	Комплексы сравнения				
Показатели	(наклонная черта разделяет их значение относительно мно- жественного комплекса)				
СБАЗИ	$K(p_V,V_k)$	$K(p_V,V_m)$	$K(p_v,V_p)$	$K\left[p_{V}(V_{k},V_{m},V_{p})\right]$	
A_B	-0,76 / 1,3	-0,545 /0,9	-0,303 /0,5	-0,58	
$ A _{B}$	-0,194 /0,9	-0,166 /0,8	-0,303 /1,4	-0,213	
E_B	0,655 /1,1	0,483 /1,5	1,000 /0,7	0,731	

Очевидно, что для множественного комплекса $K \Big[p_V(V_k, V_m, V_p) \Big]$ значения показателей A_B , $|A|_B$ и E_B нарушают принцип «не превышения наименьших значений» входящих в него двоичных комплексов.

В связи с вышесказанным и анализом кривых распределений ОО состава композиций (см. рис. 1) можно принять для множественного комплекса $K\left[p_V(V_k, V_m, V_p)\right]$ значения показателей

 A_{B} , $|A|_{B}$ и E_{B} равными минимальным значениям входящих в них двоичных комплексов.

Отметим, что для проверки объективности численных значений таких показателей, как A_B и $|A|_B$, можно использовать также прием обратных сравнений, то есть оценки разницы долей совокупностей (макроповерхности катода) РП одного РП (X_1) со значениями ОО меньшими, чем соответствующие значения других РП ($X_{2...,k}$).

Вышепоставленную задачу можно решить, если в выражениях (4)–(7) основные признаки методов сравнения значений выразить обратными отношениями знаменателя и числителя, то есть соответственно

$$c_{i} = \left(\frac{t_{i}(X_{2})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right) + \left(\frac{t_{i}(X_{3})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right) + \dots + \left(\frac{t_{i}(X_{k})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right),$$
(11)

$$c_{i}' = \left(\left| \frac{t_{i}(X_{2})}{t_{i}(X_{1})} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{3})}{t_{i}(X_{1})} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{k})}{t_{i}(X_{1})} \right| - 1 \right),$$
(12)

$$\left|c\right|_{i} = \left|\frac{t_{1}(X_{2})}{t_{1}(X_{1})} - 1\right| + \left|\frac{t_{i}(X_{3})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right| + \dots + \left|\frac{t_{i}(X_{k})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right|,$$
(13)

$$\left|c'\right|_{i} = \left\|\frac{t_{i}(X_{2})}{t_{i}(X_{1})}\right| - 1 + \left\|\frac{t_{i}(X_{3})}{t_{i}(X_{1})}\right| - 1 + \dots + \left\|\frac{t_{i}(X_{k})}{t_{i}(X_{1})}\right| - 1\right|.$$
(14)

В таком случае получаем новые показатели оценки связи между РП электрохимической системы, выраженные уравнениями

$$a_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} c_{i} / \sum_{i=1}^{n} |c|_{i}; \qquad (15)$$

$$|a|_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} c_{i}' / \sum_{i=1}^{n} |c'|_{i}.$$
(16)

Из анализа выражений (11)–(16) следует, что показатели a_B и $|a|_B$ принимают значения в пределах ±1. Их значение указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) значение ОО одного РП (X_1) меньше соответствующих значений и с таким же знаком (абсолютных величин для $|a|_B$) у других РП ($X_{2,...k}$) и значений больших (и с противоположным знаком для a_B). Знак показателей a_B и $|a|_B$ указывает на долю преобладающего признака в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – меньших значений ОО, отрицательный – больших значений.

Оценкой связи между показателями a_B и $|a|_B$ для РП состава композиции установлено, что доля распределения на катоде (в совокупности) ОО концентрации ДФ с уступающими значениями соответствующим величинам объемов композиции V_k , металла V_m и ДФ p_V полностью уступает доле с превзойденными значениями. Кроме этого, значения показателей a_B и $|a|_B$ множественных комплексов сравнения находятся в пределах минимальных значений входящих в них двоичных комплексов (см. табл. 3).

Таблица 3. Оценка связи показателями a_B и $|a|_B$ для РП объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V

	Комплексы сравнения					
Показатели	казатели (косая черта разделяет их значение относительно множ					
связи		венного комплекса)				
Consti	$K(p_V,V_k)$	$K(p_V,V_m)$	$K(p_V, V_p)$	$K[p_V(V_k,V_m,V_p)]$		
$a_{\scriptscriptstyle B}$	0,997 /1,0	0,997 /1,0	0,998 /1,0	0,997 /1,0		
$ a _{B}$	0,999 /1,0	0,999 /1,0	0,998 /1,0	0,999 /1,0		

Очевидно, что значения показателей a_B и $|a|_B$ слабо отражают закономерности взаимных распределений ОО (представленных в табл. 1 и на рисунке) и связь со значениями показателей A_B и $|A|_B$ (см. табл. 2). По-видимому, на значения показателей a_B и $|a|_B$ существенное влияние оказывают некоторые частные отношения между ОО РП, которые больше основной массы отношений ОО на несколько порядков. Например, величина ОО концентрации ДФ в точке 3 на несколько порядков меньше, чем ОО других РП (см. табл. 1). В связи с этим сравнительные отношения ОО $t_i(X_1)/t_i(X_{2...k})$ в данной точке дают числа, которые в итоге существенно превалируют над всеми остальными сравнительными отношениями рассматриваемых комплексов.

Отметим, что частично преодолеть вышеописанные разногласия можно путем приведения значений ОО совокупностей РП к одному порядку.

Например, в табл. 4 представлены значения показателей A_B , $|A|_B$, a_B и $|a|_B$ для ОО одного порядка. Анализ их значений показывает, что они качественно коррелируют с численными и графическими распределениями на катоде ОО РП состава композиции (см. табл.1 и рисунок).

Отметим, что взаимоотносительная оценка связи между РП (по разнице долей сравниваемых признаков ОО) создает определенные трудности в восприятии численных сравнений их результатов, например положительных значений показателей a_B , $|a|_B$ и отрицательных у A_B , $|A|_B$.



Распределения на катоде в n точках относительных отклонений количества: электрохимической композиции t_k , железа t_m , дисперсной фазы t_p и ее концентрации t_a

Таблица 4. Оценка связи для РП объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V показателями A_B , $|A|_B$, a_B и $|a|_B$, рассчитанными для приведенных ОО

	Комплексы сравнения			
Показатели	(косая черта разделяет их значение относительно множест- венного комплекса)			
CDASH	$K(p_V,V_k)$	$K(p_V,V_m)$	$K(p_v, V_p)$	$K\left[p_{V}(V_{k},V_{m},V_{p})\right]$
A_B	-0,754 / 1,3	-0,536 /1,0	-0,199 /0,4	-0,561
$ A _{B}$	-0,169 /1,0	-0,142 /0,9	-0,199 / 1,2	-0,166
E_B	0,646 / 1,1	0,469 / 1,5	1,0 /0,7	0,726
$a_{\scriptscriptstyle B}$	0,562 /1,0	0,527 / 1,1	0,737 /0,8	0,568
$ a _{B}$	0,877 /1,0	0,881 /1,0	0,737 /1,2	0,859

В связи с этим вышеописанные трудности можно преодолеть, если оценку связи произвести относительно доли сравниваемого признака ОО. Такую задачу можно решить, если в выражениях (6), (7), (9), (11) и (12) просуммировать единичные сравнения, имеющие члены одного знака, и отразить их относительно общего объема совокупностей измерения, то есть

$${}^{+}C_{i} = \left(\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{2})} - 1\right) + \left(\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{3})} - 1\right) + \dots + \left(\frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{k})} - 1\right),$$
(17)

$$+ |C|'_{i} = + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{2})} \right| - 1 \right) + + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{3})} \right| - 1 \right) + \dots + + \left(\left| \frac{t_{i}(X_{1})}{t_{i}(X_{k})} \right| - 1 \right);$$
(18)

$${}^{+}c_{i} = \left(\frac{t_{i}(X_{2})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right) + \left(\frac{t_{i}(X_{3})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right) + \dots + \left(\frac{t_{i}(X_{k})}{t_{i}(X_{1})} - 1\right),$$
(19)

$${}^{+}\left|c\right|'_{i} = \left(\left|\frac{t_{i}(X_{2})}{t_{i}(X_{1})}\right| - 1\right) + \left(\left|\frac{t_{i}(X_{3})}{t_{i}(X_{1})}\right| - 1\right) + \dots + \left(\left|\frac{t_{i}(X_{k})}{t_{i}(X_{1})}\right| - 1\right),$$
(20)

$${}^{+}e_{i} = {}^{+}[t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{2})] + {}^{+}[t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{3})] + ... + {}^{+}[t_{i}(X_{1}) \cdot t_{i}(X_{k})].$$
(21)

В таком случае, подставляя (17) в (2), (18) в (3), (19) в (8), (20) в (15) и (21) в (16), получаем новые показатели связи, которые могут принимать значения от 0 до 1 (или 0–100%) и определяться выражениями

$${}^{+}A_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} {}^{+}C_{i} / \sum_{i=1}^{n} |C|_{i} \times 100\%; \qquad (22)$$

$${}^{+}|A|_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} {}^{+}|C'|_{i} / \sum_{i=1}^{n} |C|'_{i} \times 100\%, \qquad (23)$$

$${}^{+}a_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} {}^{+}c_{i} / \sum_{i=1}^{n} |c|_{i} \times 100\% ; \qquad (24)$$

$${}^{+}|a|_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} {}^{+}|c'|_{i} / \sum_{i=1}^{n} |c|'_{i} \times 100\%, \qquad (25)$$

$${}^{+}E_{B}[X_{1}(X_{2}..X_{k})] = \sum_{i=1}^{n} {}^{+}e_{i} / \sum_{i=1}^{n} |e|_{i} \times 100\%.$$
⁽²⁶⁾

Анализ значений $+A_B$, $+|A|_B$, $+a_B$, $+|a|_B$ и $+E_B$ показывает, что для двоичных комплексов их значения соответствуют графическому распределению ОО состава композиции, а для множественных комплексов в большей мере близки к минимальным значениям двоичных комплексов (см. табл. 5 и рисунок).

Таблица 5. Оценка связи показателями + A_{B} , + $|A|_{B}$, + a_{B} и + $|a|_{B}$ для РП количества композиционного осадка V_{k} , металла V_{m} , ДФ V_{p} и концентрации ДФ p_{V}

	Комплексы сравнения				
Показатели	(наклонная черта разделяет их значение относительно мно- жественного комплекса)				
CDASH	$K(p_V,V_k)$	$K(p_V,V_m)$	$K(p_V,V_p)$	$K\left[p_{V}(V_{k},V_{m},V_{p})\right]$	
$+A_B$	12,3 / 0,0	23,2 / 0,0	40,0 / 0,0	0,00	
$+\left A\right _{B}$	23,7 /067	10,0 / 1,6	12,4 / 1,3	15,7	
$+a_B$	78,1 /1,0	76,4 /1,0	85,8 / 1,1	78,3	
$+\left a\right _{B}$	88,6 /1,0	87,3 /1,0	85,8 /1,0	87,6	
$+E_B$	82,7 /0,9	74,1 / 1,1	77,6 /1,0	78,1	

Например, на основе анализа значений показателя $+A_B$ можно утверждать, что для совпадающих знаков ОО РП композиции неоднородность распределения концентрации ДФ больше неоднородности других его компонентов на поверхности от 12,3 до 40% катода. Однако по абсолютным значениям ОО концентрации ДФ ($+|A|_B$) данный участок уменьшается и составляет от 10 до 23,7% катода (см. рисунок и табл. 5).

Анализ значений $+ a_B$ показывает, что для совпадающих знаков ОО РП композиции однородность распределения концентрации ДФ больше однородности других компонентов композиции на поверхности от 76,4 до 85,8% катода. Однако по абсолютным значениям ОО концентрации ДФ ($+ |a|_B$) данный участок увеличивается и составляет от 85,8 до 88,6% катода (см. рисунок и табл. 5).

Анализ значений + E_B показывает, что закономерности распределения концентрации ДФ относительно ее средней величины совпадают с соответствующими закономерностями распределения для других РП состава композиции на участке катода от 74,1 до 82,7 % (см. рисунок и табл. 5).

Таким образом, на основе показателей связи $+A_{B}$, $+|A|_{B}$, $+a_{B}$, $+|a|_{B}$ и $+E_{B}$ можно все-

сторонне исследовать закономерности процесса формирования многокомпонентных электрохимических осадков на макроскопическом уровне катода и использовать их значения для контроля и прогнозирования функционального состава осадков.

Выводы

В результате анализа существующих показателей связи макроскопического распределения многокомпонентных электрохимических осадков предложены новые показатели, основанные на принципе сравнения относительных отклонений от средних значений совокупностей измерения рассредоточенных параметров объектов.

Разработанные показатели отражают связь между рассредоточенными параметрами относительно доли в совокупности (на макроуровне катода) сравниваемого признака относительных отклонений и допускают проверку объективности их оценки другими показателями. Кроме этого, они позволяют всесторонне исследовать процесс формирования многокомпонентных электрохимических осадков на макроуровне катода и использовать их значения для контроля и прогнозирования функционального состава осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.

2. Борцой Т.В. Износостойкость и оптимальный состав гальванических композиций // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 19–23.

3. *Борцой Т. В.* Оценка рассредоточенных параметров при формировании электрохимического осадка // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 14-20.

4. Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М., 1960.

5. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.

6. *Борцой Т. В.* Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С.24–36.

7. Борцой Т. В. Возможности развития статистических методов оценки рассредоточенных параметров электрохимических осадков на макроуровне // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 67–74.

8. Borțoi T. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale. B.I. MD. nr.1674. BOPI nr. 5/2001.

Поступила 14.04.09

Summary

In work the analysis of existing indicators of connection of macroscopical distribution of multicomponent electrochemical deposits is presented and the new indicators based on a principle of comparison of relative deviations from average values of sets of measurement of dispersed parametres of electrochemical objects. The developed indicators reflect connection between the dispersed parametres concerning a share in aggregate (in cathode macrolevel) a compared sign of relative deviations and suppose check of objectivity of their estimation by other indicators. Besides, they allow to investigate comprehensively process of formation of multicomponent electrochemical deposits at macrolevel of the cathode and to use their values for the control and forecasting of functional structure of deposits.

О ПОЛУЧЕНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТИ. Часть III. ОПТИМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ В ГАЗАХ. СРАВНЕНИЕ СО ВЗРЫВОМ В ЖИДКОСТИ

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

Установлено [1, 2], что расчетные значения среднего размера частиц, получающихся при электрическом взрыве проводников (ЭВП) в жидкости, минимальны для оптимальных режимов взрыва, при этом они зависят не от внешних регулируемых параметров разрядного контура и проводников, а только от свойств металла. Этот факт является следствием того, что два важных энергетических параметра взрыва – удельная запасенная энергия W_0/m и отношение энергии сублимации металла проводника к запасенной энергии W_s/W_0 для оптимальных режимов ЭВП – также не зависят ни от длины или диаметра проводника, ни от начального напряжения U_0 , емкости конденсаторной батареи *C* или индуктивности контура *L* [1]. Размеры частиц, получаемых в процессе ЭВП, рассчитывались, как и в первой части работы [2], по аппроксимационной формуле для взрыва проводников в газах [3]. В этой работе показано, что среднечисловой диаметр частиц, получаемых при ЭВП в газах, зависит от отношения плотности энергии, введенной в проводник, к энергии сублимации металла.

С учетом результатов, полученных ранее, цель настоящего исследования – поиск оптимальных параметров взрыва проводников в воздухе, установление характера различий и схожести с оптимальными параметрами взрыва проводников в воде, а также возможных причин этих различий. Это позволит определить, как влияет окружающая среда на размеры частиц при ЭВП.

Технические аспекты методики эксперимента применялись те же, что и во второй части статьи. Порядок работ был следующий. По известным соотношениям [4] для определенного набора электротехнических параметров находились оптимальные размеры для взрыва никелевого или нихромового проводника в воде. Затем проводник при тех же параметрах взрывался в воздухе. И, наконец, при тех же электротехнических параметрах находились геометрические размеры проводника, для которого режим электрического взрыва (ЭВ) в воздухе также являлся максимально близким к согласованному. Поиск согласованного режима для каждого из проводников велся за счет варьирования его длиной при неизменном диаметре в *RLC*–контуре с параметрами: начальное напряжение на конденсаторной батарее $U_0 = 9$ кВ, емкость конденсаторной батареи C = 6 мкФ, индуктивность разрядного контура L = 3,32 мкГн.

Результаты экспериментальных исследований. Представленные в работе табл. 1–4 содержат результаты взрыва проводников при полностью одинаковых наборах параметров в воде и воздухе (причем для взрыва проводника в воде режим является согласованным), а также результаты взрыва проводников в воздухе в оптимальном режиме. Поэтому в первом столбце таблицы металл взрываемого проводника указывается с индексами, отвечающими этим ситуациям. Причем индекс "2" соответствует размерам проводника, взорванного в воде в оптимальном для указанного выше набора значений электротехнических параметров режима, поэтому она сохранена. Индексом "3" обозначаются результаты взрыва проводника при тех же параметрах в воздухе и индексом "4" – взрыв проводника в воздухе при параметрах, наиболее близких (по виду осциллограмм тока и напряжения) к оптимальным.

В табл. 1 представлены расчетные и экспериментальные характеристики взрываемых проводников: диаметр d, длина l, критерии подобия Π_1 , Π_2 и Π_3 и отношение запасенной энергии W_0 к массе взрываемого проводника m. Критерии подобия, как и значения оптимальной длины и диаметра, вычислялись по формулам [4] для взрыва проводников в воде. Для этого набора параметров оптимальный диаметр никелевого проводника d_{onm} по [4] равен 0,28 мм, для нихрома – 0,55 мм. Оптимальная

[©] Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Хайнацкий С.А., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 39–43.
длина согласно [4] не зависит от материала проводника, поэтому для взрыва проводников в воде при выбранных параметрах контура она одинакова – 38 мм. Оптимальное отношение запасенной энергии к массе проводника W_0/m_{onm} , рассчитанное по [5], для никеля составляет 11,98 кДж/г, для нихрома – 3,325 кДж/г. Поэтому для экспериментов с никелем изначально были взяты проводники с d = 0,3 мм и l = 38 мм. Вид осциллограмм тока и напряжения, а также значение отношения запасенной энергии к массе проводника подтверждают, что такой режим взрыва никелевого проводника в воде близок к оптимальному. Для нихромового проводника ближе к оптимальному оказался режим, при котором длина проводника составляла 28 мм. Это связано, по-видимому, с большой разницей в значениях оптимального и реального (d = 0,3 мм) диаметра проводника. *Таблица 1*

Металл	<i>d</i> , мм	<i>l</i> , мм	Π_1	Π_2	Π_3	<i>₩₀/m,</i> кДж/г
Ni ₂	0,3	38	0,149	0,151	0,04	10,34
Ni ₃	0,3	38	0,149	0,151	0,04	10,34
Ni ₄	0,3	50	0,165	0,151	0,07	7,86
NiCr ₂	0,3	28	0,7	2,34	0,02	15,3
NiCr ₃	0,3	28	0,7	2,34	0,02	15,3
NiCr ₄	0,3	55	1,27	2,34	0,08	7,81

В соответствии с [4] критерии П₁ и П₃ равны для проводников одинаковой длины, а П₂ – для всех проводников из одного материала, поскольку диаметр проволочек в этих опытах не менялся. Таким образом, электрические характеристики (ток и напряжение) для взрыва одинаковых проводников в воде и воздухе должны совпадать, а для взрыва проводника большей длины (Ni₄ и NiCr₄) сильно отличаться. На самом деле сравнение полученных осциллограмм тока и напряжения свидетельствует о существенных различиях в осциллограммах при взрыве одинаковых проводников в воде и воздухе, и минимальных – при ЭВ проводников в воде, и значительно более длинных – в воздухе. При взрыве в воздухе никелевого проводника с параметрами, полностью соответствующими параметрам согласованного режима взрыва в воде, меняется характер спада тока в момент взрыва, а также появляется участок, соответствующий дуговой стадии разряда, – разряд становится затухающим периодическим. И наоборот, при взрыве в воздухе более длинного проводника режим разряда становится апериодическим, достаточно близким по своим характеристикам к согласованному режиму. Как уже упоминалось в первой части статьи [2], в соотношениях, по которым определяют оптимальные длину и диаметр проводника, а также в критериях подобия ЭВ отсутствуют параметры окружающей среды. Представленный в табл. 1 экспериментальный материал свидетельствует о том, что зависимость характеристик ЭВ от агрегатного состояния окружающей проводник среды все же есть, поэтому для взрыва проводников в воздухе эти соотношения использовать не вполне корректно. Это подтверждается видом осциллограмм тока и напряжения.

Существенное увеличение значения критерия Π_3 при взрыве никелевого проводника в воздухе в режиме, близком к оптимальному (по виду осциллограмм), и отличие экспериментального значения отношения W_0/m от установленного в предыдущей части работы для оптимального режима позволяет сделать вывод, что для выхода на оптимальные параметры следует уменьшить диаметр проводника. Таким образом, для определения оптимальных параметров проводника, взрываемого в воздухе, по параметрам взрыва в воде следует длину проводника увеличить примерно в 1,35 раза, а его диаметр уменьшить примерно в 1,12–1,13 раза.

Для нихромового проводника в целом проявились те же тенденции, хотя результаты не столь очевидны, как для никеля. Это связано с тем, что для опытов использовался проводник, диаметр которого для данного набора параметров существенно отличался от оптимального. Найденный режим, близкий к оптимальному, был реализован при длине проводника вдвое большей, чем для аналогичного режима в воде. При этом отношение W_0/m оказалось почти вдвое меньше. Характер осциллограмм для нихромовых проводников отличается от аналогичных режимов для никелевых проводников. Вместо резких изломов на стадии плавления проводника, характерных для никеля, на осциллограммах напряжения при взрыве нихромового проводника – гладкие изгибы, но участок снижения падения напряжения также присутствует. Зато на осциллограммах тока изгиб на стадии взрыва более резкий. Опыты с нихромовыми проводниками подтверждают, что для получения оптимального режима взрыва проводника в воздухе, подобного взрыву в воде, следует увеличивать длину проводника и уменьшать его диаметр.

0.	лица 2										
	Ме- талл	t _{вз} , мкс	I _m , кА	U _m , кВ	<i>N</i> _{m1} , МВт	N _{m2} , МВт	$R_{\rm m}/R_0$	$\overline{U}_{_{m}}$	$\overline{U}_{\scriptscriptstyle m}^{\scriptscriptstyle e}$	\bar{I}_m	${ar I}^e_m$
	Ni2	9,59	8,99	9,45	40,7	40	93,4	3,2	1,05	0,8	0,74
	Ni3	9,39	9,31	12,74	40	59	93,4	3,2	1,42	0,8	0,77
	Ni4	9,39	8,39	11,64	36	22	41,3	3,85	1,29	0,8	0,69
	NiCr2	8,05	7,32	10	27,6	55	4,3	5,04	1,11	0,4	0,605
	NiCr3	8,55	7,35	14,6	30	69	5,6	5,04	1,62	0,4	0,607
	NiCr4	9,6	6	16,9	32	43	12,2	7,99	1,88	0,4	0,496

Временные и амплитудные характеристики процесса взрыва представлены в табл. 2. *Таблица* 2

Время достижения пика напряжения $t_{\rm B3}$ при взрыве проводников из обоих металлов при переходе из воды в воздух изменялось несущественно, фактически меньше погрешности эксперимента (развертка осциллографа в этих опытах была 5 мкс/дел.). Изменения максимальной амплитуды токового импульса $I_{\rm m}$ при сравнении взрыва одинаковых проводников в воде и воздухе аналогичны изменениям при переходе к более короткому (при прочих равных условиях) проводнику, а для оптимального режима в воздухе за уменьшение амплитуды как раз отвечает реальное увеличение при этом длины проводника. То же касается и пикового значения напряжения $U_{\rm m}$. Это еще раз подтверждает сделанный выше вывод.

Мощность, вводимая в проводник для никелевого и нихромового проводников, в связи с наличием изломов на осциллограммах напряжения имеет два максимума. Первый максимум $N_{\rm m1}$ достигается в момент излома напряжения, примерно соответствующего началу плавления. Для взрыва проводника в воде в оптимальном режиме он сопоставим по величине со вторым («взрывным») пиком – $N_{\rm m2}$, то есть сопротивление взрывающегося проводника согласуется с характеристическим сопротивлением разрядного контура, обеспечивая максимум мощности, дважды на протяжении активной стадии разряда. При взрыве такого же проводника в воздухе он на треть меньше, а для взрыва проводника в воздухе в оптимальном режиме он превосходит «взрывной» пик почти на 40% – то есть согласование происходит именно в этот момент (время, когда сопротивления равны, очень мало – порядка 10^{-8} с, а диссипация энергии в проводнике должна быть максимальной именно в этот короткий промежуток времени). Этим ЭВП в никеле кардинально отличается от взрыва других проводников – скажем, медных, алюминиевых и т.п.

При взрыве нихромовых проводников, содержащих около 80% никеля, соотношения пиков на кривой мощности не сопоставимы с описанными выше. Пик мощности, отвечающий по времени стадии плавления, значительно меньше (в среднем в два раза), чем «взрывной». Для других никельсодержащих материалов, использовавшихся нами в опытах (стали ВЖ100 и ЭИ868), все процессы протекают примерно так же, как в «обычных» проводниках, несмотря на достаточно высокое – порядка 50–60% – содержание никеля.

По величине максимальной мощности, вводимой в проводник, можно оценить влияние окружающей среды на параметры взрыва проводника. По материалам табл. 2 видно, как она возрастает при взрыве проводника в воздухе. Для Ni этот рост составляет почти 50%, а для NiCr – около 25%. Динамическое сопротивление воды расширению проводника в предвзрывной стадии препятствует росту сопротивления проводника за счет увеличения его сечения, что соответственно понижает пик индуктивного перенапряжения и реактивную компоненту максимальной мощности, вводимой в проводник. Если же сравнить значения мощности, приведенные в табл. 2, с максимальной мощностью, которая *RLC*-цепи, может быть введена в омическую нагрузку в равную $N_{\text{max}} = \frac{1}{2} U_0^2 C^{1/2} L^{-1/2} \cong 54,5 \text{ MBT}$, то значения N_{m2} для Ni и NiCr выглядят явно нескомпенсированными.

Четыре последних столбца табл. 2 содержат безразмерные экспериментальные значения пика

перенапряжения $\overline{U}_{m}^{e} = U_{m}/U_{0}$ и максимального тока первой полуволны $\overline{I}_{m}^{e} = \frac{I_{m}}{U_{0}}\sqrt{\frac{L}{C}}$, а также их

приближенные значения, полученные методами теории подобия в [4] ($\overline{U}_m \approx 15\Pi_2^{1/4} \cdot \Pi_3^{1/3}$ и $\overline{I}_m \approx 0,5\Pi_2^{-1/4}$), позволяющие уточнить необходимую корректировку оптимальных диаметра и длины проводника, а также критериев Π_2 и Π_3 при взрыве проводников в воздухе. Так, сравнение \overline{I}_m и \overline{I}_m^e для никеля подтверждает необходимость снижения оптимального диаметра проводника примерно в

1,12 раза, а критерия Π_2 – в 1,6 раза. Сравнение безразмерных значений максимального тока и напряжения позволяет сделать вывод о необходимости увеличения оптимальной длины в 1,35 раза и уменьшения Π_3 примерно в 3 раза.

Для нихромового проводника не все так однозначно, как для никелевого. Частично приведенные данные подтверждают те же выводы, частично – нет. Не исключено, что не все табличные материалы, использовавшиеся нами для расчета характеристик проводника, соответствуют свойствам материала проволочек, использовавшихся в опытах.

В табл. З приведены экспериментальные и расчетные значения энергии, выделившейся в проводниках на различных стадиях взрыва: W_1 – нагрев проводника до температуры плавления; W_2 – плавление (скрытая теплота плавления); W_3 – нагрев до кипения; W_4 – кипение; W_s – энергия, необходимая для полного испарения проводника (энергия сублимации). W_s рассчитывалась для двух возможных сценариев процесса – равновесного испарения (обозначено буквой b) и спинодального распада (обозначено буквой s).

|--|

Me-	W_1 ,	Дж	W_2 ,	Дж	<i>W</i> ₃ ,	Дж	W_4 ,	Дж		$W_{ m s}$	
талл	Экон	Teen	Экон	Teon	Экон	Teon	Экон	Teon	Экон	Те	op.
	JKCII.	reop.	JKCII.	reop.	JKCII.	reop.	JKCII.	reop.	JKCII.	b	S
Ni2	5,25	14,99	23,11	7,13	46,2	13,9	141,4	152,4	216	188,4	266,1
Ni3	13,1	14,99	8,5	7,13	15,4	13,9	172,9	152,4	209,8	188,4	266,1
Ni4	19,2	19,7	11,1	9,4	19,1	18,3	128,1	200,5	177,4	247,9	350,1
NiCr2	19,7	10,9	14,5	5,1	34,6	11,2	98,6	118,8	167,4	145,9	203,6
NiCr3	9,8	10,9	10,9	5,1	16,6	11,2	148	118,8	185,3	145,9	203,6
NiCr4	18,3	21,4	13,8	9,95	28,2	21,9	157,7	233,3	218	286,5	400

Взрыв никелевого проводника в воздухе с параметрами, полностью соответствующими согласованному режиму взрыва в воде, приводит к уменьшению доли энергии, выделившейся в проводнике к моменту пика напряжения. При этом идет перераспределение запасенной энергии на небольшой по амплитудам и длительности (до одного периода) участок, который обычно связывают с дуговой стадией разряда. Увеличение длины проводника до 50 мм приводит, как уже указывалось выше, к исчезновению этого участка, то есть вся (или большая ее часть) запасенная энергия выделяется в первом полупериоде разряда. Доля энергии, выделившейся в проводнике к моменту пика напряжения. при этом снижается до значений, меньших, чем необходимо для испарения всего материала проводника даже при равновесном кипении. Аналогичные результаты для взрыва проволочек из тугоплавких металлов описаны в [6]. При этом к моменту взрыва никелевых проводников в жидкости (в оптимальном режиме) в них выделяется энергии больше, чем необходимо для равновесного кипения. По данным табл. З видно, что в этом случае точка, соответствующая на диаграмме состояний началу взрыва металла, находится между кривой равновесия жидкость-пар (бинодалью) и кривой лабильности системы (спинодалью). В этом состоит еще одно существенное различие в условиях реализации ЭВП в жидкости и газах. В рамках данной работы не обсуждается механизм разрушения проводника при электровзрыве, но, как попутный, напрашивается вывод о том, что в отсутствие (или при очень малом) динамического сопротивления окружающей среды решающую роль в этом случае могут играть собственные динамические свойства металла, «разогнанного» за счет теплового расширения при очень быстром (до 10⁹ К/с) джоулевом нагреве. Тогда реально может реализоваться «зольный» механизм, предложенный в [6]. Размер получаемых частиц тогда должен быть существенно большим, чем при взрыве в жидкости, – порядка сотен нанометров. Уменьшается также общая доля энергии, выделившейся в проводнике на активной стадии разряда.

При взрыве нихромового проводника распределение введенной энергии (энтальпии проводника) по фазам взрыва примерно такое же. Это подтверждается материалами табл. 4, где приведены некоторые энергетические соотношения – отношение энергии, введенной в проводник к моменту взрыва (экспериментальное и расчетное), к запасенной энергии $W_{\rm B3}/W_0$ и энергии сублимации $W_{\rm B3}/W_s$, максимально возможное отношение энергии сублимации к запасенной энергии в оптимальном режиме для каждого из проводников, рассчитанное по [5]. Из последнего отношения видно, что для никелевого проводника возможна реализация такого режима взрыва, при котором к моменту пика напряжения в проводник будет введена энергия, равная или большая, чем энергия сублимации, а для нихромового – нет. Правда, значение этого отношения, на наш взгляд, кажется все же завышенным в связи с возможной неточностью табличных данных для него. В последнем столбце приведено расчетное значение среднего размера получаемых при взрыве частиц. Расчет проводился, как и в [1], по соотношениям, полученным в работе [3]. Все расчеты в табл. 4 приведены для одного сценария теплового разрушения проводника, поскольку, как показано выше, сценарий спинодального распада при взрыве никелевого, и особенно нихромового проводников маловероятен. Как видно, для «оптимальных» режимов взрыва проводников в воздухе значения размеров частиц резко увеличились. Это не может быть связано со сменой механизма разрушения проводника, поскольку такой механизм не заложен в соотношения для определения размера частиц [3]. Скорее всего, это очередное подтверждение того, что для получения «истинного» оптимального режима взрыва проводников в воздухе необходимо более точно изменить размеры взрываемого проводника. Особенно это касается уменьшения его диаметра.

Таблица 4

Me-		$W_{\scriptscriptstyle { m B3}}\!/W_0$		W	/14/		
талл	Экон	Те	op.	VV _{B3}	/ // // s	$(W_s/W_0)_{onm}$	<i>ā</i> , 10 ⁻⁶ м
	JRCII.	b	S	b	S		
Ni ₂	0,89	0,78	1,1	1,15	0,81	0,809	0,2
Ni ₃	0,86	0,78	1,1	1,11	0,79	- ‴ -	0,22
Ni ₄	0,73	1,02	1,44	0,72	0,51	_ ″ _	0,82
NiCr ₂	0,69	0,6	0,84	1,15	0,82	2,77	0,2
NiCr ₃	0,76	0,6	0,84	1,27	0,91	_ ″ _	0,15
NiCr ₄	0,9	1,2	1,6	0,76	0,54	_ ′′′ _	0,68

Выводы. В работе установлено, что агрегатное состояние окружающей среды влияет на характер взрыва проводников вследствие различия в плотностях. Так, показано, что взрыв в воздухе проводников, размеры которых в точности совпадают с оптимальными (для конкретного набора электротехнических параметров) размерами для воды, рассчитанными по соотношениям [4], приводит к смене режима разряда от апериодического (согласованного) к затухающему периодическому.

Для реализации оптимального режима взрыва проводников в воздухе необходимо корректировать значения их размеров – длину следует увеличить примерно в 1,35 раза по сравнению с расчетной для воды, а диаметр уменьшить примерно в 1,12–1,13 раза. Корректировки требуют также и критерии подобия, характеризующие взрывную и дуговую стадии взрыва. Критерий Π_2 необходимо уменьшить в 1,6 раза, а Π_3 – примерно в 3 раза.

Изменение агрегатного состояния окружающей среды влияет на скорость и количество введенной в проводник энергии, а также, возможно, на смену механизма его разрушения.

Прямого влияния изменения плотности окружающей среды на средние размеры частиц металла проводника, получающихся при взрыве, нами не установлено.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хайнацкий С.А.* Условия реализации оптимального режима электрического взрыва проводников в воде // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 35. Вып. 7. С. 15–20.

2. *Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Гордиенко В.И., Хайнацкий С.А.* О получении ультрадисперсных порошков металлов при электрическом взрыве проводников в жидкости. Часть І. Особенности взрыва проводников в жидкости // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 44–50.

3. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–29.

4. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка, 1986. 206 с.

5. *Khainatskii S.A.* Conditions for Realization of an Optimum Regime of the Electric Explosion of Conductors in Liquid // Technical Physics Letters, 2009, Vol. 35, No. 4, pp. 299–301. © Pleiades Publishing, Ltd., 2009.

6. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. Вып. 2. С. 215–250.

Поступила 05.05.09

Summary

The electric explosion of conductors, which contain a nickel, was experimentally explored in the air at the optimum mode. Comparison of results of explosion of conductors in the air and to water. It is shown that explosion in the air of conductors, fully identical blown up in water, results in changing of the mode of digit. The terms of the optimum mode's realization of conductors' explosion in the air necessary, were certain.

И.В. Холодков

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ В ПРИКАТОДНЫХ ОБЛАСТЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В СМЕСИ О₂+Ar

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, <u>kholodkov@isuct.ru</u>

Катодные области разряда с технологической точки зрения имеют важное значение для травления и очистки материалов, нанесения пленок различного назначения. При этом большую роль играют реакции, вызванные бомбардировкой ионов. Одним из возможных путей оптимизации процессов травления и очистки является использование в качестве плазмообразующего газа смесей химически активных газов с аргоном. Для прогнозирования эффективности проведения подобных технологических процессов должны быть сведения о сорте ионов, величине их потока и функции распределения ионов по энергии (ФРИЭ). С этой точки зрения катодные области разряда гораздо менее изучены, чем область положительного столба [1–2], так как проводятся исследования или для чистых газов [3–4], или используются модельные системы с ионными источниками высокой интенсивности [5].

Методика эксперимента. Исследования проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Для измерения распределения ионов по энергии использовался цилиндрический электростатический анализатор секторного типа с фокусировкой на 127°, помещенный непосредственно за катодом [6]. Разряд зажигался в цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 125 мм, изготовленном из электровакуумного молибденового стекла марки С-52. Распределение потенциала вблизи катода измерялось одиночным зондом (общее расстояние между электродами – 250 мм).

Диапазон давлений газовой смеси составлял 1–3 Па, ток разряда изменялся в пределах 10–30 мА. Плазмообразующий газ готовился путем смешения известных объемов аргона и кислорода (чистота газов 99,9%), точность приготовления смесей контролировалась масс-спектрометрически.

Результаты измерений и их обсуждение. Полученные функции распределения ионов имели вид кривых с одним максимумом в области высоких энергий ионов (рис. 2).

[©] Холодков И.В., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 44-47.

В результате проведенных опытов была выявлена зависимость положения максимума ФРИЭ от давления и состава плазмообразующего газа (рис. 3). Наиболее существенное влияние оказывает добавка кислорода в пределах 20 %. Следует отметить, что при давлении 1,8 Па энергия ионов в максимуме практически не зависит от состава смеси.



Рис. 2. Функции распределения по энергиям ионов: $1 - 100\% O_2$, $2 - 10\% O_2$, 3 - 100% Ar (1,5 Па, 20 мА)



Рис. 3. Зависимость энергии максимума от давления плазмообразующего газа (20 мA): 1 - 100% Ar, $2 - 10\% O_2$, $3 - 60\% O_2$, $4 - 80\% O_2$, $5 - 100\% O_2$

Вид наблюдаемых зависимостей можно объяснить, если предположить, что резкий максимум кривой определяется ионами, прошедшими без столкновений область катодного падения потенциала и получившими наибольшую энергию, а плавный спад кривой в сторону малых энергий обусловливается ионами, претерпевшими столкновения внутри области катодного падения потенциала в процессах перезарядки [7]. На рис. 4 представлены результаты расчета ФРИЭ на основании модели резонансной перезарядки Дэвиса [3] и данных о сечениях резонансной перезарядки [8, 9] в предположении, что все ионы заключены между двух границ, за границами ионов нет, а общий поток ионов одинаков. Величина катодного падения потенциала полагалась постоянной и равной 500 В.



Рис. 4. ФРИЭ, вычисленные в рамках упрощенной модели движения положительных ионов в катодном пространстве при давлении, Па: 1-1,5, 2-10, 3-20, 4-50; катодное падение потенциала составляет 500 В

Проведенные расчеты подтверждают, что в нашем случае ионы, образованные в результате перезарядки, формируют незначительное плато вблизи основного максимума, а вид ФРИЭ фактически определяется распределением потенциала вблизи катода.

Для того чтобы сделать выводы об ионном составе, на основе измерений распределения потенциала в катодной области были оценены энергии, которые может приобрести ион, пройдя всю катодную область без столкновений (рис. 5). Из сравнения рис. 3 и 5 можно сделать вывод о том, что в чистом аргоне при давлении 1 Па преобладают двухзарядные ионы, в то время как в чистом кислороде и его смесях с аргоном при давлении более 1,5 Па максимум функции распределения соответствует однозарядным ионам.



Рис. 5. Зависимость энергии, приобретаемой одно- и двухзарядными ионами в катодной области, от содержания кислорода в смеси. Двухзарядные ионы: 1a – 1 Па, 2a – 1,5 Па, 3a – 2 Па, 4a – 3 Па, однозарядные ионы: 1б – 1 Па, 2б – 1,5 Па, 3б – 2 Па, 4б – 3 Па; ток разряда составляет 20 мА

Заключение. В результате проведенных экспериментальных исследований получены данные об энергетическом распределении положительных ионов, прибывающих на катод, в тлеющем разряде в смеси O_2 +Ar. Показано, что модель резонансной перезарядки Девиса с учетом измеренного распределения потенциала в темном катодном пространстве удовлетворительно описывает экспериментальные функции распределения, представляющие собой кривые с одним максимумом при энергии в несколько сотен эВ. Из полученных данных следует, что в области катодного падения в смеси аргонкислород могут присутствовать как однозарядные, так и двухзарядные ионы, причем последние преобладают при содержании кислорода менее 20% и давлении плазмообразующей смеси менее 1,5 Па.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A.* The Simulation of the Processes of Formation and Decay of Neatral Particles in DC Discharge Plasma in an Argon-Oxygen Mixture // High Temperature. 2007. V. 45. № 3. P. 291–297.

2. Morscheidt W., Hassouni K., Bauduin N., Arefi-Khonsari F. and Amouroux J. On the Use of Global Kinetics Models for the Investigation of Energy Deposition and Chemistry in RF Argon–Oxygen Plasmas Working in the Torr Regime // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. № 1. P. 117–140.

3. *Davis W.D., Vanderslice T.A* Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge // Physical Review. 1963. V. 131. № 4. P. 219–228.

4. *Healy D., Brandt W.W.* Ion extraction from the cathode-fall region of Ar, N_2 and O_2 discharges // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. 1986. V. 70. P. 267–275.

5. *Wroncki Z*. Energy distributions of kathode fall ions in the light of Boltzmann equation.// Vacuum. 1990. V. 40. № 4. P. 387–394.

6. Соколов В.Ф., Соколова Ю.А. Измерение энергетического распределения положительных ионов, бомбардирующих катод // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 8. С. 77–80.

7. *Райзер Ю.П.* Современный уровень понимания явлений в катодных частях тлеющего разряда // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 5. С. 984–994.

8. *Федоренко Н.В.* Ионизация при столкновении ионов с атомами // Успехи физических наук. 1959. Т. 118. Вып. 3. С. 481–511.

9. *Thomson J.B.* Electron energy distribution in plasmas. IY. Oxygen and nitrogen // Proc. Roy. Soc. 1961. A 262. P. 503–518.

Поступила 23.04.09

Summary

The results of investigation of ion energy distribution in cathode region of direct current discharge in O_2 +Ar (0–100%) mixture are presented at different plasma parameters (1-3 Pa pressure, 10–30 mA discharge current). It is shown that Ar percentage more than 20% results to ion of Ar²⁺ formation and shifting distribution maximum to higher energies.

Л.З. Богуславский

ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ. Часть І. ОДНООСТРИЙНАЯ ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА

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

Введение. Импульсный коронный разряд (ИКР) в проводящих жидкостях при определенных условиях характеризуется достаточно высокой интенсивностью гидродинамических возмущений, сравнимых, по крайней мере, с возмущениями, генерируемыми подводно-искровым разрядом. Такая гидродинамическая особенность присуща ИКР в сильных водных электролитах, для них разветвленная корона превращается в сплошное плазменное образование (СПО) [1–3]. При этом создается возможность формировать в жидкости поля давлений заданной конфигурации за счет как геометрии электрода-острия, так и большого количества острий, на которых одновременно зажигается разряд [4]. Это предопределило внимание к ИКР разработчиков технологических приложений электровзрыва в жидкости, особенно там, где объект обработки находится в агрессивных сильнопроводящих средах [5, 6].

Для ИКР с СПО предложен ряд математических моделей, состоящих из сложных систем нелинейных интегродифференциальных уравнений в частных производных, которые в достаточно точном приближении описывают процессы в разрядном промежутке – динамику СПО и переходного слоя плазма-жидкость, неоднородную диссипацию энергии в электролите [5, 7]. Расчет таких моделей требует больших мощностей компьютерного вычислительного процесса, и, как правило, существующие сегодня готовые программные продукты не способны в полной мере обеспечить решение поставленной задачи. В связи с этим приходится прибегать к получению аналитических зависимостей, которые хоть и снижают точность описания процесса ввиду принятых упрощающих допущений, однако быстрота расчета по таким зависимостям в достаточной степени удовлетворяет инженеров, проектирующих электроразрядные технологические устройства.

Данная статья посвящена разработке инженерной методики расчета технологических параметров ИКР – максимального давления на границе СПО и его радиуса, максимального давления на фронте волны сжатия на удалении от СПО и электроакустического КПД разряда для выбираемых внешних регулируемых параметров импульсного генератора в составе технологической электроразрядной установки. В первой части работы приведена методика расчета параметров для одноострийной электродной системы.

Постановка задачи. При постановке задачи, как и в [7], вводятся следующие допущения.

1. Плазменное образование имеет вид полусферического слоя, "посаженного" на основание положительного острия-электрода, которое можно рассматривать как твердую стенку. Удваивая энергию источника в соответствии с принципом зеркального отражения [2], можно моделировать динамику процесса, решая сферически симметричную задачу. При этом эквивалентные активные сопротивления отдельных элементов разрядного промежутка - плазменной области R_a и слоя электролита R_l – должны вычисляться для полусферических слоев.

2. Плазменное образование однородно по давлению и температуре, так как характерное время их выравнивания $\tau_{P,T} \sim a/c_a$ ($a \sim 10^{-3}$ м – радиус СПО, $c_a \approx 3000$ м/с - скорость звука в плазме) мало по сравнению с характерным временем изменения радиуса СПО $\tau_a \sim a/\dot{a}$ ($\dot{a} < 1000$ м/с [8]).

3. Потери энергии из СПО за счет радиационного излучения и теплопроводности малы [2], и поэтому эти составляющие не будут учитываться в уравнении энергобаланса.

© Богуславский Л.З., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 48–56.

4. Для плазменного образования справедливо искровое приближение, связывающее давление

 P_a и электропроводность σ_a [9]:

$$P_a = A_s(\gamma - 1)\sigma_a , \qquad (1)$$

при значениях искровой постоянной A_s и эффективном показателе адиабаты γ разрядной плазмы, соответствующих подводному искровому разряду [5].

5. Расширение СПО происходит в безграничной среде, что оправдано для времен $t < 2(r_s - a)/c_0$, меньших времени прихода к границе СПО отраженной от стенки камеры волны сжатия (c_0 – скорость звука в электролите).

6. Процесс зажигания разряда исключается из рассмотрения, поскольку для ИКР с СПО время зажигания короны и количество расходуемой на этой стадии электрической энергии несоизмеримо малы по сравнению с характерным временем и энергией разряда соответственно [3]. Следовательно, отсчет времени будет вестись от момента зажигания короны, и начальные условия для радиуса СПО и напряжения на промежутке запишутся в виде

$$a(0) = r_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}, \ U(0) = U_{_{0}}, \tag{2}$$

где r_{3n} – радиус закругления острия электрода, U_0 – напряжение заряда конденсаторной батареи.

После зажигания СПО внутри него резко возрастает давление, и оно, расширяясь, вытесняет окружающую жидкость. Поскольку *à* меньше скорости звука в жидкости, то сжимаемость последней можно учесть в квазиакустическом приближении, и тогда уравнение движения границы СПО, на которой имеет место массообмен между жидкостью и содержимым СПО, можно записать так [10]:

$$a\frac{dv_g}{dt}(1-2\frac{v_g}{c_0}) + \frac{3}{2}v_g^2(1-\frac{4}{3}\frac{v_g}{c_0}) + \frac{P_0 - P_a(t)}{\rho_0} - \frac{a}{\rho_0 c_0}(1-\frac{v_g}{c_0})\frac{dP_a(t)}{dt} = 0,$$
(3)

где ρ_0 – равновесная плотность жидкости.

Уравнение энергетического баланса с учетом объема СПО в виде полусферического слоя $V(t) = 2\pi (a^3 - r_{_{3\pi}}^3)/3$ и при принятых допущениях приведено к следующему виду:

$$\frac{2\pi a^{2}(t)}{(\gamma - 1)} [\gamma P_{a}(t) \frac{da(t)}{dt} + \frac{1}{3}a(t) \frac{dP_{a}(t)}{dt}] = N_{a}(t), \qquad (4)$$

где выделяемая в СПО мощность $N_a(t) = I^2 R_a$ выражается через определяемую уравнением (3) функцию радиуса СПО, протекающий в разрядной цепи ток I и сопротивление плазмы R_a . Разрядный ток задается уравнением цепи:

$$L\frac{dI}{dt} + \frac{1}{C}\int_{0}^{t} Idt + I(R_{a} + R_{l}) = U_{0}, \qquad (5)$$

сопротивление R_a в приближении однородности свойств плазмы по радиусу СПО имеет вид [7]:

$$R_{a} = \frac{1}{2\pi a \sigma_{a}} \left(\frac{a(t)}{r_{a}} - 1 \right).$$
(6)

Определение максимальных параметров ИКР и его электроакустического КПД. При достижении максимума мощности, который соответствует для ИКР максимуму давления [5], к моменту времени t_m параметры примут следующие значения: $a(t)=a_m$; $P_a(t)=P_{am}$; $N_a(t)=N_{am}$; $da_m/dt_m=v_{am}$, и из (4) получим

$$P_{am} = \frac{(\gamma - 1)}{2\pi(\gamma + \frac{1}{3})} \frac{N_{am}}{a_m^2 v_{am}}.$$
(7)

Из уравнения движения границы СПО (3) при допущениях $\frac{v_{am}}{c_0} < 1$ и $\frac{a_m}{t_m} \approx v_{am}$ можно полу-

чить

$$P_{am} = \frac{5\rho_0 a_m v_{am}}{2t_m (1 + \frac{v_{am}}{c_0})}.$$
(8)

Откуда при подстановке a_m в (7) получим:

$$P_{am} = \left(\frac{25(\gamma - 1)N_{am}\rho_0^2 v_{am}}{8\pi(\gamma + \frac{1}{3})t_m^2(1 + \frac{v_{am}}{c_0})^2}\right)^{1/3}.$$
(9)

Мощность электрической энергии, выделившаяся в СПО к моменту t_m, определяется как

$$N_{am} = I_m^2 R_{am} , \qquad (10)$$

где I_m , R_{am} – ток и сопротивление СПО в момент достижения времени t_m .

Максимальный ток разряда, который примем для наших расчетов соответствующим максимуму мощности, определяется по характеру электрического разряда емкостного накопителя на нагрузку. Он согласно [11] в контуре с емкостью C и индуктивностью L определяется по декременту затухания:

$$\delta = \frac{R_{\mu}}{2} \sqrt{\frac{C}{L}} \quad , \tag{11}$$

где R_{H} – сопротивление нагрузки.

В случае $\delta <1$ разряд будет колебательный, при $\delta \approx 1$ – критический и при $\delta >1$ – разряд апериодический. Для ИКР сопротивление нагрузки – величина нелинейная, и потому декремент затухания определим в приближении к начальному сопротивлению разрядного промежутка:

$$\delta = \frac{1}{4\pi\sigma_0 r_{\rm sur}} \sqrt{\frac{C}{L}} \quad . \tag{12}$$

Для ИКР будут реализованы в основном критический и апериодический режимы разряда. Для них согласно [11] при линеаризации нелинейного сопротивления нагрузки по начальному, критическому разряду соответствует

$$I_m = \frac{U_0}{e} \sqrt{\frac{C}{L}}, \qquad (13)$$

а апериодическому -

$$I_m = U_0 \sqrt{\frac{C}{L}} B^{-\frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 - 1}}} , \qquad (14)$$

где e – основание натурального логарифма, U_0 – напряжение заряда емкостного накопителя, $B = \delta + \sqrt{\delta^2 - 1}$. Время достижения максимума тока для критического разряда $t_m = \sqrt{LC}$, а для апериодического -

$$t_m = \frac{\sqrt{LC}}{\sqrt{\delta^2 - 1}} \ln B \,. \tag{15}$$

Согласно последнему для апериодического разряда время достижения t_m должно смещаться в сторону меньших времен. Однако согласно экспериментальным данным [5] для максимума мощности такого не наблюдается в силу нелинейности сопротивления разрядного промежутка. Для инженерных расчетов с погрешностью не более 10% можно все же принять выражение (15).

Сопротивление СПО к моменту *t_m* примет вид

$$R_{am} = \frac{A_s(\gamma - 1)}{2\pi P_{am} a_m} \left(\frac{a_m}{r_{_{\Im\Pi}}} - 1\right).$$
(16)

Таким образом, мощность для критического разряда можно представить как

$$N_{am} = \frac{A_s(\gamma - 1)U_0^2 C}{2\pi e^2 L P_{am} a_m} \left(\frac{a_m}{r_{_{3\pi}}} - 1\right)$$
(17)

и для апериодического -

$$N_{am} = \frac{A_{s}(\gamma - 1)U_{0}^{2}C}{2\pi B^{\frac{2\delta}{\sqrt{\delta^{2} - 1}}}LP_{am}a_{m}} \left(\frac{a_{m}}{r_{_{3\pi}}} - 1\right).$$
(18)

При подстановке (17) либо (18) в (9) с учетом $\frac{a_m}{r_m} > 1$ получим:

$$P_{am} = \left(\frac{25(\gamma - 1)^2 A_s U_0^2 k \rho_0^2 v_{am}}{16\pi^2 (\gamma + \frac{1}{3}) L^2 r_{_{3\Pi}} (1 + \frac{v_{am}}{c_0})^2}\right)^{1/4},$$
(19)
$$\frac{-2\delta}{\sqrt{2\pi}}$$

где $k = e^{-2}$ – для критического разряда, $k = B^{\sqrt{\delta^2 - 1}}$ – для апериодического разряда.

Анализ полученной зависимости (19) указывает на слабую зависимость P_{am} от начальной проводимости жидкости (только через параметр δ). Однако экспериментальные данные [5] говорят о достаточно сильной зависимости мощности джоулевой диссипации энергии, выделившейся в разрядном промежутке от σ_0 . На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость максимума мощности от начальной проводимости и получен аппроксимационный тренд этой зависимости. Потому для корректности расчетов введем в выражение (19) член $k^*\sigma_0$, где при $k^*=0,126$ м/См взят наибольший коэффициент тренда:

$$P_{am} = \left(\frac{25(\gamma - 1)^2 A_s U_0^2 k \rho_0^2 v_{am} k * \sigma_0}{16\pi^2 (\gamma + \frac{1}{3}) L^2 r_{ya} (1 + \frac{v_{am}}{c_0})^2}\right)^{1/4}.$$
(20)

В выражении (20) остался один не определенный параметр v_{am} – скорость расширения СПО к моменту t_m . Согласно экспериментальным данным [12] в диапазоне электропроводностей жидкости 2< σ_0 <9 См/м скорость расширения СПО не изменяется (вплоть до достижения током максимума), примерно одинакова для всех случаев и равна 1000 м/с.



Рис. 1. Полиномиальная зависимость относительного максимума мощности от электропроводности электролита. $y = -0,0071x^2 + 0,1259x + 0,0739$

Радиус СПО к моменту достижения максимума тока определим из (8), по полученному выражению (20) найдем:

$$a_{m} = \left(\frac{(\gamma - 1)^{2} A_{s} U_{0}^{2} C^{2} k_{am} k * \sigma_{0} \left(1 + \frac{v_{am}}{c_{0}}\right)^{2}}{25 \pi^{2} (\gamma + \frac{1}{3}) r_{yn} \rho_{0}^{2} v_{am}^{3}}\right)^{1/4}.$$
(21)

По аналогии с определением параметров волны сжатия по параметрам плазменной полости [13] на расстоянии *r* от оси сферической симметрии (центра радиуса закругления электрода) в акустическом приближении получим распределение давления в момент достижения максимума мощности:

$$P_m = \frac{P_{am}}{r}, \qquad (22)$$

где $\bar{r} = \frac{r}{a_m}$, r меняется от a_m до объекта технологической обработки.

Тогда при запасаемой энергии в емкостном накопителе $W_0 = \frac{CU_0^2}{2}$ получим следующее вы-

ражение:

$$P_{m} = \frac{(\gamma - 1)}{2\pi r} \left(\frac{2A_{s}W_{0}kk * \sigma_{0}}{(\gamma + \frac{1}{3})r_{yn}v_{am}L} \right)^{1/2} .$$
(23)

Анализ зависимости (23) показывает, что давление на фронте волны сжатия растет с увеличением запасенной энергии W_0 , электропроводности жидкости σ_0 , с уменьшением индуктивности L и начального радиуса электрода $r_{3\pi}$, что соответствует известным экспериментальным фактам. Также обращает на себя внимание тот факт, что для сферической симметрии, которая соответствует СПО

при ИКР, при распространении волны сжатия с расстоянием давление уменьшается по закону $\frac{1}{r}$, что существенно быстрее, чем для цилиндрической симметрии канала подводно-искрового разряда, для которого соответствует закон $\frac{1}{\sqrt{r}}$ [13]. Таким образом, для поддержания соответствующего давления

в технологиях с ИКР рабочий электрод необходимо как можно больше приближать к объекту обработки.

Проверку полученного выражения проведем по результатам сравнения расчета с экспериментальными данными из [14] (рис. 2). По представленным результатам наблюдается хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными как минимум при низких напряжениях заряда емкостного накопителя, что также говорит о правильности полученных зависимостей (20) и (21), которые входят в (23). Для напряжений порядка $U_0 \sim 50$ кВ не существует надежных экспериментальных данных по определению давления в ближней зоне ИКР с СПО.



Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных давления на фронте ударной волны для параметров $U_0=15\kappa B, C=1m\kappa \Phi, L=2,4m\kappa \Gamma, r_{sn}=5mm, \sigma_0=5Cm/m. 1 - расчет; 2 - эксперимент$

Электроакустический КПД ИКР, показывающий долю энергии, переведенную в акустическую $W_{a\kappa}$, определяется как [14]

$$\eta = \frac{W_{a\kappa}}{W_0},\tag{24}$$

где *W*₀ – запасенная энергия емкостного накопителя. Акустическая энергия вычисляется по формуле:

$$W_{a\kappa} = \frac{4\pi r^2}{\rho_0 c_0} \int_0^\infty P^2(t) dt .$$
 (25)

В [13] получена зависимость для акустической энергии от *P_m* для времени, когда давление падает в 10 раз:

$$W_{a\kappa} = \frac{4\pi r^2}{\rho_0 c_0} \frac{P_m^2 0.74\tau \sqrt[4]{r}}{2\ln(10)},$$
(26)

где т – время выделения энергии.

При подстановке в (24) выражений (26), (21) и (23) при $\tau = \sqrt{LC}\sqrt{\delta^2 - 1}$ для апериодического разряда получим для электроакустического КПД ИКР:

$$\eta = \frac{0,32(\gamma - 1)^2 A_s kk * \sigma_0 r^{\frac{1}{4}} \sqrt{\delta^2 - 1}}{\left(\gamma + \frac{1}{3}\right) \rho_0 c_0 r_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} v_{am} a_m^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{L}{C}}}$$
(27)

Инженерная методика расчета. Начальными параметрами, определяющими режим ИКР, выступают: U_0 – напряжение заряда емкостного накопителя, C – емкость накопителя, W_0 – запасенная энергия накопителя, L – индуктивность разрядного контура, σ_0 – электропроводность электролита, $r_{3\pi}$ – радиус закругления острия электрода, r – расстояние от центра симметрии до места обработки, ρ_0 – плотность электролита.

Константы и физические параметры, используемые в расчете: $A_s = 10^5 (B^2 \cdot c)/m^2$ – искровая постоянная, $c_0 = 1400 \text{ м/c}$ – скорость звука в воде, $\gamma = 1,26$ – показатель ударной адиабаты, $k^* = 0,126 \text{ м/Cm}$ – коэффициент, учитывающий влияние электропроводности электролита, $v_{am} = 10^3 \text{ м/c}$ – скорость расширения СПО к моменту максимума тока.

Расчет характеристик ИКР

Шаг І. Расчет условия получения ИКР с СПО по данным [16]:

$$\beta = \frac{\sigma_0 U_0^2 (LC)^{\frac{2}{3}}}{\rho_0 r_{\rm sn}^4}.$$

Если $\beta > 0,2$, будет получен ИКР с СПО, если $\beta < 0,2$, необходимо изменить внешние регулируемые параметры U_0 , *C*, $r_{\scriptscriptstyle 3Л}$ для получения ИКР с СПО.

Шаг II. Расчет режима электрического разряда (12):

$$\delta = \frac{1}{4\pi\sigma_0 r_{\rm BH}} \sqrt{\frac{C}{L}} \; . \label{eq:delta_states}$$

Если $\delta \approx 1$, то следует выбрать коэффициент $k = e^{-2}$; если $\delta > 1$, то – коэффициент $k = B^{\sqrt{\delta^2 - 1}}$, где $B = \delta + \sqrt{\delta^2 - 1}$.

Шаг III. Расчет максимума давления на стенке СПО (20):

$$P_{am} = \left(\frac{25(\gamma - 1)^2 A_s U_0^2 k \rho_0^2 v_{am} k * \sigma_0}{16\pi^2 (\gamma + \frac{1}{3}) L^2 r_{3\pi} (1 + \frac{v_{am}}{c_0})^2}\right)^{1/4}$$

Шаг IV. Расчет радиуса СПО, соответствующего максимуму мощности (21):

$$a_{m} = \left(\frac{(\gamma - 1)^{2} A_{s} U_{0}^{2} C^{2} k_{am} k * \sigma_{0} \left(1 + \frac{v_{am}}{c_{0}}\right)^{2}}{25 \pi^{2} (\gamma + \frac{1}{3}) r_{3\pi} \rho_{0}^{2} v_{am}^{3}}\right)^{1/4}.$$

Шаг V. Расчет максимального давления на фронте волны сжатия (22):

$$P_m(r) = \frac{P_{am}(a_m + r_{\rm BH})}{r}$$

Шаг VI. Расчет электроакустического КПД ИКР с СПО (27):

$$\eta = \frac{0.32(\gamma - 1)^2 A_s kk * \sigma_0 r^{\frac{1}{4}} \sqrt{\delta^2 - 1}}{\left(\gamma + \frac{1}{3}\right) \rho_0 c_0 r_{ya} v_{am} a_m^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{L}{C}}}$$



Рис. 3. Расчетные максимальные давления на стенке плазменной полости P_{am} и на фронте волны сжатия $P_m(r)$ (a) и электроакустический КПД ИКР (б) для различных радиусов электрода в зависимости от расстояния до СПО при C=2 мкФ, $U_0=50$ кВ, L=6 мкГ, $\sigma_0=2,2$ См/м. $1 - r_{3\pi} = 1,75E-03; 2 - r_{3\pi} = 2,50E-03; 3 - r_{3\pi} = 5,00E-03$ м





Рис. 4. Электроакустический КПД ИКР для различных емкостей накопителя в зависимости от расстояния до СПО при $r_{3л}=0,00175$ м, $U_0=50$ кВ, L=6 мкГ, $\sigma_0=2,2$ См/м. 1 - C = 2,00E-06; 2 - C = 4,00E-06; 3 - C = 6,00E-06 Ф

Рис.5. Расчетные максимальные давления на стенке плазменной полости P_{am} и на фронте волны сжатия $P_m(r)$ при $r_{3\pi}=0,00175$ м, C=2 мк Φ , $U_0=50$ кВ, L=6 мк Γ , $\sigma_0=2,2$ См/м для различных зарядных напряжений. $1-U_0=30000; 2-U_0=40000; 3-U_0=50000$ В

Результаты расчетов по предложенной методике представлены на рис. З для распределения максимума давления на стенке плазменной полости ИКР (полочка на зависимостях) и на фронте ударной волны (рис. 3,*a*) и электроакустического КПД разряда (рис. 3,*b*) при различных радиусах острия-электрода. Для параметров разрядного контура и среды выполняются условия $\beta > 0,2$ и $\delta > 1$, что соответствует выбранной модели СПО. Увеличение радиуса острия приводит к снижению амплитуды давления в СПО, хотя при этом более высокое давление распространяется на более дальнее расстояние от СПО. Электроакустический КПД разряда слабо зависит от радиуса электрода, увеличива-

ется с расстоянием от СПО и находится в пределах 2–4%. На рис. 4 приведены зависимости электроакустического КПД разряда от емкости конденсаторов накопителя генератора импульсных токов. Импульсы давлений ни по амплитуде, ни по распространению в пространстве практически не зависят от емкости. Электроакустический КПД существенным образом определяется емкостью и при C = 6 мкФ может достигать 8% для электрода малого радиуса. На рис. 5 приведены зависимости давлений для различных зарядных напряжений, из которых видно, что с увеличением напряжения растет давление. В целом характер изменения полученных расчетных данных соответствует известным экспериментальным зависимостям [5, 14].

Выводы. Полученные в работе аналитические зависимости основных технологических параметров ИКР со СПО – максимального давления на границе СПО и его радиуса, максимального давления на фронте волны сжатия на удалении от СПО и электроакустического КПД разряда – свидетельствуют о хорошем совпадении с известными экспериментальными результатами. Представленная инженерная методика расчета характеристик ИКР по внешним регулируемым параметрам импульсного генератора в составе технологической электроразрядной установки позволяет провести прогнозную оценку результатов воздействия ИКР на объект обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1970. 320 с.

2. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде М.: Наука, 1971. 155с.

3. *Богуславский Л.3., Кривицкий Е.В., Петриченко В.Н.* Электрогидродинамические явления при коронном импульсном разряде в сильных водных электролитах // Электронная обработка материалов. 1991. № 5. С. 51–54.

4. *Богуславский Л.З., Бристецкий Е.В., Кривицкий Е.В., Петриченко В.Н.* Исследование зажигания многофакельного коронного разряда в слабопроводящих электролитах// Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. 2002. Вып. 4. С. 7–15.

5. Богуславский Л.З., Кучеренко В.В., Кривицкий Е.В. Динамика импульсного коронного разряда в водных электролитах. Николаев, 1993. 41с.(Препринт НАН Украины, ИИПТ №22).

6. *Петриченко С.В.* Протяженный коронный разряд в сильных водных электролитах// Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 58–63.

7. Шамко В.В., Богуславский Л.З. Математическое моделирование коронного разряда в сильных водных электролитах // Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. 2002. Вып. 4. С. 34–44.

8. Богуславский Л.З., Хайнацкий С.А., Щербак А.Н. Оптические исследования переходного слоя плазма-жидкость при импульсном коронном разряде в сильных водных электролитах // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып.2. С. 43–47.

9. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.

10. Акуличев В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. М.: Наука, 1978. 280 с.

11. Техніка та електрофізика високих напруг / За ред. В.О. Бржезицького, В.М. Михайлова. Харків: НТУ "ХПІ"- Торнадо, 2005. 930 с.

12. *Хайнацкий С.А., Шамко В.В., Богуславский Л.3.* Определение скорости прорастания импульсной короны в сильных электролитах // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 42–47.

13. Шамко В.В., Кучеренко В.В. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. Николаев, 1991. 51с. (Препринт НАН Украины, ИИПТ №18).

14. Кучеренко В.В., Ищенко Ж.Н., Сидорук В.В., Богуславский Л.З. Определение гидродинамических характеристик в ближней зоне искрового и коронного разрядов в жидкостях. Физическая модель // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 17–22.

15. Калинин А.В., Калинин В.В., Пивоваров Б.Л. Сейсмоакустические исследования на акваториях. М.: Недра, 1983. 204 с.

16. Шамко В.В., Кривицкий Е.В., Кучеренко В.В. Приближенное подобие электрофизических и кинематических процессов при импульсном коронном разряде в сильных водных электролитах // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 30–34.

Поступила 03.06.09

Summary

It is offered an engineering calculation method of technological parameters of pulse corona discharge - maximal pressure on the continuous plasma formation boundary and its radius, maximal pressure at the compression wave-front and discharge electroacoustic efficiency for the selectable external adjustable parameters of pulse generator in composition the technological electrical discharge equipment. The parameters calculation for the single-point is resulted at the first part of the work.

С.А. Хайнацкий

ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ В ВОДЕ И ВОЗДУХЕ

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

Введение. Электрический взрыв проводников (ЭВП) продолжает достаточно активно исследоваться в последние десятилетия. Интерес к этому явлению обусловлен бурным развитием физики высоких плотностей энергий, изучением экстремальных состояний вещества при высоких давлениях и температуре, рядом практических применений, связанных с современными исследованиями в области энергетики, инерциального термоядерного синтеза, космической техники, нанотехнологий, в частности технологии получения наноразмерных порошков чистых металлов и их соединений [1, 2]. В целом механизм разрушения проводников при протекании по ним тока различной плотности изучен достаточно подробно. Создан ряд моделей, способных дать качественно полную картину разряда через взрывающиеся тонкие металлические проволочки и последующей МГД эволюции системы. Однако некоторые явления, происходящие при ЭВП, оказываются достаточно сложными для строгих теоретических исследований. Поэтому по-прежнему актуальна задача получения соотношений, описывающих взаимосвязь характера выделения энергии в проводнике в процессе взрыва с его физическими свойствами, основанных на методах теории подобия. Среди множества публикаций на эту тему следует выделить монографию [3], содержащую как обзор публикаций, так и авторские результаты, посвященные подобию ЭВП в воде. Там же приведены соотношения, полученные автором, для определения так называемых оптимальных параметров взрываемых в воде проводников, обеспечивающих максимальную скорость выделения энергии в проводнике. Эти соотношения, на наш взгляд, и по сей день являются наиболее удачными и точными. На основе этих соотношений нами в [4] было установлено, что для оптимальных режимов ЭВП, когда вся энергия, запасенная в конденсаторе, вводится в проводник в течение первого полупериода разряда, отношение запасенной энергии $W_0 = CU_0^2/2$ к массе взрываемого в воде проводника *m*, не зависит от его размеров и параметров разрядного контура. Поскольку это отношение служит своего рода «интегралом» свойств проводника, не исключено, что оно может также являться размерным критерием подобия характеристик ЭВП. Это косвенно подтверждается использованием отношения W/m в классификации режимов ЭВП, основанной на скорости ввода энергии в проводник [5]. Ниже будет показано, что отношение W_0/m действительно можно использовать как приближенный критерий подобия электрических характеристик ЭВП в RLC-цепи.

Кроме того, известно, что соотношения для оптимальной длины и диаметра проводника [3] и соответственно отношение $(W_0/m)_{opt}$, полученное нами на их основе [4], явно не содержат параметров окружающей проводник среды. Поэтому цель настоящей работы – установление аналогичных соотношений для взрыва в воздухе и сравнения их с полученными ранее для воды.

Подобие электрических характеристик ЭВП в воде, как мы уже указывали выше, описывается соотношениями (4.11), (4.15) и (4.16) монографии [3]. Там же, на стр. 129, приведены безразмерные кривые тока разряда (см. рис. 43) для случаев, когда критерии подобия Π_2 и Π_3 = idem при взрыве медных и алюминиевых проводников. Несмотря на то что все размерные постоянные, характеризующие как разрядную цепь, так и сам исследуемый образец, отличаются при этом весьма значитель-

но (см. табл.1), нормированные ($\bar{i} = \frac{I}{U_0} \sqrt{\frac{L}{C}}$, где I – измеряемый ток, U_0 – начальное напряжение, L

и *C* – индуктивность и емкость контура; $\overline{t} = t/\pi\sqrt{LC}$, t -«физическое» время») кривые тока разряда практически совпадают. Также удовлетворительно совпадают и пики перенапряжения в этих опытах. Мы ссылаемся на эти данные, поскольку такой эксперимент является достаточно трудоемким – необходимо каждый раз настраивать измерительную цепь под существенно отличающиеся параметры разрядного контура. В табл. 1 приведены основные электрические параметры (U_0 , C, L) этих опытов,

[©] Хайнацкий С.А., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 57–64.

параметры взрываемого проводника (d – диаметр, l – длина), значения критериев подобия Π_2 и Π_3 , величина относительного индуктивного пика перенапряжения U_{peak}/U_0 , содержащиеся в табл. 11 монографии [3] (стр.130).

,										
Материал проводника	<i>d</i> , мм	<i>l</i> , мм	<i>U</i> 0, кВ	<i>С</i> , мкФ	<i>L</i> , мкГн	Π_2	$\Pi_3 \cdot 10^2$	$U_{\it peak}/U_0$	<i>W</i> ₀/ <i>m</i> , кДж/г	(<i>W</i> ₀ / <i>m</i>) _{opt} , кДж/г
Cu	0,30	116	40	3,0	2,26	0,38	3,17	3,2	32,78	20,56
Cu	0,51	100	18	34,6	2,53	0,35	3,30	3,7	30,73	20,56
Cu	0,66	100	14	99,0	3,0	0,35	3,30	3,6	31,76	20,56
Cu	0,33	67	8	48,0	10,6	0,35	3,05	3,7	30,02	20,56
Al	0,41	68	8	47,6	11,8	0,38	3,14	3,3	62,84	44,35

Таблица 1

Кроме материалов табл.11 из [3], в табл. 1 включены значения отношения запасенной энергии к массе проводника W_0/m для каждого из приведенных в таблице режимов взрыва, а также расчетные значения этого отношения для оптимальных режимов взрыва проводников из данных металлов $(W_0/m)_{opt}$ [4], рассчитанные по табличным данным. Как видно из таблицы, для медного проводника отношение W_0/m сохраняется практически постоянным для всех представленных режимов. Расхождения между различными режимами не превышают расхождения для других рассчитываемых параметров. Для второго и третьего проводников, при полном совпадении Π_2 и Π_3 , это расхождение составляет около 3%. Учитывая погрешность эксперимента, превышающую 5%, и приближенный характер критериев Π_2 и Π_3 , можно утверждать, что для всех выбранных в [3] режимов взрыва медных проводников отношение W_0/m характеризует их с такой же точностью, как и указанные критерии подобия. При этом простота и удобство пользования отношением W_0/m по сравнению с набором критериев подобия несравнимы.

Для того чтобы оценить, насколько универсальным может быть подход, базирующийся на отношении W_0/m , вычислим отношение этих величин для четвертого медного и алюминиевого проводников, имеющих наиболее полно совпадающие осциллограммы тока [3], и получим значение 2,09. Такое же отношение значений (W_0/m)_{opt}, вычисленных по табличным данным, для этих же металлов составит 2,16 (расхождение – те же 3%). Таким образом, определение подобных режимов взрыва с использованием простого параметра W_0/m возможно для проводников из любого материала по данным, скажем, для меди или алюминия, или любых других металлов. Алгоритм пользования этим отношением предельно прост. Если необходимо повторить какой-либо режим взрыва (скажем, медного проводника для никелевого проводника), берется отношение W_0/m из эксперимента для меди, табличные значения (W_0/m)_{opt} для никеля и меди делятся друг на друга и полученный коэффициент умножается на известное отношение W_0/m для меди. Таким образом получается требуемое отношение W_0/m для никеля. Исходя из этого отношения, несложно подобрать параметры взрыва для имеющегося в наличии никелевого проводника с подобным характером кривых тока и напряжения.

Оптимальные параметры проводников при взрыве в воздухе. Классической работой, посвященной применению теории подобия к расчету характеристик ЭВП в воздухе, является [6]. В ней получены два критерия подобия электрических характеристик начальной стадии взрыва проводников в воздухе. Первый – Π_1 , характеризующий приближенное подобие начальной стадии взрыва (первого импульса тока), полностью совпадает с приведенным в более поздней работе [7] критерием для взрыва проводников в воде. Второй – Π_2 , обусловливающий фазу взрыва, содержит некоторую не определенную автором константу материала взрывающегося проводника h^* , имеющую размерность удельного действия. Сравнение этого Π_2 со вторым критерием, приведенным в [7], позволяет предположить, что, вероятней всего, эту константу с точностью до постоянного множителя можно определить как $h^* = \rho \sigma_0(\lambda+\gamma)$, где ρ – плотность, σ – удельная электропроводность, λ и γ – удельные теплоты плавления и испарения материала проводника. Это может следовать из решения уравнения баланса энергии при взрыве проводника, приведенного в работе [8] в виде

$$\frac{de}{g(e)} = \frac{R_0 i^2}{m} dt \,, \tag{1}$$

где e, R_0 и m – соответственно удельная энергия, сопротивление проводника в холодном состоянии и его масса, а i – ток в момент времени t. Интегрирование (1) до момента взрыва дает в правой части «интеграл действия», а в левой – интеграл Стильтьеса, зависящий только от свойств материала проводника, который при использовании принятой в [3] нормировки и даст соответствующее выражение. Тогда второй критерий для взрыва проводника в воздухе будет иметь вид

$$\Pi_2 = \frac{CU_0^2}{zd^4 \rho \sigma_0 \left(\lambda + \gamma\right)},\tag{2}$$

где $z = \sqrt{L/C}$ – волновое сопротивление цепи, d – диаметр взрываемого проводника.

Третий критерий, «отвечающий» за подобие электрических характеристик взрыва проводников на дуговой стадии, предложен впервые (и, насколько нам известно, только в работе [7]):

$$\Pi_{3} = \frac{Al^{2}}{U_{0}^{2}\pi\sqrt{LC}} \,. \tag{3}$$

Здесь A – искровая постоянная, l – длина проводника. Для металлических проводников, вне зависимости от материала, $A = 10^4 \text{ B}^2 \cdot \text{с/m}^2$. Точный, экспериментально подтвержденный вид критерия Π_3 для воздуха может несколько отличаться от (3), но только лишь на константу-множитель, поскольку для его получения использовались методы теории подобия, а исходные уравнения, описывающие процесс взрыва, в обоих случаях практически идентичны. Методика определения оптимальных параметров, как показано ниже, строится на анализе и обработке массива экспериментальных данных, так что это обстоятельство не может повлиять на результат.

Опираясь на критерии П₂ и П₃, можно получить соотношения для определения оптимальных параметров взрывающегося проводника в воздухе. Поиск оптимальных параметров проводника оснона вывается определении максимума скорости выделения энергии в проводник $\overline{N}_{\text{max}} = f(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3)$ – нахождение оптимальных условий ЭВП является решением задачи на экстремум для этой функции. Здесь $\overline{N}_{\rm max}$ – безразмерная скорость выделения энергии в проводник, определявшаяся нами экспериментально для различных П1, П2, П3. Обозначая значения критериев подобия взрыва проводников в воздухе, соответствующие оптимальным условиям взрыва, как некоторые константы $\Pi_1 = a_1; \Pi_2 = a_2; \Pi_3 = a_3$, нормированное значение максимальной скорости введения энергии можно представить как

$$\overline{N}_{\max} = f(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3)|_{\Pi_1 = a_1; \Pi_2 = a_2; \Pi_3 = a_3} = a.$$
(4)

Учитывая нормировочные коэффициенты для времени (2/ T_0), тока (1/ I_0), напряжения (1/ U_0) и мощности (1/ U_0I_0 , или $T_0/4\pi W_0$), для максимальной скорости введения энергии несложно получить (в размерном виде) $N_{max} = a \frac{4\pi W_0}{T_0}$. Геометрические размеры проводника, соответствующие оптималь-

ным условиям взрыва, могут быть найдены из выражений для Π_2 и Π_3 :

$$\begin{cases} d_{opt} = \sqrt{\frac{CU_0^2}{a_2 z \sigma \rho (\lambda + m)}}; \\ l_{opt} = \sqrt{\frac{a_3 U_0^2 \pi \sqrt{LC}}{A}}. \end{cases}$$
(5)

Для определения максимума скорости выделения энергии в проводник и получения по (5) d_{opt} и l_{opt} нами использовался массив экспериментальных данных по ЭВ медных и алюминиевых проводников, полученных в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины ранее В.Скорых и В. Шоломом. В проанализированных нами экспериментах главным образом использовался накопитель на конденсаторах ИМ-50-3, емкость варьировалась от 3 до 99 мкФ, индуктивность – с помощью многовитковой катушки от 1 до 10 мкГн. На осциллограммах тока и напряжения, полученных с помощью осциллографов ОК-21 или ОК-25, мы измеряли напряжение в пике и соответствующее этому моменту значение тока – таким образом определялось \overline{N}_{max} . На выбор режимов накладывались та-

кие же ограничения, как и в [7]: анализу подвергались только осциллограммы беспаузных режимов взрыва, причем таких, у которых время достижения первого максимума тока не превышает четверти периода собственных колебаний контура.

На рисунке приведена зависимость $\overline{U}_{max} = f(\Pi_3)$ для параметрических значений $\Pi_2 = 0,5$ (верхняя кривая) и 0,1. Аппроксимация зависимости $\overline{U}_{max} = f(\Pi_3)$ степенной функцией $y = cx^b$ позволяет получить для показателя степени значение (для всех Π_2) b = 1/3. Обработка обширного массива экспериментальных данных показала, что параметр c является функцией критерия Π_2 : $c = 32\Pi_2^{1/3}$. Таким образом, эмпирическая зависимость амплитуды импульса напряжения приобретает

вид $\overline{U}_{\text{max}} = 32\Pi_2^{\frac{1}{3}}\Pi_3^{\frac{1}{3}}.$



Экспериментальная зависимость $\overline{U}_{max} = f(\Pi_3)$ для параметрических значений $\Pi_2 = 0.5$ (верхняя кривая) и 0,1

Нахождение зависимости величины тока, соответствующей пику напряжения, от критериев подобия, проводилось в два этапа. На первом анализировалась зависимость $\frac{\bar{I}_{max} - \bar{I}_{peak}}{\bar{I}_{max}}$. Здесь \bar{I}_{peak} – величина тока, соответствующая пику напряжения. Анализ экспериментальных осциллограмм тока для \bar{I}_{peak} с использованием такой же аппроксимации, как и выше, дало выражение $\bar{I}_{peak} = \bar{I}_{max} (1 - 5\Pi_3^{3/4})$. Затем для функциональной зависимости амплитуды первого импульса тока от критериев подобия при аппроксимации экспериментальной зависимости \bar{I}_{max} от Π_2 функцией вида $y = cx^{-b}$ было получено $\bar{I}_{max} = 0,47\Pi_2^{-1/3}$. С учетом этого для зависимости максимальной мощности от критериев подобия несложно получить

$$\overline{N}_{\max} = \overline{U}_{\max} \cdot \overline{I}_{peak} = 15\Pi_3^{1/3} \left(1 - 5\Pi_3^{3/4}\right).$$
(6)

Обращает на себя внимание тот факт, что \overline{N}_{max} зависит только от Π_3 , то есть из геометрических параметров на скорость введения энергии в проводник влияет только его длина. На самом деле это не совсем так – полученные выражения справедливы только для режимов взрыва, ограниченных условиями, указанными выше. Эти условия накладывают ограничения на диаметр взрываемых проводников, причем как с одной (беспаузные режимы), так и с другой стороны.

Построение экспериментальной зависимости \overline{N}_{max} от Π_3 позволяет определить максимум этой кривой и соответствующее этому максимуму значение оптимального $\Pi_3 = a_3 \cong 2,43 \cdot 10^{-2}$. Соответствующее значение максимальной скорости введения энергии $\overline{N}_{max} = a \cong 3$.

Подбор оптимального значения критерия подобия Π_2 основан на указанных выше ограничениях на режим разряда (беспаузность и максимум тока за время, меньшее T/4). Хотя в этих пределах ($\Pi_2 > 0,074$) скорость ввода энергии не меняется, предлагается рекомендованное значение $\Pi_2 = a_2 = 0,2$. Отсюда, используя полученные a_2 и a_3 , и находим окончательные выражения для оптимального диаметра и длины проводника при ЭВП в воздухе:

$$\begin{cases} d_{opt}^{a} = (10)^{\frac{1}{4}} \left[\frac{W_{0}}{z \rho_{n} \sigma_{n0} (\lambda_{n} + \gamma_{n})} \right]^{\frac{1}{4}} \\ l_{opt}^{a} = \sqrt{\frac{2, 3\pi}{10^{2} A}} \cdot U_{0} \sqrt[4]{LC} \end{cases}$$
(7)

Здесь верхними индексами *a* обозначена принадлежность параметров к взрыву в воздухе. Соответствующие параметры для взрыва в воде можно обозначить индексом *l*. В знаменателе выражения для l_{opt}^{a} (под корнем) величина $10^{2} \cdot A = 10^{6} \text{ B}^{2} \cdot \text{c/m}^{2}$ в работе [3] заменена своим числовым значением, поэтому размерность оптимальной длины проводника там получается ошибочной.

Сравнение оптимальных параметров проводника при взрыве в воде и в воздухе. Сравнивая найденные соотношения с приведенными в [3] оптимальными параметрами для взрыва проводника в воде, получаем, что:

$$\begin{cases} d^a_{opt} = d^l_{opt} \cdot \sqrt[4]{10}/2, \\ l^a_{opt} = l^l_{opt} \cdot \sqrt{2, 3\pi}/2, \end{cases}$$
(8)

то есть оптимальный диаметр для взрыва проводников в воздухе примерно на 12% меньше $(d_{opt}^{a} \approx d_{opt}^{l} \cdot 0,889)$, или $d_{opt}^{l} \approx d_{opt}^{a} \cdot 1,125)$, а оптимальная длина на 25% больше $(l_{opt}^{a} \approx l_{opt}^{l} \cdot 1,344)$, или $l_{opt}^{l} \approx l_{opt}^{a} \cdot 0,744)$, чем в воде.

Учитывая, что найденные нами оптимальные параметры d_{opt}^{a} и l_{opt}^{a} для ЭВП в воздухе отличаются от полученных в [3] аналогичных параметров для воды на постоянные множители, можно предположить, что отношение W_{0}/m может также служить приближенным критерием и для взрыва в воздухе.

Полученные соотношения (7) для определения условий, обеспечивающих максимальную скорость выделения энергии в разрядном промежутке при ЭВП в воздухе, позволяют установить характер зависимости отношения запасенной энергии W_0 к массе проводника *m* для оптимального режима

взрыва. Для воды нами было установлено [4] соотношение $\binom{W_0}{m}$

$$\begin{pmatrix} W_0 \\ m \end{pmatrix}_{opt}^{l} = \sqrt{10^2 A} \cdot \left[\frac{\sigma_{0} \cdot (\lambda + r)}{8\pi^2 \rho} \right]^{\frac{1}{2}} J/kg.$$

или $\binom{W_0}{m}_{opt}^l = k_1 \left[\frac{\sigma_0 \cdot (\lambda + r)}{8\pi^2 \rho} \right]^{1/2}$ J/g, где $k_1 = 1$ B·c^{1/2}/м. Теперь, используя (7), для воздуха несложно

получить аналогичное выражение:

$$\begin{pmatrix} W_0 \\ m \end{pmatrix}_{opt}^a \approx \sqrt{10^2 A} \cdot \sqrt{\frac{2,7826}{\pi}} \cdot \left[\frac{\sigma_0 \cdot (\lambda + r)}{8\pi^2 \rho} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ J/kg},$$

$$\text{или} \qquad \left(\frac{W_0 }{m} \right)_{opt}^a \approx k_2 \left[\frac{\sigma_0 \cdot (\lambda + r)}{8\pi^2 \rho} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ J/g},$$

$$(9)$$

где $k_2 = k_1 \sqrt{\frac{2,7826}{\pi}}$. Как видно, значения отношения запасенной энергии к массе проводника для

воды и воздуха для оптимального режима взрыва отличаются незначительно – для воздуха это значение примерно в 0,94 раза меньше. Так же как и для воды, это отношение не зависит от параметров разрядного контура и размеров проводника. В табл. 2 приведены значения $(W_0/m)_{opt}$ для некоторых металлов при взрыве проводников в воде (выбор металлов не носил целенаправленного характера, за исключением некоторых, наиболее часто используемых для взрыва проводников – таких как Al, Cu, Ni или W). Справочные данные по механическим, термодинамическим и электрическим свойствам металлов использовали из [9]. Таблица 2

Металл	Ag	Al	Au	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Sn	Pb	Та	Ti	W	Zn
(<i>W</i> ₀ / <i>m</i>) _{опт} , кДж/г	13,7	44,4	7,1	8,1	20,1	9,8	12,4	12	5,8	2,2	5,2	6,9	7,4	7,6

Значения (*W*₀/*m*)_{*opt*} для взрыва в воздухе несложно получить, используя (9).

Опираясь на данные табл. 2, трудно предсказать характер взрыва проводников из приведенных в ней металлов в согласованном режиме, хотя, как будет показано ниже, различия существуют, и очень серьезные. Кроме того, не видно прямой корреляции между принадлежностью металла к тому или иному классу по классификации [10] и значениями (W_0/m) _{опт}. Аномально высокие значения этот параметр имеет для алюминия, высокие – для меди и серебра. Аномально низкие – для свинца, олова и тантала, низкие – для вольфрама, титана, золота, цинка. Промежуточные значения это отношение имеет для никеля, железа. В целом количество энергии на единицу массы проводника, необходимое для реализации «одиночных» режимов взрыва как в воде, так и в воздухе, для различных металлов неодинаково, зависит только от их свойств и не зависит от внешних регулируемых параметров.

Условия реализации «одиночного» взрыва и механизм разрушения проводников. Рассмотрим теперь отношение запасенной энергии к энергии, необходимой для испарения всего вещества проводника W_s при взрыве проводника в воздухе в оптимальном режиме. Используя те же упрощения, что и в [4], получим:

$$\frac{W_{0}}{W_{s}}\Big|_{_{opt}}^{a} = 10\sqrt{\frac{2,78A\sigma_{0}}{8\pi^{3}\rho}} \cdot \left[\frac{(\lambda+r)^{1/2}}{c_{p}(T_{b}-T_{0})+(\lambda+r)}\right],$$

$$\frac{W_{0}}{W_{s}}\Big|_{_{opt}}^{a} = k_{2}\frac{W_{0}}{W_{s}}\Big|_{_{opt}}^{l}.$$
(10)

или же

Здесь c_p – теплоемкость металла проводника, T_b – температура кипения, T_0 – комнатная температура. Таким образом, соотношение между $(W_0/W_s)_{opt}$ для воды и воздуха такое же, как и для $(W_0/m)_{opt}$, – их значения отличаются примерно в 0,94 раза. Соответственно для оптимальных режимов взрыва в воздухе отношение запасенной энергии к энергии сублимации проводника также является константой материала проводника и не зависит ни от его геометрических размеров, ни от параметров разрядного контура. В табл. 3 приведены значения $(W_0/W_s)_{opt}$ для ряда металлов при ЭВП в оптимальном режиме в воздухе.

Таблица 3

Металл	Ag	Al	Au	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Sn	Pb	Та	Ti	W	Zn
$(W_0/W_s)_{onm}$	4,3	3,1	3,3	0,94	3,2	1,3	1,5	1,4	1,8	1,9	0,95	0,6	1,3	3,2

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что по величине этой постоянной металлы делятся как минимум на две группы. Большие значения $(W_0/W_s)_{opt}$ – от двух и более – характерны как раз для металлов первой группы указанной классификации. Для них энергия, необходимая для полного испарения проводника, в несколько раз меньше запасенной энергии, поэтому следует ожидать, что разрушение таких проводников при согласованном режиме взрыва будет происходить вследствие «тепловых» процессов – равновесного испарения либо спинодального распада в зависимости от величины этой константы. Для второй группы более характерными должны являться другие процессы, а испарение будет носить локальный характер. Отдельно в этом ряду следует отметить никелевый проводник, характер разрушения которого считался схожим с характером разрушения медного проводника [7], и проводники, для которых этот параметр меньше единицы. Что касается особенностей теплового разрушения проводников в согласованном режиме, то, безусловно, для тех металлов, для которых (W₀/W_s)_{opt} ≥ 2,5, разрушение носит взрывной характер, сопровождающийся большими пиками перенапряжения ($U_m \ge 1,5U_0$) и выделенной энергией к моменту взрыва $W_{\rm B3} \approx 2W_s$. Проводники с $(W_0/W_s)_{opt} \le 1$ скорее всего разрушаются в режиме «плавкого предохранителя» [11]. Остальные металлы могут занимать промежуточное положение. В любом случае процесс ЭВП в оптимальном режиме носит самосогласованный характер, при котором количество энергии, выделяющейся к моменту взрыва, строго детерминировано свойствами материала проводника. Реализация такого «одиночного» режима ЭВП, когда к моменту взрыва выделяется количество энергии, равное энергии сублимации, возможна не для всех проводников, а только для тех, у которых отношение $(W_0/W_s)_{onm}$ несколько больше единицы.

Рассмотрим еще один из аспектов возможного влияния окружающей среды на характер разрушения проводника. В [4] нами было показано, что для большинства металлов начальная плотность тока при взрыве проводников в оптимальном режиме при индуктивности контура L = 3,32 мкГн, емкости C = 3 мкФ и напряжении $U_0 = 30$ кВ на порядок и более превосходит критическую [12], определяющую характер их разрушения. Напомним, что в соответствии с [12], если к моменту взрыва плотность тока меньше некоторого «критического» значения, то разрушение проводника происходит вследствие развития МГД-неустойчивостей, если же больше, то превалирующими являются тепловые процессы. В табл. 4 представлены начальная (см. [4]) и критическая плотность тока для оптимальных режимов взрыва различных проводников при взрыве в воздухе.

Таблица 4

Металл	Ag	Al	Au	Cr	Cu	Mo	Ni	Fe	Pb	Sn	Та	Ti	W
$\frac{j_{opt}}{10^{12} \text{ A/m}^2}$	13,2	7,8	9,4	1,1	12,5	3,5	3,1	2,2	1	1,6	1,7	0,38	3,8
$j_{\kappa p}, 10^{11} \text{ A/m}^2$	2,2	3	1,8	2,7	3,5	4,9	3,4	3,2	0,6	0,3	2,5	1,5	5,5

Как видно из таблицы, при выбранных нами параметрах контура почти для всех приведенных в ней металлов начальная плотность тока при взрыве проводников в оптимальном режиме попрежнему на порядок и более превосходит критическую, определяющую характер их разрушения. Исключение составляет титановый проводник, у которого эти величины сопоставимы. Следует учесть, что отношение j_{opt}/j_{kp} явным образом зависит от емкости конденсаторной батареи и неявным – от индуктивности контура и начального напряжения. Увеличение любого из этих параметров или всех вместе для каждого из металлов может полностью изменить ситуацию от $j_{opt} / j_{kp} >> 1$ до $j_{opt} / j_{kp} <1$, то есть изменить механизм взрыва. Анализ экспериментальных материалов [13] показывает, что при определенных условиях (параметрах контура) взрыв, скажем, никелевого проводника в оптимальном режиме в воздухе происходит в момент, когда в нем выделилось энергии меньше, чем необходимо для его полного испарения, чего не бывает при взрыве в воде. Это свидетельствует о том, что выражения (7) и (9) справедливы для взрыва в воздухе для еще более узкого диапазона значений параметров контура, чем соответствующие выражения для воды.

Выводы. Таким образом, нами установлено, что в определенной области значений параметров взрыва проводников достаточно точным критерием подобия электрических характеристик может выступать отношение запасенной энергии к массе проводника W_0/m . Эта область расположена в некоторой окрестности оптимальных параметров ЭВП. Границы области, где справедливо это утверждение, предстоит уточнить, либо используя тот же подход, базирующийся на подобии электрических характеристик ЭВП, либо привлекая какие-то физические закономерности взрыва.

В работе показано, что два важных энергетических параметра взрыва – удельная запасенная энергия W_0/m и отношение энергии сублимации металла проводника к запасенной энергии W_s/W_0 для оптимальных режимов ЭВП в воздухе так же не зависят от внешних регулируемых параметров, как и для взрыва в воде. Установлены условия, обеспечивающие максимальную скорость выделения энергии в разрядном промежутке при ЭВП в воздухе. Полученные зависимости оптимальных параметров проводников близки по своему виду к тем, которые были разработаны для ЭВП в води (3] и отличаются только на постоянные множители. Это также является следствием того, что в обоих случаях использовался одинаковый подход, основанный на методах теории подобия. Следствием полученных соотношений является вывод о том, что разрушение металлических проводников при ЭВ в оптимальном режиме в воздухе, так же как и в воде, происходит в основном за счет тепловых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sedoi V.S., Ivanov Yu.F. Particles and crystallites under electrical explosion of wires // Nanotechnology – 2008. №19. 145710 (6pp).

2. *Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Гордиенко В.И., Хайнацкий С.А.* О получении ультрадисперсных порошков металлов при электрическом взрыве проводников в жидкости. Часть І. Особенности взрыва проводников в жидкости // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 44–50.

3. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка. 1986. 206 с.

4. *Хайнацкий С.А.* Условия реализации оптимального режима электрического взрыва проводников в воде // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 35. В. 7. С. 15–20.

5. Chace W.G., Moor H.K., editors. Exploding wires. – N.Y.: Plenum press. V.1, 1959; V.2, 1964; V.3, 1965; V.4, 1968.

6. *Азаркевич Е.И*. Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников // Журнал технической физики. 1973. Т. 43. В. 1. С. 141–145.

7. *Кривицкий Е.В., Шолом В.К.* О приближенном подобии электрических характеристик подводного взрыва проводников // Журнал технической физики. 1974. Т. 44. В. 6. С. 1271–1276.

8. Bennett F.D. First Pulse in Exploding Wires // Rev.Sci.Instrum. 1967. 38. № 2. P. 293–294.

9. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. Акад. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.

10. Уэбб Ф., Хилтон Г., Левин П., Толлестроп Э. Электрические и оптические характеристики быстрого взрыва проволочек // Электрический взрыв проводников. М.: Мир, 1965. С. 47–95.

11. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.

12. Колгатин С.Н., Лев М.Л., Перегуд Б.П.и др. Разрушение медных проводников при протекании по ним тока плотностью, большей 10⁷ А/см² // Журнал технической физики. 1989. Т. 59. В. 9. С. 123–133. 13. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. Вып. 2. С. 215–250.

Поступила 04.06.09

Summary

It is set in work, that attitude of the stocked energy toward mass of explorer W_0/m it is possible to use as a criterion of similarity of electric descriptions of explosion of explorers. It is shown that the specific stocked energy of W_0/m and relation of energy of sublimation of metal of explorer to the stocked energy of W_s/W_0 for the optimum modes of electric explosion of conductors (EEC) in mid air similarly does not depend on the external managed parameters, as well as for an explosion in water. Terms, providing high speed of selection of energy in a bit interval at EEC in mid air, are certain. Found correlation between the optimum parameters of explorers in water and in mid air.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА И АДСОРБЦИИ ФТОРА у- ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА

Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев; МД- 2028, Республика Молдова, tatianadatsko@phys.asm.md

Введение

Адсорбция из растворов в последние годы все более интенсивно применяется для удаления фтора из питьевой и сточной воды [1–5]. Внимание ученых направлено на поиски недорогих материалов, которые могли бы служить эффективным сорбентом фтора [6–8]. Авторами [9, 10] в качестве адсорбента для удаления фтора изучен побочный продукт электрохимической размерной обработки (ЭХРО) алюминиевого сплава.

На величину адсорбции фтора наиболее влияют такие параметры, как pH раствора, исходное содержание фтора и температура раствора. Изучение температурной зависимости адсорбционных свойств оксидов особенно важно при регенерации сорбентов, так как с ростом температуры возрастает растворимость адсорбента и меняется устойчивость поверхностных комплексов [11–13].

Многие исследователи сообщали об условиях и механизме адсорбции фтора оксидами алюминия, например, наилучший экспериментальный pH удаления фтора лежит между 5 и 7 [3, 11, 14], его адсорбция происходит за счет ионного обмена на поверхностных активных центрах оксида алюминия [12–15]. Однако механизм поглощения фтора из водных растворов пористыми оксидами алюминия еще полностью не выяснен.

Влияние температуры раствора на адсорбцию фтора оксидами алюминия исследовано в работах [1, 14, 16,], где показано, что с ее ростом адсорбция фтора падает, она влияет также на электроповерхностные свойства сорбента и на состав поверхностных комплексов [12, 16].

Адсорбция из растворов на границе раздела твердая поверхность/раствор электролита зависит и от граничных электрических характеристик поверхности. Эти характеристики можно оценить, изучая изменение плотности поверхностного заряда с изменением pH и температуры. Такая наиболее важная характеристика поверхности раздела оксид/водный раствор электролита, представляющая ее электрическую природу, как точка нулевого заряда (TH3), может быть определена с помощью потенциометрического титрования при различных ионных силах (и соответственно различных толщинах ДЭС). В случае оксидов TH3 дается такими условиями в растворе, при которых поверхности перестает зависеть от ионной силы, – точка пересечения трех кривых потенциометрического титрования, полученных при трех разных ионных силах, pH, соответствующий этой точке, является pH_{TH3} [17].

В настоящем исследовании с помощью потенциометрического титрования изучено влияние температуры раствора, рН и количества адсорбированного поверхностью фтора на поверхностный заряд на границе раздела γ -Al₂O₃/водный раствор фторида для выяснения механизма адсорбции.

Экспериментальная часть*

Для адсорбционных опытов и экспериментов по потенциометрическому титрованию был использован образец продуктов ЭХРО алюминиевого сплава, прокаленный при 800°С (в дальнейшем A800). Образец A800, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой γ -Al₂O₃ (до 95%) с характерными линиями с межплоскостными расстояниями 2,39, 1,98, 1,95, 1,395 и 1,14Å. Состав образца – 0,022 мольH₂O/мольAl₂O₃,. Удельная поверхность по БЭТ (адсорбция N₂, "Autosorb1") составляет 145,6 м²/г, сорбционный объем пор – 0,221см³/г, эффективный радиус пор – 3,0 нм.

Адсорбционные опыты проводили из ацетатного буфера, исходную концентрацию фтора меняли от $1,0\cdot10^{-3}$ до $1,5\cdot10^{-1}$ М, во время снятия изотерм поддерживались температуры раствора 20, 30 и 40° С.

*В работе принимала участие ведущий инженер Дворникова Е.Е.

© Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 65–73.

Потенциометрическое титрование проводили по методу, описанному в [17]. Плотность поверхностного заряда рассчитывали по формуле:

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S_{ya}} \cdot 100, \qquad (1)$$

где σ_0 – плотность поверхностного заряда, μ К/см²; F = 96500 К/г-экв; C – конц. HCl или КОH, г-экв/см³; ΔV – объем добавленного HCl или КОH, см³; m – масса сорбента, г; S_{yg} – удельная поверхность, м²/г.

Результаты и их обсуждение

На гидратированной поверхности оксида алюминия ионы гидроксила по-разному связаны с катионами алюминия, образуя активные функциональные группы. В общем, можно различить более одного типа поверхностных ОН⁻-групп, и эти разные группы обладают свойствами, которые отличают их от ОН-групп внутри объема структуры минерала. Число и тип каждой поверхностной группы зависят от того, какие плоскости кристалла преимущественно обнажены и как ионы алюминия распределены по поверхности [18]. Например, кристалл гиббсита раскалывается преимущественно по плоскости 001, так как это происходит только за счет разрыва слабых водородных связей, которые удерживают слои в структуре. Поверхностные гидроксильные ионы в этой плоскости выглядят как плотноупакованная псевдогексагональная матрица с каждым ОН, координированным с парой перекрывающихся ионов алюминия. Такая базальная плоскость составляет основную поверхность гиббсита. На краях (плоскости 100 и 110) могут находиться ионы алюминия с потенциально ненасыщенным положительным зарядом. На таких центрах ионы ОН координированы только с одним ионом алюминия, и эти группы являются более реакционноспособными. У у-Al₂O₃ преимущественно обнажена плоскость 001 дефектной шпинельной матрицы. Поверхность γ-Al₂O₃ гидратируется тогда, когда вода химически соединяется с ионами кислорода, имеющими разорванные связи по плоскости скола. Гидратированная поверхность удерживает 12,5 молекулы воды на нм² поверхности после 100 часов откачивания при температуре 25°C. Хотя большинство воды хемосорбировано и содержится в виде ОН-групп, ИК исследованиями доказано, что некоторое ее количество, сильно адсорбированное при 25[°]C, остается в виде молекулярной воды. В идеальной модели гидратированной поверхности оксила алюминия можно различить 2 типа поверхностных гидроксильных групп: координированные с одним ионом алюминия и с двумя ионами алюминия. Гидроксильные группы, координированные с одним ионом алюминия, более основные и более охотно участвуют в реакциях обмена лигандов [19]. Так как ОН-группы на краевых плоскостях гиббсита могут быть только однокоординированными, можно ожидать некоторой корреляции поверхностной химии γ -Al₂O₃ с химией краевых поверхностей гиббсита. Двухкоординированные гидроксильные группы являются более кислотными вследствие сильной поляризации, наведенной ионами алюминия на атом кислорода, однокоординированные гидроксильные группы должны быть менее кислотными по природе.

Гидратированная поверхность оксида алюминия демонстрирует амфотерное поведение в воде, то есть она способна адсорбировать или выделять протоны. Такое поведение приписывается, в общем, амфотерным гидроксильным группам вместо независимых кислотных или основных поверхностных гидроксильных групп. Для гипотетической системы, состоящей только из чистой воды и введенной в нее поверхности оксида алюминия, реакции ионизации поверхностных гидроксильных (алюминольных) групп в зависимости от pH раствора могут быть представлены следующим образом [20]:

$$AIOH + H^{+} = AIOH_{2}^{+};$$
⁽²⁾

$$AIOH = AIO^{-} + H^{+} , \qquad (3)$$

где AlOH – алюминольная группа.

Эти реакции приводят к развитию на поверхности электрического заряда и потенциала. Чтобы соблюдалась электронейтральность, у границы раздела Al_2O_3 /вода должно скопиться эквивалентное количество противоионов. В случае электролитов заряд противоионов может состоять из диффузной атмосферы противоионов, или компактного слоя связанных противоионов, или из их комбинации.

Баланс поверхностного заряда оксида алюминия в водном растворе можно представить в следующем виде [21]:

$$\sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0, \tag{4}$$

где σ_H – полный заряд протонов, определяемый из соотношения $\sigma_H = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH})$, где Γ – поверхностный избыток концентрации, σ_{is} – внутрисферный комплексный заряд, образованный внутрисферными комплексами между адсорбированными ионами (другими, нежели H⁺ и OH⁻) и поверхностными алюминольными группами, σ_{os} – внешнесферный комплексный заряд, полученный образованием внешнесферных комплексов между адсорбированными ионами и поверхностными алюминольными группами из внутрисферных комплексов; σ_d –диссоциированный заряд, равный с минусом поверхностному заряду, нейтрализованному ионами электролита в растворе, которые не образуют адсорбированных комплексов с поверхностными алюминольными группами.

Точка нулевого заряда – это значения pH, связанные со специфическими требованиями к поверхностному заряду. Это pH раствора, где полный заряд частицы равен 0 (уравнение 4). В условиях, когда нет специфической адсорбции, выражение (4) сводится к

$$F(\Gamma_{\rm H} - \Gamma_{\rm OH}) = 0.$$
⁽⁵⁾

ТНЗ для гидроксидов представляет собой точку, в которой плотности отрицательно заряженных центров на поверхности равны плотностям положительно заряженных центров. Эта точка связана с pH раствора, при котором данный гидроксид обладает наименьшей растворимостью. По данным автора [12], рассчитавшим теоретически pH минимальной растворимости в системе α -Al₂O₃-H₂O, наименьшей растворимостью α –Al₂O₃ обладает при pH около 7,5.

Плотность поверхностного заряда γ -Al₂O₃, определенная в индифферентном электролите KCl как функция pH и температуры раствора, представлена на рис. 1, где показана точка пересечения трех кривых титрования при трех ионных силах раствора, которая соответствует нулевому заряду поверхности при pH=7,63. Значение pH_{TH3}, определенное нами для A800 (γ -Al₂O₃), лежит в пределах, полученных разными авторами методом потенциометрического титрования для чистых фаз γ -Al₂O₃ – 7.0, 8.3 [22].



Рис. 1. Плотность поверхностного заряда А800 при 20°С как функция рН

Зависимость рН_{ТН3} от температуры раствора

На рис. 1 и 2 представлена зависимость TH3 от температуры раствора. Как можно видеть, наблюдается сдвиг pH_{TH3} влево от 7,63 до 7,21 с ростом температуры от 20 до 40⁰C. О подобном температурном эффекте уменьшения pH_{TH3} с увеличением температуры раствора в системе Al₂O₃–H₂O сообщали многие авторы [23–25]. Предполагается, что увеличение температуры способствует десорбции протонов по следующим поверхностным реакциям:

$$AlOH_2^+(s) = AlOH(s) + H^+;$$
(6)

$$AIOH = AIO^{-} + H^{+} .$$
⁽⁷⁾

Известно, что растворимость оксидов металлов увеличивается с ростом температуры и уменьшением pH, поэтому при интерпретации данных по сдвигу pH_{TH3} следует также учитывать, что рост температуры вызывает повышение растворимости изучаемого образца с образованием на его поверхности гидратированных соединений.

Имея температурную зависимость pH_{TH3} , мы можем рассчитать стандартные термодинамические функции процесса заряжения поверхности оксида в водном растворе по уравнению, приведенному в [26], связывающему константу воды, pH_{TH3} и термодинамические функции процесса для оксидов:

$$4.6R[1/2pK_{W} - pH_{TH3}] = \frac{\Delta H^{*}}{T} - \Delta S^{*}, \qquad (8)$$

где ΔH^* и ΔS^* – стандартная теплота и стандартная энтропия перехода потенциалопределяющих ионов H⁺ и OH⁻ из объема раствора к поверхности при pH_{TH3}; pK_w – отрицательный логарифм константы диссоциации воды; pH_{TH3} – pH точки нулевого заряда поверхности.



Рис. 2. Плотность поверхностного заряда А800 при 40°С как функция pH

График [1/2 *pKw*–*pH*_{TH3}] от 1/*T* представляет собой прямую линию, из наклона и точки пересечения которой с осью ординат можно вычислить значения ΔH^* и ΔS^* . Результаты данной работы для γ -Al₂O₃ согласуются с термодинамическими отношениями, выведенными в [26], нами были получены значения –18 кДж/моль и –0,042 кДж/моль для ΔH^* и ΔS^* соответственно. Отрицательное значение энтальпии характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о самопроизвольном переходе зарядов к поверхности и обратно. Полученные значения ΔH^* находятся в пределах, сообщенных для α -Al₂O₃ (–18,36 кДж/моль) [23] и для γ -Al₂O₃ (–50 кДж/моль) [24].

Зависимость плотности поверхностного заряда А800 от адсорбированного фтора

Плотности поверхностного заряда образца без и с адсорбированным фтором как функции pH раствора, определенные потенциометрическим титрованием, представлены на рис. 1 и 3. Эти результаты указывают на сдвиг pH_{TH3} в сторону меньших значений при адсорбции фтора. Подобное поведение характерно для систем со специфически адсорбирующимися ионами. Согласно исследованиям по ЯМР спектроскопии ¹⁹F на оксидах алюминия в растворе фторида [27], в наших условиях речь идет о свободном фториде (F⁻), способном конкурировать с OH⁻–группами поверхности гидратированного оксида алюминия за внутреннюю координационную сферу ионов алюминия. Фторид-ионы обмениваются с гидроксилами поверхности по следующим реакциям с образованием ионных пар с Бренстедовским кислотным центром $AlOH_2^+$, либо реакция протекает с образованием комплекса на Льюисовском кислотном центре с помощью обмена лигандами [22]:

$$AlOH_2^+ + F^- = AlOH_2^+ F^-;$$
(9)

$$AIOH_2^+ + F^- = AI^+F^- + H_2O.$$
 (10)

Зависимость адсорбции фтора образцом А800 от температуры и рН

Влияние pH на адсорбцию фторида на оксиде алюминия при 20 и 40°C показано на рис. 4. Величины адсорбции фторида были рассчитаны по разнице между добавленным количеством фторида и оставшимся в растворе после адсорбции. Максимум адсорбции фтора лежит в интервале pH 4–5, что согласуется с многочисленными данными [2–5, 12, 14, 16, 28, 29]. Максимальная адсорбция резко падает при pH больше 6, так как эти условия менее благоприятны для обменных реакций (9) и (10) между гидроксильными группами и адсорбирующимися фторид-ионами, однако даже при pH выше 7,5 адсорбция сохраняет некоторую величину. Уменьшение адсорбции при pH >6 можно объяснить двумя факторами: увеличением стабильности алюмогидроксокомплексов на поверхности и возрастанием электростатического отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью и F^- . Максимальная адсорбция также несколько падает и при pH ниже 4, что может быть связано с повышенной растворимостью оксида в этих условиях. На диаграмме [12] отмечалось резкое повышение растворимости γ -Al₂O₃ при pH ниже 4.

Зависимость адсорбции фторида поверхностью образца A800 при pH 5 и pH 7.5 (pH близким к pH_{TH3}) от температуры раствора представлена на рис. 5, где видно, что с увеличением температуры адсорбция растет. Сдвиг pH_{TH3} в более кислую область с увеличением температуры (рис. 1, 2) сопровождается повышением плотности положительного заряда на поверхности от 12,3 до 24,6 µK/см², что приводит к росту электростатической составляющей свободной энергии адсорбции фтора поверхностью A800 и соответственно величины адсорбции.



Рис. 3. Точка нулевого заряда образца A800 с адсорбированным фтором при температуре раствора 20°С



Рис. 4. Влияние pH раствора на адсорбцию фторида на А800 при 20 и 40°С



Рис. 5. Влияние температуры раствора на адсорбцию фторида поверхностью образца А800

Изотермы адсорбции были проанализированы с использованием уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и БЭТ, и было найдено, что уравнение Ленгмюра дает наилучшую корреляцию (рис. 6). Изотерма Ленгмюра описывается уравнением

$$a = a_m k C_p / (1 + k C_p), \tag{11}$$

где a – адсорбция фтора (ммоль/г) на A800 при равновесной концентрации фтора C_p (ммоль/л) в растворе; a_m – емкость монослоя (ммоль/г); k – константа равновесия адсорбционного процесса (л/ммоль).



Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные изотермы адсорбции фтора образцом A800 при pH 5 и двух температурах раствора

В линейной форме это уравнение имеет вид

$$C_{p}/a = 1/a_{m}k + C_{p}/a_{m}.$$
 (12)

Построенный в координатах C_p/a от C_p график представляет собой прямую линию (рис. 7), по сегменту, отсекаемому на ординате, и тангенсу угла наклона которой были вычислены значения a_m и k, представленные в таблице.



Рис. 7. Изотермы адсорбции фтора образцом A800 при pH 5 и 7,5 в координатах уравнения Ленгмюра

Значения максимальной емкости сорбента a_m , адсорбционной плотности a_ρ и константы k изотермы адсорбции Ленгмюра для фтора на A800

pН	a_m , ММОЛЬ/Г	$a_{ ho}$, µмоль/м 2	<i>k</i> , л/ммоль
_	0.40		0.040
5	9,43	65	0,242
7,5	1,44	10	0,833

Плотность поверхностного заряда образца A800 при pH 5 в индифферентном электролите 0,001M KCl составляет около 0,12 K/м² (рис. 1). Плотность адсорбции фтора при pH 5 в единицах заряда равна 6 K/м², что значительно выше плотности поверхностного заряда оксида. Следовательно, адсорбция ионов фтора осуществляется не только положительно заряженными центрами AlOH₂⁺ по уравнениям (11) и (12), но и нейтральными AlOH центрами за счет образования водородной связи:

$$AIOH+F = AIOH\cdots F .$$
(13)

При pH 7,5, очень близком к pH_{TH3}, плотность адсорбции фтора равна 10 μ моль/м², что соответствует 1 K/м² в единицах заряда. При этом pH плотность заряда поверхности составляет около 0,002 K/м², электростатический вклад в свободную энергию адсорбции очень незначителен, и то, что адсорбция все-таки не равна нулю, указывает на специфическую природу адсорбции фтора через водородную связь с поверхностными гидроксильными группами незаряженных центров AlOH. При pH выше pH_{TH3} адсорбцию фтора на отрицательной поверхности образца также можно объяснить образованием водородных связей через взаимодействие с незаряженными AlOH-группами, существующими в равновесии с отрицательными AlO⁻ группами, как видно из уравнений (2) и (3). При pH выше 10, где адсорбции практически нет, электростатическое отталкивание между отрицательно заряженной поверхностью и фторид-ионами перекрывает взаимодействие, обусловленное образованием водородных связей.

Плотность поверхностных групп ОН⁻, рассчитанная по потерям при нагревании при 1100⁰C образца состава Al₂O₃ 0,022 мольH₂O равна 1,2 µмоль/м² (0,7 ОН⁻-групп/нм²), или в единицах заряда, 0,12 К/м². Сравнивая эту величину с адсорбционной плотностью фтора, которая равна 65 µмоль/м² или 39 F⁻ – ионов/нм², что составляет 6 К/м² в единицах заряда, можно заметить, что при рН 5 плотность адсорбированных фторид-ионов значительно превышает плотность поверхностных центров. Это заставляет сделать предположение о полиядерном характере адсорбции [4].

Однако было бы некорректным пользоваться значением плотности поверхностных OH⁻ - групп вычисленным таким образом, поскольку в водном растворе при гидратации поверхности количество гидроксильных групп должно быть значительно больше. С помощью метода потенциометрического титрования из кислой области [30] нами была рассчитана адсорбция протонов на OH⁻ - группах поверхности, способных к обмену на фторид-ионы. Количество адсорбированных на поверхности частиц суспензии ионов водорода (в ммоль/г) вычислялось на основе условия сохранения материального баланса ионов водорода в каждой точке кривой титрования по уравнению:

$$n_b(pH) = \frac{(c_{HA}V_0 - c_{BOH}V) - [H^+] \cdot (V_0 + V)}{m},$$
(14)

в котором c_{HA} – молярная концентрация сильной одноосновной кислоты в исходной аликвоте суспензии, V_0 – объем аликвоты (см³), c_{BOH} – молярная концентрация добавляемого титранта, V – его объем (см³), m – масса суспензии в аликвоте (г).

Плотность гидроксильных групп, рассчитанная по адсорбции протонов, равна 35 µмоль/м², что соответствует 21 ОН -групп/нм², а в единицах заряда 3,4 К/м². Эти значения, хотя и сопоставимы с соответствующими величинами для фторид-ионов, но ОН – группы находятся в недостатке для эквивалентного обмена на фтор, и, следовательно, тезис о многослойной адсорбции остается в силе.

Заключение

Таким образом, температура влияет на поверхностный заряд на границе раздела оксид алюминия/водный раствор фторида натрия так, что рН_{тнз} уменьшается с ростом температуры. Температурная зависимость рН_{тнз} позволила определить стандартную энтальпию и энтропию образования поверхностного заряда.

Адсорбция фторид-ионов поверхностью образца A800 максимальна при pH 4–5, выше этой величины она резко падает, и вблизи pH_{TH3} 7,5 адсорбция незначительна. Сдвиг pH_{TH3} после адсорбции фтора в более кислую область показывает, что фтор адсорбируется специфически на A800 по механизму замещения OH⁻ с положительно заряженных центров поверхности AlOH₂⁺ на F⁻ и благодаря электростатическому притяжению, а также с помощью образования водородных связей с незаряженными поверхностными центрами AlOH при pH, близком и выше pH_{TH3}. При высоких значениях адсорбции возможно образование полиядерных поверхностных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Choi, W.-W. and Chen, K. Y.* The removal of fluoride from waters by adsorption / J. Am. Water Works Assoc. 71. 562. 1979.

2. Krishna Biswas, Sanat Kumar Saha and Uday Chand Ghosh*. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by a Synthetic Iron(III)-Aluminum(III) Mixed Oxide // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. 46 №16. P. 5346.

3. *Subhashini Ghorai and K.K. Pant.* Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // Separation and Purification Technology. 2005. V. 42. № 3. P. 265.

4. *Hao O.J., Huang C.P.* Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina // J. Environ. Eng. 1986. P. 1054.

5. *Rao C.R. Nagendra and Karthikeyan* J. Adsorption of Fluoride by Gamma Alumina // XIIth Int. Water Technology Conference, IWTC12, Alexandria. Egypt. 2008. P. 141.

6. *Srimurali M., Pragathi A., Karthikeyan J.* A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials // Environmental Pollution. 1998. № 99 P. 285.

7. *Fan X., Parker D.J., Smith M.D.* Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials // Water Research. 2003. №37. P. 4929.

8. *Sujana M. G., Thakur R.S. and Rao S.B.* Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. **206.** P. 94–101.

9. Zelentsov V.I., Datsko T. Ya and Dvornikova E.E. Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. N1. P. 64.

10. Zelentsov V.I., Datsko T. Ya. and Dvornikova E.E. The Effect of Temperature on Equilibrium and Kinetics of Fluoride Adsorption by Thermo Treated Al Oxihydrates // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. N3. P. 39.

11. Young Ku and Hwei-Mei Chiou. The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina // Water, Air, & Soil Pollution. 2002. V. 133. N 1. P. 349.

12. Bahena J. L. Reyes, Cabrera A. Robledo, Valdivieso A. López, Urbina R. Herrera. Fluoride adsorption onto $-Al_2O_3$ and its effect on the zeta potential at the alumina-aqueous electrolyte interface. // Separation Science and Technology. 1987. 37. No 8. P. 1973.

13. Schoeman, J.J.; Botha, G.R. Evaluation of the Activated Alumina Process for Fluoride Removal from Drinking Water and Some Factors Influencing This Performance // Water. S A. 1985. 11. № 1. P. 25.

14. *Yeun C. Wu, Anan Nitya.* Water Defluoridation with Activated Alumina // Journal of the Environmental Engineering Division. 1979.Vol. 105. No. 2. P. 357.

15. Берендеева В.Л., Вахнин И.Г., Гороновский И.Т. Использование активированного оксида алюминия А-1 для дефторирования воды // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. № 3. С. 87.

16. *Valdivieso A. López, Bahena J.L. Reyes, Song S, and Urbina R. Herrera.* Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 298. \mathbb{N} 1. P. 1.

17. Parks G.A., P.L. de Bruyn. The zero point of charge of oxides // J. Phys. Chem. 1962. № 66. 967.

18. Peri J.B. and Hannan R.B. Surface Hydroxyl Groups of γ-Alumina // J. Phys. Chem., 1960, 64, p.1526.

19. *Peri J.B.* Infrared and gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina // J. Phys. Chem., 1965. 69. P. 211.

20. *Peri J.B.* A Model for the Surface of γ-Alumina.

21. James R. O. and Parks G.A. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties, in Surface and Colloid Science, V. 12, Matijevic, E. Ed., Plenum Press, N.-Y., 1982, 119.

22. *Goldberg Sabine, Davis James A. and Hem John D.* The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides // The Environmental Chemistry of Aluminum ed. Garrison Sposito. Lewis Publ. University of California. Berkeley. California. 1996. P. 271.

23. *Halter W.E.* Surface acidity constants of alpha Al_2O_3 between 25 and 70 degrees C. //Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63. No 19–20. P. 3077.

24. *Tewari P.H. and McLean A.W.* Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite // J. Colloid Interface Sci. 1972. 40. № 2. P. 267.

25. *Mustafa S., Dilara B., Neelofer Z., Naeem A., Tasleem S.* Temperature effect on the surface charge properties of γ-Al₂O₃ // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. Vol. 204. № 2. P. 284.

26. *Berube Y.G.and de Bruyn P.L.* Adsorption at the Rutile – Solution Interface. I. Thermodynamic and Experimental Study // J. of Colloid and Interface Sci. 1968. Vol.27. No2. P. 305.

27. Duke, Catherine V. A., Miller, Jack M., Clark, James H. and Kybett, Adrian P. ¹⁹F Mas NMR and FTIR Analysis of the Adsorption of Alkali Metal Fluorides onto Alumina // Journal of Molecular Catalysis. 1990. vol. 62. №. 2. P. 233.

28. Savinelli, E.A., Black, A.P. Defluoridation of water with activated alumina // J. American Water Works Association. 1958. 50 №1. P. 33.

29. Lounici H., Belhocine D., Grib H., Drouiche M., Pauss A. and Mameri N. Fluoride removal with electroactivated alumina // Desalination, 2004. V. 161. №3. P. 287.

30. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* Изучение кислотно-основных свойств суспензии γ-Al₂O₃ методом pКспектроскопии // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 6. С. 831–836.

Поступила 22.05.09

Summary

The influence of temperature, pH and the presence of adsorbed fluoride on the surface charge at the γ -Al₂O₃/aqueous solution interface has been investigated by means of potentiometric titration method and study of equilibrium adsorption of fluoride ions to elucidate the nature of sorbent surface, the different species of sites, to delineate the mechanism of fluorine adsorption. Such data can be available only on the base of adsorption studies at increased concentrations of adsorbate. The surface charge density was measured through the method of continuous potentiometric titration at three ionic strengths and 2 temperatures – 20 and 40^oC. The dependence of obtained pH of point of zero charge on the reciprocal temperature is linear which allowed estimating the standard enthalpy and entropy of the process of transition of protons and hydroxyl groups from the surface into the bulk solution and inversely.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.М. Гашимов, Э.Д.Курбанов

ВЫСОКОВОЛЬТНОЕ ИМПУЛЬСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ КЛЕТКУ

Институт физики НАН Азербайджана, пр. Джавида,33, Az-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, <u>e_qurbanov@physics.ab.az</u>

Сильные импульсные электрические поля короткой длительности находят широкое применение в технологических процессах обработки материалов и продуктов питания, получения озона, очистки жидких и газовых отходов, в медицине и сельском хозяйстве. Каждая технология строится с учетом особенностей физических процессов, протекающих в объекте, который подвергается воздействию импульсных полей. В свою очередь создание высоковольтных импульсных установок, позволяющих получать поля с напряженностью ~ 100 кВ/см и больше и временем нарастания ~1нс и меньше, – актуальная проблема для многих электротехнологий. С этой точки зрения разработка технологии обработки жидких пищевых продуктов и воды при помощи высоковольтных импульсных воздействий с целью инактивации микроорганизмов, находящихся в них, – весьма актуальная и перспективная задача. К тому же, по сравнению с традиционной тепловой пастеризацией, импульсная инактивация микроорганизмов в водосодержащей среде является энергосберегающей, сохраняет исходную биологическую и пищевую ценность пищевых продуктов.

Воздействие электромагнитного поля на живую клетку и ее отклик на это воздействие в высшей степени сложный процесс. На настоящем этапе теоретического описания этого процесса видятся актуальными как построение достаточно простых моделей, для которых возможно получить аналитические решения, так и оценочное математическое описание реальных сложных процессов в реальной клетке и клеточных системах при действии на них внешнего электрического поля.

В данной статье рассматривается модель биологической клетки и приводятся некоторые расчеты, описывающие влияние воздействия на нее наносекундных импульсов высокого напряжения с целью инактивации.

Моделями клетки могут быть однослойные и многослойные диэлектрические оболочки [1], внутри и снаружи которых находится поляризуемая среда. На рис. 1 приведена двухслойная модель биологической клетки. Среда вне клетки с диэлектрической проницаемостью ε_1 является обрабатываемым продуктом. Наружная оболочка клетки соответствует клеточной мембране [2] с диэлектрической проницаемостью ε_2 , а диэлектрическая область под ней – цитоплазме [3] с ε_3 . Внутренняя оболочка клетки относится к ядерной мембране с ε_4 , а область под ней – прокариотической хромосоме с ε_5 . Именно электрический пробой оболочки служит одной из причин гибели клетки [4]. Поэтому напряженность электрического поля и падение напряжения на мембране – важные характеристики воздействия сильного электрического поля на клетку.

Вектор напряженности результирующего электрического поля и его составляющие опреде-

ляются с помощью известного соотношения $\vec{E} = -\text{grad}\phi^{(k)}$, лежащего в основе уравнения Лапласа:

$$\Delta \varphi^{(k)} = 0, k = \overline{1, n},\tag{1}$$

где φ – скалярный потенциал электромагнитного поля, *n* – число сред с различными характеристиками, *k* – индекс среды с данными характеристиками.

Решение (1) для однородного диэлектрического шара и цилиндра приведено в [5], для однослойной оболочки – в [5, 6]. Для *n*-слойной оболочки уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$\varphi^{(k)}(r,\theta) = (A_k r + \frac{B_k}{r^s})\cos\theta, k = \overline{1,n}, \qquad (2)$$

[©] Гашимов А.М., Курбанов Э.Д., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 74–79.

где A_k , B_k – постоянные; r, Θ – радиальная и угловая координаты; s – показатель, зависящий от формы оболочки.

Для сферических координат – s=2, для цилиндрических – s=1.



Рис. 1. Конструкция двухслойной биологической клетки: R_1 – наружный радиус оболочки клетки; R_2 – внутренний радиус наружной оболочки; R_3 – наружный радиус ядерной мембраны; R_4 – внутренний радиус ядерной мембраны; r, Θ – радиальная и угловая координаты

Падение напряжения на мембране U_m определяется путем интегрирования E вдоль радиальной координаты по толщине мембраны. Для описания биологической клетки примем следующие характеристики [3]: относительная диэлектрическая проницаемость мембраны от 2 до 10; относительная диэлектрическая проницаемость мембраны от 2 до 10; относительная диэлектрическая по то 60 до 81; внутренний радиус мембраны R_2 =0,99 R_1 . На рис. 2 приведены графики относительного распределения модуля и радиальной составляющей напряженности электрического поля на внешней поверхности сферической мембраны (а, б) и падения напряжения на ней (в) при различных значениях ε_2 и ε_3 . Относительная диэлектрическая проницаемость среды, окружающей клетку, принята равной 81. Рассматриваемые распределения характеризуются безразмерными величинами:

$$E_r^*(R_1,\theta) = E_r(R_1,\theta) / E_0, E^*(R_1,\theta) = E(R_1,\theta) / E_0, U_m^*(\theta) = U_m(\theta) / (E_0R_1)$$

Расчеты показали, что при характерных для биологической клетки значениях отношений $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ и $\varepsilon_3/\varepsilon_2$ радиальная составляющая напряженности электрического поля в мембране значительно больше тангенциальной. Правые ветви кривых E_r^* и E^* при $\theta > \pi/2$ совпадают (рис. 2,*a*). При $\varepsilon_2 \le 5\varepsilon_0$ напряженность поля в мембране в десятки раз превосходит E_0 и возрастает с уменьшением ε_2 (кривые 2, 4, 7, 8). Такая же тенденция имеет место при увеличении ε_3 (кривые 4, 9).

Известно, что биологическая клетка имеет сложную неоднородную структуру (в частности, прокариотические клетки содержат хромосому, а эукариотические – ядро). При фиксированном значении ε_3 =81 ε_0 изменяем радиус ядра R_3 в пределах (0,2–0,9) R_1 . При $R_3 \le 0,5R_1$ наличие ядра мало сказывается на электрическом поле в мембране, а при $R_3 \le 0,9R_1$ приводит к его ослаблению (кривые 4, 9). Уменьшение диэлектрической проницаемости ядра приводит к усилению напряженности электрического поля в нем, особенно при больших значениях R_3 . В таблице приведены значения E/E_0 в ядре модели биологической клетки с двухслойной сферической диэлектрической оболочкой (рис. 2, δ).

R_3/R_1	E/E_0	
	$\epsilon_4/\epsilon_0=2$	$\epsilon_4/\epsilon_0=10$
0,2	1,18	1,13
0,5	1,21	1,15
0,9	1,39	1,30


Рис. 2. Распределение модуля E^* (кривые 1–5) и радиальной составляющей E_r^* (кривые 6–10) напряженности электрического поля на внешней поверхности клеточной мембраны в модели с однослойной сферической диэлектрической оболочкой (a): 1–3, 7–9 – ε_3 =60 ε_0 , 4, 6 – 81 ε_0 , 5,10 – оболочка на проводящем шаре; 1,6 – ε_2 =10 ε_0 ; 2,7 – 5 ε_0 ; 3–5, 8–10 – 2 ε_0 ; (б): распределение модуля E^* (кривые 1–3) и радиальной составляющей E_r^* (кривые 4–6) на внешней поверхности клеточной мембраны в модели с двухслойной сферической диэлектрической оболочкой при ε_1 = ε_3 =81 ε_0 , ε_2 =2 ε_0 , ε_4 =10 ε_0 : 1,4 – R_4 =0,2 R_1 , 2,5 – R_4 =0,5 R_1 , 3-6 – 0,9 R_1 ; (в): падения напряжения на мембране в модели с однослойной сферической диэлектрической оболочкой: 1–3 – ε_3 =60 ε_0 ; 4 – 81 ε_0 ; 1 – ε_2 =10 ε_0 ; 2 – 5 ε_0 ; 3–4 – 2 ε_0 .

При этом относительное значение напряженности не превышает 1,5, как и в случае уединенного диэлектрического шара [5]. Исходя из того, что мембрана клетки пробивается при напряжении на ней ~1B ([4, 7] и данные, приведенные на рис. 2, β), делаем вывод, что максимальные относительные значения падения напряжения на мембране, в зависимости от характеристик модели клетки, находятся в пределах 0,1–0,3. Этим значениям и указанному напряжению пробоя мембраны при $R_1=0,5\cdot10^{-6}$ соответствует напряженность внешнего электрического поля $E_0=67-200$ кВ/см.

Учитывая результаты аналитических расчетов для простейших моделей клетки, оценим реальное время присутствия импульсного электрического поля внутри реальной клетки (в цитоплазме и органеллах). На рис. 3 приведена качественная картина воздействия сильного электрического поля (а) и представлены схемы распределения силовых линий поля (б, в) в микробной клетке. При коротких фронтах (высоких частотах) поле проникает внутрь клетки.

Граничные условия для $t=t_1$ с учетом существенного преобладания плотности токов смещения над плотностью токов проводимости в этот момент для напряженностей на диаметре сферической клетки, проходящем через точку A (б,в), следующие: $\varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2$; $\varepsilon_2 E_2 = \varepsilon_3 E_3$; $\varepsilon_3 E_3 = \varepsilon_4 E_4$;

$$j_i = \gamma_i E_i + \varepsilon_0 \varepsilon_i \frac{\partial E_i}{\partial t} , \qquad (3)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\text{м}; i = 1-4; j_1 \ge j_2 \ge j_3 \ge j_4$ в общем случае, поскольку часть тока, протекающего во внешней среде, может не протекать через мембрану, а часть тока, протекающего через мембрану, может не протекать через цитоплазму и т.д. Если плотность тока j_i от внешних источников становится равной нулю, то процесс уменьшения напряженности E_i в *i*-м слое определится из выражения



Рис. 3. Качественная картина воздействия импульса внешнего сильного электрического поля на микробную клетку в водосодержащей среде на фронте (t₁) и на спаде (t₂) импульса: 1 – внешняя среда; 2 – цитоплазматическая мембрана клетки; 3 – цитоплазма; 4 – ядро

Характерная постоянная времени τ_i уменьшения поля с момента прекращения тока j_i от внешних источников определяется выражением

$$\tau_i = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i}{\gamma_i}.$$
(5)

(4)

Получены следующие типичные данные для j_i и ε_I :

внешняя среда:
$$j_1 = 10^{-1} (\text{Ом·м})^{-1}$$
; $\varepsilon_1 = 81$; $\tau_1 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\gamma_1} = 7,17 \cdot 10^{-9} (\text{c}),$

мембрана:
$$j_2 = 10^{-7} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$$
; $\varepsilon_2 = 2$; $\tau_2 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2}{\gamma_2} = 1,77 \cdot 10^{-4} (\text{c}),$

цитоплазма: $j_3 = 10^{-1} (OM \cdot M)^{-1}$; $\varepsilon_1 = 81$; $\tau_3 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_3}{\gamma_3} = 7,17 \cdot 10^{-9} (c)$,

ядро или прокариотическая хромосома: $j_4=10^{-7}$ (Ом·м)⁻¹; $\varepsilon_4=10$; $\tau_4 = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_4}{\gamma_4} = 8,85 \cdot 10^{-4}$ (с).

Плотность тока при $t=t_1$ и $t=t_2$ приблизительно равна проводимости:

 $j_1 \ge E_1(t_1) = 10^{-1} (O_M \cdot M)^{-1} \ge 75 \cdot 10^5 (B/M) = 7,5 \cdot 10^5 (A/M^2);$ $j_1 \ge E_1(t_2) = 10^{-1} (O_M \cdot M)^{-1} \ge 50 \cdot 10^5 (B/M) = 5 \cdot 10^5 (A/M^2);$ $j_{2} \ge E_{2}(t_{1}) = 10^{-8} (O_{M} \cdot M)^{-1} \ge 81/2 \cdot 75 \cdot 10^{5} (B/M) = 3,04(A/M^{2});$ смещению: $\varepsilon_{0} \varepsilon_{1}(\partial E_{I}/\partial t)_{t=tI} = 8,85 \cdot 10^{-12} \ge 81 \cdot (75 \cdot 10^{5}/10^{-8}) = 5,38 \cdot 10^{6}(A/M^{2});$ $\varepsilon_{0} \varepsilon_{1}(\partial E_{I}/\partial t)_{t=t2} = 8,85 \cdot 10^{-12} \ge 81 \cdot (5 \cdot 10^{5}/15 \cdot 10^{-8}) = 2,4 \cdot 10^{3}(A/M^{2});$ $\varepsilon_{0} \varepsilon_{2}(\partial E_{2}/\partial t)_{t=tI} = \varepsilon_{0} \varepsilon_{2}(\varepsilon_{1}/\varepsilon_{2})(\partial E_{I}/\partial t)_{t=tI} = 8,85 \cdot 10^{-12} \ge 8.45 \cdot 10^{5}/10^{-8}) = 5,38 \cdot 10^{6}(A/M^{2}).$

Из приведенных выше соотношений видно, что из-за низкой удельной электропроводности мембраны плотность тока проводимости в ней пренебрежимо мала по сравнению с плотностью тока смещения даже при максимальных амплитудах напряженности поля: $E_2 \approx \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} E_1 \neq \frac{81}{2} 100 \frac{\text{KB}}{\text{CM}} \approx 4050 \frac{\text{KB}}{\text{CM}}$.

При резком уменьшении скорости изменения напряженности внешнего поля $(t=t_2)$ соответственно уменьшается полная плотность тока через мембрану и, следовательно, внутри клетки. Если теперь принять за t_0 момент достижения напряженностью E_1 в точке A максимального значения $E_1(t_0) = E_{1max}$ (рис. 3), то в течение отрезка времени

$$\Delta t \ge 3 \times \tau_3 \tag{6}$$

напряженность поля в цитоплазме клетки станет пренебрежимо малой.

Время *t_n*, в течение которого присутствует поле внутри клетки (в цитоплазме и органеллах), для импульсов с крутым фронтом и пологим спадом можно оценить при помощи формулы

$$t_n \le t_0 + \frac{3\varepsilon_0 \varepsilon_3}{\gamma_3},\tag{7}$$

где t_0 – длительность крутого фронта импульса; ε_3 , γ_3 – относительная диэлектрическая проницаемость и удельная электропроводность цитоплазмы.

В рассматриваемом варианте (рис. 3) $t_n=2\cdot 10^{-8}=4,15\cdot 10^{-8}$ (с). Следует отметить, что время присутствия поля внутри клетки (7) зависит не от ее размеров и формы, а от крутизны фронта внешнего импульса, диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности цитоплазмы клетки.

Таким образом, в результате проведенных расчетов и анализа воздействия сильных импульсных полей на биологическую клетку выявлено, что с уменьшением диэлектрической проницаемости оболочки и увеличением диэлектрической проницаемости окружающей среды возрастают напряженность поля и падение напряжения на мембране клетки. Установлено, что для большего воздействия на внутреннее содержимое клетки необходимо поле высокой частоты, то есть комплексная высоковольтная импульсная обработка должна вестись импульсами с коротким фронтом ($t_f \le 20$ нс) и длительностью ($t_i \ge 100$ нс). Оптимальная длительность импульсов связана с размерами клеток, подлежащих инактивации. Она тем больше, чем больше характерный размер клеток. Импульсы поля с длинным фронтом ($t_f > 20$ нс) хуже проникают или совсем не проникают внутрь клетки.

Итак, согласно предложенной концепции, наиболее целесообразно для максимального инактивирующего эффекта воздействия на микроорганизмы обработку осуществлять импульсами с фронтами минимально возможной длительности, с оптимальной длительностью импульсов (для микроорганизмов с характерным размером $r \sim 1$ мкм, $t_{ionm} \sim 0, 1-1$ мкс) при максимально возможной амплитуде напряженности, не приводящей к пробою окружающей среды (суспензии).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойко Н.И., Бондина Н.Н., Михайлов В.М. Моделирование воздействия электрического поля на объекты, имеющие многослойную структуру // Электронное моделирование. 2002. Т. 24. № 1. С. 70–82.

2. *Hulsheger H., Potel J., Niemann E.G.* Killing of bacteria with electric pulses of high field strength // Radiation and Environmental Biophysics. 1981. Vol. 20. P. 53–65.

3. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1988. С. 592.

4. *Sale A.J., Hamilton W.A.* Effects of high electric fields on microorganism. III. Lysis of Erythrocytes and Photoplasts // Biochimica et Biophysica Acta. 1968. Vol.163. № 1. P. 37–43.

5. Поливанов К.М. Теоретические основы электротехники. Ч.З. Теория электромагнитного поля. М.: Энергия, 1969. С. 352.

6. Смайт В. Электростатика и электродинамика. М.: ИЛ, 1954. С. 604.

7. *Benz R., Zimmermann U.* Pulse-length dependence of the electrical breakdown in lipid bilayer membranes // Biochimica et Biophysica Acta. 1980. № 597. P. 637–642.

Поступила 27.05.09

Summary

Present article to influence of high pulsed electrical fields on microorganisms in water-containing medium is dedicated. A spherical model of organule by two-layer dielectric membrane is considered. The accounts and diagrams of dependence of field intensity on organule membrane from its geometrical and dielectric parameters are given. The necessity of influence by nanosecond high voltage pulses on microorganisms for their full inactivation is shown.

ОПТИМИЗАЦИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОЗЫ В ЛАКТУЛОЗУ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, <u>mbologa@phys.asm.md</u>

В настоящее время лактулоза – самый эффективный пребиотик, широко используемый как профилактическое и терапевтическое средство при ряде заболеваний (особенно в случаях формирования дисбиотических явлений). Она встречается только в материнском молоке, в то время как в молоке животных основным углеводом является лактоза. Лактулоза впервые (в 1929 г.) синтезирована Е. Montgomery и C.S. Hudson при исследовании структуры дисахаридов путём термообработки лактозы щелочным раствором. В 1945–1948 гг. F. Petuely и J. Cristan выделили из женского молока вещество, активизирующее рост бифидобактерий, и, не зная его строения, определили как бифидус-фактор. И только в 1957 г. F. Petuely определил химическое строение этого фактора как углевода из группы дисахаридов.

Потребителями лактулозы являются предприятия производители продуктов детского и лечебно-диетического питания, а также медицина, которая выпускает более 60 препаратов, созданных на базе лактулозы и основанных на её свойстве, как мощного бифидогенного фактора - восстанавливать нормальную микрофлору кишечника. Для этих целей лактулозу можно использовать либо в виде сиропов, либо в кристаллической форме.

Самый эффективный путь получения лактулозы – трансформация самого близкого ее изомера – лактозы, которая считается лучшим, но дорогостоящим сырьем. Реакция изомеризации лактозы в лактулозу осуществляется, как известно, из химии углеводов по двум механизмам. Вопервых, в щелочной среде происходит LA-трансформация альдолазы (лактозы) в кетозу (лактулозу) через образование промежуточных енольной формы лактозы и эпилактозы. По второму механизму – перегруппировка Амадори – лактоза взаимодействует с аминами с образованием лактозамина, который затем и подвергается перегруппировке, превращаясь в лактулозиламин, расщепляющийся на лактулозу и исходный амин [1].

Промышленное производство лактозо-лактулозных сиропов из растворов лактозы основано главным образом на внутримолекулярной перегруппировке лактозы по механизму LA-трансформации в щелочной среде. Анализ литературных данных позволяет выделить три основные группы катализаторов этой реакции. К первой относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – доступные и недорогие реагенты, позволяющие трансформировать 30% лактозы. К недостаткам этих катализаторов следует отнести высокую скорость образования побочных продуктов реакции. Вторая группа включает сульфиты, фосфиты и другие слабощелочные реагенты, предопределяющие низкую скорость протекания побочных реакций, обеспечивает невысокую степень изомеризации лактозы в лактулозу. В третью группу катализаторов входят высокоэффективные, позволяющие изомеризовать до 80% лактозы, но токсичные и трудноудаляемые алюминаты и бораты [2, 3].

Молочная сыворотка, содержащая почти всю лактозу молока, относится к группе относительно дешевого лактозосодержащего сырья, отвечающего требованиям получения лактулозы. Перспективным способом изомеризации лактозы молочной сыворотки в лактулозу является ее электроактивация, которой было уделено особое внимание на симпозиуме международной молочной федерации, состоявшемся в 2007 г. в Москве. Молочная сыворотка представляет особый интерес как раствор для электрохимических процессов. Имея относительно высокое содержание минеральных веществ, она обладает необходимыми свойствами для быстрого и эффективного накопления активных заряженных частиц при прохождении через нее электрического тока. Известно, что основа электрохимических реакций – разложение воды и диссоциирующих веществ. Образующиеся в католите гидроксид ионы играют роль акцепторов протонов в реакции изомеризации лактозы. А избыточная внутренняя потенциальная энергия активированного раствора интенсифицирует реакцию превращения лактозы в лактулозу [1].

[©] Болога М.К., Степурина Т.Г., Болога А.М., Поликарпов А.А., Спринчан Е.Г., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 80–85.

Следует отметить, что электроактивация позволяет достичь более высокой степени изомеризации лактозы (в творожной сыворотке – до 32%) по сравнению с использованием щелочных катализаторов (18%). Полученный эффект, вероятно, достигается не только за счет меняющейся под действием электрического поля энергии активации, но и благодаря миграции из католита ионов молочной кислоты, являющейся ингибитором реакции изомеризации [1].

Проведен ряд исследований и разработаны способы увеличения степени изомеризации лактозы при электроактивации. В частности, добавление в обрабатываемую сыворотку 1-5% карбамида интенсифицирует реакцию по второму механизму (перегруппировка Амадори) [1, 4]. Однако известные способы трансформации лактозы путем электроактивации молочной сыворотки позволяют получить концентрат, в котором содержится и углеводная составляющая, обогащенная лактулозой, и фракция белков, что ограничивает его использование. Кроме того, предварительное нагревание сыворотки до температуры выше 55 C^0 вызывает тепловую денатурацию белков.

Авторами предложен способ электрофизической обработки молочной сыворотки с одновременным получением белково-минерального концентрата (БМК) и остаточной сыворотки (OC), содержащей инвертированную лактулозу [5, 6]. Однако содержание лактозы в частично депротеинизированной и деминерализованной остаточной сыворотке относительно высокое, и это предопределило продолжение исследований по оптимизации процесса изомеризации оставшейся лактозы. С этой целью проводили поэтапную электроактивацию сыворотки, варьируя состав анодной и катодной жидкости.

Результаты и их обсуждение

Для обработки использовали охлажденную до 8-10 $^{\circ}$ С творожную сыворотку, очищенную от казеиновой пыли в поле массовых сил. Основными параметрами, регулирующими процессы получения БМК и изомеризации лактозы в лактулозу, являются: плотность электрического тока, состав анодного и катодного растворов, скорость поступления жидкости в камеры, тип мембраны. Сочетание этих факторов определяет степень возрастания температуры и активной кислотности в катодной камере, а также изменение электрического напряжения и состояние мембраны. Процесс электроактивации проводили в два этапа. На первом – исходную молочную сыворотку (ИМС) обрабатывали в катодной камере (КК) диафрагменного электролизера с ионообменной мембраной МК-40 (при плотности тока 0,02 A/cm², в стационарном режиме, в течение 30 минут). Анодной жидкостью служил 2% раствор хлористого кальция в дистиллированной воде. Образующийся в виде пены БМК отделяли от ОС в поле массовых сил.

Выбор хлористого кальция для обеспечения, во-первых, электропроводности и, во-вторых – увеличения перехода белка в БМК обусловлен ролью ионов кальция – миграцией в катодную камеру в процессе комплексообразования белков, а также его доступностью и нетоксичностью. Кроме того, получаемый продукт обогащается минеральным компонентом, роль которого в жизнедеятельности организмов широко известна.

Установлено, что наибольший переход белка в БМК (до 65%) наблюдается при 2% хлористого кальция в анодном растворе. При этой концентрации процесс пенообразования активизируется с первых минут обработки, в результате чего формируется более устойчивая пена, что коррелирует с переходом белка в концентрат. Обработка сыворотки в диапазоне температур, не превышающих порог тепловой денатурации белков (55–65°С), являлась одной из целей исследования, поскольку только в этом случае сохраняется активность аминогрупп, участвующих в реакции трансформации лактозы в лактулозу [5].

В БМК, как свидетельствует электрофоретический спектр его белков, присутствуют все белковые фракции ИМС. Это обеспечивает сбалансированность белков БМК по аминокислотному составу, что подтверждают результаты в табл. 1. Отличия содержания отдельных аминокислот в БМК и ИМС показывают, что степень перехода в концентрат основных фракций сывороточных белков не одинакова. В белке концентрата имеются все незаменимые аминокислоты, представленные в стандартном белке – эталоне содержания незаменимых аминокислот в полноценном белке, в основном превышая их содержание.

В табл. 2 приведено количество углеводов в лиофилизованных образцах БМК, отобранных по мере возрастания активной кислотности в катодной камере. Из таблицы видно, что содержание углеводной составляющей меняется не линейно, постепенно увеличиваясь к окончанию процесса. В суммарном лиофилизованном БМК количество углеводов не превышает 2,1%, при этом в концентрат переходит лишь 0,4% от содержащихся в ИМС. Вероятнее всего, их большая часть попадает в БМК вместе с белком на стадии реакции аминирования лактозы активными аминогруппами белков. Однако столь малое содержание углеводов не мешает длительному хранению сухого концентрата.

N⁰	Аминокислоты	ИМС	БМК	Стандартный белок
1	Аспарагин	12,39	12,71	
2	Серин	4,58	4,39	
3	Глутамин	17,54	17,31	
4	Пролин	3,81	2,73	
5	Глицин	2,03	2,13	
6	Аланин	4,77	3,77	
7	Гистидин	1,58	1,97	
8	Аргинин	2,32	1,83	
9	Треонин	5,16	5,08	4
10	Валин	5,27	4,86	5
11	Изолейцин	5,10	5,66	4
12	Лейцин	10,38	10,79	7
13	Триптофан	1,91	2,78	1
14	Лизин	9,29	9,54	5,5
15	Фенилаланин	2,94	3,40	
16	Тирозин	3,56	3,83	
	Фенилал.+ тирозин			6
17	Цистин	2,68	3,12	
18	Метионин	1,90	1,09	
	Цистин+ метионин			3,5

Таблица 1. Аминокислотный состав белков ИМС, БМК и незаменимые аминокислоты стандартного белка (% в белке)

Таблица 2. Содержание углеводов по Дюбойсу в БМК, отобранных при разных значениях рН

Время обработки	pH	Концентрация	
(в мин)		углеводов (в %)	
5	6,60	0,8	
10	7,30	1,29	
15	7,75	1,20	
20	9,75	2,10	
25	10,95	2,54	
30	11,25	2,61	

На первом этапе электроактивации ИМС изомеризация лактозы в лактулозу осуществляется по двум механизмам: в большей степени – по механизму LA-трансформации за счёт накопления в катодной камере акцепторов протонов, возникающих в результате протекания электрохимических реакций. Кроме того, содержащиеся в сыворотке белковые вещества и амины (свободные аминокислоты, мочевина, мочевая кислота, креатин и др.) могут способствовать реакции – по механизму перегруппировка Амадори. Часть аминов, поступающих в сыворотку в виде свободных аминокислот, образуются при частичном гидролизе белков вследствие первичных технологических процессов переработки молока (получение творога и сыра), а также как продукты жизнедеятельности микроорганизмов, используемых для сбраживания молока.

Амины, участвующие в реакции изомеризации лактозы в лактулозу, по окончании реакции высвобождаются в результате расщепления лактулозиламина. Значительные изменения в процессе обработки содержания в ОС аминосоединений небелковой природы (табл. 3) демонстрируют, какая их часть находится в связанном с углеводным основанием состоянии, то есть в одной из промежуточных форм реакции.

Поскольку условия обработки сыворотки по температуре и активной кислотности, наблюдаемые на первом этапе обработки (рис. 1 и 2), не превышают оптимальных значений для процесса изомеризации лактозы в лактулозу [7, 8] и исключают (или почти полностью исключают) образование побочных продуктов реакции, о степени изомеризации судили по снижению содержания лактозы в ОС. В образцах ОС, полученных при возрастающих значениях pH, а также в сыворотке, отобранной из катодной камеры после обработки, остаточный белок осаждали трихлоруксусной

кислотой и поляриметрически определяли содержание лактозы. Её концентрацию рассчитывали по калибровочной.



Рис. 1. Изменения pH обрабатываемой сыворотки в процессе электроактивации. Первый этап обработки (а): катодная жидкость – ИМС, анодная жидкость – 2% хлористый кальций. Второй этап обработки (б): катодная жидкость – 1% карбамид в ОС (OC¹), анодная жидкость – 1% хлористый кальций. Время обработки, мин: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30



Рис. 2. Изменение температуры Рис. 3. Изменение напряжения в процессе обрабатываемой сыворотки в процессе электроактивации электроактивации

Первый этап обработки (1): катодная жидкость – ИМС, анодная жидкость – 2% хлористый кальций. Второй этап обработки (2): катодная жидкость – 1% карбамид в ОС (ОС¹), анодная жидкость – 1% хлористый кальций. (3): катодная жидкость – 1% карбамид в ОС (ОС¹), анодная жидкость – 0,5% хлористый кальций.

Таблица 3.Содержание небелковых азотистых веществ в обрабатываемой (остаточной) сыворотке

Время обработки (в мин)	рН	Мочевина, mg/%	Креатин+креатинин, mg/%	Мочевая кислота, mg/%
0 (ИМС)	5,05	11,03	5,98	1,15
5	6,60	7,41	4,01	0,36
10	7,30	6,52	3,56	0,18
15	7,75	6,07	3,47	0,11
20	9,75	6,05	5,15	0,90
25	10,95	3,38	5,85	0,35
30	11,25	1,91	4,85	0,04

Значительное снижение количества лактозы в обрабатываемой сыворотке наблюдается при возрастании pH выше 9,5 (рис. 4,*a*). Её концентрация в суммарном объёме образцов ОС и катодной остаточной сыворотки (КОС) составляет порядка 40% от ИМС. Отсутствие характерных признаков побочных продуктов изомеризации позволяет предположить, что около 60% лактозы сыворотки трансформируется в лактулозу.

В полученную после первого этапа электроактивации частично депротеинизированную и деминерализованную ОС с активной кислотностью 7, содержащую 40% лактозы и 35–40% белка сыворотки, добавляли 1% карбамид (OC^1) и повторно обрабатывали в КК. Внесение карбамида в ОС,

в которой содержание аминов значительно снижалось по сравнению с ИМС, обеспечивает осуществление реакции изомеризации лактозы в лактулозу по механизму перегруппировка Амадори наряду с реакцией по типу LA-трансформации. В одном варианте в качестве анодной жидкости использовали 0,5%, в другом – 1% раствор хлористого кальция. Концентрацию хлористого кальция в анодном растворе на втором этапе обработки снизили в связи с обогащением ОС ионами кальция. Процесс электроактивации проводили при тех же условиях, что и на первом этапе.

На втором этапе обработки температура в КК возрастает быстрее в варианте с более низким содержанием хлористого кальция в анодной жидкости (0,5%). Очевидно, в этом случае количество энергоносителей уменьшается быстрее, чем во втором варианте (с использованием 1% хлористого кальция) (рис. 1, зависимости 3 и 2). Концентрация хлористого кальция определяет также величину и степень изменения напряжения в процессе электроактивации (рис. 3, зависимости 3 и 2).



Рис. 4. Изменение содержания лактозы в обрабатываемой сыворотке в процессе электроактивации. Условия: см. рис. 1

Уже через 5–7 минут от начала второго этапа обработки наблюдается резкое повышение pH OC¹ до значения, соответствующего оптимуму инвертирования лактозы (pH 11,0–11,5) (puc. 1, δ). При продолжении процесса увеличение активной кислотности значительно замедляется, что обусловлено образованием окрашенных побочных продуктов реакции изомеризации, обладающих кислыми свойствами OC¹ [1]. Степень их накопления настолько велика, что pH сыворотки из KK по окончании процесса ниже исходной OC¹. Очевидно, что для осуществления конверсии лактозы в лактулозу повторную обработку OC следует проводить при данных условиях не более 7 минут. За это время содержание лактозы в OC¹ снижается на 55% (рис. 4, δ). Убыль лактозы в результате двух этапов электроактивации – около 80%.

На втором этапе также наблюдается образование БМК. Количество белка, перешедшего в концентрат за первые 7 минут процесса, коррелирует с концентрацией хлористого кальция в анодном растворе и составляет 15-25% белка OC¹.

Таким образом, поэтапная электрофизическая обработка молочной сыворотки позволяет не только увеличить выход лактулозо-лактозного продукта, но и получить два вида белковоминерального концентрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Суюнчева Б.О.* Исследование процесса изомеризации лактозы в лактулозу при электроактивации молочной сыворотки // Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие». 2004. Вып. 7. С. 20–27.

2. Храмцов А.Г., Синельников Б.М., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В. Научно-технические основы технологии лактулозы // Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие». 2004. Вып. 7. С. 12–18.

3. Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В., Лодыгин Д.Н., Полицук Д.О., Харитонов Д.В., Самойлов В.А., Нестеренко П.Г., Журба Л.Н. Анализ информационного файла данных по способам производства концентратов лактулозы // Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие». 2003. Вып. 6. С. 61–64.

4. Патент РФ₍₁₉₎RU₍₁₁₎2260286₍₁₃₎; C2(51)МПК; A23C21/00. Способ получения концентрата молочной сыворотки. 2004.11.07.

5. Спринчан Е.Г. Оптимизация технологических режимов получения белково-минерального концентрата из вторичного молочного сырья // Электронная обработка материалов. 2009. № 1. С. 73–80.

6. s 2009 0065 от 2009-04-23. Способ обработки молочной сыворотки.

7. *Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Журба Л.Н.* Закономерности процесса изомеризации лактозы в лактулозу в подсырной сыворотке // Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие». 2003. Вып. 6. С. 16–20.

8. *Храмцов А.Г., Панова Н.М., Рябцева С.А., Евдокимов И.А., Лодыгин А.Д., Чабаев М.Г.* Разработка технологии бифидоактивных кормовых добавок на основе молочного белково-углеводного сырья // Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие». 2002. Вып. 5. С. 67–68.

Поступила 22.05.09

Summary

The analysis of possibilities of isomerisation of lactose into lactulose and mechanisms of its realization is carried out. The optimization of electrophysical method with the increase in quantity of the obtained inverted end-product is presented. The role of the amino acid content and nitrogen compounds in the course of transformation is shown. The quantitative composition of carbohydrates is shown. Electrophysical characteristics and the degree of lactose isomerisation at the two stages of processing are described.

Ю.А. Дашковский

О МЕХАНИЗИЕ ДЕСТРУКЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, г. Киев, 01033, Украина, <u>a_marinin@ukr.net</u>

В Национальном университете пищевых технологий (г. Киев) проводится значительный объем исследований по применению электроискровых разрядов для изменения свойств пищевых продуктов и полупродуктов. В процессе экспериментов установлено влияние электрогидравлического эффекта на жизнедеятельность микрофлоры пищевых сред.

В данной работе рассмотрены возможные механизмы деструкции микроорганизмов при воздействии электрогидравлического эффекта (ЭГЭ).

Во многих случаях течение многофазной среды сопровождается изменением функционального состава дискретных включений вследствие коагуляции и дробления частиц. Это явление чрезвычайно важно для изучения структуры течения и выяснения его закономерностей, поскольку дисперсность частиц и их концентрация оказывают определяющее влияние на интенсивность процесса переноса в многофазной системе и в конечном счете на ее основные интегральные характеристики.

При экспериментальных и теоретических исследованиях течений газ – частицы конденсированной фазы одним из главных параметров, определяющих характер течения, – размер частицы [1, 2].

В работе [1] отмечено, что начало дробления капель определяется значением числа Вебера в ударных волнах:

$$We^* = \rho u^2 d \left(2\sigma \right)^{-1} \approx 5 - 8, \tag{1}$$

где р, u – плотность и скорость газа, d – размер капель, σ – поверхностное натяжение жидкости, при $P_0=0.5-1.2$ МПа.

В качестве испытуемых жидкостей брали воду $\rho_f = 1000$ кг/м³, вязкость $\mu_f = 1$ мПа·с, $\sigma = 75$ мН/м. Диаметр капель в опытах d=2 мм в моменты времени 100, 200 мкс.

Величины скорости звука *а* и плотности находятся по формулам:

$$\frac{a}{a_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta}; \frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}; \beta = \frac{(\gamma - 1)}{2\gamma}, \qquad (2)$$

Величины чисел Рейнольдса – по формуле:

$$Re = \frac{\rho u d_0}{\mu},$$

где *µ* – вязкость газа.

В работе Е. Мауер [3] размеры микрочастиц оцениваются величиной, пропорциональной средней длине волны этих возмущений:

$$d_1 = A\lambda_i \tag{3}$$

при *А*=0,2.

При малых кинетических энергиях ε_v дробление почти всегда происходит в виде нитевидного разбрызгивания, и она соответственно равна $0.9 \cdot 10^{-6}$ Дж. Дробление в форме плёнки происходит при поверхностной энергии $W \ge W_e^* = 0.86$.

Однако этот список параметров, по-видимому, не полон: условия разрушения зависят от параметров – чисел Маха и Бонда [2], от темпа нарастания турбулентности потока и аэродинамических сил.

Одной из причин гибели микроорганизмов может быть повреждение клетки, ее структур

[©] Дашковский Ю.А., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 86–90.

вследствие термического или механического эффекта с общим принципом разрушения: величина основного фактора разрушающего воздействия должна превосходить некоторые значения одновременно по интенсивности и длительности. По этой причине обобщенный критерий разрушения, повидимому, следует искать в виде

$$\left(We - We^*\right)\left(I - I^*\right) = \text{const}, \quad I = \int_0^1 \rho u^2 dt, \tag{4}$$

здесь *I* – динамический импульс давления в волне.

До тех пор пока $We < We^*$ или $I < I^*$, капли не разрушаются. Но при $We \ge We^*$ требуется конечное время для разрушения.

Толщина фронта определяется значением плотности перед и за фронтом, связанным между собой соотношениями на разрыве:

$$\delta = (\rho_2 - \rho_1) / (d\rho / dx)_{\text{max}}$$

С увеличением перепада давления толщина фронта уменьшается в пределах $\delta \approx (60-4)$ nm.

Поскольку при $\Delta P \ge 50$ МПа [9] толщина фронта существенно меньше характерного размера микроорганизма (~1–10 nm), при оценке указанных эффектов применимы гидростатический и динамический подходы. Нагрев микроорганизмов в результате прохождения ударной волны можно оценить по формуле [4]:

$$T_{T_0} = \left(V_{V_0}\right)^{-T_0}$$

Здесь изменение удельного объема *V*/*V*₀ определяется из уравнения Тейта, коэффициента Грюнайзена:

$$\Gamma_0 = \frac{\beta}{\rho k_m c_v}$$

где k_m – изотермический коэффициент сжимаемости, β – объемный коэффициент температурного расширения, c_v – удельная теплоемкость.

Для воды Γ_0 =108,85, для органической жидкости Γ_0 =952,40.

Одна из отличительных черт турбулентных структурных течений связана с наличием отчетливой нестационарной поверхности, которая разграничивает турбулентное, завихренное течение внутри струи от нетурбулентного (ламинарного) вне струи. Завихренность может быть передана в потенциальную жидкость только непосредственным контактом через действие вязких сдвиговых сил.

За счет вязких сил в этом слое завихренность резко изменяется от нуля до конечной величины.

Толщина этого слоя имеет порядок масштаба Колмогорова [10] и определяется соотношением:

$$l \approx \left(\frac{\mathbf{v}^3}{E}\right)^{\frac{1}{4}},\tag{5}$$

где *v* – кинематическая вязкость, *E* – скорость диссипации пульсационной энергии в турбулентной жидкости.

Можно приблизительно связать *E* со среднеквадратической скоростью *u*' и интегральным масштабом *L*:

$$E\approx (0,2-0,4)\frac{(u')^3}{L}.$$

Если введенная в среду энергия превращается в теплоту, то диссипацию энергии можно приблизительно представить как

$$E = \frac{N}{V_{,xc}},\tag{6}$$

где *N* – мощность разряда.

Для наших расчетов $L \approx R$, где R – радиус камеры. Тогда (5) перепишется иначе:

$$\frac{l}{L} \approx \frac{1}{\operatorname{Re}_{L}^{\frac{3}{4}}}$$

где $\operatorname{Re}_L = \frac{u'l}{v}$.

То есть относительная толщина этого вязкого слоя (пограничного слоя) с ростом Re довольно быстро убывает и, как правило, составляет доли миллиметров, что почти соизмеримо с размерами микроорганизмов.

При оценке механического эффекта будем считать микроорганизмы сферами диаметром d и воспользуемся условием дробления сферических капель жидкости плотностью ρ_0 вследствие развития неустойчивости Кельвина-Гельмгольца при обтекании плотности ρ [5]:

$$\Delta P > \rho^{\frac{1}{2}} D \left(\frac{2\pi\sigma}{d} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}},\tag{7}$$

где D – скорость ударной волны, σ – сила поверхностного натяжения на границе раздела;

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{W_0}{\alpha \rho_0} \right) + t_p^{-\gamma_2}$$
, W_0 – энергия взрыва, α =0,01 для воды, а для системы вода-стружка α =0,002

Толщина клеточной стенки микроорганизма, имеющей полимерную структуру, $\Delta = 10-25$ nm, и поскольку напряжение разрыва для жидкости σ_p связано с поверхностным натяжением приближенным соотношением $\sigma_p = \frac{2\sigma}{r_c}$ [5], то формулу (7) можно применить в рассматриваемом случае, если

формально заменить величину σ на $\sigma^* = \frac{\sigma_1 \Delta}{r_0}$ или $\sigma^* = \sigma_p \Delta$, где σ_1 и σ_p – поверхностное натяже-

ние и прочность на разрыв материала клеточной стенки. Типичные значения σ_p для полимеров ~ 20 МПа [7], и согласно (7) получаем условия дробления сферических капель при перепаде давления $\Delta P > (0, 6-1, 35) \cdot 10^2$ МПа.

Зная диссипацию пульсационной энергии в турбулентном потоке и используя «закон двух третей» Колмогорова-Обухова [10], определим наименьший масштаб пульсаций l_0 и сравним его с размером микроорганизмов, которые подвергаются обработке. Эту величину находим из условия сравнения энергии скорости преобразования турбулентных пульсаций на единицу объема ΔE и капиллярного давлением P^* , которое препятствует деформации и разрыву [11]:

$$\Delta E = P^*,$$

$$\Delta E = \frac{\rho v_l^2}{2}.$$
(8)

Поскольку плотность газа меньше плотности жидкости, то скорость газа близка к средней пульсационной скорости граничащей с ним жидкости, а последняя в соответствии с «законом двух

третей» может быть найдена из выражения $\upsilon_l^2 = \left(\frac{\varepsilon \cdot l_0}{\rho}\right)^{2/3}$ – «закон двух третей».

При $l \leq l_0$, где $l_0 = \sqrt[4]{\frac{\nu^3}{\varepsilon_0}}$, ε_0 – средняя диссипация энергии на единицу массы, Вт/кг; $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{\rho}$,

*l*₀ – внутренний масштаб пульсации.

Капиллярное давление

$$P^* = \frac{2\sigma}{d_{\Pi}},\tag{9}$$

где d_{Π} – диаметр капли.

При $l_0 \approx d_{\Pi}$ совместное решение уравнений (8) и (9) примет вид

$$\frac{2\sigma}{d_{\Pi}} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{\varepsilon \cdot d_{\Pi}}{\rho} \right)^{2/3},$$

откуда $d_{II} = 2, 3 \cdot \sqrt[5]{\frac{\sigma^3}{\rho\epsilon^2}}$.

Для получения основных характеристик ударной волны, воздействующей на микроорганизмы, применима теория точечного взрыва в сжимаемой жидкости. При этом за энергию взрыва принимается энергия электрического разряда.

При конденсированном искровом разряде возникает большая мощность, измеряемая тысячами киловольт. Например, в условиях наших опытов при C=4 мк Φ , U=35 кВ и $t_p=18$ мкс средняя мощность разряда $N = 1,36 \cdot 10^5$ кВт.

На малых расстояниях от оси канала разряда ударная волна распространяется с цилиндрической симметрией (r < 10 см), соответствующей симметрии разряда, а на больших – со сферической симметрией, как от точечного источника.

Вычислим энергию взрыва W_0 при $l_{\Pi}=4$ см – расстояние между электродами, $W_0 = \frac{CU^2}{2l_{_{II}}} = 0,6 \cdot 10^{10}$ эрг/см.

Предполагаем, что в момент *t*=0 в покоящейся среде в центре симметрии происходит взрыв. Давление на ударной волне [8]

$$P = 8.2 \cdot \frac{W_0}{r^2},$$
 (10)

где *r* – радиус ударной волны.

Для цилиндрической симметрии

$$r = \left(\frac{W_0}{\alpha \rho_0}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot t_p^{\frac{1}{2}}.$$
(11)

Результаты расчета по формулам (11) и (10) приведены в табл.1

Таблица 1

<i>r</i> , см	2	4	6
<i>P</i> , атм	12750	3187	1417
<i>є</i> , Дж	83	19,6	8,7

Расчет внутренней энергии производим по формуле

$$\varepsilon = \frac{PV}{(\gamma - 1)}.\tag{12}$$

На значительных расстояниях от места взрыва ударная волна распространяется со сферической симметрией и рассчитывается по формуле [8]:

$$P_2 = \frac{P}{\bar{r}} \cdot \frac{1 + 4\left(ln\bar{r}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{1,15\,ln\bar{r} - 0,5}},$$
(13)

где радиус ударной волны r_0 изменяется по закону $r_0 = \beta \left[\frac{W_0}{\rho_0 a_0^2} \right]^{\frac{1}{3}}, a_0 = \sqrt{\frac{3040 \cdot 7,15}{\rho_0}}; \beta = 0,3;$

 $\overline{r} = \frac{r_2}{r_0}$; P_2 – давление за фронтом волны.

Параметр β можно определить, зная P₂ для одного какого-нибудь расстояния r₂ от центра взрыва при заданном W_0 .

Результаты расчета Р₂ по формуле (13) приведены в табл. 2.

Таблица 2

<i>r</i> ₂ , см	8,4	11,2	14,0	16,8
<i>P</i> ₂ , атм	846,8	521,6	361,5	270,7

При мощном импульсном разряде в среде ударная волна зарождается и формируется в непосредственной близости от оси разряда – на расстоянии ~3–5 мм от нее.

При перепаде давления $\Delta P > 50$ МПа мощность фронта много меньше характерного размера микроорганизмов, что можно рассматривать как механизм деструкции микроорганизмов ударной волной и наиболее вероятный – дробление вследствие развития неустойчивости при обтекании.

Таким образом, перепад давления $\Delta P > (0, 6 - 1, 35) \cdot 10^2$ МПа служит ориентиром при прак-

тической реализации условий деструкции микроорганизмов при однократном воздействии разряда.

Расчётная зависимость давления на ударной волне от ее радиуса для данного эксперимента позволяет оценить причину разрушения капель.

Диаметры микроорганизмов почти соизмеримы с толщиной вязкого слоя, поэтому из соотношения (7) имеется возможность определить числа Рейнольдса, при которых происходит дробление капель.

Анализ результатов расчета свидетельствует о том, что существует диапазон параметров энергий турбулентных пульсаций, при которых за порядком величин масштаб пульсаций сравним с размерами микроорганизмов на основе «закона двух третей». При этом чем больше величина скорости диссипации энергии, тем меньшая величина пульсаций, что формируют стойкие образования, то есть энергия обработки с большой энергоемкостью способна реально разрушить или повредить стенки микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лопарев В.П.* Экспериментальное исследование дробления капель жидкости в условиях постоянного нарастания внешних сил // Изв. АН ССР. МЖГ. 1975. № 3. С. 174–178.

2. Ивандаев А.И., Кутушев А.Г., Нигматулин Р.И. Газовая динамика многофазных сред. Ударные и детонационные волны в газовзвесях // Итоги науки и техники. ВИНИТИ. Мех. жидкости и газа. 1981. 16. С. 209–290.

3. *Mayer E*. Theory of liquid atomization in high velocidy gas streams //ARSj. 1961.V. 31. № 12.

4. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.

5. Гельфанд Б. Е., Губин С, А., Нигматулин Р. И. и др. //ДАН СССР. 1977. Т. 233, № 2. С. 292–294.

6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.

7. Физические величины: Справочник / Под ред. Н.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

8. *Астрахан И.М.* Давление на ударной волне при сильном искровом разряде воды // Изв. вузов. Нефть и газ. 1959. № 2. С. 27–32.

9. Яковлев Ю.С. Гидродинамика взрыва. Л.: Судпромгиз, 1961. 316 с.

10. Колмогоров А.Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости // ДАН СССР. Т. XXX. № 4. 1941. С. 19–21.

11. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.

Поступила 20.06.09

Summary

At a powerful impulse discharge in the medium with the thickness of front much less than a characteristic size of microorganisms, that can be explained as a mechanism of microorganisms destruction by a shock wave. The most creadible mechanism of the destruction is the crushing due to the development of instability within the overflow region.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

В.Н. Цуркин, А.В. Мельник

ПРОЦЕССЫ И ХАРАКТЕР НАГРУЖЕНИЯ РАСПЛАВА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ ГЕНЕРАТОРОМ КОЛЕБАНИЙ НА УПРУГИХ ЭЛЕМЕНТАХ. ЧАСТЬ II (РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЗМУЩЕНИЙ)

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, <u>dpta@iipt.com.ua</u>, <u>iipt@iipt.com.ua</u>

Введение

Функциональные возможности электрогидроимпульсной обработки (ЭГИО) расплава в ковше определяются формированием в жидком металле различных физических процессов (внутренних структурно-кинетических изменений), способствующих повышению качества литого металла [1, 2]. Расплав является акустической средой, поэтому возникающие при его нагружении импульсные возмущения создают в этой среде нестационарное поле давлений – основной фактор воздействия на структуру литого металла.

Источником возмущений в расплаве при ЭГИО служит электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК), который через рабочий элемент (мембрану с волноводом) воздействует на жидкий металл посредством упругих волн.

Исследованиям гидродинамических явлений в жидком металле при ЭГИО расплава в ковше посвящен ряд публикаций [3, 4], однако приведенные в них результаты ограничены стандартными расчетными схемами технологических установок. Кроме того, вне поля зрения исследователей остался вариант конструктивного исполнения торца передающего элемента с плоской круговой насадкой, диаметр которой в несколько раз превышает диаметр волновода. Применение такой конфигурации может существенно расширить функциональные возможности ЭГИО.

Цель работы заключается в определении методами численного моделирования гидродинамических процессов, происходящих в расплаве под воздействием рабочих параметров ЭРГУК на упругих элементах, нестационарного поля давлений, возникающего в обрабатываемом металле на послеразрядной стадии обработки.

Теоретическое исследование

Примем постановку плоской двумерной осесимметричной задачи о распространении возмущений в акустической среде (расплаве) (рис. 1). Геометрические параметры конструктивных элементов и физические свойства расплава соответствуют принятым в первой части работы [5]. В связи с тем что основной вклад в формирование возмущений вследствие распространения продольных волн оказывает торец волновода, а не его боковая поверхность, учитывается воздействие только от волноводной насадки в виде плоского абсолютно жесткого диска, погруженного в расплав на определенную глубину. При этом локальными рабочими зонами эффективного воздействия считаются вся нижняя плоскость насадки, а также часть ее верхней плоскости до места крепления к торцу волновода (см. рис. 2). Область насадки непосредственно под торцом волновода, где эффекты от воздействия проявляются несущественно, условно назовем "глухой" зоной.

Поскольку скорость движения торца волновода мала по сравнению со скоростью звука в металлическом расплаве [3], а величина давления разрежения ограничивается механизмом образования кавитационных процессов [6], будем описывать движение расплава в акустическом приближении с помощью волнового уравнения в потенциалах скорости при условии возникновения кавитации:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - c_0^2 \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad \text{при } P > P_{\text{кр}};$$
(1)

© Цуркин В.Н., Мельник А.В., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 91–96.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + \frac{P_{\kappa p} - P}{\rho_0} = 0 \ \text{при } P \le P_{\kappa p}, \tag{2}$$

где $\psi(r, z, t)$ – потенциал скорости; $V_z = \frac{\partial \psi}{\partial z}$, $V_r = \frac{\partial \psi}{\partial r}$ – осевая и радиальная составляющие скоро-

сти; ρ_0 , c_0 – плотность и скорость звука в жидком невозмущенном металле соответственно; r, z – пространственные координаты; t – время; P и $P_{\kappa p}$ – давление и прочность при статическом растяжении в расплаве соответственно.



Рис. 1. Схема обработки расплава в ковше волноводом с насадкой: 1 – волновод; 2 – ковш; 3 – расплав; 4 – волноводная насадка



Рис. 2. Зоны воздействия на расплав при ЭГИО: HP3 – нижняя рабочая зона; BP3 – верхняя рабочая зона; Г3 – "глухая" зона

Давление в зоне развитой кавитации соизмеримо с давлением насыщенных паров жидкости, поэтому для удобства расчетов примем допущение $P_{\rm kp}$ =0.

Связь потенциала скорости с давлением выражается зависимостью

$$P = -\rho \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

На стенках ковша Π_2 , боковых поверхностях волновода Π_3 и насадки Π_4 ставятся граничные условия непротекания (нормальные компоненты скорости равны нулю):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \vec{n}} = 0$$

где \vec{n} – нормаль к поверхности. На свободной поверхности расплава Π_1 избыточное давление равно нулю, то есть выполняется условие $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0$.

Начальными условиями являются значения скорости торца волновода, рассчитанные при исследовании динамики волноводно-излучательной системы на предыдущем этапе [5]. Отметим, что уравнение (1) учитывает также явление отражения волн от стенок ковша, боковой поверхности волновода, верхней и нижней плоскостей насадки, а также свободной поверхности расплава.

На основе численного решения уравнений (1) и (2) рассчитаны зависимости давления от времени в жидком металле в различных точках ковша (см. рис. 1). Варьируемый параметр – диаметр волноводной насадки d_n .

Волновое уравнение (1) решалось конечно-разностным методом по явной трехслойной схеме "крест".

Обсуждение результатов

Результаты численного моделирования приведены на рис. 3 в виде графических зависимостей величины давления от времени для трех значений d_{μ} , а также для волновода без насадки в заданных точках ковша (см. рис. 1). Точка A расположена на расстоянии $d_{\kappa}/4$ от оси симметрии ковша (ось z) и глубине $h_{\text{погр}}/2.$ Расположение точки D по оси Z. соответствует координате на (h_м – h_{погр})/2. Расчеты выполнены для расплава Al и соотношения жесткости упругих элементов и мембраны k₁/k₂=0,1. Ковш представляет собой цилиндрическую емкость диаметром 1 м, равным его высоте. Глубина погружения волновода равна половине высоты ковша. Скорость звука с₀ в расплаве Al примем равной 4700 м/с, а его плотность $\rho_0 - 2385$ кг/м³.





Рис. 3. Зависимость давления от времени в расплаве при ЭГИО в ковше: а – обработка без волноводной насадки; б – обработка волноводной насадкой диаметром 30 мм; в – обработка волноводной насадкой диаметром 50 мм; г – обработка волноводной насадкой диаметром 70 мм

Анализ полученных результатов показывает, что давление в расплаве представляет собой последовательность импульсов. В точках C и D эти импульсы имеют два выраженных максимума, причем в первом импульсе второй максимум по величине превышает первый. Для точки B характерен один максимум. Давление в точке A почти в два раза ниже, чем в других точках, а первый импульс имеет четыре максимума. В промежутках между импульсами давление в жидком металле падает ниже атмосферного и в определенные моменты времени снижается почти до нуля, то есть возникает кавитация практически по всему объему ковша. Наличие волноводных насадок повышает уровни давления на начальной стадии обработки. С увеличением диаметра насадки, например с 30 до 70 мм, давление в точке C в первом максимуме повышается с 1 до 2,5 МПа. С последующими импульсами уровни давления снижаются, что свидетельствует о значительной доле энергии диссипации при обработке волноводными насадками. Так, для волноводной насадки диаметром 70 мм на заданном временном промежутке второй импульс вообще отсутствует. Отличны и кавитационные процессы в рассматриваемых точках ковша. В точке A давление падает до нуля только в конце импульса давления, в остальное время уровни давления незначительно отличаются от атмосферного.

Перенос энергии в акустической среде характеризуется потоком энергии. Для характеристики направления переноса энергии в данной точке волнового поля среды используется векторная величина – плотность потока энергии. Абсолютное значение этой величины к моменту времени *t* для волны давления определяется по формуле [7]:

$$W_t = \frac{1}{\rho_0 c_0} \int_0^t P^2(t) dt.$$

На основании полученных зависимостей P(t) (см. рис. 3) оценим значения W_t к моменту времени t=10 мс как для случая применения волноводной насадки, так и без нее в заданных точках ковша. Результаты оценки приведены на рис. 4 в виде графической зависимости относительных величин W_n/W_6 и d_n/d_6 , где W_n и W_6 – плотность потока энергии в данной точке ковша при использовании волноводной насадки и без нее соответственно; d_n – диаметр волноводной насадки; d_6 – диаметр волновода ($d_6 = 20$ мм). Значение W_n/W_6 изменяется пропорционально величине d_n/d_6 , например, для точек *B*, *C* и *D* при использовании насадки диаметром 50 мм значение W_n приблизительно в 3 раза превышает W_6 . С увеличением диаметра насадки до 70 мм W_n увеличивается относительно W_6 уже примерно в 6 раз. Для точки *A* эта тенденция проявляется в меньшей степени.



Рис. 4. Зависимость плотности потока энергии от диаметра насадки в заданных точках ковша при ЭГИО расплава

В первой части работы [5] было показано, что применение насадок способствует более интенсивному затуханию колебаний волновода в расплаве и, следовательно, увеличению доли диссипируемой энергии. Этот факт подтверждается полученными результатами, то есть волноводные насадки существенно повышают энергию, передаваемую в расплав, а значит, и одну из ее составляющих – энергию диссипации.

Проанализируем влияние волноводных насадок на процессы кавитации в расплаве. В качестве показателя эффективной обработки примем общую длительность возникновения кавитации, то есть суммарное время, в течение которого давление в расплаве приближается к нулевому значению. Пользуясь зависимостями P(t) (см. рис. 3), найдем относительное время возникновения кавитации t_{κ}/t (отношение длительности возникновения кавитации t_{κ} к общей продолжительности процесса распространения волны давления t). Значения t_{κ}/t в заданных точках ковша в зависимости от диаметра волноводной насадки приведены в таблице.

Тонжа корина	d_{μ}/d_{e}				
ТОЧКА КОВША	1	1,5	2,5	3,5	
A	0	0	0,0044	0,0056	
В	0,1137	0,1691	0,1428	0,0677	
С	0,1092	0,1785	0,16	0,054	
D	0,0444	0,0681	0,073	0,012	

Относительное время возникновения кавитации t_{κ}/t *в расплаве*

Процесс возникновения и развития кавитации определяется как зоной обработки расплава в ковше, так и диаметром волноводной насадки. Для точки A, расположенной в верхней области ковша, кавитация возникает только при соотношении $d_{\mu}/d_{e} \ge 2,5$. В зонах обработки под волноводом (точки

B, *C*, *D*) применение насадки диаметром 30 мм позволяет увеличить значение t_{κ}/t примерно в полтора раза. При повышении d_{μ} до 50 мм значение t_{κ}/t в точках *B* и *C* несколько уменьшается, а в точке *D* возрастает. Обработка насадкой диаметром 70 мм приводит к значительному сокращению t_{κ}/t в нижней зоне ковша под волноводом по сравнению с обработкой без насадки, что свидетельствует об ограничении функциональных возможностей обработки при дальнейшем увеличении диаметра насадки.

В работе [8] показано, что одним из основных факторов эффективного воздействия на расплав являются геометрические размеры рабочего пространства сосуда, поршня-вибратора и зазора между ними. Поэтому при проектировании технологических установок ЭГИО в зависимости от требуемых параметров обработки необходимо учитывать соотношение геометрических размеров, а также конфигурацию рабочего элемента ЭРГУК и ковша.

Таким образом, наличие волноводных насадок приводит к существенному повышению давления на начальной стадии обработки, доли диссипируемой энергии в расплаве и длительности возникновения кавитации.

Выводы

1. Применение волноводных насадок позволяет значительно повысить уровни давления в расплаве, но только на начальной стадии обработки.

2. С увеличением диаметра волноводных насадок доля диссипируемой энергии в расплаве возрастает, что приводит к внутренним структурно-кинетическим изменениям в жидком металле.

3. Продолжительность кавитационных процессов в расплаве зависит от геометрических характеристик волноводно-излучательной системы и зоны обработки.

4. Эффективность ЭГИО расплава определяется соотношением геометрических размеров, а также конфигурацией рабочего элемента ЭРГУК и ковша.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Цуркин В.Н., Мельник А.В.* Системный анализ факторов, стабилизирующих параметры нагружения электрогидроимпульсной обработки расплава // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 52–59.

2. *Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Синчук А.В.* Функциональные возможности электрогидроимпульсной обработки расплава в ковше // Электронная обработка материалов. 2006. № 5. С. 55–61.

3. Поздеев В.А., Царенко П.И., Бутаков Б.И., Малюшевский П.П. Электроразрядные генераторы упругих колебаний. Киев: Наукова думка, 1985. 176 с.

4. Галиев Ш.У., Барбашова Г.А., Билянский Ю.С., Жирнов М.В., Косенков В.М. Взаимодействие электроразрядного генератора колебаний с жидким металлом в ковше // Проблемы прочности. 1991. № 11. С. 78–82.

5. *Цуркин В.Н., Мельник А.В.* Процессы и характер нагружения расплава электроразрядным генератором колебаний на упругих элементах. Часть I (Динамика волновода) // Электронная обработка материалов. 2008. № 4. С. 82–92.

6. *Галиев Ш.У.* Нелинейные волны в ограниченных сплошных средах. Киев: Наукова думка, 1988. 264 с.

7. *Кривицкий Е.В., Шамко В.В.* Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.

8. Игнатьев И.Э., Киселев А.В., Долматов А.В., Концевой Ю.В., Пастухов Э.А., Игнатьева Е.В., Попова Э.А., Бодрова Л.Е. Математическое моделирование движения жидкости в цилиндрическом сосуде, возбуждаемого поршнем-вибратором // Расплавы. 2005. № 6. С. 3–11.

Поступила 02.06.09

Summary

On the basis of numeral modelling of hydrodynamic processes, which are going in melt during electrical hydro pulse treatment, the pressure field within a liquid metal during the post discharge stage is calculated. It is shown, that application of waveguide attachments allows promote the pressure levels during the initial treatment stage, increase the part of energy dissipation in melt and extend cavity duration. It is found that treatment efficiency is determined by correlation of geometrical sizes of working element and of geometrical sizes of the ladle. Т.А. Манько

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Днепропетровский национальный университет, пер. Научный, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина, <u>naza@ua.fm</u>

Существующая технология изготовления конструкций из стеклопластиков на основе термореактивных связующих включает длительное отверждение сформированных изделий в печах с конвективным способом передачи тепла. В последнее время интенсивно исследуются процессы ускоренного отверждения с применением нетрадиционных методов нагрева, основанных на использовании токов высокой частоты, радиационного отверждения потоком ускоренных электронов и инфракрасного излучения. При высокочастотном нагреве происходит внутренний разогрев материала, скорость нагрева не зависит от теплопроводности и размеров, а определяется подведенной удельной мощностью. Это позволяет значительно ускорить процесс отверждения, однако приводит к заметному снижению межслоевой прочности стеклопластиков [1]. При радиационном отверждении ускоренными электронами время отверждения стеклопластиков сокращается в десятки раз при степени отверждения, сравнимой с получаемой по действующей технологии. Отмечая перспективность применения электронного отверждения при изготовлении стеклопластиков, следует подчеркнуть, что в каждом конкретном случае необходим анализ целесообразности использования данного метода из-за высокой стоимости оборудования.

Наиболее универсальным и технически сравнительно легко реализуемым является метод инфракрасного нагрева. Относительная простота и невысокая стоимость инфракрасных излучателей, возможность создания больших удельных мощностей излучения в поверхностном слое при высоком КПД позволяют эффективно использовать его для ускоренного отверждения [2].

Применительно к практической реализации метода для изготовления намоточных изделий из стеклопластика нами изучалась возможность использования инфракрасного нагрева при послойном формировании оболочечной конструкции с последующим отверждением путем концентрированного локально-последовательного подвода энергии. В качестве объектов исследований были выбраны материалы, имеющие различные прочностные и теплофизические характеристики: кремнеземная, ткань КТ-11-ТО А, лента ЛЭС из алюмоборосиликатной ткани, поликонденсационное и полимеризационное связующие ЛБС- 4 и ЭДИ соответственно.

При исследовании процессов, происходящих при инфракрасном нагреве в связующих и стеклопластиках на их основе, применяли инфракрасную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, определяли межслоевую прочность на сдвиг, плотность и степень отверждения. Спектроскопические исследования проводили на спектрометре SPECORD, рентгенографические - на диафрактометре ДРОН-3, прочностные испытания – на разрывной машине MP - 05 -1 при скорости нагружения 8.10⁵ м/с.

Сравнительный анализ инфракрасных спектров неотвержденных и отвержденных связующих позволяет утверждать, что при инфракрасном облучении и конвективном нагреве реакции отверждения одни и те же. Это приводит к получению материалов с одинаковой структурой, что подтверждается данными рентгенографических исследований.

Важным условием создания прочной конструкции из стеклопластиков является проведение отверждения по оптимальным режимам. Режимы отверждения выбирали на основании исследования зависимости межслоевой прочности на сдвиг образцов микропластиков от температуры *T* и времени *t* инфракрасного нагрева. По результатам испытаний построены графики изменения средних значений усилий *P* разрыва от параметров инфракрасного нагрева стеклопластика на основе связующего ЛБС-4 (рис. 1) и стеклопластика на основе связующего ЭДИ (рис. 2). Данные усреднены по результатам испытаний 10 образцов.

[©] Манько Т.А., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 97–99.

Из анализа данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что наибольшая межслоевая прочность стеклопластика на основе связующего ЛБС-4 обеспечивается проведением отверждения при температуре 430К в течение 0,5 часа, стеклопластика на основе связующего ЭДИ – при температуре 440К в течение 1,5 часа.



Сравнение результатов испытаний образцов, отвержденных в печи конвективным способом передачи тепла по режимам действующей технологии и инфракрасным нагревом, показало, что локальное инфракрасное облучение позволяет значительно сократить время отверждения при сохранении значений межслоевой прочности. Ускорение отверждения происходит за счет создания высоких мощностей излучения в слое материала и более глубокого воздействия на молекулярную структуру. При действии излучения с частотой, близкой к частотам собственных колебаний атомов, возрастают вынужденные колебания, при этом увеличивается коэффициент поглощения энергии излучения.

Выбранные режимы были использованы при изготовлении тонкостенных (1,5–2 мм) стеклопластиковых оболочек с локальным отверждением инфракрасным нагревом. Оболочки формовали на установке для изготовления микропластиков намоткой на цилиндрическую оправку диаметром 215 мм при скорости вращения оправки 0,13 об/с. На первом этапе проводили облучение при послойном формовании оболочки, на втором - осуществляли вращение сформованной оболочки в поле инфракрасных излучателей до отверждения. Контрольные изделия после намотки отверждали в печи с конвективным способом передачи тепла. Результаты физико-механических испытаний образцов, полученных из сформированных оболочек, и режимы отверждения представлены в таблице.

Связующее	Вид нагрева	Режим отвержения		Плотность, кг/дм ³	Степень отверждения, %
		Температура,	Время,		
		К	час		
ЛБС-4	Инфракрасный	433	1,5	1,48	97,2
	Конвективный	(293-433)	6	1,43	98,3
		433	1		
ЭДИ	Инфракрасный	443	4,5	1,65	94,0
	Конвективный	363	3		
		393	3,5		
		423	1		
		443	2	1,65	96,0

Проведенные экспериментальные исследования показали возможность применения локального инфракрасного нагрева для получения намоточных изделий из стеклопластиков на основе термореактивных связующих с достаточно высокой степенью отверждения (94,0–97,2%) при значительном сокращении времени изготовления (в 3–4 раза).

Неотвержденные связующие имеют высокий коэффициент поглощения инфракрасного излучения, что приводит к быстрому нагреву. Это свойство связующих, а также создание благоприятных условий для выхода летучих компонентов при послойном формовании и больших

удельных мощностей излучения в наматываемых слоях позволяют эффективно использовать инфракрасный нагрев в процессе намотки. При послойно-последовательном формовании с применением инфракрасного нагрева каждый последующий слой ложится на частично отвержденный предыдущий, доотверждение которого происходит после облучения последующих. При этом отверждение внутренних слоев наступает в результате передачи тепла от металлической оправки. Благодаря большой плотности потока энергии, создаваемой в изделии, температура последнего поднимается гораздо интенсивнее, чем при конвективном нагреве. Перепад температур внутренней и наружной поверхностей оболочки сокращается, и процесс полимеризации происходит одновременно по всей массе материала.

Проведенные исследования ускоренного отверждения связующих в стеклопластиках с применением инфракрасного нагрева позволяет сделать следующие выводы:

1. Использование инфракрасного излучения эффективно в процессе намотки стеклопластиковых конструкций вследствие высокой поглощающей способности неотвержденного связующего, при возможности создания значительных удельных мощностей излучения в наматываемых слоях и улучшении условий выхода летучих компонентов связующего.

2. Ускорение отверждения стеклопластиков на основе термореактивных связующих при локальном инфракрасном нагреве происходит за счет глубокого воздействия на молекулярную структуру материала, вызывающего увеличение коэффициента поглощения инфракрасного излучения.

3. При отверждении намотанной конструкции инфракрасным облучением стационарный теплообмен наступает значительно быстрее, чем при конвективном нагреве.

По результатам исследований разработана установка для послойно-последовательного формования стеклопластиковых конструкций с применением локального инфракрасного нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борхерт Р., Юбиц В. Техника инфракрасного нагрева. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. 278 с. 2. Федорова И.Г. Применение высокочастотного нагрева при изготовлении труб из стеклопластика // Пластические массы. 1961. № 1. С. 35–37.

Поступила 08.05.09

Summary

Results of the research into the formation of glass-reinforced products wound on a take up reel using infra-red radiation have been presented. The efficiency of the infra-red method of heating has been shown.

МАГНИТНЫЕ БУРИ, ДЛИТЕЛЬНЫЕ КОСМИЧЕСКИЕ ПОЛЕТЫ И АВИАЦИОННЫЕ КАТАСТРОФЫ

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Науки, 41, г. Киев, 03680, Украина *Институт ядерных исследований НАН Украины, пр. Науки, 47, г. Киев, 03680, Украина, <u>gaidar@kinr.kiev.ua</u> **Луцкий национальный технический университет, ул. Львовская, 75, г. Луцк, 43018, Украина

Природа магнитных бурь (МБ) детально описана в ряде научных статей и монографий (см., напр., [1–3]) и здесь рассматриваться не будет. Влияние МБ, связанных с проявлениями солнечной активности, на биологические объекты, в том числе и на человека, впервые исследовал в своих пионерских работах общепризнанный основатель гелиобиологии А. Л. Чижевский [4–6]. Проблемы, которые будут возникать (из-за изменения магнитной обстановки и влияния космических лучей) при практической реализации планируемого на 2014 г. длительного полета американских астронавтов на Марс, подробно обсуждены в работе [7].

Располагая надежными данными (полученными с помощью современных методов физического исследования) о влиянии на биологические объекты предельно слабых по напряженности как постоянных [8], так и переменных [9] магнитных полей (МП) и приняв во внимание очень высокую чувствительность центральной нервной системы (ЦНС) человека к переменным магнитным полям весьма низкой напряженности [10] (которые характерны для МБ ~ 300 – 500 γ , где 1 · γ = 10⁻⁹ Тл), авторы работ [11, 12] (вслед за отечественным [13] и японским [14] исследователями) обнаружили полную корреляцию МБ с дорожно-транспортными происшествиями (ДТП), характеризовавшимися летальным исходом.

В дополнение к упомянутым выше коррелятивным связям магнитных бурь с ДТП необходимо указать на наличие огромного фактического материала, полученного в исследовательских учреждениях медицинского профиля и врачами многих лечебных заведений, о влиянии постоянных МП и электромагнитных волн в широчайшем диапазоне частот (от единиц и десятков Гц до СВЧ миллиметрового диапазона с $v \sim 10^{10} \div 10^{11}$ Гц) на сердечно-сосудистую систему [15–17], саму кровь [15, 17–19]. Изучалось также нетепловое терапевтическое воздействие электромагнитного поля различного частотного диапазона [20–23] на живые организмы, о возможном механизме которого идет речь в [24]. В литературе имеется достаточно подробный обзор работ, посвященных изучению обсуждаемой проблемы [25].

Данное сообщение посвящено выявлению связи МБ с известными нам авиакатастрофами, произошедшими на протяжении 1988–2002 гг. в разных странах мира (и даже на разных континентах).

Выбранный нами для анализа временной интервал в 15 лет содержал в себе два максимума солнечной активности (с минимумом между ними – см. рис. 1) и не был еще слишком большим, чтобы самолеты могли принципиально различаться между собой по конструкционным особенностям и прочностным характеристикам материалов, на основе которых они создавались.

Все авиакатастрофы (из числа анализируемых) были разделены на две существенно различные группы. К первой мы отнесли катастрофы, которые связаны с техническими неисправностями самолетов и которые, естественно, не могли зависеть ни от МБ, ни от иных внешних воздействий. Это следующие катастрофы: 27.06.1988 г., Франция, аэробус А–320; 9.09.1990 г., 60 км от Венеции, Су–27; 28.06.1992 г., Омск, ЯК–52; 3.06.1997 г., Колорадо, А–86; 26.07.1997 г., Бельгия, аэродром Остенде, Х–Т–300; сентябрь 1997 г., Балтимор, F-117A "Найтхок"; 30.05.1999 г., Австралия, одномоторный самолет; 6.06.1999 г., Братислава (Словакия), "Хоук 200"; 18.09.1999 г., Эрмело (ЮАР); 19.03.2000 г., Кингвилл, штат Техас, F–16; 18.06.2000 г., Уиллоу–Гроу, штат Пенсильвания, F–14

[©] Баранский П.И., Гайдар Г.П., Федосов А.В., Электронная обработка материалов, 2009, 2009, № 5, С. 100–104.

"Томкэт"; 3.06.2001 г., г. Бремен, графство Кент, Великобритания, "Кингкобра"; 17.07.2001 г., вблизи Пскова, Су–33; 20.04.2002 г., вблизи Пойнт-Мугу, Калифорния, ОГ–4. Эти катастрофы довольно равномерно расположились в виде крестиков (×) на зависимости W = W(t) как в положениях максимумов, так и в положении минимума на этой кривой (рис. 1).



Рис. 1. Сплошная линия – временная зависимость индекса Вольфа как показателя солнечной активности; 1 – авиакатастрофы, связанные с техническими неисправностями (1-я группа); 2 – столкновения самолетов (2-я группа авиакатастроф); S – скниловская катастрофа

Ко второй группе авиакатастроф отнесены столкновения в полете двух (или нескольких) самолетов. 28.08.1988 г. в ФРГ столкнулись три самолета, а столкновения двух самолетов произошли: 19.04.1998 г. вблизи г. Киссимми, штат Флорида; 29.07.1999 г. в г. Ошкош, штат Висконсин; 10.06.2001 г. на аэродроме Левашево под Санкт-Петербургом.

Мотивом к выделению столкновений самолетов в отдельную группу катастроф служила надежно установленная корреляция ДТП с магнитными бурями (то есть с величиной W). И, так как основу этой корреляции составляет некоторая заторможенность реакции водителей, связанная с влиянием МБ, можно было ожидать, что при одновременном воздействии этого фактора (то есть МБ) на регуляторный аппарат (и вообще на ЦНС) летчиков, находящихся за штурвалами двух (или трех) самолетов, вероятность их столкновения будет возрастать. Именно поэтому на кривой W(t) точки (\circ) на рис. 1 (расставленные по оси абсцисс в соответствии с датами самолетных столкновений) и оказались удаленными от минимума кривой W(t), то есть расположились в местах, соответствующих более высоким значениям W. Это и служит подтверждением вышесказанного предположения о влиянии МБ на авиакатастрофы, происходящие посредством столкновений.

Отдельного внимания заслуживает страшная авиакатастрофа, которая произошла 27 июля 2002 г. (приблизительно в 12.52 по киевскому времени) во время авиашоу в честь Дня авиации на аэродроме Скнилов, расположенном вблизи г. Львова (Украина). При выполнении фигуры высшего пилотажа потерпел катастрофу истребитель Су-27 украинских ВВС. Самолёт упал в толпу зрителей, пришедших на авиашоу.

Действительно, в рамках принятой нами классификации эта авиакатастрофа не может быть отнесена ни к первой группе (так как по данным технического надзора самолет был полностью пригодным для демонстрации показательных полетов), ни ко второй группе (поскольку самолет столкнулся не с другим самолетом, а с землей).

Однако обращает на себя внимание одно весьма существенное обстоятельство, а именно то, что эта катастрофа (по дате возникновения) совпадает с максимумом солнечной активности и, следовательно, с максимумом W не только в шкале месяцев, но даже в полном согласии с дневными нарастаниями плотности солнечных пятен (ПСП) – непременных спутников солнечных протуберанцев. А она (ПСП) в соответствии с данными Крымской астрофизической обсерватории (доступ к которым обеспечен Интернетом) на протяжении нескольких дней, предшествующих скниловской авиакатастрофе, как видно на рис. 2, только нарастала.

И если бы предусмотрительные организаторы этого горького шоу (кроме всего прочего) поинтересовались у астрофизиков еще и тем, в какое календарное время наиболее безопасно можно демонстрировать фигуры высшего пилотажа (которые, как известно, связаны с гигантскими перегрузками всех регуляторных систем человеческого организма, когда он становится особенно чувствительным к малейшим отклонениям характеристик окружающей среды от нормы), то астрофизики указали бы организаторам шоу на те даты, которые отмечены вертикальными стрелочками на рис. 1.



Рис. 2. Изображение диска Солнца (в разных диапазонах спектра) в период с 21.07.02 по 28.07.02 (по данным Крымской астрофизической обсерватории)

Ведь в этом случае, – если принять во внимание хорошо известные уже с 1971 г. результаты исследования влияния МБ на ДТП [2, 10–12, 14], – намного более вероятно, что запланированное авиашоу обошлось бы без катастрофы и без страшных человеческих жертв, а пилотам (которым, как нам кажется, чудом удалось избежать смерти) не пришлось бы, возможно, и не совсем заслуженно (учитывая отмеченный выше недостаток подготовки), отсиживать назначенный им срок за решеткой.

Разумеется, скорбя о случившемся в скниловской трагедии 2002 г., изменить уже абсолютно ничего нельзя. Но впредь, занимаясь подготовкой авиационных (космических) праздников и показательных полетов, организаторам этих мероприятий необходимо учитывать абсолютно все, на что указывают добытые наукой глубокие знания и приобретенный в процессе эксплуатации современной техники богатый опыт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Почтарев В. И. Магнетизм Земли и космического пространства. М.: Наука. 1966.

2. Влияние солнечной активности на атмосферу и биосферу земли: Сб. ст. / Под ред. М. Н. Гневышева и А. И. Оля. М.: Наука. 1971.

3. Электромагнитные поля в биосфере: Сб. ст. / Под ред. Н. В. Красногорской. М.: Наука. 1984. Т. 1, 2.

4. Чижевский А. Л. Физические факторы исторического процесса. Калуга: 1-я Гостипография. 1924.

5. Чижевский А. Л., Шишина Ю. Г. В ритме Солнца. М.: Наука. 1969.

6. *Чижевский А. Л.* Космический пульс жизни. Земля в объятиях Солнца. Гелиотараксия. М.: Мысль. 1995.

7. *Баранський П. І., Венгер Є. Ф., Гайдар О. В.* Проблеми, пов'язані з довготривалим перебуванням космічних кораблів з астронавтами на борту в міжпланетному просторі. (Довготривалі космічні подорожі: погляд у майбутнє) // Космічна наука і технологія. 2002. Т. 8. № 4. С. 86–95.

8. Баранский П. И., Мищенко Л. Т. Изменение спектров ЭПР в покоящихся семенах некоторых сельскохозяйственных растений, возникающих под воздействием постоянных внешних магнитных полей // ДАН УССР. 1979. № 10. Сер. Б. С. 843–845.

9. Михайловський В. М., Красногорський М. М., Войчишин К. С., Грабар Л. І., Жегарь В. М. Про сприймання людьми слабких магнітних полів // Доп. АН УРСР. 1969. Т. 106. № 10. Сер. Б. С. 929–934.

10. Холодов Ю. А. Мозг в электромагнитных полях. М.: Наука. 1982.

11. *Баранський П. І., Венгер Є. Ф., Гайдар О. В.* Вплив сонячно-земних зв'язків на регуляторні системи людини і стан аварійності на автомагістралях // Доповіді НАН України. 1999. № 8. С. 176-179.

12. Баранский П. И., Венгер Е. Ф., Гайдар О. В., Забудский И. А. Влияние солнечной активности (геомагнитных бурь) на регуляторные системы человека и адекватность его поведения в стрессовых ситуациях на земле и в космосе // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 65–69.

13. *Романчук П. Р.* Вплив сонячної активності на дорожньо-транспортні пригоди // Автошляховик України. 1999. № 1. С. 27.

14. *Масамура Ш*. Сильный эффект солнечной активности в дорожных происшествиях // Влияние солнечной активности на атмосферу и биосферу земли: Сб. ст. / Под ред. М. Н. Гневышева и А. И. Оля. М.: Наука. 1971. С. 209–210.

15. Влияние магнитных полей на биологические объекты // Материалы третьего Всесоюзного симпозиума. 17-19 июля 1975 г. Калининград. КГУ. 1975.

16. Владимирский Б. М. О возможных факторах солнечной активности, влияющих на процессы в биосфере // Влияние солнечной активности на атмосферу и биосферу земли: Сб. ст. / Под ред. М. Н. Гневышева и А. И. Оля. М.: Наука. 1971. С. 126–141.

17. Холодов Ю. А. Магнетизм в биологии. М.: Наука, 1970.

18. Шульц Н. Солнце и кровь // Знание-сила. 1967. С. 17.

19. Чижевский А. Л. Электрические и магнитные свойства эритроцитов. Київ: Наукова думка. 1973.

20. *Девятков Н. Д.* Влияние электромагнитного излучения миллиметрового диапазона длин волн на биологические объекты // УФН. 1973. Т. 109. № 3. С. 453–454.

21. Гайдук В. И., Хургин Ю. И., Кудряшова В. А. Перспективы изучения механизмов нетеплового воздействия электромагнитного излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазона на биологически активные соединения // УФН. 1973. Т. 109. № 3. С. 466–468.

22. Фундаментальные и прикладные аспекты применения миллиметрового электромагнитного излучения в медицине // Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума с международным участием. Киев. 10–13 мая 1989 г.

23. Авторское свидетельство № 733697 от 15.05.80 (СССР). Способ лечения поврежденных биологических тканей / И. С.Черкасов, С. В. Недзвецкий. Опубл. в Бюлл. "Открытия, изобретения" № 18, 1980.

24. Ситько С. П., Сугаков В. И. О роли спиновых состояний белковых молекул // Докл. АН УССР. 1984. Сер. А. № 6. С. 65–67.

25. Бинги В. Н., Савин А. В. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические объекты // УФН. 2003. Т. 173. № 3. С. 265–300.

Поступила 20.06.09

Summary

The known information concerning the aircraft crashes, which have occurred on length last 15 years, was divided by authors in two groups: to the first group it was referred the crashes due to the technical defects of airplanes and the crashes, which are the results of the airplane impingements, are corresponded to the second group. It is suppose that in the last case the crashes are most probably connected with human element. Taking into account the well determined correlation of severe automobile accidents (with lethal outcome) with magnetic storms it can be proposed that, in the case of correctness of the accepted supposition, the aircraft crashes of second group will form a group in the time period of height solar activity in the curve of dependence of Wolff index on the time W = W(t), and the aircraft crashes of the first group will be uniformly distributed on the time scale, i.e. will get also in the fields of W(t) curve minima. Namely such supposition is confirmed by the data which authors disposed. The time period of 15 years was already quite sufficient to obtain the statistical materials concerning crashes and is not so significant to take into account the great distinctions in the flying-performance characteristics and technical parameters of the airplanes.

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ γ-ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, ул. Ф.Агаева,9, Az-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, <u>musa_nuriev@mail.ru</u>

Изучение процессов радиационного модифицирования полимерных материалов и изделий представляет интерес для электронной, кабельной и электромеханической промышленности. К этим материалам предъявляются определенные требования, такие как радиационная и тепловая стойкость, низкие диэлектрические потери и т.п. [1, 2]. Воздействие радиации не всегда приводит к ухудшению некоторых свойств полимерных материалов [1-3]. Радиационно-сшитые полиолефины нашли применение в кабельной технике. Не менее важными являются вопросы радиационного модифицирования композитных материалов на основе полимеров, диспергированных оксидами BeO, ZrO_2 , TiO₂ и аэросилом А-380 [1-3, 6, 7]. Изучение особенностей стабилизации зарядов, межфазных и поляризационных явлений в этих композитных материалах также актуально при прогнозировании их эксплуатационных свойств. С помощью наполнителей различного рода типа алунд «А», мусковит и т.п. получены композиционные полимерные материалы со стабильными диэлектрическими параметрами и влагостойкостью при СВЧ полях до 10¹⁰ Гц [4]. Следует отметить, что эффективность воздействия мелкодисперсных наполнителей указанных оксидов металлов на полипропилен (ПП) или другие полиолефины существенно зависит также от условий кристаллизации и способа получения (экструзия, прессование) композита. Композиции, полученные в условиях глубокой закалки расплава при T=273К, обладают более однородной структурой [4-6, 19] и легко перерабатываются, а также отличаются высокой механической [1–3, 10] и электрической прочностью [19].

Не менее важной является задача прогнозирования степени радиационного изменения структуры и свойств полимеров. В этих целях широко применяется метод радиотермолюминесценции (РТЛ) [6]. По кривым высвечивания РТЛ и по положению β-максимума (начало температур расстеклования) в наполненных полимерах судят о степени воздействия электронов и γ-облучения на структуру полимера.

Цель данной работы – изучение радиационной стойкости и особенностей стабилизации избыточных зарядов в композитах на основе полипропилена (ПП) и влияния оксидных наполнителей BeO, ZrO₂ и TiO₂ на эти свойства.

Экспериментальная часть

Образцы композитов в виде пленок толщиной 200 ± 10 мкм были получены путем горячего прессования (при давлении 15 МПа в течение 5 минут и при температуре на $10-20^{0}$ выше $T_{пл}$ полимерной матрицы) предварительно смешанных порошков полимера и наполнителя. Содержание наполнителя в композите составляло до 10-1506.%. Наполнителями служили порошки с размерами $1 < d \le 10$ мкм оксида бериллия (BeO), диоксида циркония (ZrO₂) и титана (TiO₂). Эти технические керамики являются радиационно-устойчивыми [8]. Термолюминесцентные исследования проводились на установке ТЛГ-69М. Образцы облучали при 77 К в предварительно вакуумированных при $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па ампулах источником γ -излучения Со⁶⁰ на установке РХМ- γ -25.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,*а* приведены кривые РТЛ образцов композиций ПП/ВеО при различных содержаниях ВеО. Видно, что для чистого ПП (кривая *1*) характерный β -релаксационный пик при 267±0,5 К с увеличением содержания ВеО смещается в область низких температур. При содержании ВеО в композите $\varphi = 10$ об.% значение смещений составляет 5–6 К. Другой важной особенностью является высокотемпературная часть кривых РТЛ, где наблюдаются пики при температурах 289–305 К, плечо при 320±2 К и четко выраженный пик при ~410–420 К. Видно, что интенсивность этих пиков возрастает с увеличением содержания ВеО в ПП. Кроме того, наблюдается возрастание интенсивности свечения при *T*>425 К, связанной с наполнителем. Ранее было показано [12], что для чистого ВеО кривые РТЛ содержат в основном четыре пика при температурах 155, 203, 276 К (наиболее интенсивный

[©] Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Ахмедов Ф.И., Исмаилов И.М., Электронная обработка материалов, 2009, № 5, С. 105–108.

пик) и небольшой пик при 290 К. Однако, по данным работы [9, 15], в области 77–300 К кривые термовысвечивания характеризуются двумя основными пиками при 155 и 290 К с энергиями активаций 0,59 и 0,87 эВ соответственно. Для композиций ПП/ВеО соответственные пики свечения, как видно из рис. 1,*a*, совпадают с областью свечения ПП, связанного с β -релаксационными процессами полимера, и в температурной области 250–290 К, связанные с ВеО. Причем с увеличением содержания ВеО в композиции наблюдается рост интенсивности свечения РТЛ в высокотемпературных областях при *T*>260 К. Кроме того, при температуре 415±2 К наблюдается четкий максимум с дальнейшим спадом интенсивности свечения. По данным [9, 15], пик при 290 К с энергией активации 0,87 эВ связан с собственными и гетеровалентными примесными дефектами в ВеО и сосредоточен в полосе 4,9 эВ. В случае композиций данный пик РТЛ проявляется при 289 К, причем с повышением объемного содержания его интенсивность возрастает.



Спектры РТЛ образцов композиций ПП/оксид металлов для различных содержаний BeO(a) и ZrO₂ (б): 1–ПП; 2–3%; 3–5%; 4–10%

Спектры рентгенолюминесценции диоксида циркония в области 300-750 нм содержат ступенчатый максимум при 389 нм, а при возбуждении УФ-лазером (337 нм) наблюдается свечение в области 450–520 нм [17]. Сравнение полученных спектров РТЛ (рис. 1, б) со спектрами фото- и рентгенолюминесценции, а также РТЛ из источников литературы показывает, что природа и механизм этих свечений при различных возбуждениях существенно различаются. Видимо, пики при температурах 289±1 К и 412 К, наблюдаемые в спектрах РТЛ, связаны с наполнителем ZrO₂, а низкотемпературные пики – преимущественно с ПП. Характерно, что введение ZrO₂ в ПП приводит к снижению значений $T_{\rm c}$ (положение β-перехода) в сторону низких температур на 2–3 K, а положение самого низкотемпературного пика - в сторону высоких температур на 5–7 К. С увеличением содержания ZrO₂ в ПП интенсивность пика при 285 К возрастает приблизительно по линейному закону и для этого композита тоже наблюдается высокотемпературный, размытый максимум. В настоящее время природа этих пиков точно не установлена. Самый высокотемпературный и размытый пик при 410-415 К для этих композитов, по нашему мнению, связан с процессами, происходящими в межфазном слое полимерной матрицы с наполнителем. Анализируя полученные спектры РТЛ композитов, можно сказать, что максимум, воспроизводимый при температуре 289–290 К, соответствует свечению наполнителя. Максимум, соответствующий температуре 319–320 К, по нашему мнению, является результатом свечения в поверхностных ловушках композита, а максимумы, воспроизводимые при температуре 413-415 К, скорее всего, являются результатом происходящих электронно-ионных процессов в межфазном слое полимерной матрицы с наполнителем после возбуждения у-облучением. В таблице приведены значения энергии активации W, соответствующей каждому максимуму свечения полимера и композита. Расчет W произведен как методом начальных скоростей [6], так и способом парциальной полуширины пика [20] по следующей формуле:

$$W = G_{-} \frac{kT_{m} \left(T_{m} - \Delta T_{-}\right)}{\Delta T_{-}} =$$

где коэффициент G_=1,45; $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, ΔT – полуширина пика свечения на участке возрастания интенсивности, $T_{\rm M}$ – температура максимума свечения.

3% 5% 10% $T_{\rm max}$, ПП ZrO₂ BeO ZrO₂ BeO ZrO₂ K BeO 0,10 0.155 0,17 0,12 0,10 0,10 0,10 197-213 0.68 0.55 0.66 0.45 0.39 0.37 0.28 259-264 0,28 0,34 0,325 0,29 0,26 0,26 289-305 -315-341 0.19 0,38 0,37 0,18 --_

0.38

Температурный интервал ΔT_{max} и значение энергии активации W (эB) композитов на основе ПП при различных содержаниях наполнителей

Из таблицы видно, что увеличение содержания наполнителя Φ приводит к снижению энергии активации *W* соответствующего релаксационного процесса ПП. Наблюдаемое уменьшение *W* может быть связано с увеличением перенапряжений на аморфных участках ПП. При низких содержаниях наполнителя (5 об.%) радиационная сшивка (при дозе 10⁴ Гр) обусловливает медленное изменение энергии активации *W*, а наполнители играют роль структурообразователя.

0.28

0.36

0.23

0.31

Модифицирующее действие наполнителей (как BeO, так и ZrO₂) на ПП (по снижению значений T_c полимера) может быть связано с изменениями в надмолекулярной структуре полимера (с уменьшением размера сферолитов), а также снижением внутренних напряжений. Композиции ПП с оксидов металлов типа TiO₂, ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, BeO хорошо перерабатываются и обладают повышенной морозостойкостью (до 250÷253К) [1, 2, 10–12]. Сравнительные данные на рис. 1,*а* и *б* показывают, что оба наполнителя существенно влияют на β^1 , β - и α -релаксационные пики в ПП. В случае композиции ПП/ BeO также наблюдается существенное изменение РТЛ в области α -процесса, где четко прослеживается пик свечения при 300–320 К (кривые 2–4). Из рис. 1,*а* видно, что этот пик является промежуточным между α - и β -пиками ПП, то есть он связан наполнителем BeO.

Таким образом, введение наполнителей типа BeO, ZrO_2 в ПП приводит к изменению интенсивности и температуры реализации β^1 -, β -, α - и α^1 -пиков на кривых РТЛ, которые могут быть использованы для прогнозирования электроактивных, диэлектрических и физико-механических свойств композитов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974. С. 272.

0.31

413±2

2. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1985. С. 175.

3. *Садовничий Д.Н. и др.* Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 436–441.

4. *Магеррамов А.М., Лобанов А.М. и др.* Влияние влаги на диэлектрические свойства при сверхвысоких частотах высоконаполненных композитах на основе полипропилена // Пластические массы, 1993. № 5. С. 19–21.

5. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем TlInSe₂ // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 84–88.

6. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991. С. 128.

7. *Магеррамов А.М., Дашдамиров М.К., Исмаилов И.М. и др.* Радиотермолюминесценция электроактивных композитов полимер-пьезокерамика // Изв. Бакинского гос. университета, сер.физ.-мат. наук, 2006. № 1. С. 158–168.

8. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. С. 236.

9. Кружалов А.В., Огородников И.Н., Кудяков С.В. Излучательная релаксация низкоэнергетических электронных возбуждений и точечные дефекты в оксиде бериллия // Известия вуз, Физика, 1996. № 11. С. 76–93.

10. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б. и др. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // Высокомолек. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 468–475.

11. *Магеррамов А.М., Ахмедов Ф.И., Нуриев М.А., Багирбеков Х.В.* Влияние γ-облучения на диэлектрические свойства композитов на основе полиолефинов с наполнителем BeO // Тез. докл. на 6-й Международ. конф. "Ядерная и радиационная физика". Алматы, 2007. С. 210–211.

12. *Gadzhieva N.N., Nuriev M.A., Maqerramov A.M.* The Features of radiothermoluminescence of the thermally processed beryllium oxide / Abst. 8th Intern. Conf. "Solid st. physics" Almaty, 2004. P. 317–318.

13. Бабин П.А., Гаврилов А.В., Козленкова Н.А. Люминесцентные свойства оксида циркония / Докл. на 9-й Международ. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 1. С. 330–331.

14. *Алиев М.М., Зеленкова Е.А.* Влияние размеров гранул ZrO₂ на УФ-спектры отражения / Докл. на 9-й Международ. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 1. С. 320–322.

15. Огородников И.Н., Кружалов А.В., Маслов А.В. Особенности термостимулированной люминесценции ВеО в области трансформации автолокализованных экситонов // ЖТФ. Т. 64. № 3. 1994. С. 100–108.

16. Огородников И.Н., Кирна В.И., Кружалов А.В. Спонтанная эмиссия ВеО. Флуктационная перестройка структуры // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 70–80.

17. *Чистофорова Н.В., Раджабов Е.А., Яровой П.Н., Еськина И.М.* Сравнительные характеристики фото- и рентгенолюминесценции оксидных носителей катализаторов // Физико-химические процессы в неорган. материалах. Материалы 9-й Международ. конф. Кемерово, 2004. Т. 2. С. 90–92.

18. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы М., 2005.

19. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2007. 325 с.

20. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

Поступила 30.06.09

Summary

The features of stabilization of excess charges in composites based on PP and disperse metal oxides are investigated by using radiothermoluminescent (RTL) method. It is shown, that introduction of fillers of types of BeO and ZrO₂ in to PP leads to change of intensity and temperature realization of β^1 , β , $\alpha \alpha^1$ peaks on RTL curves and this can be used for prediction of electro active, dielectric and physic-mechanical properties of composites of their base.

ИНФОРМАЦИЯ

АРИФ МАМЕД ОГЛЫ ГАШИМОВ (к 60-летию со дня рождения)



28 сентября 2009 года исполняется 60 лет со дня рождения академика Национальной академии наук Азербайджана, доктора технических наук, заслуженного деятеля наук Азербайджана, лауреата Государственной премии Азербайджанской Республики Арифа Мамед оглы Гашимова.

А.М. Гашимов в 1966 году поступил на энергетический факультет Азербайджанского института нефти и химии. В 1971-м после успешного окончания института он начал работать в лаборатории «Электрофизика» Академии наук Азербайджана, в которой и сегодня продолжает свою научную деятельность. В настоящее время лаборатория называется «Техника и физика высоких напряжений», а А.М. Гашимов в 1998–2002 годы являлся ее руководителем. На Спецсовете Института электродинамики АН Украины в 1980 году защитил кандидатскую, а в 1993-м – докторскую диссертации.

В 2002 году А.М. Гашимов был назначен директором Института физики НАН Азербайджана.

В 2007-м ученый был избран академиком НАН Азербайджана и первым вицепрезидентом НАН Азербайджана.

А.М. Гашимов проводит научно-исследовательские работы в области одного из важнейших современных направлений – физико-технических проблем энергетики. По результатам его исследований разработаны и внедрены математические модели сложных электромагнитных процессов и сопровождающих их перенапряжений, имеющих место в электрических сетях, а также разработаны мероприятия по защите сетей от токов короткого замыкания. Им разработано устройство для ограничения токов короткого замыкания – бетэловый резистор, которое внедрено при его личном участии. Предложен резистор для ограничения тока в нейтрали сети, что создало условия для широкого применения его на всем пространстве бывшего СССР.

А.М. Гашимов совместно с акад. Ч.М. Джуварлы и доктором технических наук, проф. Е.В. Дмитриевым разработал теоретические основы заземления нейтрали электрических сетей 110–500 кВ, что явилось важным вкладом в решение важнейшей задачи современной электроэнергетики – ограничения перенапряжений и токов короткого замыкания в электрических сетях.

А.М. Гашимов, Ч.М. Джуварлы и Е.В. Дмитриев в 1978 году были удостоены Государственной премии Азербайджанской Республики за комплекс работ по режимам нейтрали высоковольтных электрических сетей.

Фундаментальные исследования, проведенные А.М. Гашимовым с доктором технических наук, проф. Е.В. Дмитриевым под руководством академика Ч.М. Джуварлы, способствовали созданию в азербайджанской энергосистеме опытных и промышленных блоков и подтвердили работоспособность и техническую эффективность применения блочных трансформаторов по нестандартной схеме «звезда-звезда».

Эти теоретические и практические результаты получили дальнейшее широкое развитие в работах академика и его учеников.

А.М. Гашимов – известный азербайджанский ученый в области электрофизики и техники высоких напряжений.

Диапазон научных интересов А.М. Гашимова широк: перенапряжения в сетях, применение сильных электрических полей в технологических процессах, исследования новых электроизоляционных материалов и другие важные научно–технические проблемы.

Научная деятельность А.М. Гашимова в последние годы связана с современным направлением физико-технических проблем энергетики и включает в себя такие вопросы, как физика газообразных, жидких и твердых диэлектриков, исследование электрических разрядов, взаимодействие сильных электрических полей и заряженных частиц в материалах, а также вопросы математического моделирования волновых процессов в линиях электропередач и их элементах.

Под руководством и при непосредственном участии А.М. Гашимова проводятся работы по выявлению механизмов физико-химических процессов, происходящих на поверхности и в объеме диэлектрических и композиционных материалов под воздействием сильных электрических полей и разрядов, для создания научно-технических методов, схем и устройств электроразрядного модифицирования материалов в эффективных и экологически чистых технологических процессах.

На основе полученных результатов предложены современные технологические процессы для энергетических систем, электротехнической, нефтяной, газовой и нефтехимической промышленности, отвечающие требованиям экономики и экологии.

В последние годы А.М. Гашимовым развиты новые для республики научные направления, связанные с разработкой, исследованием и применением генераторов импульсных напряжений наносекундного диапазона, с изучением проблемы передачи электрической энергии на расстояния с использованием сверхпроводящих материалов, с разработкой высоковольтных и низковольтных нелинейных ограничителей перенапряжений на основе пленочных композиционных варисторов, а также с разработкой, исследованием и применением частотно-зависимых нелинейных резисторов для ограничения высокочастотных перенапряжений в распределительных устройствах.

В настоящее время в лаборатории «Физика и техника высоких напряжений» под руководством А.М. Гашимова проводятся теоретические и экспериментальные работы по указанным направлениям.

А.М. Гашимовым значительно развита азербайджанская научная школа высоковольтников, созданная академиком Ч.М. Джуварлы.

Результаты исследований, проведенных с участием А.М. Гашимова, неоднократно отмечались среди важнейших результатов в научных отчетах Академии наук СССР и Азербайджана.

А.М. Гашимов много лет читал лекции на энергетическом факультете Азербайджанской государственной нефтяной академии, являясь профессором кафедры «Техника высоких напряжений и электротермические установки». В настоящее время он – профессор Азербайджанского технического университета. Был членом Специализированного совета по присуждению ученой степени доктора наук в Азербайджанском научно-исследовательском и проектно-изыскательском институте энергетики, а сегодня академик – председатель Специализированного совета в Институте физики НАН Азербайджана.

Будучи одним из основных учредителей журнала «Проблемы энергетики», он исполняет обязанности заместителя главного редактора и одновременно ответственного секретаря журнала «Физика».

А.М. Гашимов – заместитель председателя Координационного совета по энергетике НАН Азербайджана, заместитель председателя Комиссии по возобновляемым источникам энергии при Министерстве промышленности и энергетики, член Технического совета ОАО «Азерэнержи».

Академик активно участвует в подготовке научных кадров. Под его руководством защищены одна докторская и семь кандидатских диссертаций.

Им опубликовано около 250 научных трудов, в том числе четыре монографии.

А.М. Гашимов – активный организатор науки в республике. По его инициативе регулярно проводятся конференции с участием представителей многих стран мира: России, Украины, Грузии, Молдовы, Турции, Ирана, Канады, США, Румынии, Испании. По личной инициативе ученого Азербайджанская Республика является членом Европейской организации ядерных исследований – ЦЕРН.

Поздравляя Арифа Гашимова с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, новых творческих успехов и свершений в научной и педагогической деятельности.

Коллеги