

УДК 532.5:537.3:541.133

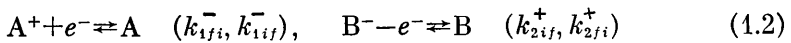
**ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИКА ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ
НА ОСНОВЕ ДИССОЦИАЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЙ
МОДЕЛИ ПРОВОДИМОСТИ**

ЖАКИН А. И.

Последовательная теория электрогидродинамических явлений должна согласовываться со всеми экспериментальными данными, характеризующими прохождение тока в жидком диэлектрике. Можно выделить следующие наиболее ярко выраженные закономерности: 1) линейность вольт-амперных характеристик (ВАХ) в слабых полях и нелинейность в сильных, 2) спад тока со временем при постоянном напряжении на электродах, 3) рост напряженности поля вблизи электродов в слабых полях и спадание вблизи электродов (как правило, катода) в сильных полях, 4) ячеистая изотермическая электроконвекция как в однородном, так и в неоднородном внешнем электрическом поле, 5) пороговость стационарной электроконвекции во внешнем однородном поле, 6) затухание электроконвекции в переменных полях высокой частоты ($\sim 10^3$ Гц), 7) сложная зависимость скорости электроконвекции от проводимости σ при постоянном напряжении: затухание электроконвекции в средах с высокой ($\geq 10^{-10}$ См/см) и весьма низкой σ ($\leq 10^{-14}$ См/см). Сюда можно добавить еще такие эффекты, как существование ионных волн, турбулизация неоднородно нагретой жидкости при мгновенном включении высокого напряжения и другие, возникающие в специально созданных условиях.

Далее формулируется физико-химическая модель электропроводности жидких диэлектриков, основанная на диссоциационной и инжекционной генерациях зарядов, с учетом рекомбинационных процессов [1, 2]. Выписывается соответствующая ей краевая задача электрогидродинамики. Показывается, что она согласуется с основными электрическими и электрогидродинамическими эффектами в жидких диэлектриках.

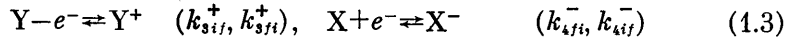
1. Формулировка краевой задачи. Проводимость жидких диэлектриков в слабых полях $E \sim 1$ кВ/см обусловлена примесными ионами (так называемые неконтролируемые примеси) и ионами, образующимися за счет автодиссоциации молекул несущей жидкости [3–5]. Будем полагать, что в жидкости диссоциирует компонента АВ с образованием ионов A^+ , B^- , которые обуславливают проводимость жидкости, разряжаясь на катоде и аноде



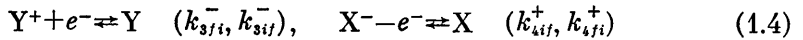
В (1.1)–(1.2) и в дальнейшем в формулах химических реакций рядом с формулами стоят константы скоростей прямой и обратной реакций, e^- – электрон.

В неполярных жидких диэлектриках АВ суть примесные молекулы (например, воды), поэтому A^+ , B^- в этом случае будем называть примесными ионами. При ионной связи между А, В в молекуле АВ примесь называют ионогеном [6]. В неполярной жидкости молекулы ионогена, являющиеся ионными парами, полностью не распадаются; в полярной жидкости ионоген полностью диссоциирован. В полярных диэлектриках под АВ будем подразумевать молекулы несущей жидкости. Механизм проводимости, обусловленный реакциями (1.1), (1.2), будем называть диссоциационным.

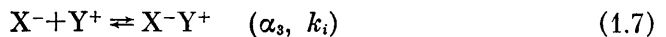
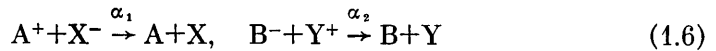
Еще один механизм проводимости обусловлен инжекционными процессами на электродах. Электрохимическая инжекция связана с окислительно-восстановительными реакциями как с изменением [7], так и без изменения химического состава реагирующих компонент [2, 8]. Физическая инжекция определяется электронно-дырочной эмиссией [9] и холодной эмиссией электронов с катода [3, 10]. Ниже рассматривается класс обратимых окислительно-восстановительных реакций соответственно на аноде и катоде с участием нейтральных молекул (атомов) X, Y



Ионные компоненты X^- , Y^+ назовем инжектируемыми, а проводимость, обусловленную реакциями (1.3), инжекционной. Положим, что инжектируемые ионы разряжаются по механизму обратимых реакций соответственно на катоде и аноде



а взаимодействие ионов происходит по окислительно-восстановительной схеме (1.5), (1.6), либо путем образования ионных пар (1.7)



Реакции (1.3)–(1.6), приводящие к регенерации нейтральных компонент X, Y, не только обнаружены, но используются на практике [8, 11]. Характер прохождения окислительно-восстановительных реакций определяется свойствами несущей жидкости, материала электродов и нейтральных примесей. Поэтому комплекс жидкость, примесь и электроды называют редокс-системой. В случае регенеративных реакций (1.3)–(1.6) редокс-систему будем называть идеальной. Если реакции инжекции (1.3) необратимы [2], то редокс-система неидеальна; в этом случае нет регенерации X, Y, что приводит к затуханию электроконвекции с течением времени (см. ниже).

Предполагая сближение ионов медленной стадией рекомбинации, можно получить, что коэффициенты рекомбинации в широких пределах не зависят от напряженности поля и определяются формулой Ланжевена [1]

$$\alpha_p = \zeta(b_1 + b_2), \quad \alpha + \alpha_3 = \zeta(b_3 + b_4), \quad \zeta = 4\pi e/\epsilon \quad (1.8)$$

$$\alpha_1 = \zeta(b_1 + b_4), \quad \alpha_2 = \zeta(b_2 + b_3), \quad \alpha_3 = \xi_p \zeta(b_3 + b_4)$$

где b_1, b_2, b_3, b_4 — соответственно подвижности ионов A^+, B^-, Y^+, X^- ; e — заряд протона, ξ_p — доля ионов X^- в единице объема, перешедших после столкновения с Y^+ в ионные пары.

Молекулы X, Y могут вступать в химическую связь с электродом или подвергаться хемосорбции [1], вследствие чего уменьшается реакционная поверхность электродов, что ведет к прекращению реакций (1.3) и затуханию электроконвекции. Предотвратить эти процессы можно подбором специальных индифферентных электродов [1]. Далее будем считать электроды индифферентными по отношению ко всем ионным и нейтральным компонентам.

Уравнения электрогидродинамики в рассматриваемом случае имеют вид

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + q \mathbf{E}, \quad \text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (1.9)$$

$$\text{div } \epsilon \mathbf{E} = 4\pi q, \quad \mathbf{E} = -\nabla \Phi, \quad q = e(n_1 - n_2 + n_3 - n_4) \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{i}_j + n_j \mathbf{v}) = \Sigma_j \quad (j=1-4) \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{i}_{c_j} + c_j \mathbf{v}) = \Sigma_{c_j} \quad (j=1-5) \quad (1.12)$$

$$\mathbf{i}_j = (b_j/e) n_j \mathbf{f}_j + (-1)^{j-1} b_j n_j \mathbf{E} - D_j \nabla n_j \quad (j=1-4)$$

$$\mathbf{i}_{c_j} = b_{c_j} c_j \mathbf{f}_{c_j} - D_{c_j} \nabla c_j \quad (j=1-5)$$

$$\Sigma_1 = \Sigma_N - \alpha_1 n_1 n_4, \quad \Sigma_N = k_d N - \alpha_p n_1 n_2$$

$$\Sigma_2 = \Sigma_N - \alpha_2 n_2 n_3, \quad \Sigma_3 = -\alpha n_3 n_4 - \alpha_2 n_2 n_3$$

$$\Sigma_4 = -\alpha n_3 n_4 - \alpha_1 n_1 n_4, \quad \Sigma_{c_1} = \alpha n_3 n_4 + \alpha_2 n_2 n_3$$

$$\Sigma_{c_2} = \alpha n_3 n_4 + \alpha_1 n_1 n_4, \quad \Sigma_{c_4} = \alpha_1 n_1 n_4$$

$$\Sigma_{c_5} = \alpha_2 n_2 n_3, \quad n_1 = [A^+], \quad n_2 = [B^-], \quad n_3 = [Y^+]$$

$$n_4 = [X^-], \quad c_1 = [Y], \quad c_2 = [X], \quad N = c_3 = [AB], \quad c_4 = [B], \quad c_5 = [A]$$

Здесь \mathbf{f}_j , \mathbf{f}_{c_j} — короткодействующие силы, обуславливающие подвижную физическую адсорбцию [12]. В уравнении импульсов короткодействующие силы учитывать не нужно: их действие учтено условиями прилипания. Здесь и в дальнейшем температурные эффекты для простоты во внимание не принимаем и полагаем $\xi_p = 0$.

Граничные условия на катоде (на аноде они выписываются аналогичным образом) имеют вид [1]

$$-\mathbf{i}_1 \mathbf{n} = k_{1f}^- n_1 - k_{1c}^- c_5 = \mathbf{i}_{c_5} \mathbf{n} \quad (1.13)$$

$$\mathbf{i}_2 \mathbf{n} = \mathbf{i}_{c_3} \mathbf{n} = \mathbf{i}_{c_4} \mathbf{n} = 0 \quad (1.14)$$

$$\mathbf{i}_4 \mathbf{n} = k_{4c}^- c_2 - k_{4f}^- n_4 = -\mathbf{i}_{c_2} \mathbf{n} \quad (1.15)$$

$$-\mathbf{i}_3 \mathbf{n} = k_{3f}^- n_3 - k_{3c}^- c_1 = \mathbf{i}_{c_1} \mathbf{n} \quad (1.16)$$

$$\Phi = 0, \quad \mathbf{v} = 0 \quad (1.17)$$

где \mathbf{n} — нормаль к поверхности электрода, направленная вглубь жидкости. Левые равенства в (1.13), (1.15), (1.16) определяют баланс между числом ионов, образующихся (разряжающихся) в единицу времени на единичной площадке, и числом ионов, покидающих поверхность (подходящих к ней); правые — баланс числа инжектируемых (разряжающихся) ионов и ионизирующихся (образующихся) при этом нейтральных молекул. Соотношения (1.14) выражают условие индифферентности электродов.

2. Приэлектродные процессы. Один из наиболее трудных вопросов — конкретизация граничных условий на электродах. Реальные поверхности электродов шероховаты: на зеркально полированных (стальных и др.) число микровыступов на 1 см^2 имеет порядок 10^8 , их характерные размеры $r_s \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ [13, 14]. С точки зрения механики сплошных сред такие неоднородности являются макроскопическими, поэтому точные граничные условия следует ставить на шероховатых электродах. Существенна также сильная неоднородность свойств поверхности: на поверхностях электродов существуют участки с коэффициентом усиления поля $\beta = 10^2 - 10^3$ [12-14]. Так как электрическое поле инициирует электрохимические реакции, то естественно предположить, что инжекционные процессы идут интенсивнее всего на таких участках, которые в дальнейшем будем называть реакционными центрами. Их существование связывают с остиями на микровыступах, с дефектами кристаллической решетки на поверхности, с наличием катализирующих веществ или покрытий, снижающих работу выхода электрона из металла [13, 15].

Точное вычисление констант скоростей ионизации на электродах в зависимости от напряженности поля не представляется возможным. Элементарный расчет, результаты которого могут служить источником физически оправданных предположений, основывается на рассмотрении малого участка реакционного центра, где напряженность поля E_r связана со средней напряженностью E соотношением $E_r = \beta E$, β — коэффициент усиления. Поток X^- с площади ΔS в единицу времени равен

$$\Delta I = \int P(\xi) c(\xi) d\xi \Delta S_a, \quad c(\xi) = [X]$$

где $P(\xi)$ — вероятность электронного перехода из электрода на молекулу X , находящуюся на расстоянии ξ от поверхности, ΔS_a — часть ΔS , на которой возможно прохождение реакции. Считая, что реакция идет при непосредственном контакте компонент с поверхностью [15, 16], для плотности тока имеем

$$i = \Delta I / \Delta S = k_{fi} c_g, \quad k_{fi} = P(\xi_*) a \Delta S_a / \Delta S \quad (2.1)$$

где $c_g = c(\xi_*)$, a — радиус X , ξ_* — расстояние от поверхности, при котором происходит реакция. Вероятность $P(\xi_*)$ можно вычислить [16, 17], предполагая, что молекула X не адсорбируется; $\xi_* \geq a$; $\xi_e \ll \xi_*$, где ξ_e — характерное расстояние, на которое электроны выходят из металла; основной вклад в потенциальную энергию электрона дает взаимодействие с X и с металлом; взаимодействие X с окружающими молекулами носит случайный характер, так что энергия ϵ_i иона X^- флуктуирует, причем для плотности распределения вероятностей $W(\epsilon_i)$ справедлива формула Гершера [15]. Тогда оценки показывают, что в высоковольтных полях константа скорости ионизации зависит от поля как

$$k_{fi} = k_0 E^2 F_i(E), \quad k_0 \sim \Delta S_a / \Delta S \quad (2.2)$$

где k_0 определяется свойствами поверхности и примеси X ; при преобладании холодной эмиссии $F_i(E) = \exp(-\beta_0/E)$, при электрохимической реакции $F_i(E) = \exp(\alpha_0 E)$; в общем случае $F_i(E)$ — монотонно возрастающая функция, ограниченная при $E=0$, а k_0 , α_0 , β_0 зависят не только от температуры, но и координаты точки на поверхности при неоднородном распределении реакционных центров.

3. Упрощение основной краевой задачи. Упрощение задачи (1.9) — (1.17) основано на существовании вблизи электродов тонких диффузионных слоев [2]. Формально это означает, что в безразмерных переменных в уравнениях переноса ионных компонент при диффузионных и короткодействующих членах появляется малый параметр $\mu = \xi_r/d$, где $\xi_r = k_B T / eE$ — характерная толщина диффузионного слоя [2], d — масштаб внешней задачи. Поэтому вне диффузионных слоев (внешняя задача) диффузией ионов и короткодействующими силами можно пренебречь. Задачу для диффузионных слоев (внутренняя задача) получаем после замены $\xi \rightarrow \xi/\mu$, где ξ — нормальная к поверхности электрода координата. Вычисления приводят к следующим граничным условиям для ионных и нейтральных компонент во внешней задаче на катоде (аналогично на аноде):

$$n_+ = \frac{k_{+fi}^- g_+ g_{c2} c_2(0)}{b_+ E (g_+ + k_{+fi}^- - k_{+v} g_{c2} c_2(0))} \quad (3.1)$$

$$g_+ = \exp\left(\frac{\pi_+(a_+)}{k_B T}\right), \quad g_{c2} = \exp\left(\frac{\pi_{c2}(a_{c2})}{k_B T}\right), \quad k_{+v} = \int_{a_+}^{\infty} \exp\left(\frac{-eE\xi + \pi_+(\xi)}{k_B T}\right) d\xi$$

где π_+ , π_{c2} и a_+ , a_{c2} — потенциалы короткодействующих сил и радиусы соответственно X^- , X .

При малых константах скоростей реакций

$$\frac{k_{+fi}^-}{b_+ E} \ll 1, \quad \frac{k_{+fi}^- \delta_2}{D_{c2}} \ll 1, \quad \frac{k_{+fi}^- \alpha_1 n_0 \delta_2^2}{b_+ E D_{c2}} \ll 1, \quad \frac{k_{+fi}^+ b_+ E}{k_{+fi}^+ + k_{+fi}^-} \ll 1 \quad (3.2)$$

концентрация компоненты X постоянна $c_2=c_{20}=\text{const}$. Предельный случай (3.2) означает, что доля молекул X, восстанавливающихся на катоде, мала: $n_4/c_2 \ll 1$, а восстановления электроакцептора X на аноде не происходит. В экспериментах с трансформаторным маслом с йодом [18] $[I_2] \simeq \simeq 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[I_2^-] \simeq 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $E \simeq 10 \text{ кВ/см}$, $b_4 \simeq 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ имеем $k_{4fi}^- \simeq \simeq 10^{-7} \text{ см/с}$. При толщинах диффузионных слоев $\delta_2 \ll 1 \text{ см}$, $D_{c_2} \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ неравенства в (3.2) удовлетворяются. Предполагая выполнение аналогичных неравенств для компоненты Y^+ , получаем следующие граничные условия для инжектируемых компонент на катоде (3.3) и аноде (3.4):

$$n_4 = n_c(E), \quad n_c(E) = \eta_c E F_c(E), \quad \eta_c = \frac{k_0^- g_{c2} c_2}{b_4} \quad (3.3)$$

$$n_3 = n_a(E), \quad n_a(E) = \eta_a E F_a(E), \quad \eta_a = \frac{k_0^+ g_{c1} c_1}{b_3} \quad (3.4)$$

В случае неидеальных редокс-систем с необратимыми реакциями инжекции (1.3), скорости которых удовлетворяют условиям (3.2), также справедлива упрощенная краевая задача с граничными условиями для инжектируемых компонент (3.3), (3.4), однако c_2, c_1 в них будут убывающими функциями времени

$$c_1 = c_{10} e^{-t/\tau_1}, \quad c_2 = c_{20} e^{-t/\tau_2} \quad (3.5)$$

$$\tau_1 = V \left(\int_{S_1} k_{3if}^+ dS \right)^{-1}, \quad \tau_2 = V \left(\int_{S_2} k_{4fi}^- dS \right)^{-1}$$

где V — объем ячейки, $S_2(S_1)$ — поверхность катода (анода). Параметры τ_1, τ_2 характеризуют скорость затухания электроконвекции. При $F_c = F_a = = 1$ закон инжекции будет называться линейным.

Оценки показывают, что в сильных полях толщины диффузионных слоев $\xi_r \ll 10^{-4} \text{ см}$, тогда как характерные размеры неоднородностей на шероховатых электродах $r_s \ll 10^{-3} \text{ см}$. Поэтому граничные условия во внешней задаче в общем случае необходимо ставить на шероховатых электродах. Когда все характеристики изменяются плавно $|\nabla f|/f \ll 1/r_s$, где f любая величина во внешней задаче (компонента скорости и т. д.), граничные условия во внешней задаче можно ставить на гладких поверхностях следующим образом. Пусть S — некоторая гладкая поверхность, (u^1, u^2, ξ) — локальная система координат вблизи S ; u^1, u^2 — параметризация S , ξ отсчитывается по нормали к S , а шероховатость задается в виде $\xi = h(u^1, u^2)$. Гладкость S означает, что ее минимальный радиус кривизны $R \gg \max_{u^1, u^2} |h(u^1, u^2)| = r_s$. При $|\nabla f|/f \ll 1/r_s$ новый масштаб осреднения δ_s , совпадающий по порядку с r_s , можно выбрать как расстояние от гладкой поверхности, на котором электрическое поле при шероховатом электроде будет таким же, как и при гладком. Например, для равномерно близко расположенных штырьков на прямой (плоская задача) поле становится однородным на расстоянии порядка длины штырьков [19].

Для осредненных по масштабу δ_s величин граничные условия относительно инжектируемых компонент в переменных полях вообще говоря отличаются от (3.3), (3.4). Суть дела заключается в том, что для заполнения объема с размером δ_s необходимо время $\tau_s = \delta_s/bE$, где b — подвижность инжектируемых ионов. Если период колебания поля $\tau \sim \omega^{-1}$ значительно меньше τ_s , то эти ионы будут находиться в приэлектродном слое толщины δ_s , что и приведет к затуханию электроконвекции. Критерий затухания имеет вид $\tau/\tau_s = bE/\delta_s \omega \ll 1$. Граничные условия (3.3), (3.4) имеют смысл на временах $t > \tau_s$. Заметим, что если скорость разрядки инжектируемых ионов меньше, чем скорость инжекции ($k_{4fi}^- n_4 < k_{3if}^+ c_2$), то они будут накапливаться в приэлектродной области, что приведет к эффекту увеличения электропроводности в переменном поле.

В нестационарном случае поставим начальные условия

$$\begin{aligned} n_1=n_2=n_0, \quad N=N_0, \quad N_0 k_{d0}=\alpha_p n_0^2 \\ n_3=n_4=0, \quad v=0 \quad (t=0) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Третье соотношение в (3.6) выражает равновесие реакции (1.1) до начала прохождения тока, k_{d0} — скорость диссоциации в отсутствие поля.

Покажем, что краевая задача (1.9)–(1.17) согласуется с остальными, перечисленными в начале статьи электрическими и электрогидродинамическими эффектами.

4. Электрогидродинамические приближения. Перейдем к безразмерным переменным, выбрав в качестве масштабов

$$\begin{aligned} [t]=d^2/v, \quad [p]=v\eta/d^2, \quad [r]=d, \quad [\Phi]=U, \quad [n_i]=[n_2]=n_0, \\ [N]=N_0, \quad [n_3]=n_a(E_0), \quad [n_4]=n_c(E_0), \quad E_0=U/d, \\ [v]=v/d, \quad v=\eta/\rho. \end{aligned}$$

В безразмерных переменных упрощенная краевая задача для осредненных по масштабу δ , величин имеет вид

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v = -\nabla p + \Delta v + GqE, \quad \text{div } v = 0 \quad (4.1)$$

$$\text{div } E = Cq, \quad E = -\nabla \Phi, \quad q = n_1 - n_2 + \sigma_a n_3 - \sigma_c n_4 \quad (4.2)$$

$$P_e \frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div} (\beta_j (-1)^{j-1} n_j E + P_e n_j v) = C \Sigma_j (j=1-4) \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla N v - \frac{1}{P_d} \Delta N = -\kappa (FN - n_1 n_2) = -\kappa \Sigma_N \quad (4.4)$$

$$S_1: \quad n_1=0, \quad n_3=f_a, \quad \Phi=0, \quad v=0, \quad \mathbf{n} \nabla N=0 \quad (4.5)$$

$$S_2: \quad n_2=0, \quad n_4=f_c, \quad \Phi=1, \quad v=0, \quad \mathbf{n} \nabla N=0 \quad (4.6)$$

$$t=0: \quad n_1=n_2=N=1, \quad n_3=n_4=0, \quad v=0 \quad (4.7)$$

$$\Sigma_1 = \gamma_p \Sigma_N - \gamma_1 n_1 n_2, \quad \Sigma_2 = \gamma_p \Sigma_N - \gamma_2 n_2 n_3$$

$$\Sigma_3 = -\gamma_i \sigma_c n_3 n_4 - \gamma_2 n_2 n_3, \quad \Sigma_4 = -\gamma_i \sigma_a n_3 n_4 - \gamma_1 n_1 n_4$$

$$C = \frac{4\pi e n_0 d}{\varepsilon E_0}, \quad G = \frac{e n_0 d^3 E_0}{v \eta}, \quad P_e = \frac{v}{b_2 d E_0}, \quad P_d = \frac{v}{D}$$

$$\gamma_p = \frac{b_1 + b_2}{b_2}, \quad \gamma_i = \frac{b_3 + b_4}{b_2}, \quad \gamma_1 = \frac{b_1 + b_4}{b_2}, \quad \gamma_2 = \frac{b_2 + b_3}{b_2}, \quad \beta_j = \frac{b_j}{b_2}$$

$$\sigma_a = \frac{n_a(E_0)}{n_0}, \quad \sigma_c = \frac{n_c(E_0)}{n_0}, \quad f_c = \frac{n_c(E)}{n_c(E_0)}, \quad f_a = \frac{n_a(E)}{n_a(E_0)}$$

Здесь C — мера ЭГД-безындукционности, G — параметр ЭГД-взаимодействия; параметры σ_c , σ_a характеризуют режимы проводимости: при $\sigma_c \ll 1$, $\sigma_a \ll 1$ — проводимость диссоциационная, если хотя бы один из них $\gg 1$ — проводимость инжекционная. Для коэффициентов рекомбинации использованы соотношения (1.8), скорость диссоциации зависит от поля как $k_d = k_{d0} F(E)$, где $F(E)$ — монотонно возрастающая непрерывная функция.

Закономерности ЭГД-явлений существенно зависят от величины параметра C . При диссоциационной проводимости, когда $\sigma_c \ll 1$, $\sigma_a \ll 1$, $C \gg 1$, выполняется приближение локального равновесия реакции (1.1): проводимость определяется законом Ома $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, $\sigma = e(b_1 + b_2)n$, $n = (k_d N / \alpha_p)^{1/2}$. Решения этого приближения справедливы на расстояниях от электрода порядка $\xi_d = \varepsilon E_0 / 4\pi e n_0$. Можно показать, что напряженность поля вблизи

электродов возрастает, а асимптотика на расстояниях $\xi \gg \xi_d$ имеет вид

$$E = E_{(0)} + A_1 e^{-\lambda \xi / \xi_d}, \quad \lambda = \left(\frac{F(1-\beta_1^2)^2}{4\beta_1^2} + \frac{1+\beta_1}{\beta_1} (2F + F_E') \right)^{1/2} - \frac{F^{1/2}(1-\beta_1^2)}{2\beta_1}$$

где ξ — нормальная к поверхности электрода координата, $E_{(0)}$ — напряженность поля на электроде во внешней задаче. Наличие слабой инжекции $\sigma_c \sim 1$, $\sigma_a \sim 1$ приводит к появлению вблизи электродов биполярно заряженных структур. Для случая $|b_2/b_1 - 1| = |\alpha| \ll 1$, $|b_2/b_3 - 1| = |\beta| \ll 1$, $|n_a(E)/n_0 - 1| = |\mu| \ll 1$ напряженность поля вблизи анода определяется как

$$E = E_{(0)} (1 + A e^{-2\sqrt{2}\xi/\xi_d} - B e^{-2\xi/\xi_a})$$

$$A = \frac{(3+2\eta)(\alpha-\beta) - 2\mu}{2(1+\eta+\sqrt{2})}, \quad B = \alpha - \beta = \frac{b_2(b_3 - b_1)}{b_1 b_3}$$

$$\eta = \frac{dn_a}{dE} \frac{E}{n_a} (E = E_0)$$

Отсюда следует, что при $b_3 < b_1$ ($b_3 > b_1$) вблизи электрода может образовываться локальное повышение (понижение) напряженности поля, а объемный заряд имеет биполярную структуру. При $E_{(0)} \gg E_{0*}$, где E_{0*} находится из уравнения $\sqrt{2}A = B$, биполярные структуры исчезают.

При $\sigma_c C \ll 1$, $\sigma_a C \ll 1$, $C \ll 1$ имеет место безындукционное ЭГД-приближение: решение ищем в виде асимптотических рядов $\mathbf{v} = \mathbf{u} + C\mathbf{u}_{(1)} + \dots$, $n_j = n_{j(0)} + Cn_{j(1)} + \dots$, $\Phi = \Phi_{(0)} + C\Phi_{(1)} + \dots$, $N = N_{(0)} + CN_{(1)} + \dots$, $p = p_{(0)} + Cp_{(1)} + \dots$. В нулевом приближении электрическое поле является внешним, уравнение импульсов по виду совпадает с (4.1), а для $n_{j(0)}$, $N_{(0)}$ имеем

$$P_e \frac{\partial n_{j(0)}}{\partial t} + \beta_j (-1)^{j-1} \nabla n_{j(0)} E + P_e \nabla n_{j(0)} \mathbf{u} = 0 \quad (j=1-4) \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial N_{(0)}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla N_{(0)} - \frac{1}{P_d} \Delta N_{(0)} = -\kappa (FN_{(0)} - n_{1(0)} n_{2(0)}) \quad (4.9)$$

$$S_1: n_{1(0)} = 0, \quad n_{3(0)} = f_a(E_{(0)}), \quad \mathbf{n} \nabla N_{(0)} = 0, \quad u = 0 \quad (4.10)$$

$$S_2: n_{2(0)} = 0, \quad n_{4(0)} = f_c(E_{(0)}), \quad \mathbf{n} \nabla N_{(0)} = 0, \quad u = 0 \quad (4.11)$$

$$t=0: n_{1(0)} = n_{2(0)} = N_{(0)} = 1, \quad n_{3(0)} = n_{4(0)} = 0, \quad \mathbf{u} = 0$$

Полагая $\mathbf{v} = 0$ и применяя операцию rot к (4.1), получаем необходимое условие равновесия жидкости $\nabla q \times \mathbf{E} = 0$. Оно выполняется в симметричной системе электродов и не выполняется в несимметричной (типа лезвие — лезвие [2], лезвие — плоскость [20] и т. п.). Нарушением этого условия можно объяснить турбулизацию неоднородно нагретой жидкости при мгновенном включении высокого напряжения [24], поскольку неоднородность q обуславливается температурной неоднородностью.

5. Анализ переходных процессов. Уравнения (4.8) описывают процесс прохождения ионных волн [22, 23]. В дальнейшем в качестве примера рассматриваем плоский конденсатор, для которого имеем

$$n_{1(0)} = \begin{cases} 0, & x < b_1 E_0 t \\ n_0, & x \geq b_1 E_0 t \end{cases}, \quad n_{3(0)} = \begin{cases} n_a(E_0), & x \leq b_3 E_0 t \\ 0, & x > b_3 E_0 t \end{cases} \quad (5.1)$$

Решения для $n_{2(0)}$, $n_{4(0)}$ выписываются аналогично. Здесь x — поперечная координата, $x=0$ — анод, $x=d$ — катод. Решение (5.1) показывает, что после включения напряжения образуются две волны инжектируемых ионов, передние фронты которых движутся от инжекторов, и две волны примесных ионов. Пусть $x_1 = b_1 E_0 t$ — координата фронта положительных ионов, $x_2 = d - b_2 E_0 t$ — отрицательных. Тогда для $t < d/(b_1 + b_2) E_0$ имеем

$$N_{(0)} = (N_0 - N_E) e^{-\kappa t} + N_E \equiv N_1(t), \quad N_E = \frac{N_0}{F} \quad (x_1 \leq x \leq x_2)$$

$$N_{(0)} = N_1(t_*) e^{-k_d(t-t_*)} \quad \left(0 \leq x \leq x_1, \quad t_* = \frac{x}{b_1 E_0}; \quad x_2 \leq x \leq d, \quad t_* = \frac{d-x}{b_2 E_0} \right)$$

Решение справедливо вне диффузионных слоев $(0, \delta_D)$, $(d - \delta_D, d)$, где $\delta_D \sim (D_N t)^{1/2}$, т. е. на временах $t \ll d^2/D_N$, так как оно не удовлетворяет граничному условию $\partial N_{(0)}/\partial x = 0$. Решение верно для любых $t \geq 0$, если градиенты концентраций невелики, т. е. при $k_d d/b_{1,2} E_0 \ll 1$. В этом случае $N_{(0)} = N_0 e^{-k_d t}$. Это выражение описывает один из процессов электрической очистки жидкого диэлектрика от примесей. По данным [5], электроочистка состоит из двух процессов: быстрого с временем полураспада ~ 30 мин и медленного, длящегося десятки часов. Отсюда вытекает оценка $k_d \leq \leq 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, переходные процессы в объеме жидкости характеризуются двумя характерными временами: временем прохождения ионных волн $t_e = \max(d/b_j E_0)$ и временем распада нейтральной примесной компоненты $t_d = 1/k_d$.

После прохождения волн примесных ионов на электродах образуются диффузионные слои, процесс разрядки которых описывается задачей

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(n_p \left(b_p E + \frac{b_p}{e} f_p \right) + D_p \frac{\partial n_p}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (5.2)$$

$$\xi = a_p: \quad b_p \left(E + \frac{f_p}{e} \right) n_p + D_p \frac{\partial n_p}{\partial \xi} = k_{if} n_p$$

$$\xi \rightarrow \infty: \quad n_p \rightarrow 0; \quad n_0 d - k_{if} \int_0^t n_p |_{\xi=a_p} dt = \int_{a_p}^{\infty} n_p d\xi$$

Здесь индекс p указывает на принадлежность к примесным ионам. В случае малых скоростей разрядки $k_{if} \ll b_p E/\xi_r$ нестационарный член в (5.2) можно опустить, после чего нетрудно найти решение

$$n_p = n_{p0} \exp \left(-\frac{t}{t_r} + \frac{\pi_p(\xi)}{k_B T} \right), \quad \pi_p(\xi) = - \int_{a_p}^{\xi} (eE + f_p) d\xi \quad (5.3)$$

$$n_{p0} = \frac{n_0 d}{k_{if} t_r}, \quad t_r = \frac{1}{k_{if}} \int_{a_p}^{\infty} \exp \left(\frac{\pi_p(\xi)}{k_B T} \right) d\xi$$

При преобладании сил изображения [12], когда $f_p = e^2/4\epsilon \xi^2$, имеем

$$t_r = \frac{a_p}{k_{if}} \int_1^{\infty} \exp \left(\left(\frac{1}{t} - 1 \right) \xi_0 - \frac{\xi_1}{\xi_0} t \right) dt, \quad \xi_0 = \frac{e^2}{4a_p \epsilon k_B T}, \quad \xi_1 = \frac{e^3 E}{4\epsilon (k_B T)^2} \quad (5.4)$$

Под a_p необходимо понимать радиус частицы с учетом толщины сольватной оболочки [6, 26]. Принимая $a_p = 15 \text{ \AA}$, $\epsilon = 2$, $E = 10 \text{ кВ/см}$, $T = 300 \text{ К}$ получаем $\xi_0 = 5$, $\xi_1 = 0.26$. При $\xi_0 \gg 1$, $\xi_1 \ll 1$ интеграл в (5.4) приближенно равен $1/\xi_0 + \xi_0 e^{-\xi_0}/\xi_1$. Для малых ξ_1 , когда $\xi_0^2 e^{-\xi_0}/\xi_1 \gg 1$, второй член в этой сумме является определяющим, поэтому

$$t_r = e^{-\xi_0} \frac{k_B T}{e E k_{if}}, \quad n_{p0} = \frac{e n_0 d E e^{\xi_0}}{k_B T} \quad (5.5)$$

С физической точки зрения приближение (5.5) соответствует случаю, когда основная часть ионов сосредоточена во внешней части диффузионного слоя. При оценках взяты значения $E \leq 10 \text{ кВ/см}$, т. е. предполагалось, что доля разряжающихся ионов на реакционных центрах незначительна.

Таким образом, параметр t_r характеризует переходный процесс на электродах — скорость разрядки диффузионных слоев.

6. Квазистационарный случай. При $t > t_e$, $t \ll t_r$, $t \ll t_d$ нестационарность обуславливается только медленными процессами распада АВ и разрядки диффузионных слоев на электродах. Такое прохождение тока будем называть квазистационарным. В этом случае в нулевом приближении

$$n_{1(0)} = n_{2(0)} = 0, \quad n_{3(0)} = n_a(E_0), \quad n_{4(0)} = n_c(E_0) \quad (6.1)$$

Нетрудно получить распределение объемного заряда при неподвижной

жидкости в плоском конденсаторе (размерный вид)

$$q = q(0) + (q(d) - q(0))x/d + O(C^2) \quad (6.2)$$

$$q(0) = e(n_a - n_c) - \frac{a_1}{b_2} - a_2 + a_3 \left(\frac{b_3 + b_4}{b_4} n_a n_c - n_c(n_a - n_c) \right)$$

$$q(d) = e(n_a - n_c) + \frac{a_1}{b_1} - a_2 - a_3 \left(\frac{b_3 + b_4}{b_3} n_a n_c + n_a(n_a - n_c) \right)$$

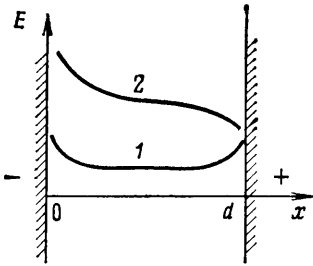
$$a_1 = \frac{ek_d N_{(0)} d}{E_0}, \quad a_2 = \frac{2\pi e^2 d}{\epsilon} (n_a - n_c) \left(\frac{dn_a}{dE} + \frac{dn_c}{dE} \right), \quad a_3 = \frac{4\pi e^2 d}{\epsilon E_0}$$

Выражение (6.2) легко проанализировать при биполярной инжекции одинакового уровня $n_a = n_c = n_i = \eta_i E_0$ (для линейного закона инжекции), когда

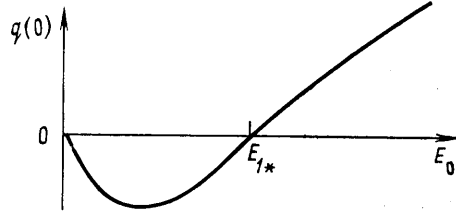
$$q(0) = \frac{\gamma}{b_4} (E_0^2 - E_{1*}^2), \quad q(d) = \frac{\gamma}{b_3} (E_{2*}^2 - E_0^2) \quad (6.3)$$

$$\gamma = \frac{e\alpha\eta_i^2 d}{E_0}, \quad E_{1*}^2 = \frac{b_4}{b_2} g, \quad E_{2*}^2 = \frac{b_3}{b_1} g, \quad g = \frac{k_d N_{(0)}}{\alpha\eta_i^2}$$

В полях $E_0 \leq 10$ кВ/см $k_d \approx \text{const}$, т. е. E_{1*} , E_{2*} не зависят от E_0 . Тогда при $E_0 < E_{1*}$, $E_0 < E_{2*}$ вблизи электродов образуются заряженные области, заряд которых имеет знак, противоположный полярности электродов (гетерозаряды), а напряженность поля возрастает вблизи электродов (фиг. 1, кривая 1). При $E_0 > E_{1*}$, $E_0 > E_{2*}$ вблизи электродов образуются гомозаряды.



Фиг. 1



Фиг. 2

ды. В первом случае формирование объемного заряда связано с преобладанием диссоциационной проводимости над инжекционной, во втором — инжекции над диссоциацией. По этой причине в первом случае напряженность поля вблизи электродов возрастает, а во втором — уменьшается (фиг. 1, кривая 2). Схематически зависимость плотности объемного заряда на аноде от напряжения изображена на фиг. 2. Подобная закономерность наблюдалась в экспериментах [25]. Решение (6.2) качественно согласуется с результатами измерений [18, 25, 26].

Из формул (6.2), (6.3) вытекает, что в низковольтных полях $E_0 < \min(E_{1*}, E_{2*})$ в плоском конденсаторе формируется устойчивое распределение объемного заряда, а в высоковольтных $E_0 > \min(E_{1*}, E_{2*})$ — неустойчивое. Поэтому при некотором $E_0 = E_* > \min(E_{1*}, E_{2*})$ жидкость теряет устойчивость и в ней развивается стационарная электроконвекция [27]. В случае биполярной инжекции одинакового уровня $n_a = n_c = n_i$ при одинаковых подвижностях $b = b_j$ ($j = 1-4$) критическое напряжение $U_* = E_* d$ определяется из уравнения

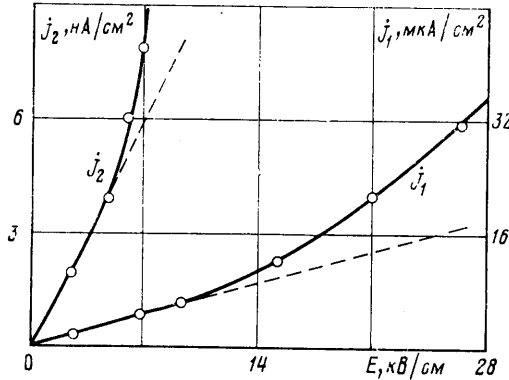
$$\frac{\pi e^2 d^3 (n_i^2(E_*) - n_0^2)}{\epsilon b \eta E_*} = 12 \quad (6.4)$$

При линейном законе инжекции из (6.4) получаем

$$E_* = E_i + \sqrt{E_i^2 + n_0^2 / \eta_i^2}, \quad E_i = \frac{1,9b\eta\epsilon}{e^2\eta_i d^3} \quad (6.5)$$

С увеличением примесной проводимости (концентрации n_0) E_* также растет. Этим объясняется исчезновение электроконвекции в симметричной системе электродов в жидкостях с высокой проводимостью. С другой стороны, с уменьшением проводимости ($n_0 \rightarrow 0$; $c_1, c_2 \rightarrow 0$) из (6.5) с учетом (3.3), (3.4) получаем $E_i \rightarrow \infty$, т. е. $E_* \rightarrow \infty$. Это также приводит к затуханию электроконвекции.

Наблюдаемая визуально пороговость электроконвекции в несимметричной системе электродов [20] объясняется, возможно, тем, что в дис-



Фиг. 3

социационном режиме проводимости, когда вблизи электродов формируются гетерозаряды, необходимое условие равновесия не выполняется и должно развиваться течение, но скорости его невелики (доли см/с), так как диссоциационный режим проводимости наблюдается в низковольтных полях, а объемный заряд из-за малости константы скорости течения незначителен. В инжекционном режиме проводимости скорости течения имеют порядок десятков см/с, что и обуславливает кажущуюся пороговость. Однозначный ответ на этот вопрос могут дать только конкретные расчеты с использованием численных методов.

7. Вольт-амперные характеристики. В низковольтных полях $\sigma_c \ll 1$, $C \gg 1$ линейность ВАХ связана с локальной равновесностью реакции (1.1), когда $j = \sigma E$, $\sigma = \sigma(E, T)$ [5, 28]. Труднообъяснима линейность ВАХ при $C \ll 1$. Этот факт вытекает из развитой выше теории. Действительно, предполагая постоянными скорости разрядки ионов A^+ , B^- в реакциях (1.2), с учетом инжекционного тока и соотношений (5.3), (5.4) для полного тока I получаем

$$I = jS, \quad j = (\sigma_1 + \sigma_2)E_0 + e(n_a b_s + n_c b_i)E_0 \quad (7.1)$$

$$\sigma_1 = \frac{k_{1f_i^-}}{r_0} B_1 e^{-t/t_{r1}}, \quad \sigma_2 = \frac{k_{2if^+}}{r_0} B_2 e^{-t/t_{r2}}$$

$$B_j = \frac{1}{S} \int_{S_j} \beta_j dS \quad (j=1, 2), \quad r_0 = \frac{k_B T}{en_0 d e^{\xi_0}}$$

$$t_{r1} = \frac{1}{k_{1f_i^-}} \int_{a_1}^{\infty} \exp\left(\frac{\pi_1(\xi)}{k_B T}\right) d\xi, \quad t_{r2} = \frac{1}{k_{2if^+}} \int_{a_2}^{\infty} \exp\left(\frac{\pi_2(\xi)}{k_B T}\right) d\xi$$

Здесь интегрирование ведется по шероховатым поверхностям S_1, S_2 .

Из (7.1) видно, что при слабой инжекции ВАХ линейна, а ток убывает с течением времени. С ростом поля, когда инжекционные токи велики, ВАХ нелинейна; в частности, при линейном законе инжекции она будет квадратичной по E_0 (см. фиг. 3, j_1 — в бромбензоле [26], j_2 — в трансформаторном масле с йодом [18]).

Автор благодарит участников семинара И. Е. Тарапова, Г. А. Любимова и семинара в Пермском госуниверситете за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жакин А. И. Электродинамика многокомпонентных диэлектрических жидкостей. — В сб.: Механика и управление динамических систем. Харьков: Вища шк., 1983, с. 3—21. (Вестн. Харьков. ун-та, № 241.)
2. Жакин А. И. Редокс-системы в электродинамике и расчет электроконвективных течений. — Магнитная гидродинамика, 1982, № 2, с. 70—78.
3. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.—Л.: Гостехиздат, 1949. 500 с.
4. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Физматгиз, 1958. 907 с.
5. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. Л.: Энергия, 1972. 295 с.
6. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. 669 с.
7. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968. 591 с.
8. Жидкие кристаллы/Под ред. Жданова С. И. М.: Химия, 1979. 327 с.
9. Органические полупроводники. М.: Наука, 1968. 546 с.
10. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я. Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973. 255 с.
11. Voinov M., Dunnett J. S. Electrochemistry of nematic liquid crystals. — J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 7, p. 922—924.
12. Хобсон Дж. П. Физическая адсорбция. — В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 1. М.: Мир, 1977, с. 152—188.
13. Литвинов Е. А., Месяц Г. А., Проскуровский Д. И. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах. — Успехи физ. наук, 1983, т. 139, вып. 2, с. 265—302.
14. Little R. P., Whitney W. T. Electron emission preceding electrical breakdown in vacuum. — J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 8, p. 2430—2432.
15. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
16. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Черненко А. А. Теория гомогенных и гетерогенных электронных процессов в жидкостях. — Успехи химии, 1965, т. 34, вып. 10, с. 1779—1812.
17. Блогинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. 664 с.
18. Жакин А. И., Федоненко А. И. Экспериментальное исследование влияния примеси на проводимость неполярного жидкого диэлектрика. — Электрон. обраб. материалов, 1983, № 4, с. 41—43.
19. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.
20. Остроумов Г. А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. 319 с.
21. Болога М. К., Гросу Ф. П., Кожухарь И. А. Электроконвекция и теплообмен. Кипчинев: Штиинца, 1977. 319 с.
22. Жакин А. И. Линейные и нелинейные волны в жидких диэлектриках. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1983, № 1, с. 98—106.
23. Никурадзе А. Жидкие диэлектрики. М.: ОНТИ, Глав. ред. общетехн. лит-ры и номографии, 1936. 236 с.
24. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
25. Стишков Ю. К., Барановский Л. Л. Капельный метод исследования объемного заряда в электроизолирующей среде. — Магнит. гидродинамика, 1983, № 2, с. 137—140.
26. Жакин А. И., Тарапов И. Е., Федоненко А. И. Экспериментальное изучение механизма проводимости полярных жидких диэлектриков. — Электрон. обраб. материалов, 1983, № 5, с. 37—41.
27. Жакин А. И., Тарапов И. Е. Неустойчивость и течение слабопроводящей жидкости при окислительно-восстановительных реакциях на электродах и рекомбинации. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1981, № 4, с. 20—26.
28. Льюис Т. Электрическая прочность и проводимость жидких диэлектриков в сильных полях. — В кн.: Прогресс в области диэлектриков. Ч. I. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1962, с. 118—166.

Харьков

Поступила в редакцию
17.V.1984