

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА КАПИЛЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,  
ул. Бендеры, 12, г. Ровно, UA 33028, Украина*

Капиллярные явления охватывают различные случаи равновесия и движения поверхности жидкости под действием сил межмолекулярного взаимодействия и внешних сил. Наиболее простое и распространенное капиллярное явление – впитывание жидкостей в капилляры, обусловленное смачиванием жидкостью внутренней поверхности канала. Молекулярные силы притяжения, действующие между молекулами твердого тела и жидкости, заставляют ее подниматься по стенке капилляра, что приводит к искривлению поверхности. Если на поверхность жидкости начинают действовать внешние силовые поля, в частности электрические поля (ЭП), то установившееся под влиянием действующего на жидкость поля тяжести и сил поверхностного натяжения равновесие нарушается и возникают различные виды объемных и поверхностных движений жидкости, в том числе и капиллярные волны, стремящиеся снова установить в системе новое состояние равновесия.

При равновесии трех соприкасающихся фаз в отсутствие ЭП поверхности их раздела устанавливаются таким образом, чтобы была равна нулю равнодействующая сил поверхностного натяжения, действующих на общую линию соприкосновения трех сред. Это условие приводит к тому, что поверхности раздела должны пересекаться друг с другом под углами (краевые углы) определяющимися значениями поверхностного натяжения.

Если поверхность раздела двух из трех способных к движению сред искривлена, то вблизи ее давления в обоих средах (жидкость – атмосферный воздух) различны. Эта разность давлений, часто называемая поверхностным давлением, при отсутствии внешних сил, в том числе и силы тяжести, определяется известной формулой Лапласа

$$p_1 - p_2 = \Delta p = \frac{2\sigma_{12}}{R}, \quad (1)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – давления в жидкости и паровоздушной среде,  $\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение жидкости на границе с влажным воздухом,  $R$  – радиус средней кривизны поверхности мениска  $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$ , где  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы кривизны мениска в двух взаимно перпендикулярных плоскостях сечения. Поверхностное давление  $\Delta p$  приводит в движение жидкость, а следовательно, и парогазовую смесь над ней. В результате в капилляре осуществляется перемещение двух фаз, то есть происходит массоперенос.

В общем случае величина  $\sigma_{12}$  может оказаться непостоянной вдоль поверхности (например, в результате непостоянства температуры или напряженности ЭП, концентрации адсорбированного вещества, неравномерного насыщения ионами и других причин). Тогда наряду с нормальной силой (исчезающей в случае плоской поверхности) появляется некоторая дополнительная сила, направленная тангенциально к поверхности [1].

$$f_t = \nabla \sigma_{12}. \quad (2)$$

В (2) градиент взят со знаком плюс, а не минус, как в случае объемной силы  $-\nabla p$ , в связи с тем, что силы поверхностного натяжения стремятся уменьшить площадь поверхности, между тем как силы внутреннего давления стремятся увеличить объем тела.

Таким образом, при неравномерном распределении по мениску поверхностного натяжения возникает движение в поверхностном слое жидкости, которое вследствие существования вязкости передается вглубь жидкости, приводя ее в объемное движение. Кроме того, деформации поверхности мениска под влиянием различных внешних воздействий, в том числе и ЭП, в особенности разрядных полей, выводят поверхность жидкости из равновесного состояния. При этом вступают в действие восстанавливающие равновесные силы: поверхностного натяжения и гравитационные. В результате

возникают волны на поверхности жидкости, которые могут быть как бегущими (свободная бесконечная поверхность), так и стоячими (ограниченная стенками капилляра поверхность). Если доминируют силы поверхностного натяжения, то возникают капиллярные волны, в противоположном случае – гравитационные волны. При совместном действии этих сил реализуются гравитационно-капиллярные волны. Волны той или иной природы вследствие действия сил вязкости проникают на определенную глубину в жидкость, вызывая ее колебательное движение. В общем случае, при любых нарушениях под влиянием внешних воздействий кривизны мениска происходит изменение капиллярного давления (1). При этом столбик жидкости выходит из равновесного положения (нарушается состояние гетерогенной системы) и возникающие релаксационные процессы вызывают колебательные движения столбика с различными амплитудами и частотами.

При вертикальном положении капилляра в гравитационном поле и отсутствии внешних воздействий равновесие столбика высотой  $h$  чистой жидкости наступит в случае равенства гидростатического и лапласовского давлений. При этом

$$-\Delta p = (\rho_1 - \rho_2)gh = -2\sigma_{12}/R, \quad (3)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности жидкости 1 и газа 2,  $g$  – ускорение свободного падения. При этом, если считать поверхность мениска сферической, то  $R = -r/\cos\theta$ , где  $r$  – радиус капилляра,  $\theta$  – краевой угол, образуемый поверхностью жидкости со стенками капилляра. Из уравнения (3) можно получить так называемую капиллярную постоянную  $a$ , величину, характеризующую размеры системы  $L < a$ , при которых становятся существенными капиллярные явления:

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{(\rho_1 - \rho_2)g}}. \quad (4)$$

Для воды при температуре 293 К  $a = 3,8$  мм. Следовательно, если радиус капилляра  $r = L$  будет больше 3,8 мм, то искривленные возле противоположных стенок участки поверхности воды уже не перекрываются и поднятие жидкости прекращается. Таким образом, форма поверхности жидкости определяется только этой величиной. Если капиллярная постоянная велика (по сравнению с радиусом капилляра), то при определении формы поверхности жидкости можно пренебречь полем тяжести [1]. Капиллярная постоянная  $a$  входит во многие расчетные формулы. Например, посредством ее определяют форму поверхности жидкости, находящейся в поле тяжести и соприкасающейся с вертикальной стенкой, а также форму поверхности жидкости, поднявшейся между двумя вертикальными параллельными пластинками. Используя ее значение, классифицируют поверхностные волны на гравитационные, капиллярные и капиллярно-гравитационные, определяют их длину и скорость распространения. Капиллярная постоянная выступает в качестве критерия при определении величины радиуса малой капли, когда можно пренебречь влиянием на ее форму гравитационных сил [2].

Следуя [1], рассмотрим теперь общие условия равновесия на поверхности жидкости, находящейся в поле тяжести. Давление атмосферы на протяжении длины столбика жидкости в капилляре можно считать постоянным. При этом жидкость представляется несжимаемой. Следовательно, имеем  $p_2 = \text{const}$ , а давление  $p_1 = \text{const} - \rho_1gz$  (координата  $z$  отсчитывается вертикально вверх). Тогда условие равновесия приобретает вид

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{g\rho_1}{\sigma_{12}}z = \text{const}. \quad (5)$$

Для определения равновесной формы поверхности жидкости в конкретных случаях обычно бывает удобным пользоваться условием равновесия не в виде (5), а непосредственно решая вариационную задачу о минимуме полной свободной энергии. Свободная внутренняя энергия жидкости зависит только от объема, но не от формы поверхности. От формы зависит, во-первых, поверхностная свободная энергия  $\int \sigma_{12}ds$  и, во-вторых, энергия во внешнем поле (поле тяжести), равная  $g\rho_1 \int zdV$ . Тогда условие равновесия можно написать в виде

$$\sigma_{12} \int ds + g\rho_1 \int zdV = \min. \quad (6)$$

Определение минимума должно производиться при дополнительном условии,  $\int dV = \text{const}$ , выражающем неизменность полного объема жидкости.

Как видно, величины  $\sigma_{12}$ ,  $\rho$  и  $g$  входят в условия равновесия (5) и (6) только в виде отноше-

ния  $\sigma_{12}/g\rho_1$ , если не учитывать плотность пара  $\rho_2$  (в обычных условиях  $\rho_2 \ll \rho_1$ ). Комбинация величин

$$\frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{g(\rho_1 - \rho_2)} = a^2, \quad (7)$$

называется капиллярной постоянной Лапласа [2]. Капиллярные явления впервые были открыты и исследованы Леонардо да Винчи в опытах с капиллярными трубками. Это отношение имеет размерность квадрата длины. Согласно [3],  $a^2 = rh$ , где  $h$  – высота поднятия жидкости в капилляре. При 293 К для воды на границе с собственным паром или с влажным воздухом постоянная Лапласа равна  $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ . Эта постоянная является физико-химической константой данной жидкости или, точнее, данной поверхности раздела жидкость – пар и не зависит от формы прибора, размера трубки и материала ее стенок. В [4] показано, что внешние НЭП существенно влияют на высоту поднятия воды  $h_e$  в широких цилиндрических макрокапиллярах или в так называемых капиллярных трубках. Под ними будем понимать макрокапилляры с такими внутренними радиусами, когда гидростатическое давление столбика жидкости сравнимо или больше лапласовского давления. При этом необходимо учитывать влияние силы тяжести с ускорением  $g$ , то есть условие  $2\sigma_{12}\cos\theta/r \leq \rho_1gh$ .

В связи с изменением высоты поднятия жидкости в капиллярной трубке под действием НЭП изменится и величина  $a^2$ . Это указывает на изменение свойств воды в капилляре и самого явления капиллярности, возникших в результате действия поля. Наложение ЭП оказывает влияние на электрические свойства влажного диэлектрика вследствие перераспределения в капиллярах и порах как формы, так и положения газовых или жидкостных включений. Согласно [5], при воздействии ЭП помимо обычных капиллярных сил появляются дополнительные силы электрического происхождения. Вызываемые этими силами явления носят общее название электрокапиллярных. К ним можно отнести эффекты Эвершеда и Фарадея – Сумото. Последний касается диэлектрических жидкостей. Изменение высоты столбика жидкости может быть очень значительным, кроме того, при высоких напряжениях явление осложняется фонтанированием и бурным кипением жидкости.

В связи с важностью описания капиллярных явлений, происходящих в условиях действия внешних неоднородных ЭП, целью данной работы явилось изучение поведения величины  $a$  в зависимости от напряженности  $E$  неоднородного ЭП в капиллярной трубке.

В состоянии равновесия высота столбика жидкости в вертикальном капилляре, находящемся в неоднородном постоянном ЭП, будет определяться из условия [4]

$$h_e = \frac{2\sigma_{12e} \cos \theta_e}{r((\rho_1 - \rho_2)g - (0,5\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\nabla E^2 + \rho_c E))}. \quad (8)$$

Эксперименты по определению величин  $h_e$  при различных  $E$  и  $\nabla E^2$  проведены на отдельных кварцевых капиллярах с радиусами 0,1 – 5 мм.

Калибровка и условия подготовки капилляров к опытам не отличаются от описанных в [1, 6 – 8]. Для исследования пропитки установленных вертикально капилляров под воздействием постоянного неоднородного ЭП использовалась установка, схема которой приведена в [6]. Неоднородное ЭП создавалось совокупностью электродов игла – плоскость. Отличие состояло лишь в том, что нижний электрод в виде вольфрамовой фольги опускался в широкий фторопластовый сосуд с водой, а конец заостренного верхнего игольчатого электрода из вольфрамовой проволоки, толщина которой составляла 0,2 от внутреннего диаметра капилляра, располагался в устье капилляра. Для опытов использовался бидистиллят воды с первоначальной удельной электропроводностью в равновесии с воздухом  $\sigma = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$ . После опускания в воду металлического электрода осуществлялся процесс его растворения и, естественно, вода превращалась в электролит. Он имел ту или иную концентрацию ионов вольфрама, а также ионов, привнесенных с воздуха, которые избирательно адсорбируются на поверхности мениска и поверхности, прилегающей к нему пленки воды. Диссоциация ОН–групп обуславливает заряд поверхности кварца [9]. Поверхностное и объемное насыщение воды ионами происходит и при существовании в капилляре коронного разряда (КР) или искрового разряда (ИР), а также при электролизе воды и набухании поверхностного слоя кварца в случае длительного контакта с водой. После окончания опытов электропроводность воды была на уровне водопроводной и составила  $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ .

Впитывание воды в капилляр осуществлялось в термостатируемой камере, где колебания температуры не превышали 0,5 К. Наблюдение за положением мениска жидкости в капилляре велось с помощью микрокатетометра КМ-8 через переднюю прозрачную стенку камеры при боковом освещении.

щении капилляра. Координата мениска определялась с точностью  $\pm 3$  мкм.

При наличии ЭП за счет увеличения  $E$  и  $\nabla E^2$ , а также плотности свободных зарядов  $\rho_c$ , высота  $h_e$  подъема воды в капилляре растет. Изменение уровня жидкости под воздействием неоднородного ЭП успешно используется в электрогидродинамических устройствах автоматики [10].

Эти выводы касаются доразрядных ЭП, а следовательно, обратимых равновесных процессов, когда с выключением ЭП, уровень жидкости быстро релаксирует к жюреновскому:

$$h = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{r(\rho_1 - \rho_2)g}. \quad (9)$$

Формула (8) применима лишь к грубым макрокапиллярам, когда пондеромоторные силы сравнимы с капиллярными и зависимостью величин  $\sigma_{21}$  и  $\cos \theta$  от параметров ЭП можно пренебречь.

Ситуация кардинальным образом меняется с переходом в область разрядных ЭП. С появлением коронного разряда поверхности объемной и пленочной жидкости, примыкающие к мениску, а также стенки капилляра насыщаются ионами, имеющими знак потенциала коронирующего электрода. На них воздействуют противоборствующие силы электростатического давления  $0,5\varepsilon_0\varepsilon E^2$ , поверхностного натяжения и коронного ветра (КВ). С увеличением  $E$  сложным образом изменяются все межфазные поверхностные натяжения [5 – 8]. За счет неоднородных по длине капилляра концентраций поляризационных и свободных зарядов возникает дополнительное к внешнему неоднородное ЭП с градиентом, направленным к устью капилляра. Это приводит к вытягиванию в том же направлении макроскопической толщины смачивающей пленки. Этому способствуют и случайные во времени продавливания КВ мениска [11]. Поэтому с ростом  $E$  разрядного поля свободное сечение капилляра уменьшается, что приводит к дополнительному подъему жидкости. Эти конкурирующие процессы приводят к сложным колебаниям жидкости относительно исходного уровня.

С последующим увеличением  $E$ , а следовательно, и  $\nabla E^2$ , а также плотности тока возрастает давление КР и возникают новые эффекты, в частности электромеханические (диспергирование смачивающей пленки), звуковые и тепловые. Звуковые могут содействовать подъему жидкости по механизму [12], а тепловые высушивают смачивающую пленку и уменьшают величину  $\sigma_{21}$ . С переходом КР в интенсивный разряд, когда возле острия электрода начинают зарождаться стримеры и достигают мениска, в столбике воды появляются парогазовые пузырьки. Это приводит к довольно резкому уменьшению  $\rho_1$  и увеличению  $\rho_2$ , что уменьшает разность этих величин в знаменателе (8), а, следовательно, ведет к такому же резкому увеличению  $h_e$ .

Дальнейшее повышение напряжения вызывает ИР. Пробой разрядного промежутка осуществляется между металлическим электродом и точкой на поверхности деформированного мениска, соответствующей максимальной напряженности ЭП. При этом происходят не только кавитационные и электроэрозионные явления на поверхности твердой фазы [13], но появляются и существенные электрохимические изменения свойств жидкой фазы [14]. Действительно, при насыщении дистиллированной воды продуктами газового разряда, а также эрозии нижнего электрода и стенок капилляра, она превращается в концентрированный электролит. В его объеме под влиянием электрического тока протекают сложные физико-химические процессы, в результате которых происходят такие превращения, как коагуляция и флокуляция частиц, изменение валентности ионов при окислительно-восстановительных реакциях с участием примесей воды, формирование твердой и газовой фаз, деструкция соединений и так далее. Физико-химическое состояние электролита определяют также продукты электродных реакций. При миграции продуктов вглубь раствора происходит их химическое взаимодействие с примесями или водой. Это изменяет окислительно-восстановительные и протолитические реакции, приводящие к изменению pH и Eh раствора. При электролизе образуются растворимые продукты, а также газовая и твердая фазы. Начальная паровоздушная фаза также насыщается разнообразными продуктами газового разряда, включая и значительную концентрацию озона. Эти продукты реакционноактивны и поэтому определенное время в газовой фазе и на поверхностях остальных двух фаз могут осуществляться химические реакции.

Таким образом, после прекращения действия разрядного ЭП все три фазы капиллярной системы по своим свойствам далеко уходят от первоначально равновесного состояния. Неравновесность нового состояния вызывает интенсивные релаксационные процессы, стремящиеся вернуть систему в целом и столбик жидкости в частности в исходное положение. Поэтому не только за счет быстроменяющегося пространственного положения уровня жидкости при воздействии разряда, но и наличия после отключения поля быстротекущих релаксационных процессов фиксация положения

мениска начиналась спустя 5 минут. За это время быстротекущие колебательные процессы практически прекращались, и положение мениска стабилизировалось.

В работе [4] представлены некоторые из полученных зависимостей  $h_e/h(E)$  для воды в капиллярных трубках разных радиусов от 0,1 до 5 мм. Умножая числитель и знаменатель на одно и то же значение радиуса выбранного капилляра, получим отношение

$$\frac{a_e^2}{a^2} = \frac{(\sigma_{12e} \cos \theta_e)(\rho_1 - \rho_2)g}{((\rho_1 - \rho_2)g - (0,5\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\nabla E^2 + \rho_c E))(\sigma_{12} \cos \theta)}, \quad (10)$$

которое носит качественный характер, поскольку ряд параметров зависят от  $E$  ЭП. Это прежде всего относится к величинам, отмеченным нижним индексом  $e$ , а также к  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , которые существенно и сложным образом изменяются в разрядных полях в силу описанных выше процессов. В настоящее время вид этих зависимостей неизвестен. Поэтому воспользуемся экспериментальными зависимостями  $h_e/h(E)$  и представим уравнение (10) в виде

$$\frac{a_e^2}{a^2} = \frac{h_e r}{hr}, \quad (11)$$

откуда

$$a_e^2 = \frac{h_e}{h} a^2. \quad (12)$$

Но поскольку отношение  $h_e/h$ , как показано в [4], существенно зависит от  $r$ , то, естественно, и величина  $a_e^2$  будет функцией  $r$  капилляра.

На рис. 1 представлены графические зависимости  $a_e^2(E)$  для воды в капиллярах разных радиусов, откуда видно, что для одних и тех же радиусов кривые  $a_e^2(E)$  и  $h_e/h(E)$ , представленные на рис. 1 в работе [4], симбатны. Следовательно, между глубиной изменения физико-химических свойств воды под воздействием ЭП и высотой ее подъема при фиксированном радиусе капилляра после прекращения действия поля существует прямая корреляция. Поскольку для кварца краевой угол весьма мал, к тому же кварц термо- и химически стойкий, механически прочен, то, видимо, он мало подвержен эрозии под воздействием слаботочных разрядных ЭП. Таковыми можно считать поля до максимумов зависимостей  $h_e/h(E)$  и  $a_e^2(E)$ . Это означает, что дополнительный подъем воды в ЭП и длительное сохранение уровня воды в капилляре после выключения поля обусловлено прежде всего существенными изменениями физико-химических свойств воды под влиянием слаботочных разрядных полей. Время релаксации  $\tau_p$ , то есть промежуток времени, в течение которого высота столбика уменьшается в 2,71 раза, прямо пропорционально отношению  $E/E_{кр}$  и составляет примерно 20 суток при  $E$ , которые соответствуют максимумам указанным кривым. Как видно из рис. 1, только начиная с напряженностей  $3,5 \cdot 10^6$  В/м, заметно возрастает  $a_e^2$ . Для несколько меньших значений  $E$  поле лишь на 3 – 5% повышает значение капиллярной постоянной Лапласа. При этом зависимости  $a_e^2(E)$  близки к линейным. Это свидетельствует о практической обратимости процессов, а также свойств воды в области доразрядных ЭП. Чем выше напряженность ЭП, тем круче идут зависимости  $a_e^2(E)$ , приближаясь к характерному для каждого радиуса максимуму. Эти зависимости характерны для необратимых высокоинтенсивных процессов, далеко уводящих систему от первоначального состояния равновесия, а следовательно, и свойств воды. Заметное расхождение кривых происходит при достижении напряжений  $E_{кр}$ . Для широких капилляров  $E_{кр}$  определяется формулой Пика, для более узких, начиная с  $r < 0,5$  мм, наблюдаются увеличения  $E_{кр}$  по сравнению с определяемыми по формуле Пика. Это связано с ограниченностью пространства, необходимого для развития внешней зоны КР.

Для одинаковых значений  $E$  влияние поля проявляется сильнее при впитывании в капилляры с большими радиусами вплоть до  $r = 3,8$  мм. Дальнейшее увеличение  $r$  ведет к уменьшению влияния поля. Это, по-видимому, можно объяснить падением капиллярного давления с увеличением  $r$  и ростом относительной роли ЭП, поскольку величина объемных электрических сил не зависит от  $r$  для широких капилляров. При  $r > 3,8$  мм капиллярное всасывание вырождается и взаимодействие трех соприкасающихся фаз, а также влияние ЭП на это взаимодействие не может уже столь существенно изменить уровень и физико-химические свойства большой массы воды в очень широкой капилляр-

ной трубке. Для  $r_0 \rightarrow \infty$  уравнение (8) не теряет физического смысла. Действительно, при относительной влажности воздуха, близкой к единице, по стенкам широкого сосуда вода все же подымается, поскольку под влиянием неоднородного ЭП изменяется величина движущей силы  $\Delta\sigma$  [15]:

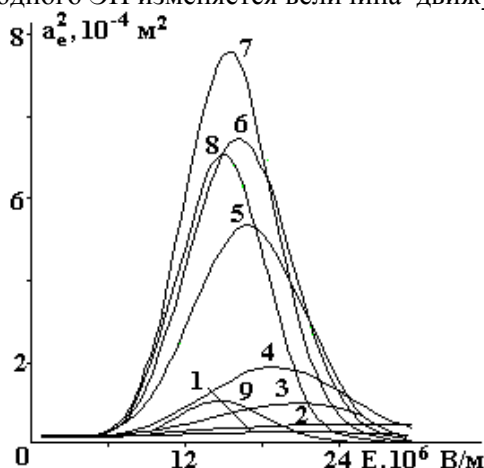


Рис. 1. Зависимость величины капиллярной постоянной Лапласа для воды в кварцевых макрокапиллярах разных радиусов  $r$ , мм: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5; 5 – 2,5; 6 – 3; 7 – 3,8; 8 – 4,5; 9 – 4,95 от напряженности ЭП

$$\Delta\sigma = K(\sigma_{32} - \sigma_{31}) - \sigma_{12}. \quad (13)$$

Здесь  $K$  – коэффициент шероховатости, определяемый уравнением Дерягина – Венцеля

$$K = \cos\theta_{\text{ш}} / \cos\theta, \quad (14)$$

$\theta_{\text{ш}}$  – равновесный краевой угол на шероховатой поверхности. Так как всегда  $K > 1$ , то  $|\cos\theta_{\text{ш}}| > |\cos\theta|$ . При смачивании  $\cos\theta > 0$ , поэтому шероховатость, увеличивая  $\cos\theta$ , уменьшает угол смачивания, то есть улучшает смачивание, а следовательно, способствует повышению уровня жидкости.

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики. Для рассматриваемой гетерогенной системы оно может быть записано в следующей форме:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq. \quad (15)$$

Уравнение (15) выражает приращение энергии Гиббса  $dG$  при бесконечно малом переходе системы в новое положение равновесия. Из него следует, что поверхностная энергия ( $G^s = \sigma s$ ) и в частности  $\sigma$  (при  $s = \text{const}$ ) может изменяться за счет привнесения в систему различных видов энергии: тепловой, механической, химической и электрической. Превращения различных видов энергии сопровождаются такими явлениями, как изменение адгезии и смачивания, капиллярности, адсорбции, электрического состояния и реакционной способности с изменением дисперсности составных частей гетерогенной системы. Уравнение (15) также показывает, что изменение состояния равновесия системы в ЭП возможно при изменении величины ее электрического заряда  $dq$ . Последнее можно осуществить либо за счет возникновения связанных зарядов (при поляризации фаз), либо при внесении в них свободных зарядов (при растворении, диссоциации, насыщении ионами при воздействии разрядных полей). Изменения при этом межфазных натяжений и свойств самих фаз приведут к изменениям положения уровня и состава воды в капиллярах. В [16] на основе метода Онзагера показано, что наличие внешнего ЭП может приводить к увеличению или уменьшению концентрации носителей тока (ионов в случае электролитов, электронов и дырок в полупроводниках) у границ сред, что приводит к уменьшению или увеличению коэффициента поверхностного натяжения растворов электролитов и твердых тел (полупроводников и даже металлов). При изменении величины и направления поля возможны изменения не только величины, но и знака  $\Delta\sigma$ . При этом могут возникать колебания жидкости или кристаллических пластинок, связанные с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от внешних полей. В [17] термодинамические уравнения для неоднородной системы с плоским поверхностным слоем обобщены для случая произвольно направленного внешнего неоднородного ЭП. В результате получены зависимости поверхностного натяжения жидкостей, в том числе и воды, на границе с насыщающим паром как от величины, так и от направления поля. Там же указано на изменение двухфазного равновесия в этом случае.

Приведенные соображения, базирующиеся на положениях классической термодинамики, показывают, что возможны изменения высоты подъема воды за счет изменения ее свойств в макрокапиллярах при воздействии внешних ЭП.

Существование максимумов на кривых зависимостей  $a_e^2(E)$ , в особенности четко выраженных для капилляров с большими радиусами, свидетельствует о смене механизмов влияния при значительном увеличении  $E$  внешнего ЭП на свойства взаимодействующих фаз. Значения  $E_m$ , отвечающие максимумам указанных кривых, соответствуют переходу слаботочного КР в сильноточный ИР. Постепенное превращение КР в ИР влечет за собой уменьшение насыщения ионами поверхностей твердой и жидкой фаз. Это равносильно уменьшению центров дальнедействующих пондеромоторных сил, удерживающих макроскопические пленки воды на внутренней поверхности капилляра и дополняющих лапласовы силы на поверхности мениска, ответственные за подъем жидкости в капилляре. Это обуславливает постепенное снижение уровня жидкости  $h_e$  в капилляре, а следовательно,  $a_e^2$ , после прекращения действия поля, хотя напряженность его была гораздо выше значения  $E_m$ . Вместе с тем развитие интенсивного ИР при дальнейшем увеличении  $E$  ( $E > E_m$ ) приводит к значительной электроэрозии внутренней поверхности капилляра, внедрению в нее “отравляющих” продуктов в виде разнообразных химических соединений, образующихся в воздухе и воде под действием ИР. Разогрев поверхности канала капилляра ведет к удалению таких мощных адсорбционных центров, как групп ОН, взаимодействующих с молекулами воды по механизму водородных связей. Согласно [18], разупрочняющее влияние плазмы газового разряда увеличивается по мере роста напряжения разряда и обусловлено разогревом поверхности стекла, десорбцией воды из поверхностного слоя стекла, а также химическим взаимодействием частиц плазмы с компонентами стекла. Все это стимулирует развитие гидрофобизации поверхности твердой фазы, а следовательно, и водоудерживающей способности стенок капилляра. Толщина смачивающих пленок воды резко уменьшается, а с ней увеличивается просветность жидкостного канала, что ведет к снижению высоты столбика воды в капилляре после снятия действия поля. Вторая часть кривой  $a_e^2(E)$  уже не может в полной мере быть совокупностью физико-химических констант данной жидкости при разных  $E$  поля или, точнее, данной поверхности раздела жидкость – пар и не зависит от формы прибора, размера трубки и материала ее стенок. Теперь она также характеризует изменение значения краевого угла  $\theta_e$  смачивания за счет изменения всех трех величин поверхностных натяжений в законе Юнга под влиянием мощного ЭП ИР

$$\cos \theta_e = \frac{\sigma_{32e} - \sigma_{31e}}{\sigma_{12e}}, \quad (16)$$

где  $\sigma_{32e}$  – поверхностное натяжение твердой фазы на границе с влажным воздухом в ЭП;  $\sigma_{31e}$  – поверхностное натяжение твердого тела, контактирующего с водой в ЭП.

Поскольку величина  $\theta$  характеризует молекулярное взаимодействие трех фаз при равновесии между ними, то величина изменения  $\theta_e$  в ЭП определяет новое положение жидкости в капилляре. Падение значений  $a_e^2$  обусловлено коренным изменением свойств приповерхностного слоя твердой фазы, а с ними и адгезионной способности по отношению к воде, что приводит к уменьшению  $\cos \theta_e$  [18, 19]. Следовательно, воздействие ИР приводит к гидрофобизации поверхности плавленого кварца.

В [20] отмечается, что вода является ассоциированной жидкостью. Вследствие сильного взаимодействия через водородные связи молекулы воды образуют «мерцающие группы», имеющие некоторую упорядоченную структуру. Между этими группами находится менее структурированная жидкость. Упорядочению структуры препятствует тепловое движение молекул, а также различные примеси в воде (газы, ионы, коллоидные частицы и так далее), образующиеся под воздействием ИР. С увеличением примесей упорядоченность структуры воды уменьшается, так как увеличивается влияние ЭП ионов, молекул растворенного вещества и коллоидных частиц на сетку водородных межмолекулярных связей. С изменением количества или дисперсности примесей в воде изменяется ее структура и соответственно некоторые ее физико-химические свойства. В свою очередь изменение структуры воды оказывает влияние на интенсивность физико-химических и биологических процессов в подвижных водных средах.

Под влиянием ЭП происходит агрегирование находящихся в растворе или суспензии частиц и пузырьков газа. Скоагулированные частицы осаждаются, а микропузырьки газа коалесцируют и выносятся из объема жидкости, что также приводит к изменению структуры воды. Причиной коагуляции и коалесценции является снижение ионно-электростатического барьера отталкивания. На движущуюся в ламинарном потоке частицу, имеющую двойной электрический слой ионов, действует

внешнее ЭП, что обуславливает локальный сдвиг противоионов из диффузного в слой Штерна. Часть из них адсорбируется на поверхности частицы или границе газовой пузырьки – жидкость. Это приводит к снижению штерновского потенциала и соответственно ионно-электростатического барьера отталкивания, что способствует агрегированию частиц и микропузырьков газа. Адсорбированные ионы со временем переходят в раствор и гидратируются. Время восстановления первоначального распределения ионов в двойном электрическом слое определяет “время памяти” водной системы после электрической обработки.

Падение адсорбционной способности стенок капиллярной трубки по отношению к молекулам воды, как видно из рис. 1, при  $E \gg E_m$  приводит к такой потере смачивающих свойств, что  $\cos\theta_e$  приобретает все меньшие значения и величина  $a_e^2(E)$  опускается ниже исходного значения, то есть становится меньше величины  $a^2$  без поля. Для широких капилляров  $a_e^2$  сравнительно быстро стремится к нулю. Чем уже капилляр, тем при более высоких  $E \gg E_m$  наблюдается это явление. С уменьшением радиуса капилляра происходит размывание максимумов, а само значение  $E_m$  стремительно смещается в область более высоких напряженностей. Это связано с тем, что с уменьшением диаметра капилляра для возникновения и развития КР и ИР нужно резко увеличивать напряженность ЭП, поскольку объем зоны ионизации сокращается обратно пропорционально кубу радиуса. Поэтому возникновение и переход КР в ИР в узких капиллярах происходит при гораздо больших напряженностях, чем в капиллярах с большими диаметрами. При дальнейшем сужении канала капилляра КР может вообще не возникнуть. В таких капиллярах существенно затрудняется и возникновение ИР, поскольку образованию проводящего канала между электродами предшествует развитие электронной лавины. Когда диаметр капилляра становится меньше головки лавины, стенки его препятствуют процессу развития разряда. Поэтому требуются дополнительные затраты энергии, выражающиеся в увеличении пробивной напряженности  $E_{пр}$  [21, 22].

Из уравнения (4) и (7) видно, что поскольку капиллярная постоянная  $a = \sqrt{a^2}$ , то и  $a_e = \sqrt{a_e^2}$ . В этом случае  $a_e$  уже будет определять характерный размер капиллярной системы  $L_e \leq a_e$ , при котором становятся существенными капиллярные явления в ЭП. Напомним, что для воды при  $E = 0$  и температуре 293 К  $a = 3,8$  мм. Следовательно, если  $a_e > a$ , то и критический радиус капилляра  $r = L_e$  уже будет больше 3,8 мм. Поскольку, как видно с рис. 1, величина  $a_e^2$  зависит от  $r$ , то, естественно, и величина  $a_e$  будет функцией  $r$  капилляра, хотя согласно выражениям (10), (12), величина  $a_e^2$  явным образом не должна зависеть от  $r$ . Видимо, величины, входящие в эти выражения и не зависящие от  $r$  при отсутствии поля или при малых напряженностях его, становятся существенно зависимыми от  $r$  в области разрядных ЭП. В этом случае процессы и параметры, их описывающие, становятся сильно неравновесными, и после выключения поля для проведения измерений они имеют иные значения, соответствующие совершенно другому состоянию рассматриваемой гетерогенной системы. Но явный вид этих зависимостей в настоящее время неизвестен. Возможно с целью избавления от зависимости  $a_e$  от  $r$ , сильно усложняющей расчеты капиллярных явлений в ЭП, необходимо усреднить данные рис. 2 и отнести их к некоторому эффективному радиусу  $r_{эф}$ .

Тем не менее, физический смысл кривых, представленных на рис. 2, состоит в том, что искривленные возле противоположных стенок капиллярной трубки с  $r > 3,8$  мм участки поверхности воды, находящейся в ЭП, будут перекрываться и поднятие жидкости становится неизбежным. Как видно из рис.2, при значении  $r = 4,95$  мм и наличии ЭП действительно  $a_e > a$  и наблюдается заметный подъем жидкости [4]. В наших опытах слабое капиллярное всасывание в ЭП наблюдалось при диаметре капилляра равном 20 мм и более. Следовательно, и в таких широких капиллярах после выключения внешнего поля продолжает существовать очень сильное внутреннее поле, обусловленное значительной поверхностной концентрацией зарядов. В [19] указывается, что по сравнению с металлами и полупроводниками исследование изоляторов, к которым принадлежит и аморфный кварц, сопровождается дополнительными экспериментальными трудностями, связанными с существованием электростатического заряда, образующегося на поверхности диэлектрика в процессе имплантации ионов и электронов при электронно-ионной бомбардировке этой поверхности. При этом образуются различные дефекты, как точечные, так и протяженные. Внутреннее ЭП, напряженность которого может значительно превышать  $E$  внешнего поля после его выключения [10], удерживает на противоположных стенках макроскопические пленки воды такой толщины, что они обеспечивают радиус жидкостного канала несколько меньший величины характеристической капиллярной постоянной без по-



ля. Отметим, что в в работе [23] для передпробивной стадии электрического разряда под действием ЭП под металлическим электродом с полированной полусферической поверхностью диаметром 2,7 мм наблюдался подъем водного электролита в сосуде с  $r_0 \rightarrow \infty$ . При этом поверхность электролита принимала конусообразную форму, и электрический пробой разрядного промежутка осуществляется между электролитным “острием” и металлическим электродом.

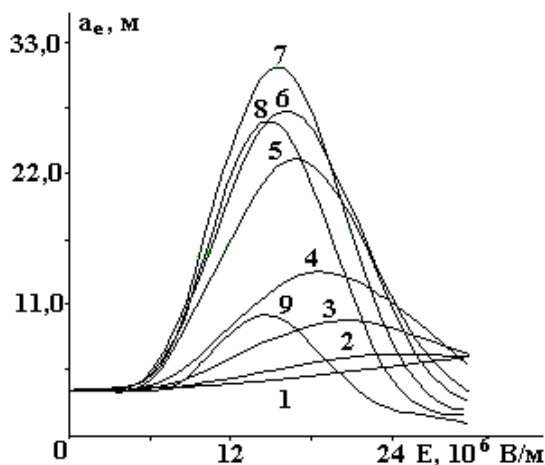


Рис. 2. Зависимость величины капиллярной постоянной для кварцевых макрокапилляров разных радиусов  $r$ , мм: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5; 5 – 2,5; 6 – 3; 7 – 3,8; 8 – 4,5; 9 – 4,95 от напряженности

Таким образом, неоднородные ЭП, в особенности слаботочные разрядные поля, способны существенным образом влиять на подъем воды, а следовательно, и на величину капиллярной постоянной  $a$  в широких капиллярах. Благодаря взаимодействию в данном капиллярном явлении трех фаз и воздействию на них внешнего неоднородного ЭП, особенно разрядного, уводящего оводненную гетерогенную систему далеко от первоначального равновесного состояния за счет значительного изменения поверхностных и объемных свойств ее фаз, и в первую очередь жидкой фазы, происходит значительный подъем воды в широких макрокапиллярах. Это обуславливает увеличение капиллярной постоянной  $a$ . Естественно, что величина  $a_e$ , так же как  $a_e^2$ , в области высоких напряженностей ЭП ( $E > 5 \cdot 10^6$  В/м) существенно зависит от радиуса капиллярной трубки в силу вышеуказанных причин. Резкое падение величины  $a_e$  при ( $E > E_{кр}$ ) указывает на интенсивную гидрофобизацию внутренней поверхности канала капилляра в присутствии ИР. Это снижает поверхностные натяжения жидкой и твердой фаз, а также косинус краевого угла за счет рассмотренных ранее факторов, изменяет форму поверхности мениска, а также приводит к разогреву фаз данной гетерогенной системы и, следовательно, теплообмену между ними. Эти процессы и обуславливают значительное смещение состояния равновесия в рассматриваемой капиллярной системе.

В [24] отмечается, что несмотря на исключительное разнообразие существующих процессов переноса, для них характерно одно фундаментальное свойство: эти процессы направлены на нейтрализацию внешних воздействий, выводящих ту или иную систему из состояния равновесия (принцип Ле Шателье – Брауна). Любая физическая система обладает некоторой инерцией, связанной со специфическими для данной системы внутренними процессами, разыгрывающимися при нарушении равновесия и характеризующимися своими параметрами. Стремление системы к равновесию, следствием которого являются наблюдаемые процессы переноса, в результате которых происходит изменение положения жидкой фазы в капилляре, можно рассматривать как совокупность процессов релаксации внутренних параметров гетерогенной системы. Видимо, в качестве таких параметров при впитывании воды в капиллярные трубки, которые находятся во внешнем НЭП, можно использовать так называемые капиллярные постоянные. В сильных ЭП они значительно изменяют свою величину, ибо в них входит комплекс основных параметров, описывающих капиллярные явления. Для устранения значительных погрешностей при сложных изменениях капиллярных постоянных в разрядных полях необходимо учитывать их в расчетах капиллярных явлений.

Понятно, что высказанные здесь соображения потребуют дальнейшей проверки и уточнения. Но вся совокупность данных укладывается в некоторую взаимосвязанную физическую картину капиллярных явлений в сильных ЭП. Автор надеется на привлечение интереса специалистов в данной конкретной области поверхностных явлений к использованию полученных результатов при объяснении происходящих процессов в заполненных водой широких макрокапиллярах как в присутствии полей, так и после прекращения их действия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М., 1986.
2. Байбаков В.С., Рязанцев П.П., Сафронов В.П., Щербаков Л.М. Определение величины равновесного краевого угла по параметрам малой капли, сидящей на нити // Исследования в области поверхностных сил // Сборник докладов III конференции по поверхностным силам. М., 1967.
3. Физический энциклопедический словарь. М., 1962. Т.2. С. 278 – 279.
4. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С., Карпович И.М. Эффекты воздействия и последствия электрических полей на поднятие воды в макрокапиллярах // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 54 – 67.
5. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М., 1982.
6. Карпович И.Н., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Чураев Н.В. Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно – пористыми телами // Электронная обработка материалов. 1982. № 4. С. 62 – 66.
7. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С., Панасюк А.Л. Ускорение капиллярной пропитки внешним неоднородным электрическим полем // Коллоидный журнал. 1982. Т. XLIV. № 6. С. 1044 – 1050.
8. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С. Влияние поля коронного разряда на испарение жидкостей из капилляров // Инженерно–физический журнал. 1981. Т. XLI. № 6. С. 1049 – 1056.
9. Ершов А.П., Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Кинетика движения пузырька газа в капилляре // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 2. С. 200 – 207.
10. Денисов А.А., Нагорный В.С. Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики. Л., 1979.
11. Бабеня Л.А., Головейко А.Г., Новикова В.И. и др. Интенсификация испарения жидкостей под действием слаботоочного высоковольтного разряда // Инженерно–физический журнал. 1986. Т. L. № 6. С. 951 – 959.
12. Кардашев Г.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В., Шаталов А.Л. Влияние колебаний на уровень жидкости в капилляре // Коллоидный журнал. 1976. Т. XXXVIII. № 3. С. 461 – 466.
13. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. М., 1978.
14. Рогов В.М., Филиппук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Л., 1989.
15. Биховський А.І. Деякі випадки застосування електрокапілярності // Український хімічний журнал. 1974. Т. 40. № 5. С. 478 – 482.
16. Иоффе И.Ф. О влиянии внешних полей на термодинамические свойства растворов и поверхностное натяжение // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1969. Т. 57. Вып. 2(8). С. 529 – 533.
17. Бродская Е.Н., Русанов А.И. О влиянии произвольно направленного электрического поля на поверхностное натяжение жидкостей // Коллоидный журнал. 1983. Т. XLV. № 4. С. 636 – 643.
18. Пух В.П., Байкова Л.Г., Иванов–Омский В.И., Звонарева Т.К. Влияние ионной бомбардировки на прочность стекол // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 5. С. 648 – 651.
19. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А. Парамагнитные центры в ион–имплантированных неорганических стеклах // Там же. № 1. С. 3 – 30.
20. Гамаюнов Н.И. Воздействие постоянных электрических и магнитных полей на заряженные частицы в потоке // Инженерно-физический журнал. 1985. Т. 48. № 6. С. 1009 – 1011.
21. Бернацкий А.Ф., Целебровский Ю.В., Чунчин В.А. Электрические свойства бетона. М., 1980.
22. Ретер Г. Электронные лавины и пробой в газах. М., 1968.
23. Дураджи В.Н. Об электрическом импульсном разряде между металлическим и электролитным электродами // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 22 – 26.
24. Бувечич Ю.А., Ясников Г.П. Релаксационные методы в исследованиях процессов переноса // Инженерно–физический журнал. Т. 44. № 3. С. 489 – 504.

Поступила 27.02.03

## Summary

Discharging fields can influence on the capilar constants in broad quartz macrocapilars owing to interaction of three phases and influence of external non uniform electric fields on them. Influence and after-influence effects on this phenomenon are caused by a considerable changing of surface properties of moisture and solid phases.