

Проаналізуємо вплив геометричних розмірів на процес тепло та вологоперенесення у середовищах з фрактальною структурою на прикладі розподілу температури. На рис. 9, 10, 11, 12 наведемо розподіл вологості та температури на взірцях, сторони яких співвідносяться як $m \frac{l_1}{l_2} = \frac{1}{2}$ та

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{1}{4} \text{ відповідно.}$$

У процесі сушіння деревини ми на взірець діємо певною сталою температурою. Також можна сказати, що температурні та вологісні поля взірця напряму залежать від його геометричних розмірів. З рис. 9–12 видно, що із збільшенням геометричного розміру збільшується вплив зовнішнього середовища на взірець через границю, що відповідає цьому розміру.

1. Соколовський Я.І., Бакалець А. *Моделювання нелінійних тепломасообмінних процесів у висушуваній деревині методом скінченних елементів*// Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”: Комп’ютерні науки та інформаційні технології. – 2005, вип. 543. – С. 129–134. 2. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. *Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения*. Минск: Наука и техника, 1987. 688 с. 3. Y.Z. Povstenko / *International Journal of Engineering Science*, 43 (2005): 977–991. 4. Y.Z. Povstenko / *International Journal of Solids and Structures*, 44 (2007): 2324–2348. 5. Y.Z. Povstenko / *Journal of Thermal Stresses*, 28: 83–102, 2005. 6. Бейбалаев В.Д. *Математические модели неравновесных процессов в средах с фрактальной структурой : автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Махачкала, 2009. – 18 с.* 7. Соколовський Я.І., Шиманський В.М. *Двовимірна математична модель вологоперенесення у капілярно-пористих матеріалах з фрактальною структурою* // Науковий вісник НЛТУ України: зб. наук.-техн. праць. – Львів: НЛТУ України. – 2011. – Вип. 21.2. – С. 341–348. 8. Соколовський Я., Шиманський В. *Фрактальна модель тепло- та масо перенесення у капілярно-пористих матеріалах* // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”: Комп’ютерні науки та інформаційні технології. – 2011, № 694. – С. 424–428.

УДК 504.75:681.2.543

Р. Джала, В. Юзевич, М. Мельник, О. Чабан*

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України (Львів),

* Державний науково-дослідний інститут метрології,

вимірювальних і управляючих систем (ДНД "Система") (Львів)

МОДЕЛЮВАННЯ АДГЕЗІЙНОГО ШАРУ НА МЕЖІ “МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИК”

Ї Джала Р., Юзевич В., Мельник М., Чабан О., 2011

Описано методологію математичного моделювання адгезійного шару на межі «метал–діелектрик». Для перехідної області визначено ємність, ефективну товщину подвійного електричного шару, роботу адгезії, енергію адгезійних зв’язків.

Ключові слова: метал, діелектрик, моделювання, міжфазна енергія, адгезія.

Methodology of mathematical modelling of adhesion layer on a interface "metal–dielectric " is described . For a transitional area a capacity, effective thickness of double electric layer, work of adhesion and energy of adhesive bonds is determine.

Keywords: metal, dielectric, modelling, interface energy, adgesion.

Вступ

Для прогнозування якості антикорозійних (діелектричних) покриттів на поверхнях металу (сталей) різного призначення необхідно знати розподіл механічних напружень поблизу границі розділу контактуючих середовищ і характер адгезійних зв’язків [1]. Слід зазначити, що існуючі

традиційні підходи фізичної хімії та механіки руйнування щодо оцінювання міцності та умов відриву покриттів від підкладки (металу) недостатньо точні.

Раніше проблеми якості та міцності покриттів розв'язували експериментально, а теоретично описували методами фізичної хімії й механіки деформівного твердого тіла. Сьогодні необхідно глибше вивчати фізичні процеси у системі покриття – підкладка, враховуючи, що твердість полімерних матеріалів, використовуваних для формування антикорозійних систем, може бути універсальною характеристикою для оцінювання якості й надійності покриття [2].

У цій праці для вивчення адгезійних зв'язків системи “діелектрична плівка – металева підкладка” застосовано методи фізики поверхні й термодинаміки нерівноважних процесів [3].

Як приклад розглянемо захисну плівку бітуму на сталі. Адгезійні властивості бітуму характеризує діелектрична проникність [4], і у відповідних теоретичних моделях міжфазних шарів раніше на цей фактор не звертали достатньо уваги.

Термодинамічний підхід для вивчення фізичних процесів на макрорівні на поверхні металів і діелектриків висвітлено у [3,5] відповідно.

За термодинамічним підходом можна розрахувати параметри електричного та механічного полів на границі розділу середовищ і на цій основі розробити методику розрахунку міжфазної енергії, міжфазного натягу та енергії адгезійних зв'язків у системі “діелектрична плівка – металева підкладка”.

Зв'язок проблеми з науковими та практичними завданнями

Практичне завдання: Для вивчення режимів експлуатації підземних трубопроводів (ПТ) необхідно розробити методи оцінювання параметрів стану на межі системи “плівка – підкладка”, оскільки відповідна інформація допоможе встановити умови пошкодження діелектричної ізоляції.

Наукове завдання. Природу структурних внутрішніх механічних напружень у міжфазному шарі на межі розділу “діелектрик–метал” вивчено недостатньо. Існують лише загальні модельні уявлення щодо механізмів виникнення відповідних напружень, а їх зв'язки з діелектричною проникністю покриття детально не аналізували.

Необхідно за допомогою методів математичного моделювання процесів у механічно навантажених елементах конструкцій (ПТ) розкрити характер перерозподілу електричних зарядів і механічних напружень на межі розділу “діелектрик–метал” і дослідити їх вплив на адгезійні характеристики.

Метою досліджень є моделювання міжфазних зв'язків у системі “діелектрик–метал” і розроблення відповідної термодинамічної моделі для аналізу закономірностей їх змін з урахуванням перерозподілу електричних зарядів і механічних напружень в околі межі розділу середовищ. Такого типу дослідження допоможуть оцінити зв'язок твердості покриття з ефективними та механічними параметрами антикорозійних систем, встановити універсальні характеристики для оцінювання якості і надійності покриття, а також можуть бути використані для діагностування діелектричних покриттів трубопроводів та інших металевих споруд в електролітичному середовищі.

Об'єкт досліджень – електричні заряди та механічні напруження в околі межі розділу «діелектрик – метал» та їх зміни при порушенні адгезійних зв'язків.

Предмет досліджень – взаємозв'язані електричні та механічні процеси, міжфазні натяг та енергія, а також адгезійні характеристики перехідного шару в системі «діелектрик – метал».

Формулювання задачі. Область діелектрика (покриття) ($x > 0$) моделюємо однорідним півпростором, який контактує з півпростором металу (сталі) ($x < 0$). В околі межі розділу середовищ (при $x = 0$) розподілені електричні заряди і механічні напруження. Завдання формулюємо в декартових координатах x, y, z .

В основу досліджень системи “діелектрик–метал” покладено макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [3,5].

Із використанням закономірностей механічних та електричних процесів запропоновано систему рівнянь і граничних умов для опису змін енергетичних та міжфазних параметрів, що характеризують параметри термодинамічного стану системи «діелектрик – метал», на основі яких оцінюємо характеристики адгезійних зв'язків.

Основна частина. Елементи методики визначення поверхневої енергії в металі

Співвідношення термодинамічної моделі поверхневого шару в області металу ($x < 0$) (квазістатична ситуація) представимо в координатах x, y, z у вигляді [3]:

$$\text{Div} \hat{\mathbf{S}} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{w} \cdot \mathbf{E} = 0, \quad D\mathbf{j} = \mathbf{r} \cdot C_j \cdot \mathbf{j} / \epsilon_0, \quad (1)$$

$$\mathbf{s}_{ij} = \left(\left(K - \frac{2}{3}G \right) e - a_i K \cdot \Delta T - K b_j \right) \mathbf{d}_{ij} + 2G e_{ij}, \quad (2)$$

$$w_v = \mathbf{r} \mathbf{w} = \mathbf{r} C_j (\mathbf{j} - \mathbf{g}_i \cdot \Delta T) + \mathbf{b} K e. \quad (3)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ (для } x = h) \text{ (} p = 100 \text{ кПа – атмосферний тиск),} \quad (4)$$

$$\mathbf{j} = -F_0; \quad \mathbf{j} + \mathbf{y} = \text{const}; \quad s_x = -\frac{\epsilon_0}{2} \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)^2 \text{ при } x = 0. \quad (5)$$

$$s_h = \int_0^h s_y dx, \quad s_y = s_z, \quad \mathbf{g} = \mathbf{g}_1 + x \mathbf{g}_2, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial k} = \frac{\partial (\mathbf{g}_1 + x \mathbf{g}_2)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\mathbf{r} C_j}{\epsilon_0}}. \quad (7)$$

Тут s_h – поверхневий натяг; \mathbf{g} – поверхнева енергія (ПЕ); $\gamma_1 = \int_0^h w_1 dx$ – електрична складова ПЕ;

$\gamma_2 = \int_0^h w_2 dx$ – механічна складова ПЕ; $w_1 = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)^2$ і $w_2 = \frac{s_x (s_x - 4n s_y)}{2E} - \frac{(1-n)s_y^2}{E}$ – густини

електричної та механічної складових ПЕ; h – ефективна товщина поверхневого шару; σ_{ij}, e_{ij} – компоненти тензорів напружень $\hat{\mathbf{S}}$ і деформацій $\hat{\mathbf{e}}$ ($i, j = 1, 2, 3$); $s_{11} = s_x$; $s_{22} = s_y$; δ_{ij} – символи Кронекера; e – перший інваріант тензора деформацій; \mathbf{r} – питома густина матеріалу; w_v, \mathbf{w} – просторова і масова густини електричного заряду відповідно; $\mathbf{j} = F - F_0$ – відхилення модифікованого потенціалу F електричних зарядів від його рівноважного значення F_0 в об'ємі тіла далеко від поверхні; Y – скалярний потенціал напруженості електричного поля; $\mathbf{y} = Y - Y_0$ – відхилення потенціалу Y від його рівноважного значення Y_0 ; $\hat{\mathbf{E}} = \nabla Y = \text{grad} Y$ – напруженість електричного поля; $\mathbf{j} + \mathbf{y}$ – відхилення електрохімічного потенціалу від його рівноважного значення; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична стала; $\Delta T = T - T_0$ – зміна температури; K, G – коефіцієнти всебічного стиску і зсуву; C_j – питома електроємність; x, k, a_i, b, g, C_j – фізичні характеристики матеріалу, що входять у рівняння стану [3].

Співвідношення (1)–(7) складають систему рівнянь імітаційного моделювання для визначення фізичних x, k, a_i, b, g, C_j і геометричної h характеристик поверхневого шару.

Використовуючи рівняння рівноваги і співвідношення, яке впливає з рівнянь Максвелла (1) ($\nabla \cdot D = \mathbf{r} \mathbf{w}$, D – електрична індукція), рівняння стану (2), (3) і граничні умови (4), (5), механічні напруження поблизу поверхневого шару знаходимо, розкладаючи їх і деформації в ряди за малим параметром $b_m = b F_0$ [3].

Поверхневий натяг і енергію визначаємо із (6), беручи до уваги умову рівноваги поверхневого шару (7). У цій ситуації вважаємо, що ззовні металу знаходиться діелектрик (покриття).

Визначення поверхневої енергії в покритті

Співвідношення для опису механічного і електричного полів у покритті аналогічні (1)–(7). Оскільки поблизу межі розділу в області діелектрика поляризація атомів є основним фактором щодо виникнення механічних напружень, використаємо підхід, за яким у поверхневій енергії, крім механічної, є складова, яка характеризує зв'язані електричні заряди [5].

Теорію зв'язаних електричних зарядів для об'ємних середовищ викладено зокрема у монографії [3]. Для діелектрика [3,5] використовуємо модифікований хімічний потенціал зв'язаних електричних зарядів Z_e та густину зв'язаних електричних зарядів w_e . Поблизу поверхні діелектрика

(як і для металу) запишемо: $w_{1c} = \frac{e_0}{2} \left(\frac{\partial Z_e}{\partial x} \right)^2$ – питома енергія поля зв'язаних електричних зарядів;

$z_e = Z_e - Z_{e0}$ – зміна потенціалу Z_e (відхилення потенціалу Z_e від його рівноважного значення Z_{e0} далеко від поверхні в об'ємі тіла [3]);

$b_{me} = b_e \cdot z_e$ – малий параметр.

Основні співвідношення (рівняння рівноваги, стану і граничні умови для діелектрика запишемо у вигляді [3]:

$$\nabla \hat{s}_e - r_e w_e \nabla Z_e = 0; \quad Dj_e = r_e \cdot C_{j_e} \cdot z_e / e_0, \quad (8)$$

$$s_{eij} = \left(\left(K_e - \frac{2}{3} G_e \right) e_e - a_{ei} K_e \cdot \Delta T_e - K_e b_e z_e \right) d_{ij} + 2G_e e_{ij}, \quad (9)$$

$$w_{ve} = r_e w_e = r_e C_{j_e} (z_e - g_{ie} \cdot \Delta T) + b_e K_e e_e, \quad (10)$$

$$z_e = -Z_{e0}; \quad z_e + y = const; \quad s_x = -\frac{e_0}{2} \cdot \left(\left(\frac{\partial Z_e}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)^2 \right) \text{ при } x = 0. \quad (11)$$

де $x_e, k_e, a_{ie}, b_e, C_{j_e}, g_{ie}$, – фізичні характеристики діелектрика; вирази для поверхневого натягу s_{he} і поверхневої енергії $g_e = g_{e1} + x_m g_{e2}$, аналогічні як в (6) і для поверхневої енергії також виконується умова рівноваги (7); $i, j = 1, 2, 3$.

Визначення міжфазних енергії та натягу

Міжфазні енергію g_m та натяг σ_m на межі “метал–діелектрик” визначимо аналогічно, як у праці [3]:

$$g_m = g_4 + x_m g_5; \quad g_4 = \int_{-h_1}^{h_2} w_1 dx; \quad g_5 = \int_{-h_1}^{h_2} w_2 dx; \quad s_m = \int_{-h_1}^{h_2} s_y dx, \quad s_y = s_z. \quad (11)$$

Тут x_m – параметр, що характеризує співвідношення між складниками міжфазної енергії на межі “метал–діелектрик”; $h_1 + h_2$ – ефективна товщина міжфазного шару ($-h_1 < x < h_2$). Для визначення фізичних величин у (11) та їх змін в процесах, які супроводжують порушення адгезійних зв'язків та корозійне розчинення металу, використовуємо (1)–(10).

Умову рівноваги перехідного шару (тобто енергетичної характеристики γ_m) та наближені співвідношення на умовних границях, що обмежують область міжфазного шару (при $x = h$ та $x = -h$), запишемо так [3]:

$$\frac{\partial g_m}{\partial k} = \frac{\partial (g_4 + x_m g_5)}{\partial k}; \quad s_y^+ + p = 0 \quad (x = +h_1); \quad s_y^- + p = 0 \quad (x = -h_2). \quad (12)$$

Тут індекс (+) відповідає параметрам діелектрика (покриття), а (–) – параметрам металу (сталі); $p = 100$ МПа – гідростатичний тиск.

Якщо відоме значення міжфазної енергії g_m , то за допомогою співвідношень (11), (12) можна визначити x_m і ефективну товщину $h_1 + h_2$ міжфазного шару.

Граничні співвідношення

Подамо граничні умови для межі розділу середовищ (при $x = 0$), які частково фігурують у [3,5] і характеризують подвійний електричний шар:

$$\begin{aligned} j_+ = -F_0; \quad z_- = -Z_e; \quad j_x^+ = j_{xe}^-; \quad s_y^+ = s_y^-; \quad s_x^+ = s_x^-; \quad \mathbf{u}^+ = \mathbf{u}^-; \\ E_t^+ = E_t^-; \quad D_x^+ - D_x^- = W + W_p; \quad W_p = P_x^+ - P_x^-; \quad B_x^+ = B_x^-; \quad H_t^+ - H_t^- = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

де $s_x^\pm, s_y^\pm = s_z^\pm$ – нормальні та дотичні напруження відповідно; \mathbf{u}^\pm – переміщення; j_x^+, j_{xe}^- – електричні струми (потоки по нормалі (по осі x) електрично заряджених частинок; E_t^\pm, H_t^\pm – дотичні складові напруженостей електричного та магнітного полів; $D_x^\pm, B_x^\pm, P_x^\pm$ – складові векторів індукції електричного поля, магнітного поля та поляризації, які спрямовані по нормалі (по осі x) до межі розділу середовищ ($x=0$); W – густина поверхневих зарядів (вільних); W_p – поверхнева густина зарядів, надлишкових відносно до зв'язаних зарядів самої речовини.

Як видно з умов на межі середовищ (13), задачі визначення розподілу вільних електричних зарядів (у металі) та зв'язаних (на межі діелектрика) – граничні, а задача визначення механічних напружень – контактна. Отже, співвідношення (1)–(13) є основою контактної-граничної задачі.

Обчислення параметрів подвійного електричного шару

На основі описаної моделі розраховано параметри електричного та механічного полів. Для розрахунків електроємності і ефективної товщини подвійного електричного шару межі розділу «діелектрик – метал» використано такі числові значення характеристик матеріалу (сталь-3) [3]: густина електронів провідності далеко від поверхні $w_0 = 8,5 \cdot 10^{28}$ 1/м³; коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,33$; модуль Юнга $E = 177$ ГПа; питома густина $\rho = 7880$ кг/м³; поверхнева енергія і натяг сталі $g = 2,02$ Дж/м², $s_h = 1,726$ Н/м відповідно; фізичні характеристики бітуму: поверхнева енергія і натяг $g_e = 1$ Дж/м²;

$s_{he} = 0,9$ Н/м; $\nu_e = 0,3$; $E_e = 54$ ГПа [6].

За допомогою співвідношень (1)–(13), використовуючи метод розкладу за малим параметром ($b_m = bF_0$) і дані [3,6], для межі між сталлю і бітумом отримано: b – коефіцієнт, що характеризує зміну об'ємної деформації зі зміною потенціалу Φ при постійних значеннях середнього напруження і температури ($b = -0,1$ 1/В); $k = 8,5 \cdot 10^9$ 1/м; $\Phi_0 = -3,1$ В; Y_* – електричний бар'єр на границі «діелектрик – метал» (стрибок потенціалу в подвійному електричному шарі ($Y_* = 3,7$ В); механічний $xg_2 = 0,08$ Дж/м², і електричний $g_1 = 1,36$ Дж/м² складники міжфазної енергії.

Використовуючи для ємності міжфазного електричного конденсатора позначення C_D , за допомогою формул [3]:

$$g_1 = (Q_1^S)^2 / (2 \cdot C_D), \quad C_D = \epsilon_0 \cdot k / 2, \quad d_x = 2 / k, \quad (14)$$

маємо

$$Q_1^S = 0,32 \text{ Кл/м}^2, \quad C_D = 37,6 \text{ мФ/м}^2, \quad d_x = 0,235 \text{ нм}. \quad (15)$$

Тут Q_1^S – заряд обкладки подвійного електричного шару (в околі межі «покриття – метал»); d_x – ефективна товщина подвійного електричного шару.

Для оцінювання s_m (у випадку незмішуваних рідин) іноді використовують співвідношення [13]:

$$s_{mA} = s_h - s_{he}. \quad (16)$$

Цей вираз – (16) відоме в науковій літературі правило Антонова (1907 г.)

Робота адгезії та енергія адгезійних зв'язків

З урахуванням трьох наближень розкладу за малим параметром оцінено потенціал зв'язаних електричних зарядів для бітуму Z_e , міжфазну енергію g_m , міжфазний натяг s_m , а також “роботу

адгезії» s_{ad} і енергію адгезійних зв'язків g_{ad} системи «бітум – залізо» (на основі відомих співвідношень [3])

$$Z_e = -1,07 \text{ В}, \quad g_m = 0,63 \text{ Дж/м}^2, \quad s_m = 0,76 \text{ Н/м},$$

$$s_{ad} = s_{he} + s_h - s_m = 1,866 \text{ Н/м}. \quad (17)$$

$$g_{ad} = g + g_e - g_m. \quad (18)$$

На основі (17) і (18) для системи «сталь – бітум» отримано $g_{ad} = 2,4 \text{ Дж/м}^2$.

Відхилення від правила Антонова (в даному випадку для контактуючих твердих тіл) становить:

$$s_{mA} = s_h - s_{he} = 0,826 \text{ Н/м}, \quad D = \frac{2(s_{mA} - s_m)}{s_{mA} + s_m} = 0,083.$$

Висновки

Наведено основні співвідношення для параметрів фізико-механічних полів, за допомогою яких пропонується досліджувати адгезійний шар у системі «діелектрик (покриття) – метал (елемент конструкції)» з урахуванням міжфазного натягу і міжфазної енергії в околі межі розділу середовищ. Для параметрів міжфазного шару, які відповідають металу (сталі) і бітуму (покриттю) розраховано числове значення питомої ємності ($C_D = 37,6 \text{ мФ/м}^2$) і ефективну відстань ($d_x = 0,235 \text{ нм}$) між пластинами поверхневого конденсатора (подвійного електричного шару); роботу адгезії $s_{ad} = 1,866 \text{ Н/м}$, а також енергію адгезійних зв'язків $g_{ad} = 2,4 \text{ Дж/м}^2$ на границі розділу між покриттям та металом.

Відхилення від правила Антонова для контактуючих твердих тіл «сталь – бітум» становить 8,3 %.

Використавши запропоновану методику, можна розрахувати зміни міжфазної енергії, міжфазного натягу, роботи адгезії й енергії адгезійних зв'язків на границі розділу між покриттям та металом в умовах дії корозійного середовища, яке порушує щільний контакт між ними.

У перспективі можуть бути проведені дослідження, в результаті яких можна буде оцінити співвідношення між адгезійними енергетичними характеристиками міжфазного шару і діелектричною проникністю діелектрика, а також твердістю покриття, з урахуванням того, що твердість і поверхнева енергія добре корелюють між собою.

1. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. *Адгезия твердых тел.* – М.: Наука, 1973. – 279 с.
2. Тихомирова Т. С. *Твердость полимерных антикоррозионных покрытий как характеристика их качества* / Т. С. Тихомирова, А. Н. Рассоха // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета: Сборник научных трудов.* – 2008. – Вып. 42. – С. 77–79.
3. Юзевич В. М. *Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів* / В. М. Юзевич, П. М. Сопрунюк. — Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2005. — 292 с.
4. Кортянович К. В. *Диэлектрическая проницаемость как показатель, характеризующий адгезионные свойства битумов* / К. В. Кортянович, Н. Г. Евдокимова, Б. С. Журнов // *Нефтегазовое дело.* – 2006. – С. 1-9. – http://www.ogbus.ru/authors/Kortyanovich/Kortyanovich_1.pdf.
5. Юзевич В. Н. *Термодинамическое описание механоэлектротермодиффузионных процессов в деформируемых диэлектриках и соотношение Антонова* / В. Н. Юзевич // *Термодинамика необратимых процессов: под. ред. А. И. Лопушанской.* – М.: Наука, 1992. – С. 163–168.
6. *Таблицы физических величин: Справочник.* – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.