

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

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

* Державний науково-дослідний інститут метрології вимірювальних і управляючих систем (ДНДІ “Система”)

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ КОРОЗІЇ НА МЕЖІ МЕТАЛ–ЕЛЕКТРОЛІТ

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

Запропоновано структуру математичного моделювання корозії на межі «метал–електроліт». Визначено ємність і ефективну товщину подвійного електричного шару без урахування розподілу зарядів у електроліті.

Ключові слова: метал, електроліт, моделювання, корозія, імпеданс, ємність подвійного електричного шару.

The structure of mathematical modelling of corrosive processes on a interface «metal–electrolyte» is offered. Capacity and effective thickness of double electric layer without the account of distributing of charges in an electrolyte is determine.

Keywords: metal, electrolyte, modelling, corrosive currents, impedance, capacity of double electric layer.

Вступ

Актуальною є проблема діагностики металевих підземних трубопроводів (ПТ) безконтактними електромагнітними методами, пов'язаними з вимірюванням параметрів змінних струмів [1]. Проте відсутнє достатньо коректне термодинамічне обґрунтування процесів формування структурних напружень, енергетичних та адгезійних зв'язків, а також потоків корозійних частинок у системі метал–розчин електроліту за наявності струмів, що супроводжуються утворенням і поширенням корозійних пошкоджень.

Природу структурних внутрішніх механічних напружень у міжфазному шарі на межі розділу для системи метал–розчин електроліту недостатньо вивчено. Існують лише загальні модельні уявлення щодо механізмів виникнення відповідних напружень і їхнього зв'язку з корозійними процесами [2, 3].

Зв'язок проблеми з науковими та практичними завданнями

Практичне завдання. Для вивчення режимів експлуатації підземних трубопроводів необхідно розробити методи оцінювання параметрів корозійного стану ПТ у місцях пошкодження ізоляції з використанням співвідношень термодинамічної моделі.

Наукове завдання. За допомогою методів математичного моделювання процесів у механічно навантажених елементах конструкцій (ПТ) розкрити характер перерозподілу електричних зарядів і механічних напружень на межі розділу «метал–електроліт» і дослідити їхній вплив на інтенсивність корозійних струмів.

Метою досліджень є моделювання міжфазних зв'язків у системі “метал–розчин електроліту”, корозійних струмів і розроблення відповідної термодинамічної моделі для аналізу закономірностей їхніх змін з урахуванням перерозподілу електричних зарядів і механічних напружень в околі межі розділу середовищ. Такого типу дослідження допоможуть уточнити ефективність дії катодного захисту трубопроводів.

Об'єкт досліджень – електричні заряди та механічні напруження в околі межі розділу «метал–електроліт» та їхні зміни при проходженні корозійних струмів.

Предмет досліджень – взаємозв’язані електричні та механічні процеси в системі «механічно навантажений елемент конструкції – електроліт», яка перебуває в умовах корозії.

Формулювання задачі. Область металу труби ($x>0$) моделюємо однорідним півпростором, який контактує з півпростором ґрунтового електроліту ($x<0$). В околі межі розділу середовищ (якщо $x=0$) розподілені електричні заряди і механічні напруження. Корозійні струми проходять перпендикулярно до межі $x=0$ і не залежать від декартових координат y, z .

Кінетика переносу активних частинок (домішок) контролюється електрохімічною окисно-відновною реакцією ($Ox \Rightarrow Red$):

$$Ox + n \cdot q_0 = Red, \quad (1)$$

де Ox, Red – початковий реагент і кінцевий продукт реакції; $q_0=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – елементарний заряд (електрона); n – кількість електронів, які беруть участь в одиничному акті реакції.

В основу досліджень системи «метал–електроліт» покладено макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [2, 3]. Із використанням закономірностей механічних, дифузійних та електричних процесів запропоновано систему рівнянь і граничних умов для опису електричних (корозійних, змінних) струмів і змін енергетичних та міжфазних параметрів, що характеризують термодинамічний стан системи «метал–електроліт» під час електрохімічної корозії, у лінійному наближенні залежності між густиною струму та потенціалом поверхні металу (електрода) [4].

Основна частина. Елементи методики визначення поверхневої енергії в металі

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

$$\text{Div} \hat{\sigma} + \rho \cdot \omega \cdot \vec{E} = 0, \quad \Delta \varphi = \rho \cdot C_\varphi \cdot \varphi / \varepsilon_0, \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\left(K - \frac{2}{3} G \right) e - \alpha_i K \cdot \Delta T - K (\beta \varphi + \beta_c c) \right) \delta_{ij} + 2G e_{ij}, \quad (3)$$

$$\omega_v = \rho \omega = \rho C_\varphi (\varphi - \gamma_t \cdot \Delta T) + \beta K e - \rho \eta_c c. \quad (4)$$

$$\mu_c = d_c c + d_t \cdot \Delta T + \beta_c K \frac{e}{\rho} - \eta_c \varphi, \quad \Delta T = T - T_0, \quad (5)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ (для } x = h) \text{ (} p = 100 \text{ кПа – атмосферний тиск),} \quad (6)$$

$$\varphi = -\Phi_0; \quad \varphi + \psi = \text{const}; \quad \sigma_x = -\frac{\varepsilon_0}{2} \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 \text{ при } x = 0. \quad (7)$$

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad \gamma = \gamma_1 + \xi \gamma_2, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_1 + \xi \gamma_2)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho C_\varphi}{\varepsilon_0}}, \quad (9)$$

де σ_h – поверхневий натяг; γ – 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; $w_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2$ і $w_2 = \frac{\sigma_x (\sigma_x - 4\nu \sigma_y)}{2E} - \frac{(1-\nu) \sigma_y^2}{E}$; w_1, w_2 –

густини електричної та механічної складових ПЕ; h – ефективна товщина поверхневого шару; σ_{ij}, e_{ij} – компоненти тензорів напружень $\hat{\sigma}$ і деформацій \hat{e} ($i, j = 1, 2, 3$); $\sigma_{11} = \sigma_x$; $\sigma_{22} = \sigma_y$; μ_c, c – хімічний потенціал і концентрація домішки; δ_{ij} – символи Кронекера; e – перший інваріант тензора деформацій; ρ – питома густина матеріалу; ω, ω – просторова і масова густини електричного заряду відповідно; $\varphi = \Phi - \Phi_0$ – відхилення модифікованого потенціалу Φ електричних зарядів від

його рівноважного значення Φ_0 в об'ємі тіла далеко від поверхні; Ψ – скалярний потенціал напруженості електричного поля; $\psi = \Psi - \Psi_0$ – відхилення потенціалу Ψ від його рівноважного значення Ψ_0 ; $\vec{E} = \nabla \Psi = \text{grad} \Psi$ – напруженість електричного поля; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична стала; $\Delta T = T - T_0$ – зміна температури; K, G – коефіцієнти всестороннього стиску і зсуву; C_ϕ – питома електроємність; $\xi, k, \alpha, \beta, \beta_c, \gamma, \eta_c, d_c, d_t$ – фізичні характеристики матеріалу, що входять у рівняння стану [3].

Співвідношення (2)–(7) утворюють систему рівнянь імітаційного моделювання для визначення фізичних $\xi, k, \alpha, \beta, \beta_c, C_\phi, \gamma, \eta_c, d_c, d_t$ і геометричної h характеристик поверхневого шару.

Використовуючи рівняння рівноваги і співвідношення, яке випливає з рівнянь Максвелла (2), рівняння стану (3)–(5) і граничні умови (6), (7), механічні напруження поблизу поверхневого шару знаходимо, розкладаючи їх і деформації у ряди за малим параметром $b_m = \beta \Phi_0$ [3].

Поверхневі натяг і енергію в момент часу, який умовно можна вважати початковим (якщо не проявляється корозійне розчинення), визначають із (8), беручи до уваги умову рівноваги поверхневого шару (9). В цій ситуації вважаємо, що зовні металу – водне середовище і в початковий момент часу його моделюємо діелектриком, припускаючи, що іони електроліту відсутні.

Балансові співвідношення для електромагнітної енергії

Запишемо у загальному вигляді рівняння Максвелла (нестационарні), які виконуються для коміррки метал–розчин електроліту [2, 3]:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}, \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{E} = \rho \omega = \omega_v, \quad (10)$$

де \vec{B}, \vec{H} – вектори індукції та напруженості магнітного поля; \vec{D} – електрична індукція (електричне зміщення); $\vec{I}, \vec{j} = \vec{I}/S_p$ – електричний струм та його густина відповідно; S_p – поперечний переріз провідного середовища, по якому проходить електричний струм \vec{I} . Для однорідного середовища $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} + \vec{P}, \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}, \vec{j} = \lambda \vec{E}, \vec{P}$ – вектор поляризації, λ – питома електропровідність середовища; $\epsilon_0 \epsilon, \mu_0 \mu$ – електрична та магнітна проникності середовищ; μ_0 – магнітна стала.

У цій моделі електромагнітне поле є зовнішнім відносно локального елемента – металу чи електроліту [2, 3]. Векторний добуток $\vec{E} \times \vec{H}$ відіграє роль густини потоку енергії. Його позначають символом \vec{S} і називають вектором Пойнтінга. В рівнянні балансу енергії електромагнітного поля вектор Пойнтінга \vec{S} стоїть під знаком дивергенції [2]:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}) = -\nabla \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{I} \cdot \vec{E} = -\text{div}(\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{j} \cdot \vec{E}. \quad (11)$$

Скалярний добуток $\vec{j} \cdot \vec{E}$ у співвідношенні (10) подамо у вигляді:

$$\vec{j} \cdot \vec{E} = \lambda E^2 + \lambda \vec{E} \cdot \vec{E}_{\text{стор}}. \quad (12)$$

Тут перший вираз λE^2 характеризує джоулеві втрати (Вт/м³, потужність розігріву середовища); $\vec{E}_{\text{стор}}$ – напруженість поля сторонніх сил; $\lambda \vec{E} \cdot \vec{E}_{\text{стор}}$ – втрати, пов'язані зі сторонніми силами.

Елементи методики визначення поверхневої енергії в електроліті

Співвідношення для опису параметрів механічного і електричного поля в розчині електроліту аналогічні (2)–(9). Оскільки у водному розчині електроліту поблизу поверхні металу поляризація

атомів може бути досить велика, використаємо підхід, згідно з яким вважаємо, що крім механічної поверхневій енергії належить також складова, яка відповідає зв'язаним електричним зарядам.

Теорія зв'язаних електричних зарядів для об'ємних середовищ викладена, зокрема, у монографії [3]. Для розчину електроліту, аналогічно до діелектрика [3], уведено: Z_e – модифікований хімічний потенціал зв'язаних електричних зарядів; ω_e – густина зв'язаних електричних зарядів. Для водного середовища поблизу поверхні металу (як і для діелектрика)

запишемо: $w_{1c} = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial Z_e}{\partial x} \right)^2$ – 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]); $b_{me} = \beta_e \cdot Z_e$ – малий параметр.

Основні співвідношення (рівняння рівноваги, стану і граничні умови для водного розчину електроліту (e) (як діелектрика) запишемо у вигляді [3]:

$$\nabla \hat{\sigma}_e - \rho_e \omega_e \nabla Z_e = 0; \quad \Delta \varphi_e = \rho_e \cdot C_{\varphi e} \cdot z_e / \epsilon_0, \quad (13)$$

$$\sigma_{eij} = \left(\left(K_e - \frac{2}{3} G_e \right) e_e - \alpha_{e1} K_e \cdot \Delta T_e - K_e (\beta_e z_e + \beta_{ee} c) \right) \delta_{ij} + 2G_e e_{ij}, \quad (14)$$

$$\omega_{ve} = \rho_e \omega_e = \rho_e C_{\varphi e} (z_e - \gamma_{te} \cdot \Delta T) + \beta_e K_e e_e - \rho_e \eta_{ce} c, \quad (15)$$

$$\mu_{ce} = d_{ce} c + d_{te} \cdot \Delta T + \beta_{ce} K_e \frac{e}{\rho_e} - \eta_{ce} z_e, \quad \Delta T = T - T_0, \quad (16)$$

$$z_e = -Z_{e0}; \quad z_e + \psi = const; \quad \sigma_x = -\frac{\epsilon_0}{2} \cdot \left(\left(\frac{\partial Z_e}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 \right) \text{ при } x = 0. \quad (17)$$

де $\xi_e, k_e, \alpha_{te}, \beta_e, \beta_{ce}, C_{\varphi e}, \gamma_{te}, \eta_{ce}, d_{ce}, d_{te}$ – фізичні характеристики матеріалу; індекс (e) свідчить про те, що цей параметр чи характеристика належить розчину електроліту; вирази для поверхневого натягу σ_{he} і поверхневої енергії $\gamma_e = \gamma_{e1} + \xi_e \gamma_{e2}$ аналогічні до (8), і для поверхневої енергії також виконується умова рівноваги (9); $i, j = 1, 2, 3$.

Визначення міжфазних енергії та натягу

Міжфазні енергію γ_m та натяг σ_m на межі метал–розчин електроліту визначимо аналогічно, як у праці [3]:

$$\gamma_m = \gamma_4 + \xi_m \gamma_5; \quad \gamma_4 = \int_{-h_1}^{h_2} w_1 dx; \quad \gamma_5 = \int_{-h_1}^{h_2} w_2 dx; \quad \sigma_m = \int_{-h_1}^{h_2} \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z. \quad (18)$$

де ξ_m – фізична характеристика міжфазного шару на межі метал–розчин електроліту; h_1+h_2 – ефективна товщина міжфазного шару ($-h_1 < x < h_2$). Для визначення фізичних величин у (18) та їхніх змін в процесах, які супроводжують корозійне розчинення металу, використовуємо (2)–(17).

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

$$\frac{\partial \gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_4 + \xi_m \gamma_5)}{\partial k}; \quad \sigma_y^+ + p = 0 \quad (x = +h_1); \quad \sigma_y^- + p = 0 \quad (x = -h_2). \quad (19)$$

де індекс (+) відповідає параметрам електрода (сталі), а (–) – параметрам водного середовища (розчину електроліту); $p = 100$ МПа – гідростатичний тиск.

Якщо відоме значення міжфазної енергії γ_m , то за допомогою співвідношень (18), (19) можна визначити фізичну характеристику ξ_m і ефективну товщину h_1+h_2 міжфазного шару.

Граничні співвідношення

Подамо граничні умови для межі розділу середовищ (якщо $x = 0$), які частково фігурують у [2, 3] і характеризують подвійний електричний шар:

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= -\Phi_0; \quad z_- = -Z_e; \quad j_x^+ = j_{xe}^-; \quad \sigma_y^+ = \sigma_y^-; \quad \sigma_x^+ = \sigma_x^-; \quad \bar{u}^+ = \bar{u}^-; \\ q_{cx}^+ &= q_{cx}^-, \quad \bar{\mu}_c^+ = \bar{\mu}_{ce}^-; \quad \bar{\mu}_c^+ = \mu_c^+ + \zeta^+ q_0 \Psi^+; \quad \bar{\mu}_c^- = \mu_c^- + \zeta^- q_0 \Psi^-; \\ E_\tau^+ &= E_\tau^-; \quad D_x^+ - D_x^- = \Omega + \Omega_p; \quad \Omega_p = P_x^+ - P_x^-; \quad B_x^+ = B_x^-; \quad H_\tau^+ - H_\tau^- = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

де $\sigma_x^\pm, \sigma_y^\pm = \sigma_z^\pm$ – нормальні та дотичні напруження відповідно; \bar{u}^\pm – переміщення; q_{cx}^\pm – потоки по нормалі (по осі x) частинок, які беруть участь в корозійних процесах; $\bar{\mu}_c^\pm$ – електрохімічні потенціали; $\zeta^\pm = q_c^\pm / q_0$ – заряди частинок, які беруть участь у процесі корозії (безрозмірні відносні величини); E_τ^\pm, H_τ^\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 ($x=0$); Ω – густина поверхневих зарядів (вільних); Ω_p – поверхнева густина зарядів, надлишкових відносно зв'язаних зарядів самої речовини.

Як видно з умов на межі (20), задачі визначення розподілу вільних електричних зарядів (у метали) та зв'язаних (на межі електроліту) – граничні, а задача визначення механічних напружень – контактна. Отже, співвідношення (1)–(20) є основою контактної-граничної задачі, як і в праці [3].

Імпеданс електрохімічної комірки з подвійним електричним шаром для змінного струму

Розглянемо проходження струму через межу «метал–електроліт» без урахування адсорбції реагентів електрохімічних реакцій. Струм i , що проходить через межу розділу середовищ ($x=0$), можна подати за допомогою різниці [4]:

$$i = nFV_O - nFV_R = nFV, \quad (21)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічної реакції; F – стала Фарадея; V_O , V_R – потоки дифузійних частинок окисненої і відновленої форм (1); V – узагальнений потік переносу електричного заряду.

З теорії сповільненого розряду [4] густина струму j_e і потенціал $\Delta\psi$ електрода пов'язані нелінійно:

$$j_e = j_0 \left\{ \exp \left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \Delta\psi \right] - \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} \Delta\psi \right] \right\}. \quad (22)$$

де j_0 – густина струму обміну електрохімічної реакції; α – коефіцієнт переносу ($0 \leq \alpha \leq 1$); $\Delta\psi = \psi - \psi_*$; $\Delta\psi$ – поляризація електрода (відхилення потенціалу від рівноважного значення ψ_*); R – універсальна газова стала.

Поляризація електрода (металу) пов'язана з корозійними струмами співвідношеннями [5]:

$$\Delta\psi = b_k \lg \frac{j_k}{j_{cor}}, \quad \Delta\psi = b_a \lg \frac{j_{cor}}{j_a}, \quad \Delta\psi_* = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{100}{100-P}, \quad (23)$$

$$\chi = \frac{j_{cor}}{j_a}, \quad P = \frac{j_{cor} - j_a}{j_{cor}}, \quad \eta = \frac{j_{pol}}{j_{cor}}, \quad \psi_k = a_k - b_k \lg j_k, \quad (24)$$

де j_{cor} – густина струму корозії; j_{pol} – густина струму поляризації; j_a – густина анодного струму; j_k – густина катодного струму; P – ступінь захисту; χ – коефіцієнт гальмування корозії; ψ_* – рівноважне значення потенціалу; a_k – константа, що включає величину рівноважного потенціалу цієї реакції; $\psi_k = a_k - b_k \lg j_k$ – формула Тафеля; b_k – константа, що виражає кут нахилу кривої катодної поляризації, побудованої у напівлогарифмічних координатах.

Поляризація електрода (металу) пов'язана з корозійними струмами співвідношеннями [4]:

$$\begin{aligned}
 Z_S &= R_{EL} + Z_{EL} = R_{EL} + \left(j\omega C_D + \frac{1}{Z_{EL} + R_{EL}} \right)^{-1}, \quad Z_W = (1-j) \left(\frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}} + \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}} \right) = (1-j) \frac{W_F}{\sqrt{\omega}}, \\
 Z_{W11} &= (1-j) \frac{W_{11}}{\sqrt{\omega}}, \quad Z_{W22} = (1-j) \frac{W_{22}}{\sqrt{\omega}}, \quad \dot{I} = \dot{I}_F + j\omega q_\psi \Delta\dot{\Psi}; \quad q_\psi = \frac{\partial q}{\partial \psi} = C_D, \quad Z_D = \frac{1}{\omega C_D}, \\
 \dot{I}_F &= V_0 \left(\frac{\Delta c_R}{c_{R0}} - \frac{\Delta c_O}{c_{O0}} + \frac{nF\Delta\dot{\Psi}}{RT} \right), \quad \frac{\dot{I}}{i_0} = \frac{nF}{RT} \Delta\dot{\Psi} + \frac{\Delta c_O}{c_{O0}} + \frac{\Delta c_R}{c_{R0}}, \quad \Delta c_O = \frac{\dot{V}_1}{\sqrt{j\omega D_O}}, \quad \Delta c_R = \frac{\dot{V}_2}{\sqrt{j\omega D_R}}, \\
 W_F &= W_{11} + W_{22} = \frac{RT}{(nF)^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_{O0} \sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_{R0} \sqrt{D_R}} \right), \quad \dot{I} = nF \dot{V}_O = -nF \dot{V}_R. \quad (25)
 \end{aligned}$$

де j – уявна одиниця; c_O , c_R – концентрації електрохімічно активних речовин (окисненої і відновленої відповідно) поблизу поверхні електрода; c_{O0} , c_{R0} – рівноважні значення концентрації електрохімічно активних речовин поблизу поверхні електрода; Δc_O , Δc_R – концентраційні коливання; D_O , D_R – коефіцієнти дифузії; Z_W – дифузійний імпеданс (імпеданс Варбурга); ω – частота гармонічних коливань; \dot{I} – комплексна амплітуда електричного струму в електроліті; $q_c = \dot{I} / (nF)$ – закон Фарадея (це

співвідношення можна вважати граничним відносно виразу $j\omega \Delta c = D \cdot \partial^2 \Delta c / \partial x^2$, який є рівнянням дифузії корозійно активних частинок); Z_S – повний імпеданс електрохімічної комірки; Z_D ; $Z_F = R_F + Z_W$ – імпеданси подвійного електричного шару й фарадеївський; R_F – опір переносу заряду; $q_\psi = C_D$ – ємність подвійного електричного шару; Z_{EL} , R_{EL} – імпеданс і активний опір межі «електрод – електроліт»; Z_{W11} , Z_{W22} – імпеданси Варбурга для окисненої і відновленої форм електрохімічно активної речовини [4]. Крапки над параметрами означають комплексні амплітуди.

Обчислення ємності подвійного електричного шару

На основі описаної моделі визначено параметри електричного та механічного полів без урахування перерозподілу зарядів у електроліті. Для розрахунків електроємності й ефективної товщини подвійного електричного шару межі розділу «метал–електроліт» використано такі числові значення характеристик матеріалу (сталі) [3]: питома густина електронів провідності далеко від поверхні $\omega_0 = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ 1/м}^3$; коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,3344$; модуль Юнга $E = 177,52 \text{ ГПа}$; питома густина $\rho = 7880 \text{ кг/м}^3$; поверхневі енергія і натяг сталі $\gamma = 2,5 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_h = 2,5 \text{ Н/м}$ відповідно; поверхневі енергія і натяг води $\gamma = 0,5 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_h = 0,5 \text{ Н/м}$.

За допомогою співвідношень (2)–(9), (13)–(20), використовуючи метод розкладу за малим параметром ($b_m = \beta \Phi_0$) і дані [3], для сталі отримано:

$$\begin{aligned}
 \beta &= -0,11 \text{ 1/В}, \quad k = 9,0 \cdot 10^9 \text{ 1/м}; \quad \Phi_0 = -3,5 \text{ В}; \quad \Psi_* = 5,3 \text{ В}; \\
 \gamma_1 &= 1,9 \text{ Дж/м}^2, \quad \xi \gamma_2 = 0,1 \text{ Дж/м}^2, \quad (26)
 \end{aligned}$$

де Ψ_* – електричний бар'єр на межі «метал–електроліт» (стрибок потенціалу в подвійному електричному шарі).

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

$$\gamma_1 = (Q_1^S)^2 / (2 \cdot C_D), \quad C_D = \varepsilon_0 \cdot k / 2, \quad d_\xi = 2 / k, \quad (27)$$

отримано

$$Q_1^S = 0,4 \text{ Кл/м}^2, \quad C_D = 40 \text{ мФ/м}^2, \quad d_\xi = 0,221 \text{ нм}. \quad (28)$$

де Q_1^S – заряд обкладки подвійного електричного шару (в околі межі «метал–електроліт»); d_ξ – ефективна відстань між пластинами поверхневого конденсатора.

Висновки

У статті наведено основні співвідношення для параметрів фізико-механічних полів, за допомогою яких пропонується досліджувати (засобами неруйнівного контролю) корозійні процеси у системі «метал–електроліт» з урахуванням міжфазного натягу і міжфазної енергії в околі межі розділу

середовищ. Потоки активних частинок поблизу поверхневого шару контролюються електрохімічною окисно-відновною реакцією; для цієї реакції введено імпеданс кола, що складається з послідовно з'єднаних активного опору R_F та імпедансу Варбурга Z_W і до них паралельно під'єднано ємність C_D , оскільки враховуємо подвійний електричний шар на межі розділу середовищ. Для металу (сталі) розраховано числове значення питомої ємності ($C_D = 40 \text{ мФ/м}^2$) й ефективну відстань ($d_\xi = 0,221 \text{ нм}$) між пластинами поверхневого конденсатора (подвійного електричного шару).

1. Джала Р. М. Електромагнітні обстеження і контроль корозії трубопроводів // *Механіка руйнування і міцність матеріалів: довідн. посіб. / під заг. ред. В. В. Панасюка*. – Т. 5: *Неруйнівний контроль і технічна діагностика / під ред. З. Т. Назарчука*. – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України. – 2001. – Розд. 5. – С. 263–330. 2. Lucowski J. The electrode potential in modelling of transport processes in aqueous electrolytes // J. Lucowski, E. Chaplia // *Physico-mathematical modelling and information technologies*. – 2007. – № 6. – Р. 7–18. 3. Сопрунюк П. М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів / П. М. Сопрунюк, В. М. Юзевич. – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2005. – 292 с. 4. Графов Б. М. Электрохимические цепи переменного тока / Б. М. Графов, Е. А. Укше. – М.: Наука, 1973. – 128 с. 5. Визначення параметрів корозійного стану ділянки підземного трубопроводу / Р. Джала, Л. Дикмарова, С. Савула та ін. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2006. – Спецвип. № 5, Т. 1. – С. 305–309.

УДК 612.78:319.216

Я. Драган, В. Дозорський, М. Хвостівський, І. Дедів
Тернопільський національний технічний університет імені І. Пулюя,
кафедра біотехнічних систем

МЕТОД ОПРАЦЮВАННЯ ФРИКАТИВНИХ ЗВУКІВ ДЛЯ ДІАГНОСТИКИ ЗАХВОРЮВАНЬ ОРГАНІВ ГОЛОСОВОГО АПАРАТУ НА РАННІХ СТАДІЯХ

© Драган Я., Дозорський В., Хвостівський М., Дедів І., 2011

Розроблено метод опрацювання фрикативних звуків на базі математичної моделі у вигляді періодично корельованого випадкового процесу, який дає змогу оцінити стан органів голосового апарату людини на ранніх стадіях їх захворювання. Встановлено, що отримані спектральні компоненти є характеристиками інформативних ознак фрикативного звуку і відповідають функціональному стану голосового апарату.

Ключові слова: фрикативний звук, періодично корельований випадковий процес, синфазний метод.

The method of working of fricative sounds is developed on the base of mathematical model as the periodically correlated random process which enables to estimate being of vocal organs of man in the early stages of their disease. It is set that spectral components are got are descriptions of informing signs of fricative sound and show the functional state of vocal organs.

Keywords: fricative sound, periodically correlated random process, sinphase method.

Постановка проблеми

Однією з актуальних проблем сучасної оториноларингології є отримання максимально повної інформації про стан голосового апарату людини, на основі якої можна було б здійснювати діагностику органів голосового апарату.

Сьогодні для діагностики захворювань органів голосового апарату застосовують зовнішній огляд, ендоскопічні методи обстеження, біопсії, рентгеноскопічні методи [1–4]. Оскільки зовнішній огляд є малоінформативним, ендоскопічні методи можуть спричинити порушення прохідності верхніх дихальних шляхів, пошкодження стінок гортані, голосових складок тощо, рентгеноскопічні